

С.К. ТУРТАБАЕВ, Б.Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА И КСИЛОЗЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследован процесс гидрирования фурфурола и ксилозы на медных катализаторах, модифицированных ферросплавами. Определены оптимальные условия ведения процесса, изучена кинетика процесса.

Проблема увеличения производства органических продуктов и расширение их ассортимента в настоящее время чрезвычайно актуальна. Для ее решения необходимо как наращивание производственной базы, так и улучшение использования местного сырья за счет внедрения прогрессивных технологий, широкого вовлечения вторичных сырьевых ресурсов. В этом аспекте актуальна разработка новых катализитических систем для восстановления фурфурола и ксилозы, вырабатываемых из отходов переработки растительного сырья, а также использование в качестве модификаторов в исходные катализитические системы ферросплавов.

Целью настоящей работы является исследование процесса гидрирования фурфурола и ксилозы на сплавных катализаторах, модифицированных отходами металлургических производств - ферросплавами.

Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ - 8020 по разработанной ранее технологии [1]. В кварцевый тигель помещали расчетное количество Al в виде слитков и постепенно нагревали до 1000 – 1100 °C, затем вводили рассчитанное количество Cu и добавки

ферросплава в виде стружки или порошка. В результате экзотермической реакции температура сплава поднималась до 1700–1800°C, перемешивание индукционным полем длилось 3–5 мин. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили следующим образом: 1,0 г сплава выщелачивали 20%-ным раствором едкого натра, взятом в объеме 40 см³, на кипящей водяной бане в течение 1 часа. В последующем катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции к фенолфталеину.

Изучение кинетических закономерностей проводили в видоизмененном реакторе системы ЛенНИИХиммаш (емкость 0,5 л) периодического действия. Аппарат снабжен герметическим приводом мощностью 0,6 кВт, число оборотов мешалки равно 2800 об/мин.

В автоклав при комнатной температуре загружали 200 см³ водного раствора ксилозы и фурфурола с оптимальным количеством катализатора.

Полный анализ продуктов реакции заключается в определении редуцирующих сахаров по методу Макэна-Шоорля и многоатомных спиртов методом бумажной хроматографии, продук-

ты гидрирования фурфурола анализировали на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты исследования [2-4] каталитических свойств тройных медных катализаторов показали, что в изученных условиях они проявляют высокую активность и стабильность по ксилиту и фурфуриловому спирту. Определено, что скорость образования данных веществ по-разному увеличивается в зависимости от химической природы и количества легирующих металлов в исходных сплавах.

В данной статье изучено влияние давления водорода при различных температурах на скорость гидрирования фурфурола в присутствии скелетных Cu-3%ФХ(70%Al), Cu-3%ФTi(70%Al), Cu-3%ФХ-3%ФTi(70%Al) катализаторов (ФХ – феррохром, ФTi – ферротитан). Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при варьировании давления водорода от 4 до 12 МПа, температуры опыта в интервале 40-120⁰С, гидрирование фурфурола на исследуемых медных катализаторах осуществляется строго селективно по фурфуриловому спирту (ФС). Выход его по-разному увеличивается во время процесса, а также в зависимости от природы и количества модифицирующих ферросплавов. С ростом давления водорода от 4 до 12 МПа при 40 и 120⁰С скорость гидрирования фурфурола на Cu-3%ФХ или Cu-3%ФTi катализаторах возрастает соответственно в 1,4-1,3 и 1,5-1,3 раза. Аналогичное повышение температуры опыта от 40 до 120⁰С при 4 и 12 МПа приводит к увеличению активности исследуемых катализаторов соответственно в 1,6-1,4 и 2,0-1,7 раза. Следовательно, повышение температуры процесса оказывает наиболее благоприятное влияние на активность катализаторов в условиях низких давлений на относительно пассивном катализаторе.

Зависимость скорости гидрирования фурфурола от давления водорода при различных температурах на модифицированных ферросплавами медных (70%Al) катализаторах приведена на рис. 1. Скорость гидрирования при 40⁰С на всех исследуемых катализаторах возрастает непрерывно с ростом давления водорода от 4 до 12 МПа. В области 120⁰С скорость образования ФС непрерывно увеличивается до 6-8 МПа. При дальнейшем повышении давления водорода до 10-12 МПа скорость гидрирования замедляется. Од-

нако в изученном интервале давления “предельное” его значение не достигнуто. Увеличение скорости гидрирования фурфурола с ростом давления водорода вызвано как ростом скорости диффузии молекул водорода к поверхности, так и увеличением числа активных центров, участвующих в реакции. При этом растет скорость воспроизведения и изменяется соотношение форм активного водорода на поверхности катализатора. “Кажущееся” стремление скорости реакции к пределу, по-видимому, объясняется снижением скорости транспорта гидрируемого соединения к поверхности катализатора. В области замедления скорости реакции число активных центров и полугидрированных форм стремится к пределу с ростом давления водорода. Кроме того, по мере повышения давления поверхность катализатора постепенно насыщается атомами водорода. При этом характер поляризации связи металл-водород меняется от $Me^{\delta+} - H^{\delta-}$ до $Me^{\delta-} - H^{\delta+}$, что приводит к усилению орбитальных параметров катализатора. На рис. 2. представлена зависимость логарифма скорости гидрирования фурфурола от логарифма давления водорода при различных температурах на исследуемых скелетных медных (70%Al) катализаторах с добавками ферросплавов. Видно, что эта зависимость на всех катализаторах имеет прямолинейный характер. На более активном Cu-3%ФХ-3%ФTi катализаторе логарифмическая зависимость состоит из двух прямолинейных участков. Порядок реакции по водороду понижается от 0,5÷0,4 до 0,2÷0,1 с одновременным ростом давления водорода, температуры опыта и активности катализаторов. Это свидетельствует о постепенном насыщении поверхности молекулами водорода.

Первый порядок или близкий к первому порядку процесса по водороду может быть связан, по крайней мере, с двумя механизмами реакции: адсорбированные молекулы гидрируемого вещества непосредственно реагируют с активированным на поверхности водорода, или замедленная стадия реакции связана, во-первых, с образованием ионов водорода, во-вторых, с блокировкой поверхности малорастворимым фурфуролом. В литературе [5] существуют факты отравления поверхности самим гидрируемым веществом. При низких температурах образуются адсорби-

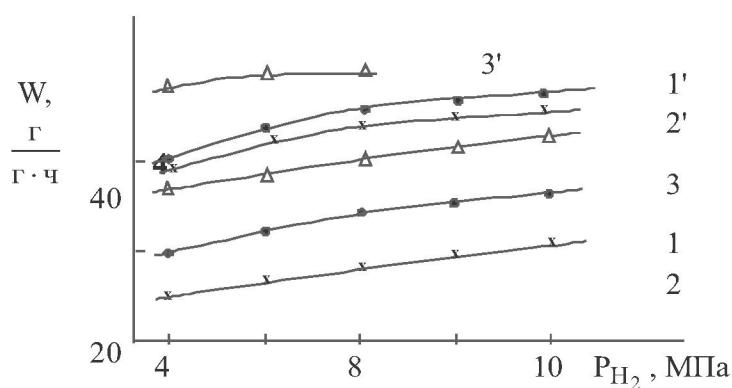


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования фурфуrolа от давления водорода при 40°C (1,2,3) и 120°C (1',2',3') на Cu-3%ФХ(●), Cu-3%ФTi(x), Cu-3%ФХ-3%ФTi(Δ) катализаторах

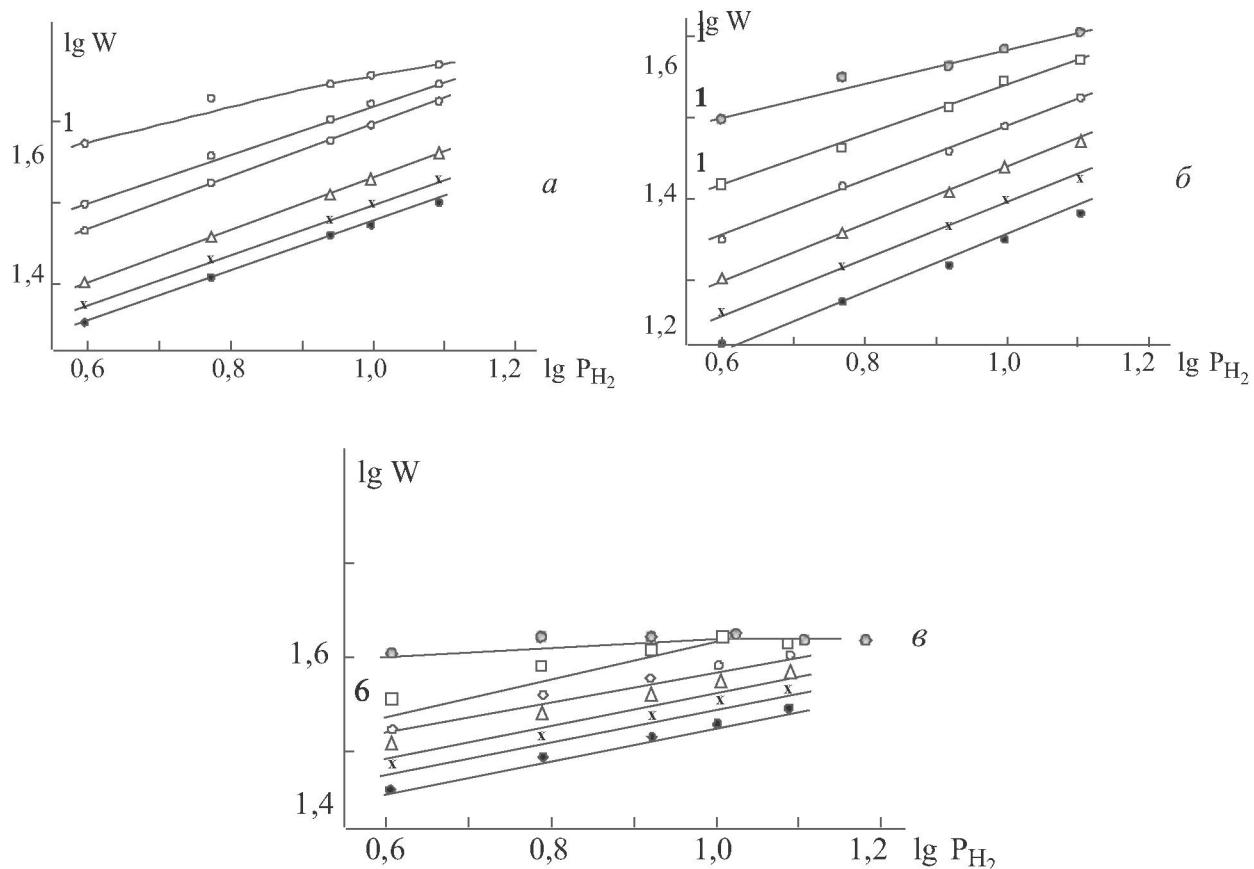


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости гидрирования ($\lg W$) от логарифма давления водорода ($\lg P_{H_2}$) при 40°C(●), 60(x), 80(Δ), 90(○), 100(□), 120%(●) на скелетных Cu-3%ФХ(70%Al) (а), Cu-3%ФTi(70%Al) (б), Cu-3%ФХ-3%ФTi(70%Al) (в) катализаторах

рованные комплексы двух типов, один из которых не является активным в реакции гидрогенизации и приводит к необратимому отравлению катализатора и снижению скорости процесса.

В дальнейшем были исследованы каталитические свойства сплавных медных катализато-

ров с добавками ферросплавов - ферромолибдена (ФМо), ферросиликокальция (ФСК) и ферросиликохрома (ФСХ) в процессе гидрирования ксилозы [6]. Результаты экспериментов, приведенные в таблице 1, показывают, что медные катализаторы в изученных нами условиях про-

Таблица 1. Влияние количества введенной добавки ферросплава на активность медного катализатора, $P_{H_2} = 6$ МПа, Топ.=100

Добавка (%)	Выход ксиликита (%) во времени (мин)				W·10 ⁴ моль г кт/мин
	10	20	40	60	
ФСК	Cu-50%Al-ФСК				
1,0	23,0	29,2	41,3	54,0	13,3
3,0	25,0	32,3	46,1	62,3	14,8
5,0	27,3	35,0	50,4	64,8	15,7
7,0	24,2	31,5	45,0	58,0	14,4
10,0	22,8	30,0	42,7	53,8	13,8
ФМо	Cu-50% Al-ФМо				
1,0	29,1	43,4	58,2	74,4	26,8
3,0	33,3	54,4	69,2	91,3	32,6
5,0	40,0	57,2	74,8	100	35,0
7,0	38,7	55,4	72,8	94,6	33,4
10,0	30,2	46,7	61,8	85,4	31,8
ФСХ	Cu- 50% Al- ФСХ				
1,0	23,4	30,9	43,6	55,0	14,2
3,0	26,4	33,6	46,3	59,9	15,4
5,0	27,0	35,8	51,7	64,3	17,2
7,0	28,8	36,3	52,6	65,2	17,5
10,0	29,0	37,1	53,7	67,2	18,2

являют высокую активность по ксиликиту, скорость образования последнего по разному увеличивается в зависимости от химической природы и количества ферросплавов. Наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 5 мас. % ФМо. Выход ксиликита на нем при 100 °С и 6 МПа на 60 минуте гидрирования составляет 100%. При 50 °С и 6 МПа скорость гидрирования ксилоэзы на Cu-50% Al-5% ФМо более чем на порядок выше, чем на скелетной меди без добавки.

Исходя из полученных данных, исследуемые катализаторы располагаются в ряд: Cu-Al-ФМо > Cu-Al-ФСК > Cu-Al-ФСХ (ФСК - ферросилико-кальций, ФСХ - ферросиликохром.). С ростом температуры от 50 до 100 °С скорость гидрирования ксилоэзы на менее активном Cu-Al-ФСХ катализаторе возрастает в 2,0 раза, а на наиболее активном Cu-Al-ФМо в 1,5 раза.

Промотирующее влияние ферросплавов можно объяснить, исходя из физико-химических и адсорбционных свойств исходных сплавов и катализаторов.

Исследования физико-химических свойств разработанных катализаторов показали, что добавки ферросплавов увеличивают удельную поверхность скелетных медных (70%Al) катализа-

торов соответственно до 22,0-20,5; 36,5-36,0 и 44-48 м²/г, величины $S_{БЭТ}-S_{кум})/S_{БЭТ}$ ($S_{БЭТ}$ – поверхность по Брангаузеру, Эммет, Тейлор; $S_{кум}$ – кумулятивная поверхность) уменьшают до 15,9-22,2%, объемы пор и эффективные радиусы увеличивают соответственно до 0,030-0,065 м³/г и 30-39 Å.

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 (Cu_2O , CuO , $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , Cr). Одновременно увеличивают удельные поверхности и объемы пор с относительно высокими размерами, что происходит, по-видимому, за счет диспергирования частиц скелетной меди (70% Al) оксидами металлов. Уменьшение доли микро и супермикропор в катализаторах объясняется тем, что оксиды модифицирующих металлов заполняют часть пористого пространства катализаторов.

Модифицирующие ферросплавы обогащают катализаторы атомарно- и протонизированно-адсорбированными формами водорода, ослабляя их энергии связи с поверхностью: формируя наибо-

лее прочную форму адсорбированного водорода в виде протона.

Все эти изменения в структуре и адсорбционных свойствах разработанных нами катализаторов определяют, в конечном счете, их высокую каталитическую активность в реакции гидрирования фурфурола и ксилозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тұртабаев С.К., Каримов Р.Х. Интенсификация процесса гидрирования фурфурола в тетрагидрофурфуриловый спирт под давлением водорода // Химическая промышленность. – Санкт – Петербург, - 2003.- №10.- С. 45-48.

2. Тұртабаев С.К. Исследования влияния давления водорода и температуры процесса на скорость гидрирования фурфурола на алюмо-медных катализаторах // Доклады НАН РК. – Алматы, - 2005.- №1.- С.19-24.

3. Тұртабаев С.К. Модифицированные сплавные медные катализаторы восстановление фурфурола // Узбекский химический журнал.- Ташкент, - 2004. - №4.- С.47-51.

4. Тұртабаев С.К., Кедельбаев Б.Ш., Аширов А.М. Разработка катализаторов восстановления органических соединений // Наука и образование Южного Казахстана.- Шымкент, -1999. – № 23.- С.25-29.

5. Розовский А.Ф. Воздействие реакционной смеси на катализатор и эффекты саморегулирования в катализе // Кинетика и катализ. - 1967.- Т.8, №5. - С.1143-1161.

6. Тұртабаев С.К. , Кедельбаев Б.Ш., Каримов Р.Х. Катализическое гидрирование фурфурола и ксилозы из отходов переработки растительного сырья // Химическая промышленность. – Санкт – Петербург, 2003.- №1.- С. 43-46.

Резюме

Ферроқұймаларымен модификацияланған мыс катализаторларының фурфурол мен ксилозаны гидрлеу процесінә әсері зерттелген. Процестің кинетикасы мен жүргізу шарттары анықталған.

*Международный казахско-турецкий
университет им. Х.А. Яссави
г. Туркестан*

Поступила 15.06.2009 г.