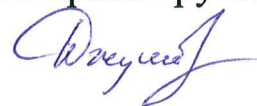


На правах рукописи



Джумамухамедов Данияр Шарафиевич

**Технология термостабильного
катализатора для дегидрирования
циклогексанола в циклогексанон
в производстве капролактама**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук
Ванчурин Виктор Илларионович,
профессор кафедры общей химической технологии
ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Морозов Лев Николаевич,
профессор кафедры технологии неорганических
веществ ФГБОУ ВПО «Ивановский
государственный химико-технологический
университет»

кандидат химических наук
Туркова Татьяна Васильевна,
старший научный сотрудник
ОАО «Электрогорский институт нефтепереработки»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «25» марта 2015 года в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ имени Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05
к.х.н., доцент

О.В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Каталитическое дегидрирование циклогексанола в циклогексанон является важной стадией в производстве капролактама – мономера для получения полиамидных материалов синтетических волокон и пластических масс.

Процесс проводят по двум вариантам либо при низких температурах (200 – 300 °С) в основном на медьсодержащих катализаторах, либо при высоких температурах (350 – 450 °С) на катализаторах, содержащих оксиды цинка и кальция.

Осуществление процесса дегидрирования циклогексанола при низкой температуре является более выгодным вариантом, поскольку позволяет вести процесс с меньшими энергетическими затратами и достигать высокой селективности по циклогексанону.

Наилучшими низкотемпературными катализаторами считаются медьсодержащие контакты, поскольку они проявляют максимальную селективность в реакции дегидрирования циклогексанола.

Одним из лучших катализаторов для этого процесса является импортный катализатор фирмы БАСФ, выпускаемый под маркой НЗ–11 и содержащий около 20 мас.% оксида меди на кремнезёмистом носителе. Катализатор готовят методом таблетирования с использованием специальных присадок, улучшающих прессование, но остающихся в готовом продукте и ухудшающих его свойства. В отечественной практике для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон применяют медьцинкалюмооксидный катализатор К–СО с содержанием оксида меди около 41 ± 5 мас. %. С целью упрочнения в состав катализатора вводят алюминаты кальция или бария до 7 – 8 мас.%, которые могут отрицательно влиять на показатели селективности и термостабильности. Катализатор К–СО более активен, чем катализатор НЗ–11, но значительно менее селективен, что ограничивает его применение вследствие значительных затрат на разделение продукционной смеси.

Общим недостатком промышленных катализаторов является низкая термостабильность, выражающаяся в недостаточной устойчивости активного компонента после возможных перегревов выше температуры эксплуатации. Причина может заключаться в недостаточной закреплённости активного компонента (АК) на поверхности носителя, что приводит к миграции частиц меди, агломерации их в объёмные кластеры и в итоге – значительной потере степени конверсии. Кроме того, метод таблетирования, который используется в технологии промышленных катализаторов, требует тщательной подготовки сухих порошков и дорогостоящего оборудования, что увеличивает их себестоимость.

В этой связи актуальным является разработка технологии эффективного катализатора с высокими показателями активности и селективности, не уступающими лучшим мировым образцам, а по термостабильности – превосходящего их. Целесообразно также отказаться от метода таблетирования в пользу более доступного и производительного метода экструзии.

Целью работы является разработка технологии термостабильного катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон с высокими показателями каталитической активности и селективности, позволяющая проводить его формование более производительным и экономичным методом экструзии.

В рамках данной работы поставлены следующие **задачи**:

1. Обосновать и выбрать носитель, способный закрепить активный компонент в нанодисперсном состоянии, воспрепятствовать его спеканию в крупные кристаллиты и снижению активной поверхности;
2. Предложить и обосновать способ нанесения активного компонента и обеспечить равномерное распределение его на поверхности носителя;
3. Определить технологические условия экструзионного формования катализаторной пасты и обосновать параметры работы шнекового экструдера;
4. Осуществить перенос лабораторной технологии на промышленную основу, приготовить партию катализатора в заводских условиях, провести его испытания в реакции дегидрирования циклогексанола.

Научная новизна

1. Развита научная основа приготовления нанесённых катализаторов в направлении синтеза привитофазного медьалюмокремнезёмного катализатора МАК–К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, обладающего высокими показателями термостабильности, активности и селективности;
2. Впервые предложен и обоснован способ нанесения предшественника активного компонента – гидроксокарбоната меди (ГКМ) из суспензии, содержащей медно-аммиачный комплекс меди, при её интенсивном перемешивании и отсутствии диффузионного торможения при переносе ГКМ к носителю;
3. Впервые предложен и обоснован состав комбинированного носителя, состоящего из белой сажи и активного гидроксида алюминия в форме бёмита, обеспечивающий достижение высоких показателей качества катализатора и возможность применения метода экструзионного формования;

4. Физико-химическими исследованиями выявлено изменение поверхностных свойств белой сажи за счёт обогащения её гидроксогруппами, входящими в состав бёмита, что способствует химическому закреплению ГKM в нанодисперсном состоянии на носителе с образованием привитой фазы. Обнаружен эффект межзёрненного упрочнения катализатора благодаря образованию окристаллизованной фазы по границам глобул кремнезёма;

5. Получены данные о структурно-механических свойствах медьалюмокремнезёмной катализаторной пасты и обоснованы условия устойчивого формования МАК–К на шнековом экструдере.

Практическое значение работы

1. Разработана технология медьсодержащего привитофазного катализатора МАК–К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, обладающего высокими показателями термостабильности, активности и селективности;

2. Установлены технологические и конструктивные параметры экструзионного формования МАК–К, обеспечивающие получение качественных экструдатов;

3. Технология МАК–К апробирована в катализаторном производстве ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», изготовлена опытная партия, проведены её полномасштабные испытания на предприятии ОАО «Гродно Азот», что подтверждается соответствующими актами. Внедрение разработанной технологии будет способствовать решению проблемы импортозамещения на катализаторном рынке.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы и обсуждены на 9 международных и всероссийских конференциях в том числе: на VIII, IX и X Международных конференциях молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 2013, 2014); 4-й Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, ИОНХ РАН им. Курнакова, 2012); 9-й международной научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству» (Фрязино, 2013); Международной научно-практической конференции «Наука и образование: проблемы и тенденции развития» (Уфа, 2013); 4-м Всемирном конгрессе по катализу (GCC – 2013, Дзянь, Китай, 2013); 14-й Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2013); II Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 научных работах, в том чис-

ле в 8 научных статьях, из которых 2 статьи в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 4 тезиса докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Получен патент РФ № 2503537. Поданы 2 заявки на изобретение №2013145411 и №2013145412 от 10.10.2013. По заявке №2013145411 получено положительное решение.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 17 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В главе 1 приведён обзор литературных данных, раскрывающих физико-химические основы каталитического дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Представлены сведения о применяемых катализаторах, способах их получения, влиянии природы носителя, активного компонента на свойства медьсодержащих катализаторов, приведены особенности технологического оформления процесса в промышленных условиях.

В главе 2 содержится описание способа приготовления катализатора МАК–К и методов исследования носителей и катализаторов. Для приготовления катализатора использована аммиачно-карбонатная технология, заключающаяся в нанесении меди в форме ГКМ из водного медно-аммиачно-карбонатного раствора (МАКР) на твёрдый оксидный носитель в условиях интенсивного межфазного контакта и теплового воздействия (85 – 90 °С).

Для исследования носителей и катализаторов применяли рентгенофлуоресцентный микроанализ (РФЛА), рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИК), дифференциально-термический анализ, метод растровой электронной микроскопии, петрографический анализ. Удельную поверхность определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота, объём пор находили пикнометрическим и порометрическим анализом. Измерение активности и селективности проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке, представляющей собой систему из трёх независимых равнозначных реакторов с неподвижным катализаторным слоем объёмом 40 см³. Температуру при испытаниях поддерживали на уровне 220 – 250 °С. Объёмную скорость по сырью устанавливали равной 1 – 2 ч⁻¹, при перегреве её снижали до 0,5 ч⁻¹. Перед началом испы-

тания катализаторы восстанавливали в токе азотоводородной смеси при температуре 220 °С и нагрузке по газу 40 ч⁻¹ в течение 6 ч. Анализ проб катализата выполняли на хроматографе Цвет–100. О термостабильности катализаторов судили по степени снижения активности после испытания при температуре 350 °С в течение 16 ч. Механическую прочность на раздавливание по образующей катализаторов определяли на ИПГ–1. Оптимальную формовочную влажность паст определяли на пластометре П.А Ребиндера. Структурно-механические характеристики образцов снимали на пластометре Д.М. Толстого. Пасты формовали на шнековом экструдере с приводом от двигателя постоянного тока и компьютерной регистрацией изменения скорости вращения шнека во времени.

Глава 3 посвящена изучению физико-химических закономерностей синтеза привито-фазного катализатора МАК–К.

Ближайшим аналогом МАК–К является катализатор фирмы BASF НЗ–11 широко используемый в мировой практике. Согласно данным элементного анализа катализатор НЗ–11 содержит мас. %: CuO – 20 ± 0,6; SiO₂ – 76 ± 0,7; Na₂O – 1,4 ± 0,2. На дифрактограмме исходного катализатора НЗ–11 отчётливо различимы кристаллические фазы оксида меди (II) с размерами частиц 13 – 14 нм и диоксида кремния в форме α-кварца (рис. 1а). По данным петрографии и электронной микроскопии кристаллиты α-кварца идентифициру-

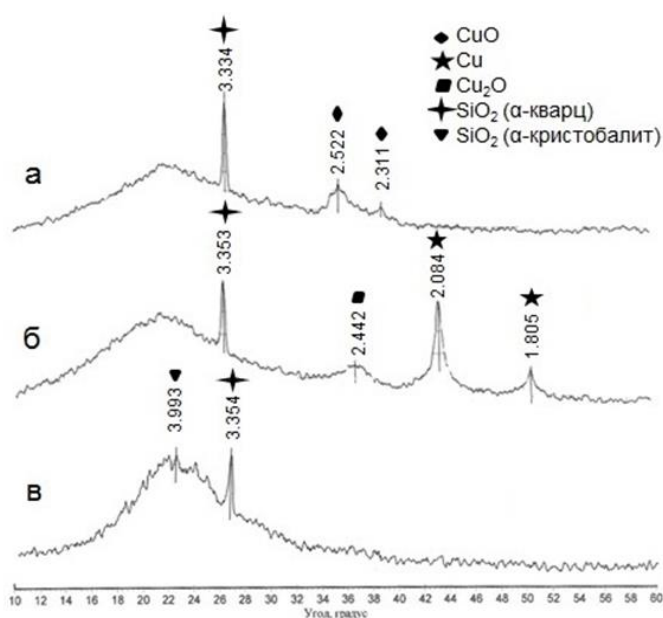


Рис. 1. Рентгенограммы катализатора НЗ-11: а – исходный
б – испытанный; в – отмытый от АК (термоиспытанный).

ются в виде шестигранников размером 0,2–0,4 мкм (рис. 2а). После испытания катализатора морфология кристаллитов заметно трансформируется (рис. 2б). На поверхности катализатора произошло интенсивное спекание и рекристаллизация активного медного компонента с увеличением размера частиц до 28 нм. На рентгенограмме носителя катализатора НЗ–11 отобранного после испытания и отмытого от АК, прослеживаются рефлексy характерные для α-кристобалита. Образование новой фазы происходит вследствие полиморфного превращения фазы α-кварца (рис. 1в). Подобная перестройка кристаллической решетки SiO₂, связанная с увеличением объёма материала, может вызвать появление микротрещин и потерю механической прочности катализатора.

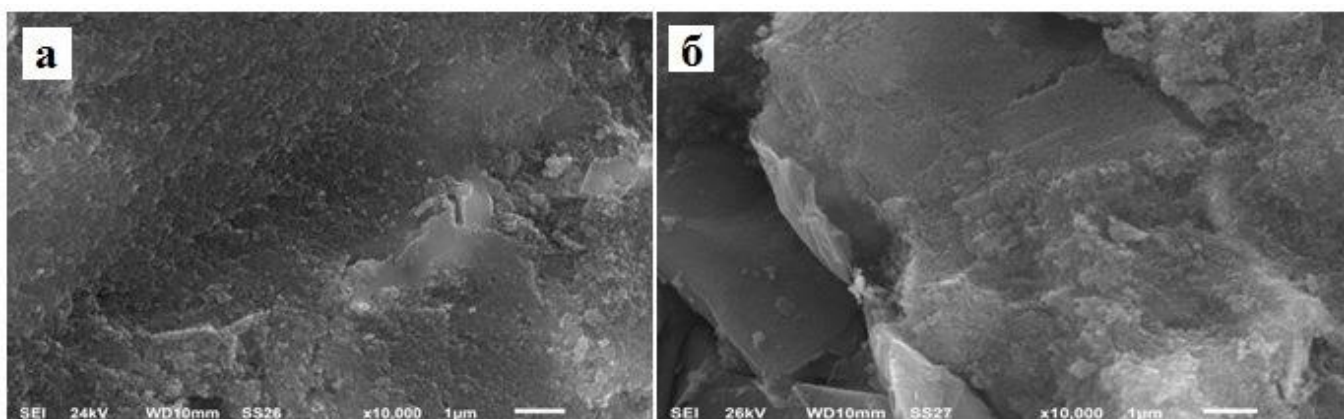


Рис. 2. Микрофотографии образцов катализатора НЗ–11:

а – исходный; б – испытанный.

Чтобы иммобилизовать АК на носителе, целесообразно использовать носители с поверхностными функциональными группами способными его химически закрепить. В этом случае может быть получен привитофазный катализатор с высокой и стабильной дисперсностью АК. В качестве носителя предложено использовать композицию из аморфного кремнезёма в форме белой сажи и активного гидроксида алюминия в форме бёмита.

Новизной способа приготовления привитофазного катализатора МАК–К является осуществление стадии нанесения активного компонента из раствора МАКР на носитель преимущественно в форме его предшественника – ГКМ. Направленное нанесение АК оказалось возможным в режиме интенсивного перемешивания суспензии, при котором отсутствует диффузионное торможение при переносе молекул ГКМ к носителю и тем самым

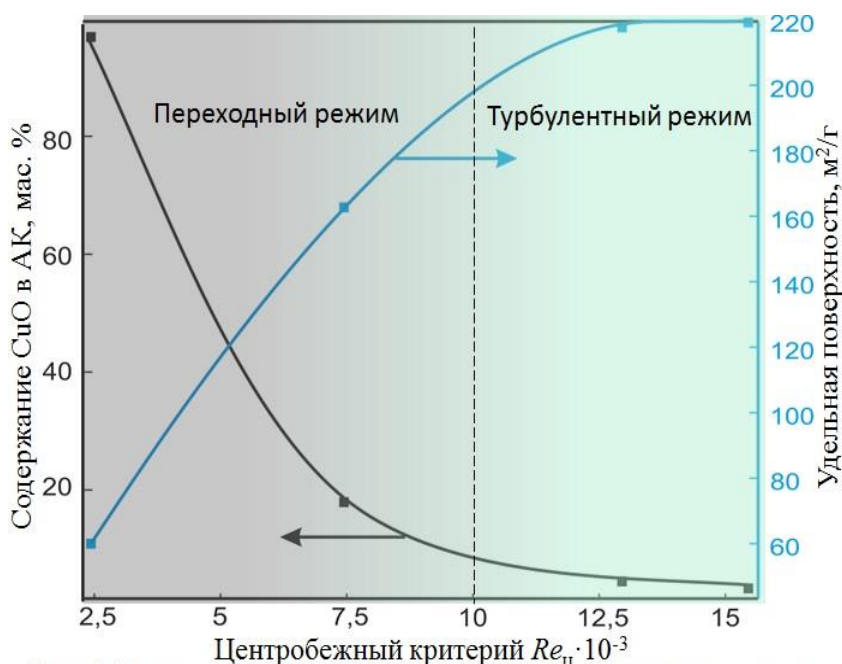


Рис. 3. Влияние интенсивности перемешивания на химический состав АК и удельную поверхность катализатора МАК–К

устраняется возможность его разложения в растворе.

Влияние интенсивности перемешивания суспензии на химический состав АК и удельную поверхность МАК–К представлены на рис. 3. В условиях недостаточной интенсивности перемешивания осаждение АК на носителе происходит в основном в форме CuO, который образуется при разложении ГКМ уже в растворе, что подтверждают данные

РФА (рис. 4а). На рентгенограмме катализатора четко проявляются дифракционные пики, характерные для фазы крупнокристаллического оксида меди, образующегося при разложении ГKM уже в суспензии и имеющего характерную серую окраску. По мере повышения

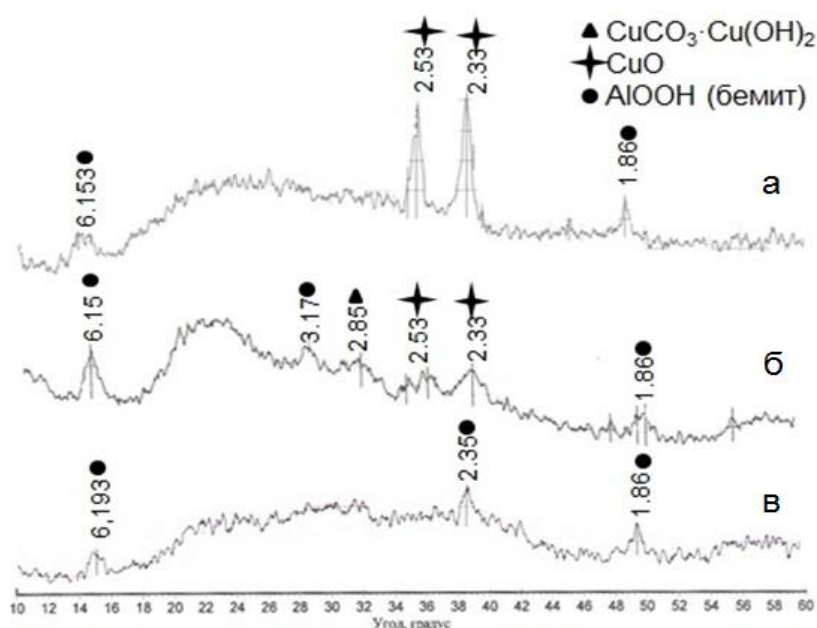


Рис. 4. Рентгенограммы образцов МАК-К при различных режимах перемешивания: а – переходный; б – переходный (близкий к турбулентному); в – турбулентный.

значения $Re_{\text{ц}}$ интенсивность дифракционных пиков, отвечающих оксиду меди, снижается (рис. 4б), а сам пропитанный катализатор меняет окраску от серого к бирюзовому. По данным петрографического анализа установлено, что при значениях $Re_{\text{ц}} > 10000$ содержание оксида меди в катализаторе уменьшается до 3% от общей массы меди, а основная её часть закрепляется в виде ГKM. При этом

из-за очень малых размеров кристаллитов ГKM, структура катализатора рентгеноаморфна (рис. 4в). Нанесение АК на носитель в турбулентном режиме позволило получить однородное медное покрытие при значительно более высокой внутренней удельной поверхности ($\approx 220 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с НЗ – 11 ($\approx 120 \text{ м}^2/\text{г}$).

По данным ИК-спектроскопии поверхность катализатора МАК–К в значительной степени гидроксильрована (рис. 5а). В спектре отчетливо видны полосы поглощения в области частот с максимумами 3500 и 1650 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей кислорода с водородом. В катализаторе НЗ – 11 эти колебания выражены очень слабо, что говорит о низкой концентрации гидроксильных групп. В спектре катализатора НЗ – 11 колебания силансоевой связи Si – O проявляются, в основном, в виде двух пиков с частотами 1096 см^{-1} (несимметрич-

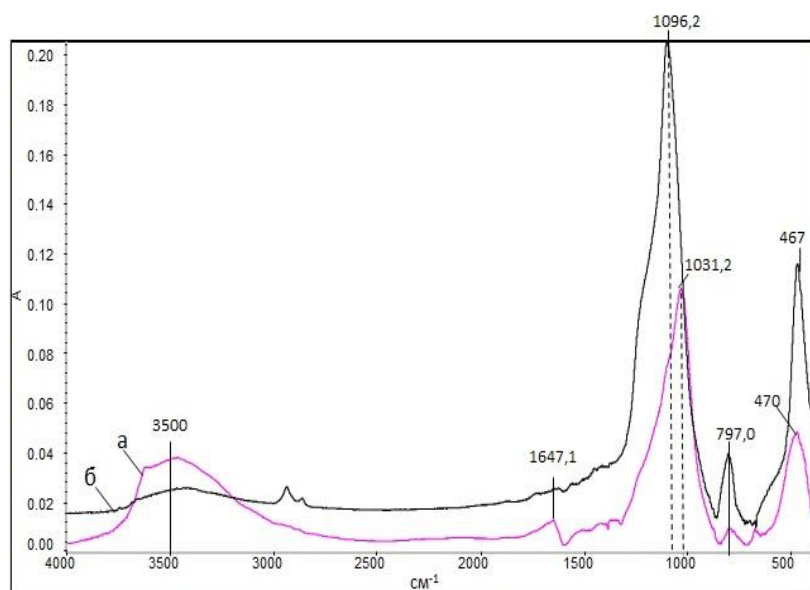


Рис. 5. ИК-спектры: а - МАК-К; б - НЗ-11

ная частота 1096 см^{-1} (несимметрич-

ный пик) и 797 см^{-1} (симметричный пик). В спектре катализатора МАК–К несимметричный пик смещается в низкочастотную область, также резко снижаются интенсивности обоих пиков по отношению к катализатору НЗ – 11. Симметричный пик сильно деформирован, что по литературным данным может происходить за счёт координации гидроксогрупп с ионами меди. Наблюдаемые изменения в спектре свидетельствуют о том, что на кремнезёмную часть носителя – белую сажу в катализаторе МАК–К оказывает модифицирующее воздействие гидроксид алюминия. В результате обогащения кремнезёма гидроксогруппами изменяются поверхностные свойства носителя. Посредством межмолекулярных водородных связей на стадии синтеза катализатора происходит сорбционное закрепление ГКМ. Прочность прививки ГКМ на носителе может быть проиллюстрирована с помощью дериватографического анализа. На кривой ДТА (рис. 6) образца МАК–К первые два эндотермических эффекта отвечают удалению физически связанной воды и частичной дегидратации фазы гидроксида алюминия. Разложению ГКМ соответствует растянутый слабовыраженный эндотермический эффект в интервале $310 - 430\text{ °C}$. Все три эффекта сопровождаются убылью массы. Разложение ГКМ, как индивидуального вещества, протекает в узком интервале более низких температур ($260 - 310\text{ °C}$) с чётким эндоэффектом. Тот факт, что в катализаторе МАК –К процесс разложения ГКМ сильно заторможен и сдвинут в область повышенных температур, свидетельствует о взаимодействии предшественника АК с носителем.

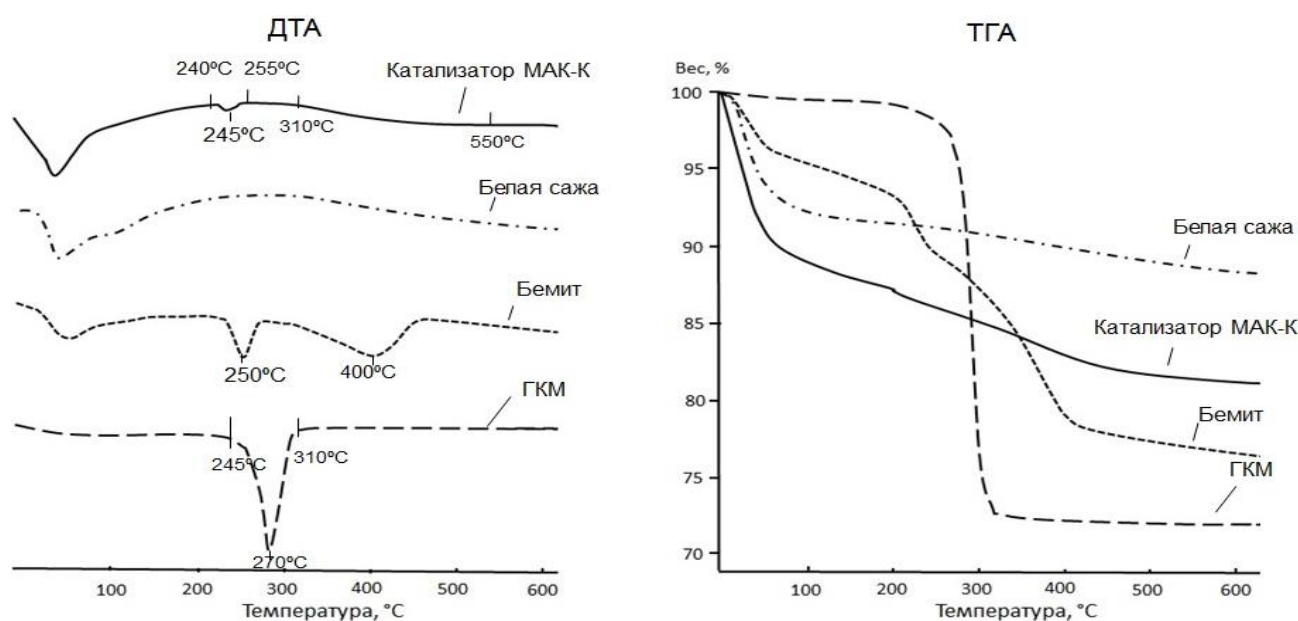


Рис. 6. Дериватограмма МАК-К и исходных компонентов

Для выяснения характера взаимодействия ГКМ с носителем методами электронной растровой микроскопии и петрографии исследована морфология поверхности катализато-

ров. Установлено, что в исходном образце МАК – К медь находится в виде наноразмерных малахитовых структур (рис. 7а). Граница раздела между частицами белой сажи и ГКМ сглажена, размыта, что говорит о его частичном внедрении и иммобилизации в структуре носителя. После восстановления и испытания катализатора в реакционной среде при температуре 350 °С в течение 16 ч морфология поверхности катализатора МАК–К остаётся практически неизменной (рис. 7б).

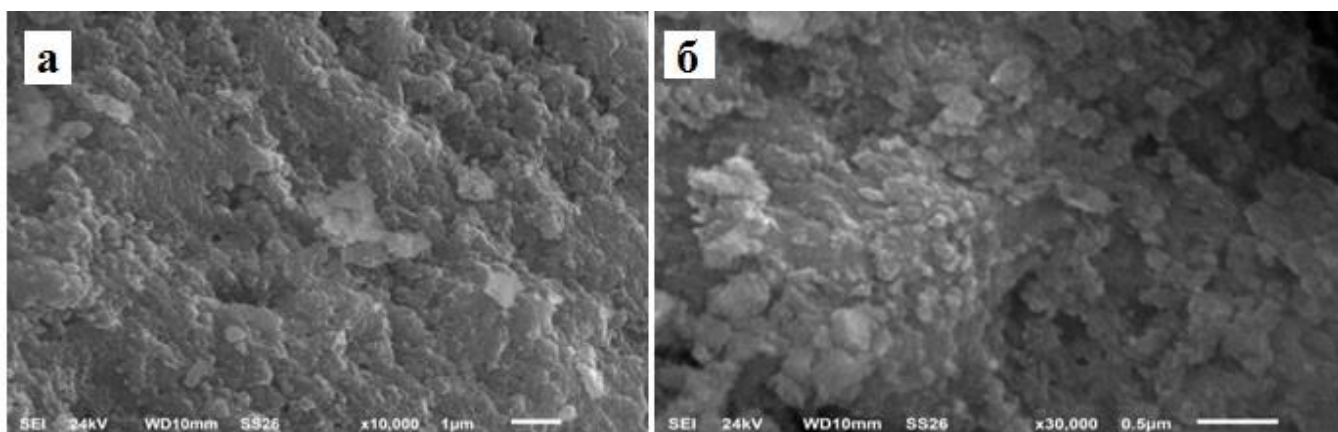


Рис. 7. Морфология поверхности МАК-К: а – исходный; б – испытанный.

Экспериментально определено влияние концентрации АК на свойства катализатора МАК–К. С увеличением содержания АК (в пересчёте на CuO) активность катализатора и его удельная поверхность возрастают симбатно (рис. 8). Эти зависимости согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми дегидрирование циклогексанола в циклогексанон протекает в режиме близком к кинетическому, и каталитическая активность

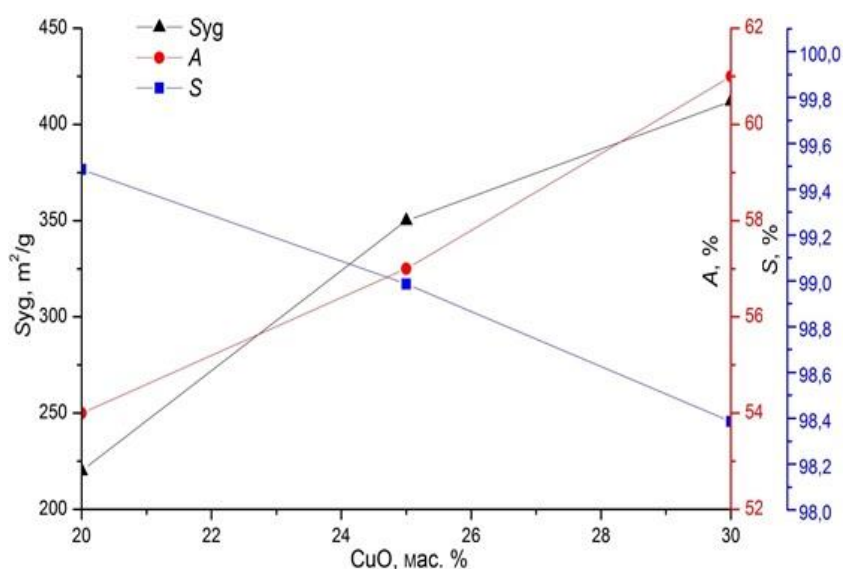


Рис. 8. Влияние содержания CuO на активность A , селективность S и удельную поверхность $S_{уд}$ МАК-К

коррелирует с удельной поверхностью.

Причиной уменьшения селективности с ростом активности катализатора является усиление побочных реакций в направлении образования фенола и тяжелокипящих. Для проведения дальнейших исследований выбран образец, содержащий около 20 мас. % оксида меди. Селективность его сопоставима с лучшим зарубеж-

ным катализатором НЗ – 11 и при этом он обладает более высокой активностью на 3 – 5 %. Сравнительные физико-механические и текстурные характеристики образцов катализаторов приведены в табл. 1. При одинаковом содержании АК значение удельной поверхности у МАК–К почти в 2 раза выше, чем у НЗ – 11, что объясняется тем, что катализатор МАК – К содержит большое число мелких пор с преобладающим размером около 3,5 нм. Основная же часть пор катализатора НЗ–11 группируется в области 25 нм. Высокие значения удельной поверхности и пористости катализатора МАК – К образуют определённый резерв, обеспечивающий стабильность каталитических свойств в условиях реакции.

Таблица 1. Физико-механические и текстурные характеристики МАК – К и НЗ – 11

Катализатор	Физико-механические свойства			Текстурные свойства					
	Насыпная плотность кг/см ³	Механическая прочность на раздавливание кгс/см		Удельная поверхность м ² /г		Общий объём пор, см ³ /г		Средний диаметр пор, нм	
		До исп.	После исп.	До исп.	После исп.	До исп.	После исп.	До исп.	После исп.
МАК – К	0,58	25	30	220	190	0,62	0,5	3,5	3,5
НЗ – 11	0,72	50	15	127	150	0,50	0,4	25	17

В пользу ожидаемой стабильности МАК-К говорят также данные, полученные по носителям катализаторов, подвергнутым перегреву и отмытым от АК (табл. 2).

Таблица 2. Удельная поверхность катализаторов и носителей отмытых от АК

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г			
	Катализатор		Носитель	
	Исходный	После перегрева при 370 °С, 5 ч	Исходный	После перегрева при 370 °С, 5 ч
МАК – К	220	215	80	82
НЗ – 11	127	80	89	70

Значения удельной поверхности катализатора и носителя МАК–К, выдержанного при температуре 370 °С в течение 5 ч практически не изменились. А удельная поверхность катализатора НЗ – 11 сократилась на 47 м²/г, при этом на долю самого носителя в общем снижении $S_{уд}$ приходится 40 %, а 60 % снижения $S_{уд}$ можно отнести на счёт рекристаллизации и спекания АК. Таким образом, больше половины $S_{уд}$ катализатор НЗ – 11 теряет из-за высокой мобильности активного компонента, обусловленной слабым адгезионным взаимодействием с материалом носителя. Исходная прочность катализатора МАК – К в период эксплуатации возрастает на 20% (табл. 1). Как показывают данные петрографии, причи-

ной этого необычного явления может быть образование после испытания по периферии частиц белой сажи тонких прослоек кристаллического оксида кремния толщиной меньше 1 мкм, которые формируют прочные межзёренные связи. Напротив, прочность катализатора НЗ – 11 существенно снижается в период эксплуатации из-за полиморфного превращения α -кварца в менее плотную модификацию – кристобаллит.

Значения селективности у катализаторов НЗ – 11 и МАК – К примерно одинаковы и находятся на уровне выше 99 % (табл. 3). У К–СО селективность ниже на 3 – 5 %. Активности катализаторов К – СО и МАК – К сопоставимы, но селективность МАК – К существенно выше. После перегрева снижение активности катализатора К – СО составило почти 30 отн.% от исходного значения, у катализатора НЗ–11 активность упала еще больше, почти на 40 отн.%. Снижение активности катализатора МАК – К составило всего около 10 отн.%.

Таблица 3. Активность и селективность МАК–К, НЗ–11 и К–СО при 250 °С и 1 ч⁻¹

Катализатор	Активность, %	Селективность, %
МАК – К	53,5 – 55,8	99,3 – 100
	После перегрева при 350 °С	
	48,1	100
НЗ – 11	46,4 – 53,3	99,5 – 100
	После перегрева при 350 °С	
	29,8	100
К – СО	56,8 – 62,4	94,0 – 96,9
	После перегрева при 350 °С	
	43,8	98,1

В главе 4 представлены результаты исследования структурно-механических свойств катализаторных паст. Экспериментально установлено, что с увеличением содержания бёмита в составе носителя от 15 до 25 мас.% оптимальная формовочная влажность $W_{\text{опт}}$ снижается с 54 % до 47 %, а допустимый диапазон её изменения ΔW расширяется с 3 до 5 % (табл. 4). Меняется также распределение между собой упруго-эластических и пластических деформаций в сторону пластических деформаций, доля которых возрастает от 24,6 до 47,2 %. Паста с содержанием бёмита около 25 мас. % (паста 3), с преобладающей в ней долей пластических деформаций, попадает в 5-й сегмент известной диаграммы развития деформации формовочных масс С.П. Ничипоренко. Этому типу паст соответствуют составы, пригодные для экструзионного формования. Образованию качественных экструдатов предшествуют тиксотропные превращения паст, происходящие под влиянием механических воздействий, но при сохранении коагуляционной структуры. Момент разрушения ко-

агуляционной структуры выявлен из зависимостей производительности экструдера от частоты вращения шнека (рис. 9а). Для паст **1** и **2** момент разрушения приходится на число оборотов шнека равное 10 об/мин. Из-за разрушения коагуляционной структуры пасты разжижаются, что вызывает резкое снижение производительности. Для пасты **3** зависимость $Q(n)$ монотонно возрастает до 15 об/мин, потери прочности коагуляционной структуры не происходит и формование экструдатов осуществляется в устойчивом режиме.

Таблица 4. Структурно-механические свойства катализаторных паст

Паста	Состав носителя БС:Бёмит	$W_{\text{опт}}, \%$	$\Delta W, \%$	Упругая, эластическая и пластическая деформации			Тип пасты по С.П. Ничипоренко
				$\varepsilon_{\text{уп}}, \%$	$\varepsilon_{\text{эл}}, \%$	$\varepsilon_{\text{пл}}, \%$	
1	5 : 1	54	2,5	45,4	30	24,6	0
2	4 : 1	50	4	30	22	44	4
3	3 : 1	47	5	12,8	40	47,2	5

При варьировании живого сечения матрицы $S_{\text{ж}}$ наилучший результат получен для фильеры с $S_{\text{ж}} = 34,5 \%$ (рис. 9б). Для фильер с меньшим $S_{\text{ж}}$ производительность с ростом n снижается, что обусловлено возрастающим сопротивлением движению пасты в цилиндре экструдера и увеличением интенсивности механических усилий. Чрезмерное механическое воздействие со стороны шнека приводит к разрушению коагуляционной структуры и разжижению пасты вплоть до прекращения экструзии.

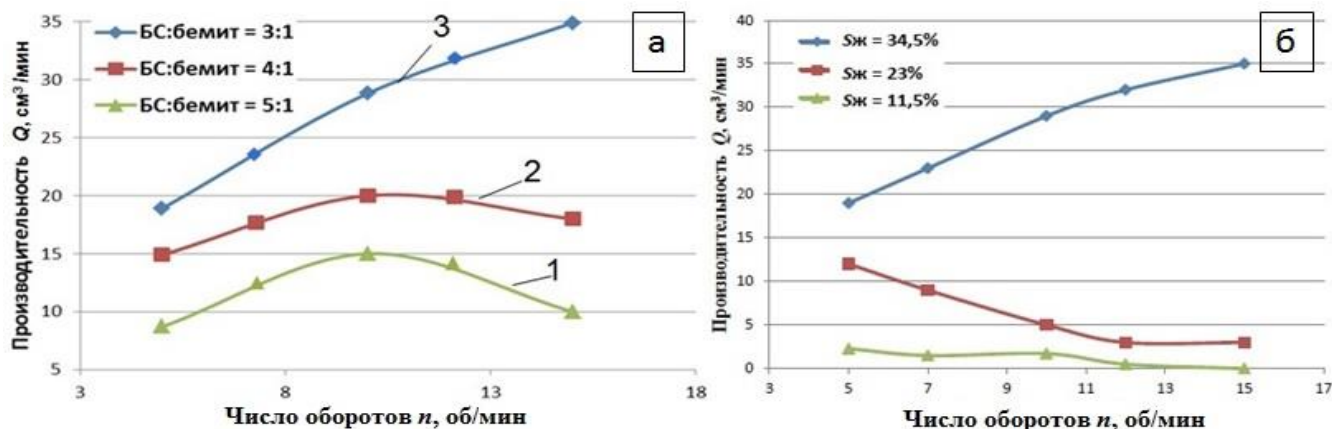


Рис. 9. Зависимость производительности экструдера Q от числа оборотов шнека n .

а – пасты с различным отношением БС : Бёмит; б – фильеры с различным $S_{\text{ж}}$.

Глава 5 содержит сведения об отработке технологии катализатора МАК – К в заводских условиях, а также результаты испытания его опытной партии. Схема опытно-промышленной установки (рис. 10) включает отделение приготовления МАКР и нанесения активного компонента, систему улавливания отходящих газов, отделение подготовки катализаторной пасты, состоящей из нутч-фильтра, дисковой дробилки, Z-образного смесителя, формовочного и сушильно-прокалочного отделений.

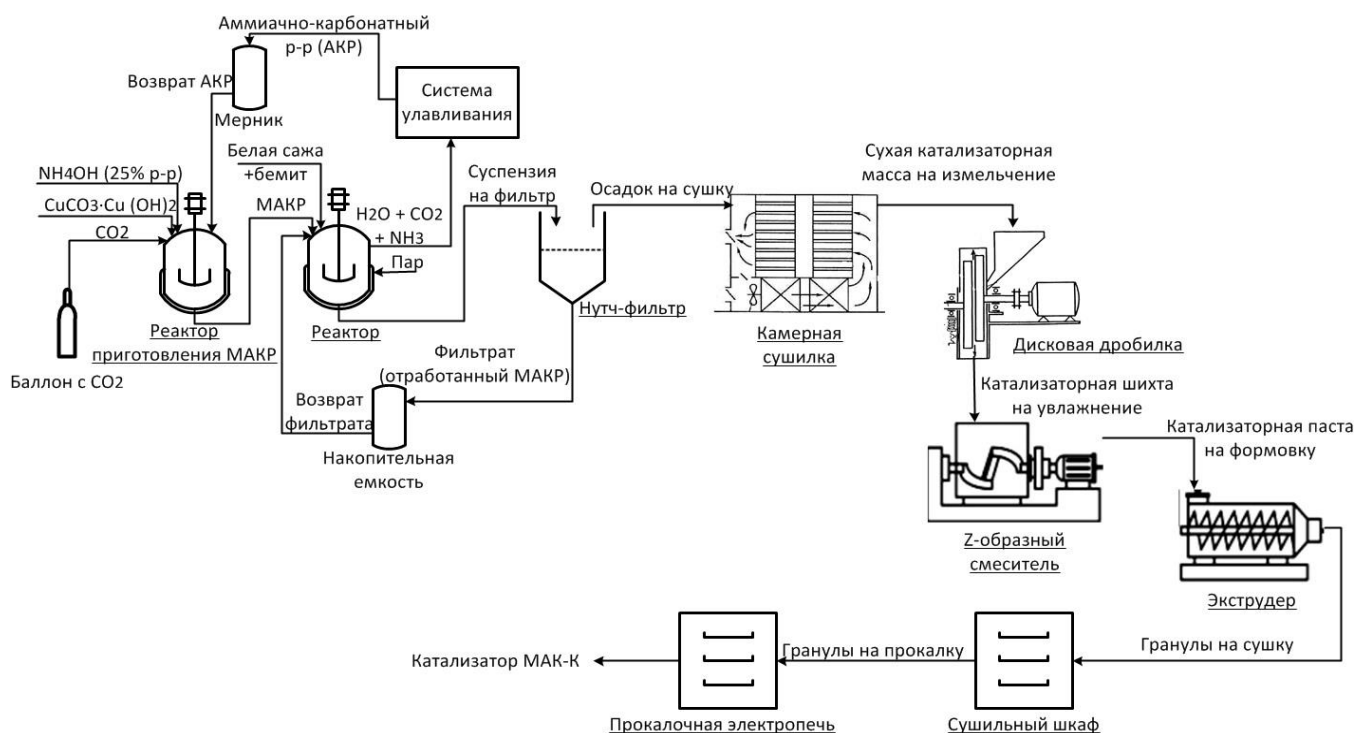


Рис.10. Опытно-промышленная установка для производства МАК-К

Испытания опытно-промышленной партии МАК – К на ОАО «Гродно Азот» показали, что по показателям качества приготовленная партия катализатора соответствует лабораторным образцам (табл. 1, 3 и 5). При этом по селективности МАК – К находится на уровне катализатора НЗ – 11, а по активности и термостабильности превосходит его.

Таблица 5. Показатели качества опытно-промышленной партии МАК-К

Активность при 250 °С, %	Селективность при 250 °С, %	Механическая прочность на раздавливание, кгс/см	Насыпная плотность, кг/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
61,3	99,0	25	0,6 – 0,7	250 – 300
После перегрева при 350 °С				
43,2	99,3			

Выводы

1. Разработана технология термостабильного медьалюмокремнезёмного катализатора МАК-К для процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама с использованием экструзионного метода формования.

2. Обоснован выбор и химический состав носителя, состоящего из кремнезёма в форме белой сажи и активного гидроксида алюминия в форме бёмита, обеспечивающие достижение высоких показателей качества катализатора и возможность применения метода экструзионного метода формования.

3. Обнаружено, что в процессе синтеза катализатора МАК–К изменяются поверхностные свойства кремнезёмной составляющей за счёт обогащения её гидроксогруппами, связанными с алюминием. В результате модификации поверхности происходит химическое взаимодействие и закрепление предшественника АК на носителе с образованием привитой фазы, находящейся в нанодисперсном состоянии.

4. Усовершенствована аммиачно-карбонатная технология Cu-содержащих катализаторов, обеспечивающая для комбинированного носителя равномерное и высокодисперсное распределение предшественника активного компонента в форме ГКМ в состоянии привитой фазы.

5. Проведены сравнительные комплексные физико-химические исследования разработанного МАК – К и промышленных катализаторов. Исследована текстура, фазовый и элементный состав катализаторов, получены данные по активности, селективности, термостабильности и механической прочности. Выяснено, что содержание меди в катализаторе НЗ – 11 фирмы БАСФ составляет около 20 мас.% и носителем служит диоксид кремния в форме α -кварца. По ряду показателей качества, таких как удельная поверхность, активность, термостабильность МАК – К превосходит промышленные катализаторы, по селективности он находится на уровне лучших образцов НЗ – 11.

6. Исследовано влияние содержания меди на свойства катализатора МАК – К. Установлено, что с увеличением содержания меди в интервале от 20 до 30 мас.% удельная поверхность и активность катализатора возрастают симбатно, но при этом снижается его селективность.

7. Получены данные по изменению текстурных характеристик, фазового состава и механической прочности МАК – К и промышленных катализаторов после их испытаний в реакции дегидрирования циклогексанола. Установлено, что текстура МАК – К изменяется слабо и морфология частиц АК сохраняется в виде наноразмерных структур. В образцах промышленных катализаторов происходят необратимые изменения поверхностных свойств, обусловленные процессами рекристаллизации и спекания медного компонента. Обнаружено явление межзёренного упрочнения в МАК – К за счёт образования тонкого слоя кристаллической фазы по периферии частиц аморфного кремнезёма. Напротив, прочность катализатора НЗ – 11 значительно снижается вследствие полиморфного перехода носителя в менее плотную модификацию – кристобаллит.

8. Изучены структурно-механические свойства катализаторной пасты МАК – К и

определены условия её экструзионного формования. Установлено, что при массовом отношении белой сажи к бёмиту в катализаторной пасте МАК – К равном 3 : 1 обеспечивается качественное формование экструдатов.

9. Экспериментально определены условия работы экструдера (скорость вращения шнека до 15 об/мин, живое сечение фильеры не менее 34,5 %) при которых не происходит разрушение коагуляционной структуры катализаторной пасты и обеспечивается устойчивый выход качественных экструдатов.

10. В опытном катализаторном цехе ООО “НИАП-КАТАЛИЗАТОР” приготовлена опытная партия МАК – К и показана возможность переноса лабораторной технологии на промышленные условия. Испытания МАК – К на промышленном сырье на ОАО “Гродно Азот” подтвердили, что селективность МАК – К соответствует лучшему промышленному катализатору НЗ – 11 фирмы БАСФ и находится на уровне 99 и более %, а его активность и термостабильность существенно выше.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Джумамухамедов Д.Ш., Костюченко В.В., Половинкин М.А., Ванчурин В.И.. Исследование формуемости водно-оксидных катализаторных паст методом экструзии // Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2012. – Т.26, №11, С. 15-19.

2. Джумамухамедов Д.Ш., Костюченко В.В., Половинкин М.А., Ванчурин В.И., Семенов Г.М., Водолеев В.В. Особенности технологии экструзионного формования оксидных катализаторов и сорбентов // Сборник тезисов докладов 4-й Всероссийской конференции по химической технологии, Москва – 2012. – Т.3, №7, С. 568-570.

3. Dghumamukhamedov D. New catalyst of cyclohexanol dehydrogenation in the production of caprolactam // BIT's 4th Annual Global Congress of Catalysis 2013, Dalian, China, P. 233.

4. Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И. / Новый катализатор дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама / Материалы 14-й Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2013, Т.1, С. 28-29.

5. Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И., Костюченко В.В., Половинкин М.А. Синтез нового катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама // Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Новочебоксарск, 2013, С. 184-185.

6. Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И. Катализатор для дегидрирования циклогексанола // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование: проблемы и тенденции развития». Уфа, 2013. С. 393-396.

7. Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Комова З.В., Костюченко В.В., Марачук Л.И., Павлов Ю.Л. Катализатор для дегидрирования циклогексанола с наноразмерными частицами меди // IX международная научно-практическая конференция «Нанотехнологии-производству». Тез. докл. Фрязино, 2013. С. 35-36.

8. Пат. 2503537, РФ, Гранулирующий шнековый пресс для формования катализаторных паст / Костюченко В.В., Ванчурин В.И., Половинкин М.А., Джумамухамедов Д.Ш. и др. / опубл. 10.01.2014.

9. Ванчурин В.И., Костюченко В.В., Джумамухамедов Д.Ш., Половинкин М.А., Павлов Ю.Л., Марачук Л.И. Медноалюмокремниевый катализатор МАК – К для дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама // Химическая технология. - Т.15. 2014. №5. С. 283-288.

10. Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Павлов Ю.Л., Марачук Л.И. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Тез. докл. Самара, 2014. Т.2, С. 245.

11. Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И., Попова Н.А. Медьсодержащий катализатор на алюмокремнеземном носителе для дегидрирования циклогексанола // Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – Т.28, №2, С. 37-40.

12. Ванчурин В.И., Павлов Ю.Л., Джумамухамедов Д.Ш., Марачук Л.И., Дульнев А.В. Разработка катализатора дегидрирования циклогексанола для производств капролактама // Нефтегазохимия. – 2014. Вып. 3. С.18-20.

13. Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Попова Н.А. Медьсодержащий катализатор с закрепленным активным компонентом на алюмокремнеземном носителе // Стекло и керамика. 2014. №11. С. 32-36.

Заявка на патент РФ №2013145411. Способ приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама / Ванчурин В.И., Костюченко В.В., Джумамухамедов Д.Ш. и др. // приоритет от 10.10.2013.

Заявка на патент РФ №2013145412. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама / Ванчурин В.И., Водолеев В.В., Джумамухамедов Д.Ш. и др. // приоритет от 10.10.2013.