

Носители катализаторов на основе углеродсодержащего сырья

М.А. Гликин, Н.М. Зинатулина, О.А. Коваленко, А.Д. Тюльпинов, Д.А. Кутакова

Государственный научно исследовательский и проектный институт химических технологий "Химтехнология",

Украина, 93400 Луганская обл., Северодонецк, ул. Вилесова, 1; факс: (06452) 2-53-67

Представлена технология получения углеродсодержащих материалов, основанная на осаждении пироли- тического углерода газовой фазы на минеральную матрицу. Исследовано использование углеродсодержа- щих материалов в качестве носителей катализаторов в синтезе винилацетата.

В качестве носителей катализаторов используются силикагели, алюмогели, окись алюминия, активные угли, которые в ряде случаев представляют собой не инертную подложку, а активную часть катализатора. Широко применяемые в производстве активные угли устойчивы к воздействию кислот и щелочей. Вследствие высокой температуры плавления они значительно уменьшают агрегацию и спекание нанесенных на них металлов и оксидов. Однако катализатор на активиро- ванном угле имеет малый срок службы вследствие не- высокой механической прочности носителя. Кроме того, активные угли горючи, дефицитны и не имеют стабильных свойств поверхности.

Целью данного исследования является поиск мате- риалов со свойствами активированных углей и обла- дающих высокой прочностью минеральных материа- лов. В работе представлен процесс получения углерод- содержащих материалов (УСМ), который заключается в осаждении пиролитического углерода газовой фазы на минеральную матрицу. Пироуглерод в один или несколько слоев экранирует поверхность подложки, придавая ей новые свойства. По вопросу образования пироуглерода существует ряд мнений. Так, К.Грис- дейл, Дж.Боркос и К.И. Макаров с соавт. [1–3] считают, что скорость возникновения пироуглерода зависит от объемных процессов. Согласно работам П.А. Теснера [4], образование углерода происходит целиком на по- верхности и не требует предварительных стадий в объ- еме. В присутствии развитых дисперсных поверхнос- тей реакция идет в сторону возникновения твердого углерода и водорода. В широком интервале давлений и температур, согласно теории Теснера, реакция образо- вания углерода имеет первый порядок по давлению углеводорода, энергия активации при различных тем- пературах сохраняется постоянной. Нарастание пироу- глерода определяется одновременным протеканием двух процессов: образованием зародышей кристалли- тов и их ростом. Зависимость среднего размера крис- таллита для метана и ацетилен в интервале темпера- тур 600–1300 °С выражается формулами (1) и (2) соот-

ветственно

$$L_a = 7,7 \cdot 10^{-8} \exp(45\,200/RT), \quad (1)$$

$$L_a = 29 \cdot 10^{-8} \exp(5450/RT), \quad (2)$$

где L_a – средний размер кристаллита, см; T – температура, К; R – универсальная газовая постоян- ная – 8,31 Дж/(моль · К).

Полученные нами результаты эксперимента подт- верждают эти выводы. [5–7].

Кроме того, структура пироуглерода зависит от природы углеводорода. Следует отметить существен- ное различие процесса образования пироуглерода для получения метана и ацетилен. Для метана энергия активации образования зародышей (317,2 кДж/моль) значительно больше таковой активации роста кристал- литов (226,8 кДж/моль), в результате чего средние ра- змеры кристаллитов с повышением температуры быс- тро уменьшаются. Для ацетилен эти энергии (143,4 и 132,6 кДж/моль) незначительно различаются, что соот- ветствует малой зависимости средних размеров крис- таллитов от температуры.

На структуру пироуглерода влияет парциальное да- вление газа. Это подтверждается кинетическим урав- нением (3) разложения метана в присутствии минера- льной матрицы, которое получено на основании экспе- риментальных данных

$$W = 0,4 \exp^{52200/RT} p_{\text{CH}_4}, \quad (3)$$

где W – скорость разложения метана; p – парциальное давление метана, Па.

Схема получения УСМ представлена на рис. 1. Установка работает в периодическом режиме. Стадии процесса – сушка, пиролиз и активация – выполняются в одном аппарате. Данный способ позволяет получить образцы с заранее заданными свойствами. Благодаря минеральной матрице новый материал негорюч, хими- чески стабилен и механически прочен, выдерживает многократную регенерацию, что снижает себестои- мость сорбентов и носителей для катализаторов.

Рассмотрим использование данных материалов для процесса синтеза винилацетата [6, 7]. В промышлен-

ном производстве используются угли марок АД, АР-3Д, АГ и др.

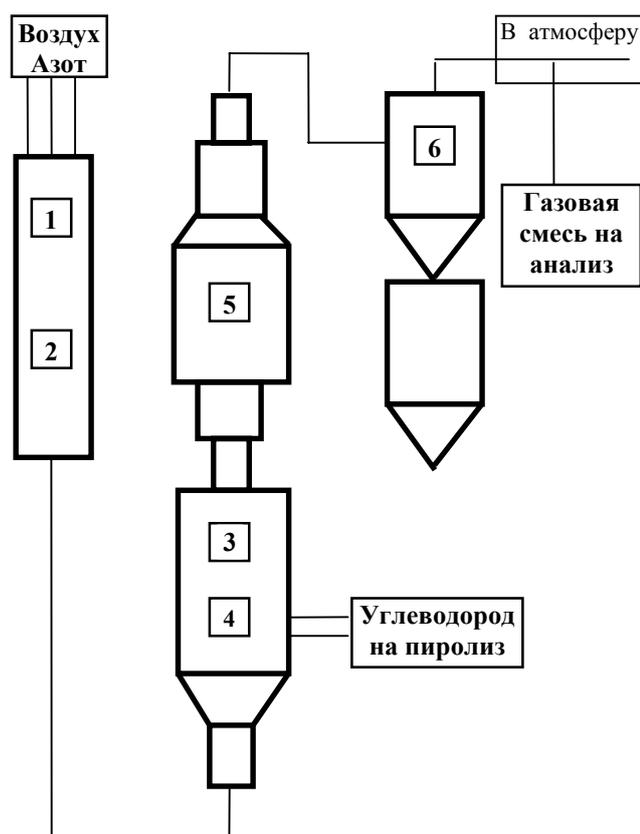


Рис. 1 Принципиальная схема синтеза углеродсодержащих материалов: 1, 2, 3, 4 - подогреватели; 5 - реактор; 6 - циклон.

Для катализатора цинкацетата необходим носитель, имеющий поры, способные удерживать небольшую молекулу катализатора (преимущественно микропоры), и достаточно крупные поры для продукта реакции – винилацетата. Например, уголь марки АР имеет следующие характеристики: удельная поверхность $S_{уд} = 48 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарная пористость $V_{пор} = 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ [8]. В наших исследованиях после предварительных испытаний в качестве минеральной матрицы был выбран силикагель марок КСК и КСК-2. Образцы получали пиролизом ацетилена при температуре 600–700 °С и массовом соотношении инерта и углеводорода 200 : 1, длительность пиролиза составила 1,5–2,5 ч. Свойства полученных УСМ представлены в табл.1, из которой видно, что содержание углерода составляло от 0,82 до 5 % (мас.). Степень зауглераживания определялась по убыли массы УСМ при выжигании углерода с заданной навески образца до постоянной массы при 900 °С. В табл.1 показано, что УСМ имеют следующие характеристики: удельный объем пор находится на уровне 0,55–0,83 $\text{см}^3/\text{г}$, удельная поверхность составляет 238–427 $\text{м}^2/\text{г}$, радиус пор в интервале 26–70 А. Углерод располагается в порах в виде плотной непористой массы. При пиролизе ацетилена на силикагеле КСК идет

равномерное покрытие всей поверхности пор плотной пленкой. На основании глобулярной модели текстуры силикагелей получена зависимость толщины этой пленки от степени зауглераживания [5]:

$$\frac{[6D_0^2 \cdot t + (12 - 3n)D_0 t^2 + (8 - 4n)t^3] \delta_c}{D_0^3 \delta_{\text{SiO}_2}} = \frac{C}{1 - C}, \quad (4)$$

где D_0 – диаметр глобул силикагеля, нм; t – толщина пленки, нм; n – среднее число соседних контактов глобул; C – степень зауглераживания, % (мас.); δ_c – истинная плотность углерода, $\text{г}/\text{см}^3$; δ_{SiO_2} – истинная плотность силикагеля, $\text{г}/\text{см}^3$.

Таблица 1. Структурные характеристики УСМ.

Образец, марка силикагеля	Содержание углерода, % (мас.)	Удельный объем пор, $\text{м}^3/\text{г}$	Пористость, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Радиус пор, А
КСК	0	0,91	67	229	79
КСК	1,54	0,83	66	238	70
КСК	1,70	0,81	64	239	68
КСК	2,10	0,78	64	242	64
КСК	3,0	0,72	61	250	58
КСК	4,0	0,66	60	258	51
КСК	5,0	0,60	58	261	46
КСК-2	0,82	0,69	58	348	40
КСК-2	1,12	0,68	57	360	38
КСК-2	1,7	0,66	53	400	33
КСК-2	2,9	0,62	51	416	30
КСК-2	3,8	0,55	48	427	26

При подстановке численных значений это уравнение для используемого в наших экспериментах силикагеля КСК примет такой вид:

$$(147 - t^2) t / 377 = C / (1 - C) \quad (5)$$

При пиролизе изменяются объем и размеры пор, но удельная поверхность может оставаться на одном уровне. Однако при более жестких условиях пиролиза для КСК вероятны текстурные изменения вследствие спекания силикагеля, что будет проявляться в резком уменьшении и удельной поверхности, и объема, и размера пор.

Опыты по винилированию уксусной кислоты проводились на лабораторной установке по исследованию активности каталитических систем. Установка размещена в отдельном боксе, состоит из подогревателя азотоацетиленовой смеси, реактора, циклона и фильтров (рис. 2). Синтез винилацетата осуществлялся в температурном диапазоне 180–220 °С, молярном соотношении уксусной кислоты и ацетилена 1:4. Загерметизированную установку выдерживали на холостом ходу 2 ч для заполнения пор катализатора реакционной смесью. Время рабочего синтеза составляло 3–5 ч.

Результаты испытаний катализатора на основе

углеродсодержащего материала приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что силикагель с содержанием углерода 1,6 % (мас.) был повторно приготовлен на регенерируемом после первых опытов силикагеле. В испытаниях исследуемый катализатор показал производительность, превышающую показатели промышленного катализатора в 1,5 раза. За стандарт был взят промышленный уголь марки AP-3 с содержанием цинкацетата 22–35 % (мас.). В ряде опытов по использованию УСМ, как носителя цинкацетата, практически не отмечался унос соли (не более 0,5 % в отдельных случаях), в то время как при использовании промышленного катализатора на основе угля унос катализатора достигал 5,3 % за 48 ч. Необходимо отметить, что по истираемости УСМ находится на уровне чистых силикагелей (истираемость угля не превышает 80 %).

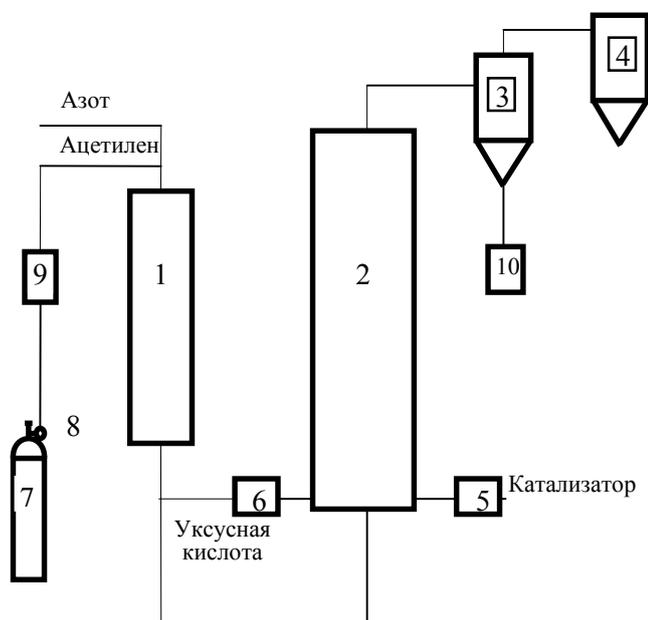


Рис. 2 Схема установки синтеза винилацетата: 1 - подогреватель азотоацетиленовой смеси; 2 - реактор; 3 - циклон; 4, 6 - фильтр; 5 - дозатор; 7 - баллон; 8 - редуктор; 9 - ротаметр; 10 - сборник конденсата.

Таким образом, рассмотренные углеродсодержащие материалы могут использоваться в процессах катализа наравне с промышленными углями. Представленный способ получения носителя позволяет синтезировать материал с заранее заданными свойствами, характерными активным углям и обладающих механической стабильностью минеральных матриц.

Таблица 2. Результаты синтеза винилацетата на углеродсодержащем носителе катализатора

Содержание углерода на силикагеле КСК, % (мас.)	Содержание цинкацетата, %(мас.)		Молярное соотношение уксусной кислоты и ацетилена	Температура синтеза, °С	Производительность катализатора, г/л кат. ч
	до синтеза	после синтеза			
1,54	30,3	29,5	1:4	180	61,6
				200	92,0
				220	110,0
2,1	27,8	27,7	1:4	180	56,0
				200	94,5
				220	105,0
3,0	32,0	31,9	1:4	200	34,2
				180	77,5
				200	126,0
1,6	32,4	31,8	1:4	200	59,5
				180	70,2
				200	89,5
4,0	35,2	35,2	1:4	180	73,2
				200	93,4
				220	108,0
Промышленный катализатор	22,7	17,4	1:4	180	42,4
				200	70,0
				220	77,0

Література

1. Grisdale K. O., *J. Appl. Phys.*, 1953, (24), 9.
2. Borcos J. C., *The structure of pirodotic carbon deposited in a bed*, 1963, 3, 17.
3. Макаров К.И., Полякова М.И., Соловьев Б.А., *Газ. пром-сть*, 1963, (8), 40.
4. Теснер П.А., *Образование углерода из углеводородов газовой фазы*, Москва, Химия, 1972.
5. Горошко О.Н., Алексеева Н.П., Гликин М.А. и др., *Сб. науч. тр.*, Черкассы, 1991, 117.
6. Зинатулина Н.М., Тюльпинов А.Д., Коваленко О.А., *Тез. докл. I Укр. науч.-техн. конф. по катализу*, Северодонецк, 1997, 75.
7. Гликин М.А., Зинатулина Н.М., Тюльпинов А.Д., Коваленко О.А., *Тез. докл. II науч.-техн. конф.*, Северодонецк, 2000, 49.
8. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К., *Активные угли*, Ленинград, Химия, 1972.

Поступила в редакцию 14 ноября 2000 г.

Носії каталізаторів на основі вуглецевовміщуючих матеріалів

М.А. Глікін, Н.М. Зінатуліна, О.А. Коваленко, О.Д. Тюльпіннов, Д.О. Кутакова

*Державний науково-дослідний і проектний інститут хімічної технології "Хімотехнологія"
Україна, 93400 Луганська обл., Северодонецьк, вул.Вілесова, 1, факс: (06452) 2-53-67*

Представлена технологія отримання вуглецевовміщуючих матеріалів, яка базується на посадженні піролітичного вуглецю газової фази на мінеральну матрицю. Виконані дослідження по використанню вуглецевовміщуючих матеріалів як носіїв каталізаторів у синтезі вінілацетату

Catalyst carriers based on carboniferous raw materials

M.A. Glikin, N.M. Zinatulina, O.A. Kovalenko, A.D. Tyulpinov., D.A. Kutakova

*State Design and Research Institute of chemical technology "Khimtekhniologiya",
1, Vilesov St., Severodonetsk, Lugansk region, 93400, Ukraine, Fax: (06452) 2-53-67*

A technology for carboniferous materials production based on precipitation of gas-phase pyrolytical carbon on a mineral matrix has been presented. Investigations on using carboniferous materials as catalyst carriers for vinyl acetate synthesis have been carried out.

ЗРОБІТЬ СВІЙ ВИБІР: ПРИЛАД, ЯКИЙ БУДЕ ПРАЦЮВАТИ У ХХІ СТОРІЧЧІ!

ТЕРМОСТАТ ДЛЯ ПОВІРКИ ВІСКОЗИМЕТРІВ

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України розроблено термостат високоточний зразковий ТВО-1, який застосовується для перевірки віскозиметрів при температурі $20 (\pm 0,01) ^\circ\text{C}$. Термостат виконаний для роботи в лабораторіях і має автономну, замкнуту систему охолодження і нагрівання термоносія. Комплектується відеосистемою спостереження процесів витікання.

Умови експлуатації термостату:

температура навколишнього середовища – від 15 до 25 °С.

відносна вологість повітря – до 80 % при 25 °С.

Технічні дані:

- ✓ кількість віскозиметрів, що одночасно перевіряються – 3;
- ✓ робоча температура термостату – $20 \pm 0,01 ^\circ\text{C}$;
- ✓ градієнт температури за об'ємом – $\pm 0,01 ^\circ\text{C}$;
- ✓ робоча рідина – дистильована вода;
- ✓ розміри ванни – 240 X 120 X 600 (240 X 120 X 400) мм;
- ✓ об'єм робочої рідини – 15 (10)л.;
- ✓ час підготовки термостата до роботи – 30 хв;
- ✓ час безупинної роботи – 8 год;
- ✓ напруга електроживлення – 220 +22/-33 В;
- ✓ частота живлячої напруги – 50 Гц;
- ✓ повна споживана потужність – 100 Вт;
- ✓ маса (без робочої рідини) – не більше 10 кг;
- ✓ можлива установка внутрішнього баку.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському Центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ

Телефон 559-71-30