

С. К. ТУРТАБАЕВ, Б. Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРРОСПЛАВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ (Сообщение 1)

Производства циклогексана, фурфуролового спирта и ксилита являются в современной химии наиболее крупнотоннажными, любое улучшение технологии которых дает существенный экономический эффект. Основной составляющей данных процессов являются катализаторы, которые имеют ограниченный срок службы. Важную роль при разработке, эксплуатации, определении степени гидрирующей способности играют не теоретические, а эмпирические подходы. Разработка эффективной технологии приготовления эффективных катализаторов требует знаний химических и физико-химических превращений, которые претерпевают активные компоненты катализаторов при модифицировании их новыми добавками, например, ферросплавами.

В данном сообщении представлены результаты исследования фазовых отношений трехкомпонентной системы Me-Al-ФС (где Me – Ni, Co и Cu; ФС – ферросплавы). Эти данные [4, 5] в полной мере отображают состав и превращения фаз в активном компоненте разработанных катализаторов и позволяют провести предварительное прогнозирование каталитической активности их в исследуемых процессах. Получены сведения о трансформации химического, структурного и

термодесорбционного составов при промотировании исходных Ni-Al, Co-Al и Cu-Al систем ферросплавами. Изучена кинетика исследуемых процессов, позволяющая определить условия проявления разработанных нами катализаторов максимальной активности. Разработана технология приготовления ферросплавов, условия синтеза трехкомпонентных Me-Al-ФС сплавов, а также технология получения искомым катализаторов. Полученные результаты способствуют решению актуальной проблемы научно-технического прогресса по рациональному использованию природных ресурсов, местного сырья с использованием замкнутых циклов, а также вторичных сырьевых материалов и отходов производства.

В табл. 1, представлены результаты исследования промотированных ферросплавами катализаторов в процессе синтеза. С помощью рентгенографического анализа изучены физико-химические свойства никель-алюминиевых модифицированных ферросплавами систем, получены данные фазового состава, структуры и текстурных характеристик скелетных никелевых катализаторов, модифицированных ферросилицием (ФСi), ферромолибденом (ФМо), ферросиликомо-либденом (ФСiМо). Показано, что модифицирующие добавки

Таблица 1. Характеристика алюмоникелевых сплавов и катализаторов с добавками ферросплавов

Модифицирующие добавки	Сплавы					Катализаторы		
	площадь фаз, %			Φ _x	NiAl ₃ Ni ₂ Al ₃	Параметр кристалл, решетки (a), нм	Размер кристалла (L), нм	Удельная поверхность (S) м ² /г
	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	Al+NiAl ₃ эвтектика					
Ni – Al = 50 – 50								
–	50	40	10	–	1,25	0,353	5,4	1,5
Ni – 50% Al – ФСi								
3-10,0	50	39	7	3	1,28	0,353	4,7	110
Ni – 50% Al – ФМо								
3-10,0	48	44	12	6	1,33	0,353	4,6	130
Ni – 50% Al – ФСiМо								
3-10,0	45	33	11	10	1,36	0,353	3,4	112,5

создают наряду с обычными для Ni-Al-сплава (50:50) фазами $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 , эвтектикой ($NiAl_3 + Al$) новые фазы Φ_x , пока еще не расшифрованные.

Площади фаз $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 колеблются в пределах 44–50 и 33–44% и уменьшаются в соответствии с ростом концентрации металлов в сплавах. Содержание эвтектической смеси и Φ_x с ростом количества добавок в сплавах увеличивается. Соотношение фаз $NiAl_3/Ni_2Al_3$ в промотированных сплавах равно 1,28–1,36, выше, чем в сплаве Ni-Al без добавки (1,25) и уменьшается с ростом концентрации легирующих металлов. В ряду модифицирующих добавок оптимальное соотношение $NiAl_3 < Ni_2Al_3$ приходится на ферромolibден. Модифицирующие добавки не влияют на параметры кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (от 5,4 до 3,2 нм). Удельные поверхности катализаторов возрастают до 130,0 м²/г.

Таким образом, введение в Ni-Al сплав добавок ферросплавов существенно влияет на фазовый состав, структуру и удельную поверхность скелетных никелевых катализаторов.

Результаты анализа химического состава исходных сплавов и катализаторов методом локального рентгеноспектрального анализа показали, что химический состав сплавов соответствует шихтовому. Содержание алюминия в модифицированных катализаторах в 2,3–3,2 раза выше, чем в скелетном никеле (50% Al) без добавки. Это связано, по-видимому, с высокой коррозионной стойкостью соединения Φ_x .

Таблица 2. Результаты микроскопического и электронно-микроскопического исследований скелетных никелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Распределение частиц % по размерам R, мкм				
	0–2	2–4	4–6	6–8	>8
Ni (50%Al)	77	8	6	2	7
Ni 3–10% ΦSi	78	8	8	4	2
Ni 3–10% ΦMo	82	12	4	1	1
Ni 3–10% $\Phi SiMo$	85	6	5	2	1

Из данных табл. 2 следует, что характер распределения частиц по фракциям зависит от природы и содержания модифицирующих добавок в исходных никелевых сплавах.

Во всех катализаторах преобладают частицы с $R = 0–2$ мкм, концентрация которых достигает 77–85%. Модифицирующие добавки увеличивают концентрацию частиц с $R = 2–4$ мкм. Результаты оптической микроскопии показали, что практически все исследуемые скелетные никелевые катализаторы обогащены на 90–99% частицами с $R_{\text{макс}} = 1–5$ мкм. Средне-поверхностные размеры (Тз) частиц промотированных никелевых катализаторов колеблются в пределах 0,35–0,45 мкм, что в 1,6–4,0 раза выше, чем у скелетного никеля (50% Al) без добавки.

Таким образом, результаты исследования гранулометрического состава с помощью оптической микроскопии и электронной микроскопии подтверждают обогащенность скелетных никелевых катализаторов частицами с $R_{\text{макс}} = 1$ мкм, соответственно. Модифицирующие металлы увеличивают долю частиц размером 0–6 мкм.

В каталитических процессах решающую роль играет доля поверхности, доступная для реагирующих веществ. Большая удельная поверхность промотированных Ni катализаторов определяется их пористостью, возникающей при выщелачивании.

Исследованы закономерности термодесорбции водорода из скелетных никелевых катализаторов с добавками ΦSi , ΦMo , $\Phi SiMo$ (табл. 3).

Первая форма десорбируется по уравнению первого, а вторая форма – второго порядка. Наибольшую емкость по водороду проявляют скелетные Ni–Al– $\Phi SiMo$ катализаторы. Общий объем десорбированного водорода до 600°C достигает 48,8 см³/г. Сорбционная способность катализаторов проходит через максимум, соответствующий 5,0% содержанию модифицирующих добавок. Легирующие металлы преимущественно уменьшают концентрации относительно прочносвязанных форм водорода. Добавки металлов в 1,1–1,5 раза увеличивают первую форму адсорбированного водорода. Кроме того, первая и вторая формы адсорбируемого H₂ десорбируются при относительно низких температурах (I-форма – 100–140°C, II-форма – 150–240°C) и с меньшей величиной $E_{\text{дес}}$ (I-форма – 24–30 кДж/моль, II-форма – 50,5–65,0 кДж/моль). Количество слабоадсорбированных форм водорода в промотированных катализаторах достигает 50–60% от общего количества десорбированного H₂.

Таблица 3. Термодесорбция H₂ из скелетных алюмоникелевых катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Объем десорбированного H ₂ из 1 г катализатора (до 600°C) см ³ /г	Области выделения водорода					
		I-(0-210Т)			II-(210-600Т)		
		к-во H ₂ см ³ /г	T _{макс.} °С	E _{дес} в пике, кДж/ моль	к-во H ₂ , см ³ /г	T _{макс.} °С	E _{дес} в пике, кДж/ моль
Ni-(50% Al)	43,0	20,8	140	34,3	21,0	250	67,9
Ni-ΦSi	45,5	23,7	145	35,5	21,8	254	68,3
Ni-ΦMo	44,4	24,9	130	30,8	19,5	240	65,0
Ni-ΦSiMo	48,8	27,3	130	30,0	21,5	235	64,0

Из данных табл. 3 следует, что десорбция водорода начинается с 0°C и происходит непрерывно до 600°C и выше, но с неодинаковой скоростью. Максимальные области десорбции водорода лежат в интервале температур 100–140 и 150–200 °С. Модифицирующие металлы практически не влияют на характер термодесорбционной кривой для скелетного никеля (50% Al), но по разному изменяют величину пиков, сдвигая их положение преимущественно в низкотемпературную область. На термодесорбционных кривых явно выражены две формы водорода, десорбция которых осуществляется в области 0–210 и 210–600°C.

По понижению сорбционной способности по H₂ исследованные катализаторы можно расположить в последовательности: Ni-ΦMo < Ni-ΦSi < ΦSiMo < NiAl.

Высокую сорбционную емкость по H₂ исследуемых катализаторов можно объяснить тем, что модифицирующие добавки увеличивают относительную концентрацию легковыведряемых фаз NiAl₃, формируют в сплавах дополнительные трудновыведряемые соединения Φ_x, увеличивают удельную поверхность катализаторов, что, по-видимому, оказывает положительное влияние

на сорбционные свойства модифицированных никелевых катализаторов.

В работе изучена пористая структура скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов. Изотермы сорбции аргона показывают, что формы гистерезисных петель для большинства модифицированных никелевых катализаторов характеризуются параллельным расположением адсорбционных и десорбционных ветвей в средней области относительных давлений и по классификации де Бура относятся к А-типу, что свидетельствует о преобладании цилиндрических пор.

В табл. 4 приведены параметры пористой структуры скелетных никелевых (50%Al) катализаторов с добавками ферросплавов.

Из данных табл. 4 следует, что модифицирующие ферросплавы увеличивают удельные поверхности катализаторов S_{БЭТ}, S_{КУМ} и составляют, соответственно, 110–130,5 и 85–98 м²/г. Объем пор возрастает в 1,1–1,4 раза; эффективный радиус пор R_{эфф} в 1,06–1,5 раза. Одновременное увеличение удельной поверхности и объема пор, по-видимому, наблюдается за счет диспергирования никелевой фазы катализаторов модифицирующими металлами.

Таблица 4. Параметры пористой структуры скелетных алюмоникелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{КУМ} , м ² /г	$\frac{S_{БЭТ} - S_{КУМ}}{S_{БЭТ}}$ 100%	V _{пор} , см ³ /г	R _{эфф} , А	Тип изотермы
Ni (50%Al)	105	75	28,5	0,105	30	А
Ni 3–10% ΦSi	110	85	22,7	0,120	34	А
Ni 3–10% ΦMo	130,5	98	24,9	0,138	36	А
Ni 3–10% ΦSiMo	112,5	86	23,5	0,145	37	А

Таким образом, результаты исследования фазового гранулометрического состава катализаторов показывают, что модифицирующие металлы влияют на соотношение $NiAl_3/Ni_2Al_3$ в сплавах, дробят кристаллы, увеличивают размеры частиц катализаторов, их удельную поверхность и объем пор больших размеров и одновременно увеличивают долю микро- и супермикропор. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенном состоянии.

В представленном сообщении исследованы каталитические свойства сплавных никелевых катализаторов в реакции синтеза циклогексана. Добавками служили ферросплавы-ферросилиций (ФСi), ферромолибден (ФМо), ферросиликамолибден (ФСiМо).

В табл. 5 представлены данные по гидрированию бензола в циклогексан на скелетном никелевом – ферромолибденовом катализаторе при 160 °С и 4 МПа.

Из данных табл. 5 видно, что активность промотированных ферромолибденом катализаторов выше, чем у скелетного никеля и резко увеличивается с ростом содержания промотора от 1 до 3 вес. % в сплаве, а при дальнейшем повышении количества ферромолибдена до 10,0 вес. % наблюдается снижение активности катализаторов. Наибольшую каталитическую активность проявляет контакт, содержащий 3 вес. % молибдена, выход циклогексана на котором достигает 88,3% за 60 минут гидрирования. Близкую к нему активность (85,8%) проявил катализатор с 5% ФМо.

Таблица 5. Результаты гидрирования бензола на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160°С и 4 МПа

Условия: 200 мл бензола, количество катализатора – 0,5 г. Продолжительность гидрирования – 60 мин.

Состав сплава, вес. %	Выход циклогексана (%) во времени гидрирования, мин					
	10	20	30	40	50	60
Ni – Al = 50:50	9,0	18,8	30,4	40,8	51,0	60,5
Ni:ФМо:Al = 49:1:50	11,0	22,2	33,0	44,5	56,3	70,7
Ni:ФСi:Al = 47:3:50	24,3	37,8	56,3	66,4	78,0	88,3
Ni:ФСiМо:Al = 45:5:50	15,6	31,3	48,6	59,9	72,3	85,8

Исходя из полученных данных, катализаторы по степени превращения бензола можно распо-

ложить в ряд: Ni-Al-ФМо>Ni-Al-ФСi>Ni-Al-ФСiМо>>Ni-Al. Повышенная активность модифицированных катализаторов может быть объяснена высокой сорбционной способностью по водороду. Как указано, модифицирующие добавки увеличивают относительную концентрацию легковыведаваемых фаз Ni-Al₃ и эвтектики Ni-Al₃-Al, формируют в сплавах трудновыведаемые соединения Ф_x, увеличивают удельные поверхности катализаторов. Также известно, что модифицирующие добавки (Mo, Si) создают на поверхности развитое гидроксильное покрытие, включающее ОН-группы, удаляемые лишь при высоких температурах. Водород на таких катализаторах диссоциирует, находясь в постоянном обмене со слоем модификатора, обеспечивая повышенную степень восстановления никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виллер и др. Всемирная топливная Хартия // Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. №6. С. 50-55.
2. Занозина П.П., Сокольский Д.В., Жанабаев Б.Ж. Адсорбция и гидрогенизация аренов на металлах VIII-группы. Алматы, 1985. 231 с.
3. Ержанова М.С., Бейсеков Т.Б. Сплавные катализаторы гидрогенизации фурфурола. 1992. 196 с
4. Туртабаев С., Кедельбаев Б.Ш., Ибраева А.М. Получение циклогексана на модифицированных сплавных никелевых катализаторах // Изденіс-Поиск. 2004. №1. С. 48-49.
5. Кедельбаев Б.Ш., Пусурманова Г., Ибраева А.М. «Надировские чтения». Кызылорда, 2004. С. 153-158.

Резюме

Ni-Al жүйелерінің ферроқұймаларымен промотирлеу процесі кезінде химиялық, құрылымдық және термодесорбциялық құрамының өзгеруі туралы мәліметтер көрсетілген. Бұл мәліметтер анықталған катализаторлардың белсенді компонентінде құрамы мен фазалар өзге-рістерін толық бейнелеп, зерттелетін процестерде каталитикалық белсенділік алдын ала болжау жасауға мүмкіндік береді, нақты алсақ, ол циклогексан синтезінің реакциясында көрінеді.

Summary

In the given article the items of information on transformation chemical, structural and thermodesorptional compositions of contacts are resulted at promotion of initial Ni-Al systems of ferroalloys. These data reflect in full structure and transformations of phases in an active component of the developed catalysts and allow carrying out a preliminary forecasting of their catalytic activity in researched processes, particularly, in reaction of cyclohexane synthesis.

Международный казахско-турецкий университет им. А. Ясави

Поступила 19.03.09г.