

С.К. ТУРТАБАЕВ, Б.Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРРОСПЛАВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ (Сообщение 2)

(Представлена академиком НАН РК О.С. Балабековым)

В данном сообщении приводятся данные по использованию ферросплавных катализаторов в процессе селективного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт.

В таблице 1 представлены результаты рентгенографического исследования кобальтовых сплавов с добавками ферросплавов.

Из полученных данных [1-3] следует, что ферросплавы формируют в кобальтовых сплавах дополнительные рентгенографические нерасшифруемые новые фазы, которые в недовыщелоченных состояниях входят в катализаторы. Сплавы содержат фазы: Co_2Al_5 , CoAl . Катализаторы состоят из скелетных Co и оксидов: Co_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ; недовыщелоченных CoAl , ФХ. Добавки ферросплавов практически не влияют на параметр кристаллической решетки металлов, но диспергируют его кристаллы до 3,0 нм, увеличивают удельную поверхность катализаторов до 7,0 м²/г.

Для полного выяснения природы рентгенографически нерасшифруемой фазы ФХ, некоторые многокомпонентные катализаторы нами исследованы рентгеноспектральным

микроанализом. Исследования показали, что сплавы состоят из трех фаз. Из них две фазы относятся к известным интерметаллидам, а третья темновая фаза отвечает соединению MeAl_2 (где $\text{Me}=\text{Co}$), рентгенографически неизвестной фазой оказалось соединение MeAl_3 , где сконцентрированы модифицирующие добавки. Разрушение MeAl_3 раствором щелочи приводит к дополнительному обогащению катализаторов примесями недовыщелоченных модифицирующих добавок (Cr , Fe , Si) и Al . Гранулометрический состав выщелоченных Co катализаторов с добавками ферросплавов, определенный с помощью оптической и электронной микроскопии, представлен в таблице 2.

Из табличных данных видно, что исследуемые катализаторы обогащены частицами с $r = 0\text{--}2$ мкм, концентрация которых достигает 77%. Необходимо отметить, что промотированные ферросплавами катализаторы содержат до 15% частиц с $r > 8$ мкм. Следовательно, добавки ферросплавов укрупняют частицы скелетного кобальта.

Нами исследована пористость скелетных

Таблица 1. Результаты рентгенографического исследования кобальтовых сплавов с добавками ферросплавов

Добавки ферросплавов вес. %	Фазовый состав сплавов	Катализаторы			
		Фазовый состав	Параметр решетки (а), нм	Размер кристаллов (а), нм	Удельная поверхность (s), м ² /г
1	2	3	4	5	6
– (CoAl 50:50)	Co_2Al_5 , CoAl	Co , Co_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Co-Al	0,352	4,8	1,05
1–10% ФХ	Co_2Al_5 , CoAl ФХ	Co , Co_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Co-Al , ФХ– $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,352	3,2–4,2	2,78–5,12
1–10% ФСХ	Co_2Al_5 , CoAl ФСХ	Co , Co_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co-Al , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , ФСХ	0,352– 0,353	3,0–3,8	2,75–7,0

Таблица 2. Результаты микроскопического исследования скелетных Co, Ni, Cu катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Распределение частиц (%) по размерам (r, мкм)					d ₃
	0÷2	2÷4	4÷6	6÷8	>8	
Co (70% Al)	65	13	10	7	5	0,0080
Co (50% Al)	61	29	5	4	1	0,10
Co–1% ФХ	60	21	6	5	5	0,35
Co–5% ФХ	58	22	5	4	8	0,38
Co–10% ФХ	57	20	9	4	11	0,42
Co–1% ФСХ	77	10	5	3	10	0,32
Co–5% ФСХ	71	14	3	3	15	0,35
Co–10% ФСХ	54	25	3	3	5	0,8

Таблица 3. Характеристика пористой структуры сплавных Co- катализаторов, модифицированных ферросплавами

Катализаторы	S _{бэт} , м ² /г	S _{кум} , м ² /г	(S _{бэт} S _{кум})/S _{бэт} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	R _{эфф} , Å	Тип изотерм
Co (50% Al)	0,84	0,62	2,6	0,013	31	A+B
Co–5% ФХ	6,75	4,8	2,8	0,038	38	A
Co–10% ФХ	3,25	2,5	2,3	0,035	35	A
Co–5% ФСХ	7,0	5,0	2,8	0,042	41	A
Co–10% ФСХ	4,8	3,5	2,7	0,038	39	A

Co, Ni, Cu катализаторов с добавками ферросплавов (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что добавки ферросплавов увеличивают удельную поверхность скелетных Co, катализаторов от 0,84 до 7,0 м²/г, величины $(S_{\text{бэт}} - S_{\text{кум}}) / S_{\text{бэт}}$ уменьшают от 2,8 до 2,3%, объемы пор и эффективные радиусы увеличивают соответственно от 0,013 до 0,042 м³/г и от 31 до 41А.

Таким образом, добавки ферросплавов одновременно увеличивают удельную поверхность, объем пор и величины их эффективных радиусов, уменьшая долю микро и супермикропор. Эти изменения обусловлены наличием оксидных или свободных форм металлов (g-Al₂O₃, g-Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr). Одновременно увеличивают удельные поверхности и объемы пор с относительно высокими размерами происходит по-видимому, за счет диспергирования частиц скелетного кобальта оксидами металлов. Уменьшение доли микро- и супермикропор в катализаторах объясняется тем, что оксиды модифицирующих металлов заполняют часть порового простран-

ства катализаторов. Для всех исследуемых скелетных катализаторов характерны петли гистерезиса А типа по классификации де Бура, некоторым катализаторам – А+В. Что соответствует цилиндрической форме пор.

Нами исследована термодесорбция Н₂ из скелетных кобальтовых катализаторов с добавками ФХ и ФСХ. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что выделение водорода из исследуемых кобальтовых катализаторов начинается при –10⁰С и происходит непрерывно до 650-700⁰С и выше в следующих трех температурных областях: –10-120⁰С, 120-380⁰С, 320-480⁰С, но с разной скоростью. Общий объем десорбированного водорода из модифицированных кобальтовых катализаторов в 1,6-2,0 раза, а первой формы – в 1,8-3,2 раза, второй формы – в 1,3-1,4 раза выше, чем у скелетного кобальта (50% Al) без добавки. Кроме того легирующие добавки укрепляют энергию связи (E_{дес} = 43-50 кДж/моль) первой формы, ослабляют прочность (E_{дес} = 72-78,5 кДж/моль) второй формы десорбированного водорода. Указанные добавки формируют третьи наиболее прочноадсорбированные

Таблица 4. Термодесорбция водорода из скелетных катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Объем десорбиров. H ₂ из 1 г катализатора, см ³ /г	Области выделения								
		I (-10÷120 ⁰ C)			II (120÷380 ⁰ C)			III (320÷480 ⁰ C)		
		Кол-во H ₂ см ³ /г	T _{макс} ⁰ C	E _{дес} КДж/моль	Кол-во H ₂ см ³ /г	T _{макс} ⁰ C	E _{дес} КДж/моль	Кол-во H ₂ см ³ /г	T _{макс} ⁰ C	E _{дес} КДж/моль
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Co(50% Al)	20,3	2,8	50	37,7	17,5	275	100,1	-	-	-
Co-3% ФХ	33,6	5,0	60	48,0	24,1	260	78,0	4,5	350	115
Co-5% ФХ	38,0	7,5	55	43,4	24,5	250	72,0	6,0	340	111
Co-10% ФХ	35,0	6,5	65	49,8	23,5	265	77,5	5,0	355	120
Co-3% ФСХ	36,0	6,8	55	13,0	24,0	250	73,02	5,2	345	116
Co-5% ФСХ	40,5	8,9	68	50,4	24,8	260	77,8	6,8	330	108
Co-10% ФСХ	28,0	7,5	65	49,3	24,5	265	78,5	6,0	360	120

формы водорода с $T_{\text{макс}}$ десорбции 330-360°C и $E_{\text{дес}} = 108-120$ кДж/моль.

Первая форма десорбированного H_2 представляет собой молекулярный водород, где Н–Н связь слабо растянута и расположена на значительном расстоянии от металла. Вторая форма может быть отнесена к различным атомарно-адсорбированным типам, как Н, Н⁻, Нs⁺, которые связаны с катализатором за счет связи, образованной взаимодействиями 1s–орбиталью атома с lg–орбиталью металла. Третью форму можно отнести к наиболее прочно адсорбированному атомарно-адсорбированному иону Н⁺, который образуется в результате взаимодействия 1s–орбиталью атома H_2 с lg–орбиталью металла. Следует отметить, что полученные величины $E_{\text{дес}}$ для различных форм адсорбированного H_2 , в основном, совпадают или очень близки к литературным значениям теплоты адсорбции H_2 на Со.

Целью настоящих исследований явилось изучение каталитической активности сплавных кобальтовых (50%Al) катализаторов с добавками феррохрома – ФХ и ферросиликохрома – ФСХ в реакции жидкофазной гидрогенизации фурфурола в фурфуриловый спирт.

Исходные сплавы были приготовлены в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020 по известной технологии. Содержание компонен-

тов варьировали (вес.%): кобальт – 40-49; алюминий – 50; ФХ или ФСХ – 1,0÷10,0.

Катализаторы получили путем выщелачивания сплава 20%-ным водным раствором едкого натра на кипящей водяной бане в течение 1 часа.

Эксперименты проводили в актоклаве Вишневецкого емкостью 250 см³ при интенсивном перемешивании. Для гидрирования использовали 200 см³ 10%-ного водного раствора свежеперегнанного фурфуурола и 0,5 г выщелоченного катализатора. Условия опыта варьировали в следующих пределах: температуру от 40 до 120°C, давление водорода от 4 до 12 МПа.

Продукты гидрирования анализировали на хроматографе “Хром-4” с пламенно-ионизационным детектором. Об активности катализаторов судили по скорости гидрирования (W), выраженной в граммах фурфурилового спирта (Ф) на 1 г катализатора за 1 час (г/гЧч).

Полученные нами результаты [4-5] гидрирования фурфуурола на сплавных алюмо-кобальтовых (50%Al) катализаторах с добавками ФХ и ФСХ представлены в таблице 5.

Из представленных в таблице данных видно, что скорость гидрирования фурфуурола на модифицированных ферросплавами кобальтовых катализаторах в 2,1-3,3 раза выше, чем на скелетном Со(50%Al) без добавки. Наибольшую активность проявляют скелетные кобальтовые ката-

Таблица 5. Гидрирование фурфуурола на сплавных кобальтовых (50%Al) катализаторах с добавками ферросплавов. Условия опытов: 200 см³ 10%-ного водного раствора фурфуурола; давление 4 МПа; температура 80°C; 0,5 г катализатора

Добавки ферросплавов вес, %	Выход ФС (%) во времени (мин)				W, г/г·ч
	10	20	40	60	
Со (50%Al)					
без добавки	9,0	13,3	21,0	28,0	11,4
Со-50%Al-ФХ					
1,0% ФХ	20,0	29,0	50,0	67,0	27,3
3,0	23,0	33,0	52,6	72,0	29,4
5,0	25,0	35,5	56,5	75,6	30,9
7,0	21,0	31,0	50,0	69,0	28,2
10,0	16,3	25,0	44,0	63,2	25,8
Со-50%Al-ФСХ					
1,0% ФСХ	22,0	37,0	75,0	84,0	34,3
3,0	26,5	43,0	78,0	90,5	36,9
5,0	28,4	45,0	82,0	93,0	38,0
7,0	25,5	42,0	77,0	89,0	36,3
10,0	23,0	33,0	65,0	75,0	30,6

лизаторы из сплавов с 3,0-5,0% ФСХ.

Таким образом, исследована каталитическая активность ферросплавных кобальтовых катализаторов в реакции гидрирования фурфурола, определена зависимость между физико-химическими и каталитическими свойствами данных контактов. Получены необходимые сведения о трансформации химического, структурного и термодесорбционного составов при промотировании исходных Со- Al систем ферросплавами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туртабаев С.К., Кедельбаев Б.Ш., Каримов Р.Х. Каталитическое гидрирование фурфурола и ксилозы из отходов переработки растительного сырья // Химическая промышленность «Теза».- Санкт-Петербург, 2003. - №1 - с 46-46.
2. Туртабаев С.К., Мамбетказиева Г.Т., Турекулова Ш., Бейсеков Т.Б. Гидрирование фурфурола на сплавных кобальтовых катализаторах под давлением водорода // Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана»- Шымкент, 1996.- №2-3 – с. 47-49
3. Туртабаев С.К. Исследование структуры модифицированных многокомпонентных катализаторов и спла-

вов // Научный журнал Министерства образования и науки РК «Поиск» -Алматы, 2004-№1. - 43- 47.

4. Туртабаев С.К., Утебаев А.А., Каримов Р.Х., Бейсеков Т.Б. Влияние логических параметров на кинетику гидрирования фурфурола //Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана» - Шымкент, 1996. -№2, - с24-26.

5. Туртабаев С.К., Жаркинбеков М.А., Калодинов О. Гидрирование фурфурола на нанесенных никелевых катализаторах, модифицированных кобальтом, под давлением водорода // Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана» - Шымкент, 1998. -№3, - с20-23.

Резюме

Мақалада фурфуролды гидрлеу реакциясында ферроқұймалардың кобальтті катализаторларының каталитикалық белсенділігі, физико-химиялық және каталитикалық қасиеттерінің тәуелділігі анықталған. Катализаторлардың оптималды (тиімді) құрамы мен жүру процестерінің шарттары таңдалған.

Summary

In the given article a catalytic activity of ferroalloyed and cobaltous catalysts in reaction of hydrogenation of furfural is investigated; the dependence between physical and chemical and catalytic properties of the given contacts is determined. The optimum structures of catalysts and conditions of process conducting are chosen.

Поступила 02.02.09