Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Джумамухамедов Данияр Шарафиевич

Технология термостабильного катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор технических наук профессор В. И. Ванчурин

Москва – 2014

Оглавление

Введе	ение5
ГЛАЕ	ЗА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР9
1.1.	Физико-химические основы дегидрирования циклогексанола в
	циклогексанон
1.1.1.	Схема превращения циклогексанола
1.1.2.	Термодинамика, кинетика и механизм реакции дегидрирования
	циклогексанола в циклогексанон10
1.2.	Катализаторы дегидрирования циклогексанола в циклогексанон
	и способы их получения14
1.2.1.	Влияние природы носителя и активного компонента на свойства
	медьсодержащих катализаторов
1.2.2.	Влияние способа приготовления на свойства медьсодержащих
	катализаторов
1.3.	Технологическое оформление процесса дегидрирования
	циклогексанола в производстве капролактама
1.4.	Выводы
ГЛАЕ	ЗА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
HOCI	ИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ
2.1.	Характеристика исходных материалов
2.2.	Приготовление катализатора МАК – К
2.2.1.	Нанесение активного компонента на носитель
2.2.1.	Формирование катализаторной пасты, экструзия и термообработка37
2.3.	Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов39
2.3.1.	Определение остаточной концентрации меди в фильтрате
2.3.2.	Рентгенофлуоресцентный анализ химического состава
2.3.3.	Определение активности, селективности и термостабильности
	катализаторов
2.3.4.	Рентгенофазовый анализ44
2.3.5.	ИК-спектроскопия

2.3.6.	Дифференциально-термический анализ	45	
2.3.7.	Метод электронной микроскопии4	16	
2.3.8.	Петрографический анализ	16	
2.3.9.	Определение текстурных характеристик	46	
2.4.	Определение механической прочности катализаторов	18	
2.5.	Определение насыпной плотности катализаторов	48	
2.6.	Исследование структурно-механических свойств катализаторных паст4	18	
2.6.1.	Определение пластической прочности и оптимальной		
	формовочной влажности4	19	
2.6.2.	Определение коэффициента формуемости	50	
2.6.3.	Определение упруго-вязко-пластичных свойств	51	
2.6.4.	Оценка прочности коагуляционной структуры катализаторных		
	паст в условиях экструзионного формования	52	
ГЛАН	ЗА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА		
ПРИН	ВИТОФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА МАК – К	54	
3.1.	Исследование промышленного катализатора Н3 – 11 (БАСФ) и		
	обоснование выбора носителя для катализатора МАК – К	54	
3.2.	Особенности нанесения гидроксокарбоната меди как предшественника		
	активного компонента на алюмокремнезёмный носитель	63	
3.3.	Поверхностные свойства носителей и катализаторов	59	
3.4.	Фазовые превращения носителей и катализаторов	76	
3.5.	Влияние содержания активного компонента на активность,		
	селективность и удельную поверхность МАК – К	86	
3.6.	Активность, селективность и термостабильность катализаторов		
	МАК – К, Н3 – 11 и К – СО	91	
3.7.	Текстурные и механические свойства катализаторов		
	МАК – Ки НЗ – 11	5	
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА			
КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПАСТ			
4.1. C	Оптимальная формовочная влажность и пластическая прочность1()1	

3

4.2. Упруго-вязко-пластичные свойства и коэффициент формуемости	103
4.3. Прочность коагуляционной структуры катализаторных паст	106
ГЛАВА 5. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРА МАК – К В	
ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ	110
5.1. Отработка технологии катализатора МАК – К	110
5.2. Результаты испытаний опытной партии катализатора МАК – К	115
Выводы	117
Список литературы	120
Благодарности	131
Приложения	132

Введение

Каталитическое дегидрирование циклогексанола в циклогексанон является важной стадией в производстве капролактама – мономера для получения синтетических волокон и пластических масс из полиамидного сырья. Процесс может быть реализован при низких температурах (200 – 300 °C), где преимущественно используются медьсодержащие катализаторы или при высоких температурах (350 – 450 °C), где, в основном, применяется катализатор на основе оксида 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 в циклогексанон.

Одним из лучших катализаторов для этого процесса является импортный катализатор фирмы БАСФ, выпускаемый под маркой H3 – 11 и содержащий около 20 мас. % оксида меди на кремнеземистом носителе в кварцевой модификации. 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 медьцинк-алюмооксидный катализатор К – СО с содержанием меди в пересчёте на оксид около 41 ± 5 мас. %. С целью упрочнения в состав катализатора вводят до 7 – 8 мас. % алюминатов кальция или бария, которые могут отрицательно влиять на показатели селективности и термостабильности. Катализатор К – СО более активен, чем катализатор H3 – 11, но значительно менее селективен, что ограничивает его применение вследствие значительных затрат на разделение продукционной смеси.

Общим недостатком промышленных катализаторов является их низкая термостабильность. Причина может заключаться в недостаточной закреплённости активного компонента 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, обладающего 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 диссертационной работы является разработка технологии термостабильного катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон с высокими показателями каталитической активности и селективности, позволяющей 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 АК 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. Развиты научные основы приготовления нанесённых катализаторов в направлении синтеза привитофазного медьсодержащего катализатора МАК – К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, обладающего высокими показателями термостабильности, активности и селективности;

6

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 диффузионных затруднений 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 ГКМ в нанодисперсном состоянии на носителе с образованием привитой фазы. Обнаружен эффект межзёренного упрочнения катализатора благодаря образованию окристаллизованной фазы по границам глобул кремнезёма;

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

Практическое значение работы

1. Разработана технология термостабильного медьсодержащего привитофазного катализатора МАК – К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, обладающего высокими показателями 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 испытания на предприятии ОАО «Гродно Азот», что подтверждается соответствующими актами. Установлено, что селективность МАК – К соответствует лучшим промышленным катализаторам, при этом его активность и термостабильность существенно выше. Технология МАК – К может быть реализована на действующем обору-

7

довании с минимальными стоками и выбросами в окружающую среду. Внедрение разработанной технологии будет способствовать решению проблемы импортозамещения на катализаторном рынке.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические основы дегидрирования циклогексанола

в циклогексанон

1.1.1. Схема превращения циклогексанола

Дегидрирование циклогексанола представляет собой сложную последовательно-параллельную схему превращений.

Основные реакции, сопровождающие целевое превращение циклогексанола в циклогексанон, приведены на рисунке 1 [1 – 6]:



Рис. 1. Схема превращения циклогексанола в реакции дегидрирования

В производстве капролактама стадия дегидрирования циклогексанола является ключевой с точки зрения минимизации образующихся нежелательных продуктов, которые отрицательно влияют на процесс полимеризации капролактама и способствуют снижению качества полиамидных продуктов [7, 8].

Качество технического циклогексанона значительно снижается при увеличении в нём содержания циклогексенона и фенола, образующихся при последующем дегидрировании циклогексанона [1, 6, 9, 10]. Эти соединения могут привести к получению ненасыщенного лактама, в производстве капролактама, что значительно снижает качество нейлона [6].

Образование циклогексена и воды большинство авторов связывают с наличием в используемых катализаторах соединений, имеющих кислотные центры, на которых преимущественно идёт реакция дегидратации [11 – 16]. Добавление же щелочей способствует снижению кислотности катализаторов. Накопление в продукционной смеси дианонов (2циклогексилиденциклогексанона и 2-циклогексенилциклогексанона), в основном, характерно для высокотемпературных процессов (350 – 400) °С дегидрирования циклогексанола [4].

По мнению авторов [7, 17] накопление в продукте таких нежелательных примесей как фенол, циклогексен и бициклические соединения влияет на окисляемость капролактама и значительно уменьшает значение перманганатного числа, которое характеризует содержание в капролактаме легкоокисляющихся веществ. Чем больше значение перманганатного числа, тем меньше легкоокисляющихся примесей содержится в капролактаме и тем выше его качество.

Для целенаправленной переработки циклогексанола в циклогексанон в промышленности используют два типа селективных катализаторов – высокотемпературный цинк-кальциевый (350 – 450) °С и низкотемпературный медьсодержащий (200 – 300) °С.

1.1.2. Термодинамика, кинетика и механизм реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Реакция дегидрирования циклогексанола в циклогексанон (1) является обратимой, эндотермической и протекает в присутствии селективного катализатора [1, 18 – 22].



С увеличением температуры и уменьшением парциального давления газов равновесие реакции может смещаться вправо.

Температурная зависимость константы равновесия описывается уравнением изотермой Вант-Гоффа и для реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон может быть представлена в виде (2) [1, 22 – 24]:

$$lg K_p = 6,4338 - \frac{3427,05}{T}$$
(2)

Равновесная степень превращения циклогексанола α может быть найдена из уравнения (3):

4 4

$$K_{p} = \frac{p_{C_{6}H_{10}O} \cdot p_{H_{2}}}{p_{C_{6}H_{11}OH}} = \frac{P\alpha^{2}}{(1+\alpha)(1-\alpha)}$$
(3)

где $p_{C_6H_{10}O}$, $p_{C_6H_{11}OH}$ и p_{H_2} — парциальные давления циклогексанона, циклогексанола и водорода в равновесной смеси; P — общее давление. На рисунках 2 и 3 приведены зависимости константы равновесия реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и равновесной степени превращения циклогексанола от температуры при атмосферном давлении и в интервале температур от 160 до 380 °C. Видно, что с ростом температуры константа равновесия и степень превращения возрастают. Если при температуре 240 – 250 °C равновесная степень превращения циклогексанола в циклогексанон составляет 55 – 60 %, то при температуре выше 350 °C она близка к 100 %.



Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон от температуры



Рис. 3. Зависимость равновесной степени конверсии циклогексанола в циклогексанон от температуры

Из литературы известны результаты исследований кинетики реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в паровой и жидкой фазах на медьсодержащем катализаторе [1, 9, 18, 22, 25, 26]. Так при проведении реакции в паровой фазе при температурах 240 – 270 °C, объёмной скорости циклогексанола 900 – 30000 ч⁻¹ и парциальных давлениях циклогексанола 0,4 – 0,12 атм было получено кинетическое уравнение дробно-рациональной функции:

$$r = k \frac{c_1}{(c_1 + Kc_2)^{0.6}},$$
(4)

где *k* – константа скорости реакции; *c*₁, *c*₂ – концентрации циклогексанола и циклогексанона; *К* – константа, зависящая от температуры.

Скорость реакции в жидкой фазе может быть рассчитана из уравнения, приведённого в [1]:

$$r = k \frac{c_1}{c_2} \tag{5}$$

Как видно из уравнений (4) и (5) скорость реакции пропорциональна концентрации циклогексанола и снижается с ростом концентрации циклогексанона.

12

В работе [19] установлено, что кинетика реакция дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на катализаторе CuO/Al₂O₃ описывается уравнением первого порядка. При этом было обнаружено, что если каталитическая реакция проводится на открытой меднометаллической поверхности, то степень превращения циклогексанола в циклогексанон пропорциональна площади этой медной поверхности при условиях равной загрузки катализатора в реактор и скорости подачи сырья. Для реакции первого порядка, проводимой в интегральном реакторе, получено следующее уравнение:

$$-\alpha - 2ln(1 - \alpha) = aS,\tag{6}$$

где *S* – удельная площадь поверхности меди, *a* – комплексная переменная, включающая константу скорости реакции и нагрузку по сырью.

Сведения о термодинамике, кинетике и механизме реакции дегидрирования циклогексанола можно найти у О.Е. Лебедевой [22]. К сожалению, эти сведения повторяют содержимое работы [1] и не дают дополнительной информации.

Как показано в работах [1, 22, 27] протекание реакции дегидрирования циклогексанола осуществляется по пути стадийного механизма с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором:



5)
$$(adc)^{O} = (ras)^{O}$$

6) 2H (adc) = H₂ (ras)

При анализе приведённого механизма с целью получения кинетического уравнения реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон были сделаны следующие допущения: водород слабо удерживается на поверхности меди, не препятствует сорбции циклогексанола и циклогексанона, и что стадия 2 является лимитирующей. Обработка кинетических данных [1] на основе метода нелинейного программирования показало, что скорость реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанона в жидкой фазе описывается уравнением, аналогичным уравнению (4) для скорости реакции, протекающей на неоднородной поверхности катализатора, в общем виде имеет вид:

$$r = k \frac{c_1}{\left(k_1 c_1 + k_2 c_2\right)^m},\tag{7}$$

где *m* – показатель степени изменяющийся в пределах от 0 до 1 в зависимости от степени покрытия поверхности катализатора реактантами.

Таким образом, экспериментальные исследования и обработка предложенного механизма реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон дают одинаковый вид кинетического уравнения.

1.2. Катализаторы дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способы их получения

В реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон активными являются металлические катализаторы на основе цинка, меди, никеля, кобальта, и других [1, 22].

Никелевые катализаторы, обладающие выраженной гидрирующей функцией для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон не перспективны, к тому же они промотируют реакцию образования фенола. Особенно это характерно для никеля Ренея. При применении никель-хромового катализатора [1, 28] дегидрирование протекает при низких температурах (180 – 200 °C), но для достижения максимально возможного выхода циклогексанона процесс ведут при добавлении инертного разбавителя, например, водяного пара при массовом отношении воды к циклогексанолу выше двух. Объёмную скорость подачи циклогексанола не поднимают выше $0,8 \text{ ч}^{-1}$ во избежание резкого снижения степени превращения циклогексанола. При уменьшении объёмной скорости до $0,3 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения циклогексанола при 200 °C возрастает от 60 до 88 %, однако при этом содержание фенола и других высококипящих примесей также возрастает от 3,5 до 10 %.

В настоящее время среди промышленных катализаторов для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон получили широкое распространение цинк- и медьсодержащие катализаторы.

Из литературы известно применение цинксодержащих катализаторов в виде гранул из чистого цинка и в виде сплава с железом [1, 22, 29, 30]. Но в таком виде эти катализаторы оказались неэффективными из-за их очень низкой термостабильности и высокой чувствительности к примесям, содержащимся в сырье.

Более широкое применение нашли катализаторы на основе оксида цинка, особенно, в производствах капролактама, функционирующих по окислительной схеме. Так известен катализатор [1, 31], приготовленный путём нанесения оксида цинка из раствора нитрата цинка и нитрата щелочноземельного металла на кремнезёмистый носитель с удельной поверхностью около 30 м²/г. Содержание щелочного металла в катализаторе благоприятно влияет на его селективность.

В литературе можно встретить использование смешанных оксидных катализаторов, на основе твёрдых растворов или химических соединений нескольких оксидов [1]. Например, катализатор приготовленный смешением раствора сульфата железа (II) с оксидом цинка [32]. При дегидрирвоании циклогексанола в циклогексанон температуру можно снизить до 300 °C, что позволяет минимизировать зауглероживание активно й поверхности катализатора и увеличить срок службы катализатора. По данным рентгеноструктурного анализа активным

компонентом в этом катализаторе является соединение оксидов цинка и железа в виде Fe₂·ZnO₄ [33].

Для дегидрирования циклогексанола известен также смешанный цинк хромовый катализатор [34] в виде соединения оксида и хромата цинка $ZnO \cdot ZnCrO_4 \cdot H_2O$. Катализатор производили в форме таблеток 9 х 9 мм с удельной поверхностью около 30 м²/г. В невосстановленной форме он содержит, мас. %: 60 \pm 2 % ZnO, 34 \pm 1,5 % CrO₃, не более 3 % H₂O и 0,6 % графита. Химический состав сформированного таким образом катализатора аналогичен составу катализатора [36], восстановленного в токе водорода, при этом удельная поверхность его составляет около $28 - 30 \text{ м}^2/\text{г}$. Интересно, что пористая структура катализатора, прокаленного в азотной атмосфере, отличается преобладанием более крупных пор, что способствует по данным авторов повышению селективности в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. В литературе также описан катализатор [35], получаемый пропиткой оксида цинка раствором нитрата меди и последующим взаимодействием катализаторной массы с щавелевой кислотой. Количество нитрата меди в катализаторе составляет 3 – 7 мас. %. На этом катализаторе температуру реакции можно уменьшить до 280 -300 °С. Снижение температуры процесса всегда приводит уменьшению коксоотложения на его поверхности. Но даже в этих условиях селективность процесса не превышает 96,7 – 96,4 % при активности 85 %.

Из промышленных высокотемпературных катализаторов на основе оксида цинка нужно отметить катализатор, производимый Ангарским заводом катализаторов и органического синтеза [38]. Катализатор содержит, мас. %: карбонат кальция 16,4 – 37,0, графит 1,0 – 3,0 и оксид цинка – остальное. Катализатор готовят смешением порошков основного карбоната цинка и карбоната кальция с добавлением КМЦ либо МЦ в виде приготовленного заранее коллоидного раствора. Смесь перемешивают, после чего осуществляют формование. Сырые экструдаты сушат при 120 °C, а затем прокаливают при 400 °C. После чего экструдаты измельчают, смешивают с графитовым порошком и затем таблетируют. Степень преваращения и селективность катализатора изменяются в пределах 88,7 ÷ 91,4 %

и 99,2 ÷ 99,3 % соответственно. Выход целевого продукта при этом составляет 88,8 ÷ 90,8 %, а остаток непрореагировавшего циклогексанола не первышает 7,938 ÷ 10,197 мас. %.

В последнее время сформировалась тенденция к использованию медьсодержащих катализаторов, обеспечивающих проведение процесса с высокой селективностью по циклогексанону при относительно низких температурах до 300 °C [39, 40].

Известно [1, 41] применение для дегидрирования циклогексанола композиции меди с оксидом магния в эквимолярном соотношении. Медно-магниевый катализатор в форме цилиндров диаметром 3 – 4 мм и длиной 5 – 7 мм готовят соосаждением из раствора азотнокислых солей гидроксидов меди и магния едким натром. После фильтрования, промывки и сушки осадок размалывают в порошок и формуют с добавлением воды. Состав готового катализатора, мас. %: 57,7 % Cu(OH)₂, 34,8 % Mg(OH)₂, 0,5 % NaNO₃ и 7 % H₂O. Отформованный катализатор восстанавливают в реакторе дегидрирования путём пропускания через каталитический слой смеси паров циклогексанола с азотом с небольшим расходом. Ввиду низкой чувствительности к примесям медно-магниевый катализатор используют для дегидрирования циклогексанола, полученного окислением циклогексана. Катализатор обладает высокой селективностью 98 % при относительно низких температурах 240 – 260 °C. В начальный период его работы образуется большое количество побочных продуктов, но со временем (после 50 - 60 ч) его селективность возрастает до максимального уровня. К сожалению, метод приготовления катализатора имеет существенные недостатки, такие как большой расход щелочного осадителя и необходимость отмывки катализаторной массы от остатков щелочной соли. Основными побочными продуктами дегидрирования циклогексанона медно-магниевом катализаторе являются фенол бициклические ла И соединения. При ЭТОМ 2-циклогексенилциклогексанон составляет ЛИШЬ небольшую часть от суммы высококипящих соединений. В отличие от дегидрирования на цинк-железном и цинк-хромовом катализаторах, где это соединение является основной примесью, В случае медно-магниевого

катализатора димеры представлены преимущественно насыщенным бициклическим кетоном 2-циклогексилциклогексаноном [1, 42, 22].

Влияние температуры на селективность медно-магниевого катализатора особенно заметно с повышением температуры от 220 до 300 °C. При объёмной скорости 1,0 ч⁻¹ степень конверсии возрастает с 50 до 91 %. Наиболее сильную температурную зависимость проявляет реакция с образованием фенола, количество которого в катализаторе увеличивается более чем в 100 раз. Возрастает также накопление высококипящих продуктов. В итоге, селективность процесса по циклогексанону падает с 99,5 % при 220 °C до 83,2 % при 300 °C. Оптимальной начальной температурой процесса следует считать 240 – 250 °C, при которой обеспечиваются высокие значения селективности и степени превращения (около 98 %) при относительно глубоком превращении циклогексанола (60 - 65 %). Зауглероживание поверхности катализатора в процессе работы не наблюдается, вследствие чего отпадает необходимость в периодических регенерациях; срок службы катализатора 1 год [1].

В литературе также описаны низкотемпературные катализаторы, состоящие из смеси оксида меди с оксидом цинка с добавлением различных щелочных металлов [43].

Помимо двухкомпонентных составов, разрабатаны также 3-х компонентные композиции на основе оксидов меди, цинка и алюминия или хромоксидных систем (катализатор МЦХА), промотированных щелочными металлами [44]. Катализатор МЦХА получают методом осаждения из растворов солей меди и цинка раствором карбоната щелочного металла с последующей термообработкой. Щелочной металл вводят в катализатор на стадии осаждения путём неполной отмывки осадка от иона щелочного металла. Этому катализатору также свойственны все ранее отмеченные недостатки для осаждённых катализаторов.

Среди промышленных зарубежных катализаторов широко известен катализатор фирмы БАСФ марки H3-11 [45, 46]. Он является наиболее востребованным катализатором для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Содержание меди (в пересчёте на CuO) составляет около 20 мас. % на кремнезёмистом носителе. Нанесение меди на носитель осуществляют путем осаждения из водного раствора её азотнокислой соли с помощью осаждающего агента – карбоната натрия. При этом раствор соли меди содержит не менее одного комплексообразователя в виде растворимого в воде органического полимера, например, акриламида и/или метакриламида, или ненасыщенных этиленкарбоновых кислот и их амидов, гомо- и сополимеров N-виниллактама, особенно N-винилпирролидона для координационного связывания ионов меди. После осаждения полученное твёрдое вещество (носитель с осаждённым соединением меди) промывают водой на фильтре для удаления избыточного количества осаждающего средства. Полученную катализаторную массу сушат и далее формуют методом таблетирования с использованием специальных присадок, в основном, графита, улучшающих прессование, но остающихся в готовом продукте и снижающих его термостабильность. Одним из недостатков способа приготовления катализатора Н3 – 11 является необходимость введения в реакционную систему специальных комплексообразователей в виде водорастворимых органических полимеров. Нанесение меди на носитель путём её осаждения карбонатом натрия требует как расхода осадителя, так и отмывки катализаторной массы от остатков щелочной соли. Кроме того, использование метода таблетирования в отличие от метода экструзии предполагает тщательную подготовку порошков нужного фракционного состава. Характерным для технологии таблетирования является также сравнительно быстрая изнашиваемость прессинструмента, особенно при формовании порошков с повышенными абразивными свойствами. Необходимо отметить также, что очень часто поверхность отформованных таблеток оказывается покрытой тонким слоем, менее пористым, чем сами таблетки. Этот слой может затруднять доступ реагирующим веществам к внутренним поверхностям [47]. Отмеченные недостатки метода таблетирования приводят к усложнению и удорожанию катализатора.

В отечественной практике для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон применяют медь-цинк-алюмооксидный катализатор К – СО с содержанием меди в пересчёте на оксид около 41±5 мас. % [48, 49]. С целью упрочнения в состав катализатора вводят алюминаты кальция или бария до 7 – 8

мас. %, которые могут оказывать негативное влияние на показатели селективности и термостабильности. Катализатор К – СО более активен, чем катализатор Н3 – 11, но значительно менее селективен, что ограничивает его применение вследствие значительных затрат на разделение продукционной смеси.

В работе [20] проведена оценка двух коммерческих катализаторов дегидрирования циклогексанола в циклогексанон фирмы Энгельгард в форме таблеток (3,1 x 3,1) мм состава, мас. %: 72 CuO, 26 CuCr₂O₄ и 2 графита и фирмы Зюд-Хеми, таблетки (3 x 3) мм, состава, мас. %: 33 CuO, 66 ZnO, 1 графита. После испытания в течение 400 ч обнаружено, что катализаторы теряют активность и происходит это из-за явлений отравления, спекания и коксования. Степень превращения у обоих катализаторов упала на 50 %, а селективность в ходе всего периода испытания оставалась на уровне выше 97 %. Основными примесями в выходной смеси были фенол, образовавшийся по реакции дегидрирования, и циклогексен – как продукт реакции дегидратации циклогексанола. Последний был обнаружен только при испытании катализатора фирмы Энгельгард. Авторы работы [20] утверждают, что по выходу и стабильности катализаторы фирмы Энгельгард и Зюд-Хеми являются лучшими из всех катализаторов, представленных в литературе, а основной причиной снижения активности является отложение кокса на активных центрах и увеличение размера кристаллитов меди. В случае с катализатором фирмы Зюд-Хеми отложение кокса блокирует также поровое пространство катализатора. Регенерация катализаторов выжиганием кокса удаляет углеродистые отложения. Но это не приводит к существенным улучшениям в природе активных центров, и после регенерации получается такой же выход по циклогексанону 50 %.

В работе [50] приведено сравнение трёх коммерческих катализаторов дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в форме таблеток двух производителей Энгельгард и Зюд-Хеми. Два из них *C1* (мас. %: CuO – 15, CuCr₂O₄ – 44, BaCrO₄ – 12 и Al₂O₃ – 29) и *C2* (мас. %: CuO – 72, CuCr₂O₄ – 26 и графита – 2) фирмы Энгельгард и *C3* (мас. %: CuO – 33, ZnO – 66, графита – 1). По селективности и активности катализаторы расположились в ряд C1 < C2 < C3, при этом катализатор C3 имел наименьший размер кристаллитов меди. Отмечено также отрицательное влияние на селективность кислотных центров в виде оксида алюминия.

1.2.1. Влияние природы носителя и активного компонента на свойства медьсодержащих катализаторов

Согласно работе [51] ответственной за каталитическую активность и селективность в реакции образования циклогексанона является элементарная медь, при этом ионы Cu⁺ выступают активными центрами в реакции образования фенола.

Однако, по данным работы [52] активным компонентом в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон считается Cu⁺¹. В работе [11] в качестве носителей для медного компонента были опробованы диоксид кремния с $S_{\rm yg} = 300$ m^2/Γ) и оксид алюминия с $S_{yg} = 126 m^2/\Gamma$. В обоих случаях содержание меди было 6 - 8 мас. %. Активный компонент (АК) был введён двумя методами - «хемосорбцией-гидролизом» и пропиткой. Метод «хемосорбции-гидролиза» заключается в пропитке носителя аммиакатом меди при перемешивании и охлаждении в ледяной бане при 273 К. После 20 мин перемешивания раствор разбавляют водой для того, чтобы произошёл гидролиз комплекса меди и высадился гидроксид меди на носителе. Далее твердую часть суспензии отделяют на фильтре и тщательно промывают водой. После синтеза первой серии образцы прокаливали на воздухе при 400 °С в течение 4 ч. Вторая серия образцов была получена пропиткой нитратом меди. Прекурсор АК разлагали прокалкой на воздухе при 500 °С в течение 2 ч. На основании исследований авторы предположили, что Cu⁺ является активным центром реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и его образование происходит преимущественно на катализаторах, приготовленных методом пропитки на носителях SiO₂ и Al₂O₃. Активная роль Cu⁺ подтверждена также в работах [53 – 55] на примере катализатора Cu – Zn. Отмечено, что более высокая селективность по фенолу как побочному продукту наблюдается при использовании катализаторов на носителях SiO₂ и Al₂O₃, синтезированных методом «хемосорбции-гидролиза». По мнению исследователей, рост селективности по фенолу на образцах, приготовленных методом «хемосорбции-гидролиза», связан с образованием ионов и кластеров Cu^{2+} . В отличие от метода пропитки метод «хемосорбции-гидролиза» способствует образованию большего количества тонко диспергированных и легко восстанавливаемых ионов меди и кластеров [Cu - O - Cu]n, которые обеспечивают более высокую активность в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Эффект нанесения ионов меди в высоко диспергированном состоянии сильнее выражен, когда в качестве носителя используется диоксид кремния. Более высокая каталитическая селективность по циклогексанону на образцах CuO/SiO_2 , приготовленных методом пропитки, как утверждают авторы, может быть связана с образованием высоко диспергированных ионов меди Си⁺ и их стабилизации на материале носителя.

Влияние содержания меди на селективность в реакции дегидрирования циклогексанола приведено в работе [19] на примере катализатора Cu/SiO₂. С увеличением содержания меди её дисперсность на поверхности носителя уменьшается, возрастает селективность по циклогексанону, а селективности по фенолу и циклогексену ведут себя разнонаправленно. Селективность по циклогексену снижается, а по фенолу – возрастает, особенно резко при больших концентрациях меди. Снижение селективности в отношении циклогексена авторы объясняют блокированием слабых кислотных центров, в то время как увеличение селективности по фенолу происходит из-за наличия крупных частиц активного компонента, которые увеличивают вероятность дегидрирования циклогексанового кольца. Значительное влияние повышения содержания меди на селективность и активность катализатора сказывается только при очень высоких температурах, а именно при $t \ge 390$ °C. При проведении реакции при более низких температурах 250 – 300 °C содержание меди до 20 мас. % не оказывает существенного влияния на активность и селективность катализатора.

По некоторым данным [56] активность катализаторов возрастает с ростом содержания меди до определенного предела и затем снижается по мере дополнительного добавления меди. Так в работе [57] обнаружена экстремальная зависи-

22

мость удельной поверхности от содержания меди. Наибольшую поверхность имел образец с содержанием меди 16 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания меди приводит к агломерации частиц активного компонента и уменьшению поверхности катализаторов.

Важным компонентом медьсодержащих катализаторов помимо активного вещества является носитель, подложка. Обычно это твёрдый окристаллизованный или аморфный оксид или смесь нескольких оксидов.

Анализ литературных данных показывает, что в качестве носителей катализаторов дегидрирования циклогексанола могут быть использованы различные оксиды и их смеси: оксид кремния оксид алюминия, оксид цинка, оксид магния, оксид хрома [58- 60].

Носитель выполняет ряд важных функций [59]. Он препятствует спеканию низкоплавких веществ, в значительной степени определяет термическую стабильность и механическую прочность катализатора; обеспечивает устойчивость к отравлению и закоксовыванию; Кроме того, носитель придаёт катализатору определённую геометрическую форму, а также играет роль связующего при получении гранулированных катализаторов методом экструзии.

В последнее время представление о роли носителя существенно расширилось. Было установлено, что между носителем и активным компонентом может происходить достаточно сложное взаимодействие вплоть до образования химических соединений [59]. В работе [60] изучено изменение свойств медь-цинк-хромалюминиевого катализатора дегидрирования циклогексанола в результате фазовых превращений носителя при термообработке в восстановительной среде. Показано, что снижение активности и селективности катализатора обусловлено как образованием оксида алюминия за счёт разложения бёмита, входящего в состав исходного катализатора, так и интенсивно протекающими процессами спекания металлической меди. Авторы статьи наблюдали ухудшение каталитических свойств катализатора при увеличении температуры восстановления (выше 400 °C), связывая это со снижением как общей, так и медной поверхности катализатор ра. При воздействии температуры и восстановительной среды в катализаторе протекает разложение бёмита до γ -Al₂O₃, что приводит к усилению кислотности катализатора. Образование γ -Al₂O₃ активизирует реакцию дегидратации циклогексанола, тем самым вызывает снижение селективности по циклогексанону. В итоге, авторы рекомендуют избегать перегрева катализатора выше 300 °C в процессе эксплуатации и восстановления катализатора, содержащего бёмит.

В литературе достаточно часто отмечается целесообразность введения специальных добавок, которые существенно улучшают каталитические свойства медьсодержащих катализаторов. В основном это добавки железа, хрома, углерода, оксида цинка, марганца и алюминия [61 – 65].

В работе [61] исследовали влияние добавок железа в катализаторе Cu/SiO_2 на конверсию и селективность по циклогексанону. По данным авторов добавки железа увеличивают степень конверсии и селективность в реакции дегидрирования, т.к. наблюдается повышение температуры восстановления оксида меди, увеличение дисперсности металлической меди и уменьшение селективности по циклогексену. Чрезмерное увеличение количества добавляемого железа более 1,32 мас. % в катализаторе Cu/Fe/SiO₂ не влияет на дисперсность металлической меди.

В работе [62] приведены данные о влиянии носителей и добавок на активность и стабильность медьсодержащих катализаторов для дегидрирования циклогексанола. Авторы статьи обнаружили, что катализаторы с двойным носителем более активны, чем катализаторы с одиночным носителем, а также, что добавка Cr в катализаторе Cu – Cr – Mg – A l улучшает дисперсность меди и приводит к увеличению каталитической активности и её стабильности в условиях реакции. Путём добавления Cr им удалось повысить удельная поверхность катализатора почти в два раза до 113, 5 м²/г. Исследователи также пробовали вводить в катализатор соединения La, однако это не привело к существенному улучшению каталитических свойств.

Исследование свойств медьсодержащих катализаторов на основе CuO – ZnO/SiO₂ и влияние молярного соотношения Cu/ZnO на активность и селективность CuO – ZnO/SiO₂ катализатора, полученного методом пропитки при неизменном содержании меди 9,5 мас. %, представлены в работе [51]. Приведённые

данные показывают, что добавление ZnO может увеличить дисперсность меди на восстановленных катализаторах CuO-ZnO/SiO₂ и тем самым повысить активность катализатора. На поверхности восстановленного катализатора CuO-ZnO/SiO₂ медь обнаружена в виде Cu⁰ и Cu⁺. Установлено, что количество меди в виде Cu⁺ возрастает с увеличением количества добавляемого ZnO. При этом добавление ZnO также увеличивает кислотность катализатора CuO – ZnO/SiO₂. На поверхности восстановленного катализатора Cu/SiO₂ была найдена только медь в виде Cu⁰. Максимальная активность (92 %) имел образец CuO – ZnO/SiO₂ с наибольшим содержанием ZnO, но при этом у него отмечена наименьшая селективность по циклогексанону (78,6 %).

Влияние Mn на свойства катализатора Cu/SiO₂ исследовали в работе [63]. Состав свежего катализатора представлял собой манганат меди на кремнегеле. После восстановления наблюдали распад манганата меди на мелкие частицы металлической меди и оксида марганца Mn_3O_4 . Авторами установлено, что с добавлением Mn до 2 мас. % в катализаторе Cu/SiO₂ степень превращения и селективность по циклогексанону при температуре 250°C возрастают. Однако, при одновременном увеличении температуры реакции и содержания Mn степень превращения циклогексанола уменьшалась.

В работе [66] рассматривается влияние углеродного покрытия носителя на активность CuO/Al₂O₃ катализатора. Авторы утверждают, что углеродное покрытие носителя подавляет взаимодействие меди с Al₂O₃, что положительно влияет на степень превращения и селективность в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Сопоставлены два катализатора: медь на оксиде алюминия, Cu/Al₂O₃ и медь на оксиде алюминия, покрытым углеродом Cu/CCA. Опыты показали, что катализатор Cu/Al₂O₃ (степень превращения циклогексанола 56 %) по активности превосходит катализатор Cu/CCA , у которого степень превращения не превышает 40,5 %. Однако, селективность катализатора Cu/CCA (88 %) значительно превышает селективность катализатора Cu/Al₂O₃ (68 %). Различие в активности, по мнению авторов, объясняется разницей в дисперсности меди на этих катализаторах. Так у катализатора Cu/Al₂O₃ размер кристаллитов меди меньше (16

Å), чем у катализатора Cu/CCA (18,3 Å). А более высокая селективность по циклогексанону для катализатора Cu/CCA объясняется блокированием углеродом сильных кислотных центров на γ -Al₂O₃.

1.2.2. Влияние способа приготовления на свойства медьсодержащих катализаторов

Исследованию влияния способа приготовления на свойства медьсодержащих катализаторов посвящен ряд работ [11, 19, 67, 68, 69 – 72].

В исследовании [19] приведены данные о свойствах медьсодержащих катализаторов на кремнегеле – Cu/SiO₂, приготовленных пропиткой, осаждением и ионным обменом и испытанных в реакции при температуре реакции 300 °C. Установлено, что при одинаковом содержании меди удельная поверхность катализаторов растёт в ряду «пропитка \rightarrow осаждение \rightarrow ионный обмен», что коррелирует со степенью превращения циклогексанола. Селективность по циклогексанону на образцах катализаторов Cu/SiO₂, приготовленных разными методами, составила около 99 %, а образование небольших количеств фенола отмечено на образцах, приготовленных методами осаждения и ионного обмена. Образование фенола авторы объясняют высокой степенью превращения циклогексанола на этих образцах.

В работе [11] описано влияние способа нанесения активного компонента на дисперсность оксида меди в катализаторах CuO/SiO₂ и CuO/Al₂O₃. Образование мелкодисперсного оксида меди обнаружено для образцов, приготовленных методом «хемосорбции-гидролиза», в то время как значительное количество крупнокристаллической фазы оксида меди отмечено для катализатора на SiO₂, приготовленном методом пропитки. Более высокую активность показали образцы CuO/SiO₂ и CuO/Al₂O₃, приготовленные методом «хемосорбции-гидролиза», а более высокую селективность образцы, приготовленные методом пропитки.

В работах [68, 69] исследовали влияние метода приготовления медномагниевого катализатора Cu/MgO на показатели реакции дегидрирование циклогексанола в циклогексанон. Были приготовлены три образца с содержанием меди 16 мас. % путём соосаждения, пропитки и твёрдофазного сплавления. Обнаружено, что наибольшая удельная поверхность достигается при использовании метода соосаждения, затем метода пропитки и наименьшая площадь поверхности достигается при сплавлении оксида меди и магния. По мнению авторов образование дополнительной поверхности может происходить из-за взаимодействия CuO и MgO при соосаждении из растворов их солей. Максимальную степень конверсии 64,3 % показал катализатор приготовленный методом соосаждения. После 240 мин при 250 °C, его селективность достигла 100 %, но после перегрева при 300 °C степень превращения циклогексанола упала до 20 %. Высокая активность катализатора, полученного методом соосаждения, объясняется взаимодействием меди с MgO с образованием частиц меди с малым размером 2,95 нм. Первоначальная степень превращения циклогексанола на катализаторе, приготовленном методом пропитки равная 50 %, при испытании упала до 2 %, но селективность держалась на уровне 100 %. Катализатор, приготовленный сплавлением оксидов меди и магния, показал совсем плохую активность.

В работе [67] при сравнении метода пропитки и осаждения наихудший результат по селективности наблюдали для образца, приготовленного методом осаждения.

На примере катализатора Cu – Cr – Mg – Al венгерскими учёными [70] опубликованы данные о влиянии способа приготовления и температуры прокаливания на каталитические свойства. Они установили корреляцию активности катализатора с размером частиц меди. Образцы, приготовленные методом соосаждения и прокалённые при 400 °C, при температуре реакции 300 °C показали наибольшие степень превращения циклогексанола 79,7 % и селективность 98,6 %, что может быть связано с малым размером частиц активного компонента (16,5 нм) и высокой удельной поверхностью катализатора (113,5 м²/г). Авторы отмечают, что температура прокаливания оказывает сильное влияние на размер кристаллитов и взаимодействие между металлом и носителем. При увеличении температуры прокаливания от 400 °C до 800 °C конверсия циклогексанола уменьшается незначительно, а после термообработки при 1000 °C резко снижается до 25 %.

Влияние способа получения катализатора исследовали также в работе [67]. Образцы катализаторов Cu/α-A1₂O₃ были синтезированны методами химического меднения, осаждения и пропитки. Химическое меднение заключается в осаждении металлического покрытия на проводящий, полупроводниковый или непроводящий субстрат в отсутствие внешнего электрического источника. В качестве затравки обычно используют палладий и восстанавливающий агент, которые обеспечивают образование каталитических зародышей на подложке (оксид алюминия) после нанесения на него требуемого металла. Медь осаждается на поверхности подложки путём окислительно-восстановительной реакции. Химическим меднением, как установили авторы, достигается более высокая дисперсность и более равномерное распределение меди на поверхности оксида алюминия по сравнению с образцами, полученным осаждением и пропиткой.

1.3. Технологическое оформление процесса дегидрирования циклогексанона в производстве капролактама

В настоящее время наиболее распространёнными промышленными технологиями производств капролактама являются фенольная и окислительная схемы, каждая из которых содержит стадию дегидрирования циклогексанола в циклогексанон [1].

Фенольная схема (8) разработана в Германии во время второй мировой войны. Технология включает стадии гидрирования фенола до циклогексанола, последующую ректификацию циклогексанола и его дегидрирование, ректификационную очистку циклогексанона, его оксимирование под действием гидроксиламинсульфата, изомеризацию оксима в капролактам и очистка последнего [1, 73].

$$C_{6}H_{5}OH \xrightarrow{H_{2}} C_{6}H_{11}OH \xrightarrow{O_{2}} C_{6}H_{10}O \xrightarrow{NH_{2}OH} \longrightarrow C_{6}H_{10}O \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} H_{2}SO_{4} \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} C_{6}H_{10}NOH \xrightarrow{H_{2}SO_{4}} CO-(CH_{2})_{5}-NH \xrightarrow{O_{6}H_{10}NOH} OKCHM \xrightarrow{CO-(CH_{2})_{5}-NH} Kanponaktam$$
(8)

Окислительная схема или циклогексановый метод (9). Варианты окислительной схемы или циклогексанового метода разрабатывались в Советском Союзе Фурманом М.С. с сотрудниками, начиная с 1955 г [1, 74]. Технологическая схема производства капролактама содержит стадии гидрирования бензола до циклогексана, окисления циклогексана до смеси циклогексанона и циклогексаноразделения продуктов окисления с выделением циклогексанона ла, И циклогексанола, последующего дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, превращения циклогексанона в циклогексаноноксим, изомеризации оксима в капролактам.

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12} \xrightarrow{O_2} C_6H_{10}O \xrightarrow{NH_2OH} C_6H_{10}NOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO-(CH_2)_5-NH$$
 (9)

Циклогексан Циклогексанон Оксим Капролактам

В промышленности дегидрирование циклогексанола в циклогексанон осуществляют преимущественно в паровой фазе [1]. Процесс этот прост в аппаратурном оформлении и хорошо управляем. Получающийся циклогексанон сырец легко очищается от примесей ректификацией. На рисунке 4 представлена принципиальная схема процесса. Циклогексанол-ректификат подают в трубное пространство теплообменника 6, где нагревается и испаряется за счёт тепла парогазовой смеси продуктов реакции, выходящей из реактора дегидрирования 4. Пары циклогексанола с температурой около 180 °С поступают в перегреватель 5, где нагреваются отходящими дымовыми газами до температуры реакции. В эту линию предусмотрена подача водорода (для активации поверхности же катализатора и поддержания его оптимальной структуры) и водяного пара (для подавления реакции дегидратации и уменьшения процесса зауглероживания катализатора). Из перегревателя 5 пары циклогексанола поступают в реактор дегидрирования 4. Тепло в зону реакции подводится горячими дымовыми газами из топки 1, где сжигается природный или попутный газ. Снижение перепада зоной катализа греющим температуры между И газом осуществляется циркуляцией газа с помощью циркуляционной газодувки 3. Камера сжигания

представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, футерованный огнеупорным кирпичом. К форсункам камеры сжигания подается топливный газ из заводской сети с давлением 0,13 МПа и воздух, нагнетаемый воздуходувкой 2. Температура в камере сжигания достигает 1250 – 1300 °C. Горячие дымовые газы смешиваются в верхней части камеры с циркуляционным газом. Степень нагрева регулируется изменением количества подаваемого топливного газа.



Рис. 4. Схема установки дегидрирования циклогексанола: 1 — камера сжигания; 2 — воздуходувка; 3 — газодувка; 4 — реактор; 5 перегреватель; 6 — теплообменник; 7, 10— гидравлические затворы; 8 холодильник-конденсатор; 9, 12 — сепараторы; 11 — аммиачный испаритель; 13 — сборник.

В целях обеспечения безопасных условий работы агрегатов дегидрирования на коллекторе топливного газа устанавливается отсекатель, который срабатывает при понижении давления газа в коллекторе и давления воздуха после воздуходувок. Кроме того, на линии подачи топливного газа в камеру сжигания также предусматривают отсекатель - на случай остановки циркуляционной газодувки или изменения температуры дымовых газов на входе в реактор. Реакционная парогазовая смесь из реактора дегидрирования поступает в межтрубное пространство теплообменника *6*, где передаёт тепло циклогексанолуректификату. Охладившись до 130 - 150 °С, она проходит холодильникконденсатор 8, конденсируется и охлаждается оборотной водой до температуры ≈ 40 °C. Через гидравлический затвор 10 циклогексанон-сырец поступает в сборник 13, откуда перекачивается на склад исходных и промежуточных продуктов и далее на стадию разделения. В гидравлический затвор 10 и сборник 13 от гидравлического затвора 7 подается азот (давление 4 кПа) для создания «азотной подушки». Реакционный водород, отделившийся от жидких продуктов дегидрирования в аппарате 8, проходит сепаратор 9 и поступает в трубное пространство аммиачного испарителя 11. За счёт охлаждения аммиаком, испаряющимся в межтрубном пространстве происходит глубокая конденсация органических продуктов и снижение температуры до 3 – 5 °C. Из аммиачного газожидкостная смесь попадает В 12, испарителя сепаратор откуда циклогексанон и циклогексанол сливают в сборник 13, а водород выводят из установки.

Реактор дегидрирования представляет собой вертикальный кожухотрубный аппарат, в трубки которого загружается катализатор, а в межтрубное пространство обогревающая Реакторы небольшой подаётся среда. производительности выполняют в форме цилиндров, а аппараты большой мощности имеют квадратное сечение, что позволяет организовать более равномерное объёму. Трубки изготовлены из распределение топочных газов ПО ИХ нержавеющей стали; в случае использования обычной углеродистой стали их, а также крышки омедняют изнутри, что предотвращает каталитическое действие железа, вызывающего деструкцию циклогексанона. Устройство нижней трубной решётки позволяет трубкам свободно удлиняться при нагревании. Для измерения температуры служат термопары, располагаемые на разных уровнях по высоте реакционной зоны. Особенностью конструкции аппарата, изображенного на рисунке 5, является наличие в его межтрубном пространстве внутренних поперечных перегородок, благодаря которым трижды меняется направление горячих топочных газов и обеспечивается равномерная теплопередача по всей реакционной зоне. Топочные газы проходят в межтрубном пространстве

31

прямотоком к парам циклогексанола, движущимся по трубкам сверху вниз, что исключает перегрев и разложение образующегося при реакции циклогексанона [1].



Рис. 5. Реактор дегидрирования циклогексанола

Перед выгрузкой катализатора и неизбежным контактом с воздухом его необходимо запассивировать, поскольку в восстановленном виде (активированно-го) катализатора существует опасность его самовоспламенения.

1.4. Выводы

Процесс каталитического дегидрирования циклогексанола в циклогексанон является необходимой стадией большинства реализованных в промышленности методов синтеза капролактама и осуществляется преимущественно в паровой фазе при атмосферном давлении, в трубчатых реакторах с неподвижным слоем при изотермических условиях. Увеличение температуры процесса способствует повышению конверсии циклогексанола и смещению равновесия в сторону продукта, что снижает затраты на разделение непрореагировавшего циклогексанола. Однако, с повышением температуры существенно возрастает концентрация нежелательных примесей, снижается селективность катализатора и повышаются затраты на подвод тепла.

По литературным данным реакция дегидрирования циклогексанола протекает в области близкой к кинетической, поэтому активность катализатора пропорциональна его удельной поверхности. В качестве катализаторов для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в основном применяют медь и цинксодержащие контакты. Наиболее предпочтительными представляются низкотемпературные медьсодержащие катализаторы, которые позволяют проводить процесс при более низких температурах с меньшими рисками спекания активных центров, отложений кокса и смол на поверхности катализаторов. Кроме того, медьсодержащие катализаторы имеют более высокую селективность по целевому продукту, что существенно отражается на качестве производимых полиамидных волокон.

Общим недостатком промышленных медьсодержащих катализаторов является их невысокая термостабильность, которая характеризует устойчивость активного компонента после перегревов выше температуры эксплуатации.

В литературе имеются разные представления о том, что является активным компонентом медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Состояние, дисперсность и стабильность активного компонента в медьсодержащих нанесённых катализаторах зависит от ряда факторов, определяемых как природой носителя, наносимого предшественника активного компонента, так и условиями и способом нанесения. Приведённые в литературе способы приготовления медьсодержащих катализаторов не обеспечивают прочного взаимодействия наносимого предшественника активного компонента с поверхностью носителя.

Существуют приёмы, позволяющие иммобилизовать активный компонент на носителе и избежать его спекания и сокращения активной поверхности в процессе термообработки и эксплуатации катализатора. Одним из таких приёмов является использование носителей, обладающими поверхностными функциональными группами [26], способными к химическому взаимодействию с активным компонентом. В этом случае может быть получен катализатор, для которого характерна дисперсность АК близкая к атомарной, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания и повышенная термостойкость.

Из литературного обзора следует также, что предпочтительным способом формования катализаторов является экструзия. Экструзионный способ формования отличается относительной простотой и не требует применения дорогостоящего и чаще всего импортного оборудования. В промышленности экструдеры существенно превосходят таблет-машины по производительности и сроку службы. Однако к экструзионному формованию пригодны только массы с определенными структурно-механическими свойствами, обладающие достаточной прочностью коагуляционной структуры [75, 76].

ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ

2.1. Характеристика исходных материалов

Для приготовления катализаторов использовали следующие исходные материалы: оксиды кремния в виде аэросила и белой сажи, основной карбонат меди, гидроксид алюминия, водный раствор аммиака, карбонат натрия. В качестве связующего при формовании применяли бёмит, в качестве поверхностно-активного вещества ОП – 10. Характеристики исходных материалов, использованных в работе, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Название реактива, ква- лификация	Химическая формула	Производитель
Белая сажа (БС-100), тех.	$mSiO_2 \cdot nH_2O$	ОАО «Башкирская содо- вая компания»
Аэросил (А-380), тех.	SiO ₂	ООО «Силка»
Гидроксид алюминия (бёмит, А-64) тех.	Alooh	ОАО «Ангарский завод катализаторов и органи- ческого синтеза»
Основной карбонат меди, ч	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	ООО «Химпромторг»
Аммиак водный 25 мас.% чда	NH ₄ OH	ООО «Химсервис»
Карбонат натрия тех	Na ₂ CO ₃	ОАО «Башкирская содо- вая компания»
ПАВ: ОП-10,	$O(CH_2-CH_2-O)_n$	ОАО «Синтез»
Деминерализованная вода	H ₂ O	-

Характеристика исходных материалов

2.2. Приготовление катализатора МАК – К

2.2.1. Нанесение активного компонента на носитель

Для приготовления катализатора использована аммиачно-карбонатная технология [77], заключающаяся в нанесении меди в форме гидроксокарбоната (ГКМ) из водного медно-аммиачно-карбонатного раствора (МАКР) на оксидный носитель в условиях интенсивного межфазного контакта и теплового воздействия. В качестве носителя выбрана композиция из кремнезема в виде белой сажи с $S_{ya} = 50 - 60 \text{ m}^2/\text{г}$ и активного гидроксида алюминия – бёмита с $S_{ya} = 210 \text{ m}^2/\text{г}$.

Схема получения образцов катализатора МАК – К представлена на рисунке 6.

Раствор аммиачно-карбонатного комплекса меди готовили путём растворения при комнатной температуре основного карбоната меди CuCO₃ ·Cu(OH)₂ в 25 % водном растворе аммиака. На стадии растворения проводили барботирование CO₂ через раствор. Продолжительность полного растворения основного карбоната меди составляла около 30 мин. Концентрация меди в готовом растворе (в пересчёте на CuO) около 100 г/л.

Далее смесь сухих порошков белой сажи перемешивали в ёмкости с металлическими шарами до получения однородной шихты. Приготовленную смесь порошков засыпали в ёмкость, содержащую МАКР.

Приготовленную суспензию нагревали на водяной бане при интенсивном перемешивании до 85 – 90 °C в течение 5 – 6 ч и производили нанесение ГКМ на носитель до остаточной концентрации меди в растворе не более 3 %. Объём суспензии поддерживали на постоянном уровне, периодически добавляя деминерализованную воду.
2.2.2. Формирование катализаторной пасты, экструзия и термообработка

После нанесения ГКМ на носитель полученную суспензию светло-голубого цвета отфильтровывали на бумажном фильтре (красная лента). Осадок-лепёшку сушили в сушильном шкафу при температуре 100 - 120 °C в течение 4 - 5 ч до влажности $\approx 15 - 20$ %. Готовую катализаторную массу мололи до состояния порошка (шихты). Сухую шихту увлажняли до оптимальной формовочной влажности 47 %, добавляя воду и 10 % раствор ОП-10 в количестве 1 мас. %. Важной технологической операцией является предварительное перемешивание в экструдере перед формовкой в гранулы, в результате проведения которой каталитическая масса гомогенизируется и уплотняется. Более тщательное перемешивание и уплотнение пасты осуществляли непосредственно в экструдере перед формовкой в гранулы.

Гранулы сушили при температуре 100 – 120 °С в течение 5 – 6 ч и прокаливали в течение 2 ч при 280 – 300 °С.



Рис. 6. Схема приготовления образцов катализатора МАК – К

2.3. Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов

2.3.1. Определение остаточной концентрации меди в фильтрате

Остаточную концентрацию ионов меди в растворе после стадии нанесения предшественника активного компонента на носитель определяли по оптической плотности (D) фильтрата на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2 по методике, описанной в [78, 79].

2.3.2. Рентгенофлуоресцентный анализ химического состава

Изучение элементного состава катализаторов проводили методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФлА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy фирмы «Oxford Instruments», установленном на растровом электронном микроскопе JSM-6 x10 фирмы "JEOL Ltd.". Чувствительность метода по компоненту составляет 0,1 мас. %. Относительная погрешность не выше 10 %.

2.3.3. Определение активности, селективности и термостабильности катализаторов

Определение активности, селективности и термостабильности катализаторов в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон проводили на установке проточного типа при атмосферном давлении (рисунок 7).

Установка позволяет проводить испытания одновременно 3-х образцов катализатора в идентичных условиях.

Перед испытаниями образцы катализаторов сушат и восстанавливают. Восстановление образцов катализаторов проводят в токе азотоводородной смеси при температуре 220 °C в течение 6 ч.

Продукт сушки и восстановления катализаторов – вода, собирается в приёмниках, газовая смесь (H₂ + N₂) сбрасывается через гидрозатвор в

атмосферу (вытяжной шкаф). После активации образцов установка подготовлена к работе.

Испытания образцов катализаторов проводили в течение 64 ч при соблюдении следующего технологического режима:

- Расход сырья в каждый реактор $\sim 40 50 \text{ см}^{3}/\text{ч}$;
- Температура при испытаниях 220 250 °C; при перегреве 350 °C;
- Давление атмосферное;
- Объёмная скорость по сырью при испытаниях 1 2 ч⁻¹, при перегреве 0,5 ч⁻¹;
- загрузка катализатора 40 50 см³ в реактор;
- в качестве сырья использовали анольную фракцию, состав которой представлен в таблице 2.

Таблица 2

Состав сырья	мас. %			
Циклогексанол	81,5-92,5			
Циклогексанон	2,02-9,11			
Легкокипящие + спирты	0,0058-0,41			
Смесь бутилциклогексилого эфира и	4 65-7 4			
амилциклогексана	1,00 7,1			
Фенол	0,005-0,13			
Тяжелокипящие	1,39			

Состав анольной фракции для испытаний образцов катализаторов

Отбор проб для хроматографического анализа проводили через каждые 2 ч испытаний. В течение испытаний для анализа отбиралось не менее 15 проб из каждого реактора.



Рис. 7. Схема установки для дегидрирования циклогексанола 1 – реактор, 2 – сифон-бюретка, 3 – ёмкость для сырья, 4 – термометр, 5 – холодильник, 6 – приёмник, 7 – блок автоматической регулировки температуры, 8 – теплоблок, 9 – гидрозатвор, 10 – краны, 11 – дозатор, 12 – вентиль, 13 – реометры, 14 – баллон азота, 15 – баллон водорода.

После определения активности и селективности катализаторов при 220 – 250 °C температуру в реакторе поднимали до 350 °C и в течение 16 ч образцы катализаторов испытывали на термостабильность при объёмной скорости подачи сырья $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Во время испытания производили не менее 4-х отборов проб из каждого реактора. После испытаний на термостабильность температуру снижали до 250 °C, увеличивали нагрузку по сырью до 1 ч⁻¹ и процесс вели в течение 8 ч с отбором не менее 4-х проб для анализа.

Концентрацию основных компонентов циклогексанона И циклогексанола, а также легко- и тяжелокипящих примесей в сырьё и хроматографии катализате, определяли методом использованием С хроматографа «Цвет – 100». Хроматограммы обрабатывали методом внутренней нормализации.

Концентрацию компонента в анализируемой смеси вычисляли по формуле:

$$C_i = \frac{H_i \cdot a_i \cdot 100}{\Sigma a_i \cdot \Sigma H_i}, \text{ mac. \%}$$
(10)

где c_i – концентрация компонента в анализируемой смеси, мас. %; H_i – высота пика на хроматограмме; a_i – ширина пика определяемого компонента на половине высоты; ΣH_i – сумма высот пиков всех компонентов; Σa_i – сумма ширин пиков всех компонентов на половине высот.

Типовая хроматограмма продукционной смеси представлен на рисунке 8.



Рис. 8. Типовая хроматограмма продукционной смеси

Активность *А* катализатора дегидрирования оценивали степенью конверсии циклогексанола в циклогексанон и при температуре 250 °C и объёмной скорости 1 ч⁻¹.

$$A = \frac{(c_1 - c_2) \cdot 100}{c_1}, \%$$
(14)

где c_1 , c_2 – концентрация циклогексанола в сырье и продукте реакции, соответственно, мас. %.

Селективность *S* катализатора рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{(c_3 - c_4) \cdot 100}{c_1 - c_2}, \%$$
(15)

где c_3 , c_4 – концентрация циклогексанона в продукте реакции и в исходном сырьё, мас. %. c_1 , c_2 – концентрация циклогексанола в сырье и продуктах реакции, мас. %.

О термостабильности катализаторов судили по степени снижения активности катализаторов после перегрева в токе реакционной смеси, при температуре 250 в течение 16 ч. Определение показателей производили после расчёта среднего результата хроматографического анализа из всех отборов проб в течение этапов эксперимента (до перегрева, перегрев, после перегрева).

2.3.4. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и размер кристаллитов образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН – 3 с использованием Си $K\alpha$ - излучения с Ni фильтром в диапазоне $2\theta = 10^{\circ} - 60^{\circ}$. Скорость вращения счётчика составляла 2 град/мин, усиление $10^{3}/1$. Идентификацию фаз проводили по имеющимся литературным данным, картотеки JSPDS, по рентгенограммам индивидуальных компонентов. Погрешность метода ± 5%.

Интенсивность линий измеряли по высоте пиков по сто балльной шкале.

Расчёт межплоскостных расстояний в решетке кристалла (*d*, нм) осуществляли по формуле Вульфа-Брегга [80]:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta},\tag{11}$$

где: *n* – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения, Å; θ – брегговский угол скольжения, град.

Средний размер кристаллитов оценивали по уравнению Селякова-Шеррера [81]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{12}$$

где *D* – средний размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости; β – ширина рефлекса на половине высоты рентгеновского максимума, радиан; *k* – коэффициент, который можно считать равным 1 в приближении сферических частиц.

Также средний размер кристаллитов *D* оксида меди в катализаторах оценивали из значений удельной поверхности *S*_{уд} и истинной плотности ρ_{ист} по формуле [82] справедливой для глобулярной модели пористого тела:

$$D = \frac{6 \cdot 10^{3}}{\rho_{ucm} S_{yq}},$$
 (13)

Для установления фазового состава образцов использовали рентгеновский дифрактометр D2 PHASER (Bruker) с твердотельным позиционночувствительным детектором LYNXEYE (190 каналов регистрации). Стандартный режим записи: излучение CuKa (1,54060 Å), шаг $2\theta = 0,02^{\circ}$, выдержка в точке 0,5 сек, вращение образца 30 об/мин. Интервал углов $2\theta = 10^{\circ} - 90^{\circ}$. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF2 и программного обеспечения DIFFRAC.EVA.

16

2.3.5. ИК-спектроскопия

Методом инфракрасной спектроскопии оценивали характер связей поверхностных гидроксогрупп с компонентами катализаторов и особенности структурного модифицирования кремнезёмной составляющей носителя с гидроксидом алюминия. ИК-спектры образцов снимали по методике [83] на автоматическом спектрофотометре Thermo NICOLET 380 в диапазоне (400 – 4000) см⁻¹ и с разрешением 1 см⁻¹; пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел: $\pm 0,5$ см⁻¹. Образцы готовили путём прессования навески с KBr. Анализ спектров проводили с использованием литературных данных [84].

2.3.6. Дифференциально-термический анализ

Фазовые превращения и изменение массы при термообработке образцов изучали на синхронном термоанализаторе SDT Q600 фирмы «TA Instruments», США. Нагрев осуществляли со скоростью 10°/мин до 650 °C в атмосфере воздуха в кварцевом тигле, масса навески составляла от 0,2 до 0,8 г. Точность определения массы 0,1 мкг, температуры 0,001 °C [85, 86].

2.3.7. Метод электронной микроскопии

Исследование морфологии катализаторов проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6x10 фирмы "JEOL Ltd." с катодом из гексаборида лантана (*LaB*₆) в режиме высокого вакуума. На непроводящие образцы предварительно напыляли тонкий слой углерода (до 15 нм). Съёмку проводили с использованием детекторов вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 – 20 кВ. Максимальное увеличение при съёмке микрофотографий достигало ×30000.

2.3.8. Петрографический анализ

Детальные исследования фазового состава и кристаллографических особенностей катализаторов проводили с помощью петрографического анализа, который выполняли иммерсионным методом на поляризационном микроскопе марки Полам Р – 211 по методике HCAM 439-PC, обеспечивающей получение результатов III категории (относительная погрешность 3 %).

2.3.9. Определение текстурных характеристик

Значение удельной поверхности S_{yd} образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота [87, 88]. Измерения проводили на приборе «Газометр ГХ – 1». Перед измерением проводили дегазацию образцов под вакуумом при 200 °C в течение 4 ч.

Удельную поверхность (м²/г) рассчитывали по формуле:

$$S_{y\partial} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot \omega}{g \cdot V_0}, \qquad (14)$$

где V_0 – объём одного моля газа в стандартных условиях, равный 22,4 л; g – масса образца, г. V_M – ёмкость монослоя на поверхности, т. е. число молей пара в расчёте на 1 г адсорбента, требуемое для покрытия всей поверхности плотным монослоем адсорбированных молекул.

Значение V_м находили из уравнения Брунауера-Эммера-Тейлора (БЭТ), преобразованного М.И. Тёмкиным:

46

$$V_{M} = V_{a\partial c} \cdot \left[\left(1 - \frac{P_{N_{2}}}{P_{S}} \right) \cdot \left(1 + \frac{\frac{P_{N_{2}}}{P_{S}} - 1}{C} \right) \right], \tag{15}$$

где P_{N_2} – парциальное давление азота в азотно-гелиевой смеси, $P_{N_2} = P$ атм·x; x = 0,1 - 0,2, при содержание азота в азото-гелиевой смеси обычно 10 – 20 %; P_s – давление насыщенного пара жидкого азота, при температуре кипения жидкого азота (-196 °C) равное 835 мм рт. ст.; *С* – константа, равная 240.

$$V_{a\partial c} = \frac{A_{\partial} \cdot V_{\kappa}}{A_{\kappa}},\tag{16}$$

где A_k – площадь калибровочного пика; $A_{\rm A}$ – площадь десорбционного пика; V_{κ} – объём газа, прошедшего через дозатор при калибровке; $V_{\kappa} = 0,062 + V$ дозатора; Vдозатора – значение объёма дозатора (0,53; 0,84; 1,0; 2,0 и т.д., см³); 0,062 – константа прибора. Величина погрешности определения удельной поверхности хроматографическим методом не превышает ±5%.

Общий объём пор V_{пор} образцов вычисляли из истинной ρ_и и кажущейся ρ_к плотности по формуле:

$$V_{nop} = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_u},\tag{17}$$

Кажущуюся плотность образца определяли по методу гидростатического взвешивания [89, 90]. Измерение истинной плотности образцов проводили на автоматическом газовом пикнометре Ultrapycnometer 1200*e* фирмы «Quantachrome Instruments», США. Для обеспечения максимальной точности в качестве вытесняемого газа использовали гелий, обладающий очень высокой степенью проницаемости. Перед измерениями образцы сушили в токе азота при 120 °C, дегазацию образцов проводили в режиме высокого вакуума при 10⁻¹ Па в течение 1 ч. Абсолютная погрешность измерения составляла 0,01 г/см³.

Средний диаметр пор и распределение объёмов пор по размерам измеряли на поромере ASAP 2020 V3.04 Н фирмы Micromeritics. Перед измерением изотерм адсорбции азота проводили дегазацию образцов при 200 °C и остаточном давлении 10⁻³ мм рт. ст. в течение 4 ч.

2.4. Определение механической прочности катализаторов

Механическую прочность образцов на раздавливание по образующей *σ* измеряли с помощью экстензометра ИПГ-1 (испытатель прочности гранул) в воздушной атмосфере при комнатной температуре из объёма выборки 10 шт. [58, 91] и рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F \cdot 10^{-6}}{D \cdot H},\tag{18}$$

где: *D* – диаметр гранулы, *H* - высота гранулы.

2.5. Определение насыпной плотности катализаторов

Предварительно взвешенный цилиндр заполняли катализатором с периодической утряской содержимого. Наполнив цилиндр до метки, содержимое встряхивали до тех пор, пока объём образца не станет постоянным и равным 1 $дм^3$. Затем цилиндр с катализатором взвешивали с той же точностью. Величина погрешности определения насыпной плотности не превышала ±5%.

Насыпную плотность катализатора $\rho_{\text{нас}}$ в килограммах на кубический дециметр вычисляли по формуле:

$$\rho_{Hac} = \frac{m - m_1}{V},\tag{19}$$

где *m* – масса цилиндра с катализатором; *m*₁ – масса пустого цилиндра, *V* – объём катализатора.

2.6. Исследование структурно-механических свойств катализаторных паст

Структурно-механические свойства формовочных паст в значительной степени определяются соотношением и степенью развития эластических и пластической деформаций. Упруго-вязко пластичные деформации и коэффициент формуемости, как и многие другие структурно-механические характеристики (период релаксации, модули упругости, предел текучести), приводимые в литературе [92 – 104], характеризуют статические свойства паст, находящихся в относительном покое. Между тем в экструдере формовочная паста подвергается воздействию нормальных и касательных напряжений, т.е. находится в условиях объёмно-напряжённого состояния, при котором происходит деформация сжатия с одновременным сдвиговым напряжением [101, 105]. Экструзия паст осуществляется в режиме практически неразрушенных структур, определяющей её устойчивость к воздействию механических нагрузок со стороны прессинструмента [102]. Эти нагрузки зависят от условий формования, таких как частота вращения шнека, «живое» сечения фильеры [105].

2.6.1. Определение пластической прочности и оптимальной формовочной влажности

Для определения пластической прочности катализаторных паст использовали конический пластометр конструкции П.А. Ребиндера. Действие прибора, описанной в работах [92 – 99, 105] и основано на измерении глубины проникновения деформатора в виде конуса в исследуемую пасту при фиксированной нагрузке. Задаваясь внешней нагрузкой F и измеряя глубину погружения конуса h, рассчитывали пластическую прочность P_m по формуле

$$P_{m} = \frac{F \cdot \cos \alpha/2}{\pi \frac{h}{\cos \alpha/2} \cdot \frac{h}{\operatorname{tg} \alpha/2}} = \frac{\cos^{2} \alpha/2 \cdot \operatorname{ctg} \alpha/2}{\pi} \cdot \frac{F}{h^{2}}.$$
 (20)

где α – угол при вершине конуса.

Величина $\frac{\cos^2 \alpha/2 \cdot \operatorname{ctg} \alpha/2}{\pi}$ является значением безразмерного коэффициента K_{α} , который зависит только от угла при вершине конуса α . Таким образом,

$$P_m = \frac{K_\alpha \cdot F}{h^2} \,. \tag{21}$$

Для определения оптимальной формовочной влажности W_{ϕ} по П.А. Ребиндеру [97, 105, 106] использовали зависимость пластической прочности структуры P_m от влажности $W_{a\delta c}$. Значение оптимальной формовочной влажности соответствует точка перехода зависимости P_m ($W_{a\delta c}$) от прямолинейного участка.

2.6.2. Определение коэффициента формуемости

Для сравнительной оценки пригодности паст к формованию на шнековых экструдерах используется коэффициент формуемости R_{ϕ} , предложенный В.С. Фадеевой, который связывает давление формования P_{ϕ} с параметрами, характеризующими свойства формовочных масс [75, 92, 100, 101, 105]. Коэффициент формуемости определяется по результатам испытания на приборе со штампом постоянного сечения, который по конструкции близок к коническому пластометру [92, 100, 101]. Прибор отличается тем, что вместо конуса используется штамп. При вдавливании штампа в материале развиваются деформации сжатия и сдвига. Для устранения трения поверхности о массу штамп имеет вид усечённого конуса.

Штамп нагружается под действием строго регистрируемой нагрузки. Зависимость между нагрузкой и относительной деформацией при вдавливании штампа определяется с помощью уравнения [75, 92, 105]:

$$L\varepsilon' = \left(\frac{P+P_c}{P_s-P} \cdot \frac{P_s}{P_c}\right),\tag{22}$$

где ε' – относительная деформация, равная отношению глубины погружения штампа *h* к толщине деформируемого слоя, которая принимается равной диаметру штампа *d*; *L* – коэффициент дислокаций; *P* – давление штампа при испытании, Па; *P_s* – напряжение, разрушающее образец, Па; *P_c* – напряжение первоначального уплотнения образца, Па.

По опытным данным строили график $\varepsilon' = f(P)$. Для определения из полученного графика значений P_m , P_c и P_s использовали метод корректировки (способ Работнова Н. К.).

Давление формования *P*_ф определяли по формуле:

$$P_{\phi} = \frac{P_s - P_m}{2} + P_c \,, \tag{23}$$

Для определения значения коэффициент дислокаций *L* пользовались уравнением:

$$L = \frac{E(P_s + P_c)}{(P_m + P_c) \cdot (P_s - P_m)},$$
(24)

Значение модуля деформации *E* определяли графически из зависимости (25) как котангенс угла *BSM*:

$$E = ctg\alpha = P_{\rm s} - P_{\rm m} / |BM|_{\rm B Macштaбе шкалы}$$
(25)

По найденным выше значениям рассчитывали коэффициент формуемости *R*_ф [75, 92, 105]:

$$R_{\phi} = L \left(1 - \frac{P_s - P_m}{P_m + P_c} \right), \tag{26}$$

2.6.3. Определение упруго-вязко-пластичных свойств

Для определения упруго-вязко-пластичных свойств формовочных масс в условиях деформации сдвига использовали пластометр конструкции Д.М. Толстого [75, 102 – 105]. Метод основан тангенциальном смещении пластинки, погружённой в исследуемую систему, при фиксированном усилии. Данный метод позволяет рассчитать долю развития каждого вида деформаций, и определить к какому из шести структурно-механических типов, предложенных С.П. Ничипоренко, можно отнести формуемую пасту.

В результате измерений получали графики в координатах $\varepsilon = f(\tau)|_{P=const}$. С.П. Ничипоренко было предложено относить развитие деформаций ко времени $\tau_m = 900 \,\mathrm{c} = 15$ мин [104]. Проведя все построения для каждой кривой, полученной при различных нагрузках, определяли значения $\varepsilon_{m(i)}$, $\varepsilon_{yn(i)}$, $\varepsilon_{yn(i)}$, $\varepsilon_{yn(i)}$, и $\varepsilon_{nn(i)}$. Напряжение сдвига рассчитывали по формуле:

$$P_i = \frac{F_i g}{S} \tag{27}$$

градиент скорости деформаций с учетом толщины образца определяли по формуле:

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{\mathrm{nn}(i)}}{\tau \cdot b},\tag{28}$$

где *F_i* – нагрузка в *i*-том опыте; *S* – площадь пластин; *τ* – время измерения; *b* – толщина образца; *g* – ускорение свободного падения.

По полученным данным строили графики в координатах:

a)
$$\varepsilon_{yn} = f(P); \delta$$
 $\varepsilon_{yn} = f(P); B) \frac{\varepsilon_{nn}}{\tau \cdot b} = f(P)$

Из полученных графиков опредиляли модули упругости и эластичности по следующим формулам:

$$E_1 = \frac{P \cdot b}{\varepsilon_{yn}} \ \text{и} \ E_2 = \frac{P \cdot b}{\varepsilon_{yn}}$$
(29)

и наибольшую пластическую вязкость:

$$\eta_1 = \frac{\left(P - P_{k_1}\right)}{\varepsilon_{\text{min}} / \tau \cdot b},\tag{30}$$

где значения *P* выбираются произвольно, а ε_{yn} , ε_{yn} ,

Для определения структурно-механического типа рассчитывали приведённые деформации, отнесённые к нагрузке 2[.]10⁶ Па и времени 1000 с:

$$\varepsilon_{yn} = \frac{2 \cdot 10^6}{E_1}; \ \varepsilon_{yn} = \frac{2 \cdot 10^6}{E_2}; \ \varepsilon_{nn} = \frac{(2 \cdot 10^6 - P_{k1}) \cdot 1000}{\eta_1}.$$
(31)

После чего находили сумму всех трёх видов приведённых деформаций и определяли долю (в %) каждой из них в суммарном балансе.

2.6.4. Оценка прочности коагуляционной структуры катализаторных паст в условиях экструзионного формования

Для оценки прочности коагуляционной структуры катализаторных паст в условиях экструзионного формования использован метод «экструзиометрии» [105, 107], позволяющий оценить состояние коагуляционной структуры формуемой пасты и степень её разрушения при варьировании конструктивных параметров экструдера – «живого» сечения фильеры и частоты вращения шнека.

Пасты формовали на шнековом экструдере, с приводом от двигателя постоянного тока и компьютерной регистрацией изменения частоты вращения шнека во времени n. В каждом опыте определяль плотность экструдата (ρ , Γ/cm^3), массовую и объёмную Q производительность. Массовую производительность экструдера измеряли как отношение массы полуфабриката прошедшего через фильеру, за определенный промежуток времени (время выхода полуфабриката), ко времени выхода. Обычно это время принималось равным 1 мин. Объёмную производительность экструдера определяли как отношение массовой производительность экструдера.

Оценку устойчивости коагуляционной структуры производили из зависимостей производительности экструзии от частоты вращения шнека. Линейный характер зависимости Q(n) свидетельствует о сохранении исходной коагуляционной структуры паст, а появление экстремального характера зависимости при дальнейшем увеличении скорости вращения шнека отражает начало разрушения коагуляционной структуры, связанное с переходом воды из адсорбционно-сольватных оболочек дисперсной фазы в дисперсионную среду.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПРИВИТОФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА МАК – К

3.1. Исследование промышленного катализатора Н3 – 11 (БАСФ) и обоснование выбора носителя для катализатора МАК – К

В этом разделе изложены результаты исследования промышленного катализатора H3 – 11 дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и обоснован выбор носителя для нового катализатора MAK – К.

В производстве капролактама дегидрирование циклогексаноа В циклогексанон осуществляют в основном на катализаторе Н3 – 11 немецкой фирмы БАСФ. Из промышленного опыта эксплуатации известно, что существенным недостатком катализатора Н3 – 11 является его низкая термостабильность. При возможных перегревах катализатор Н3 – 11 теряет активность или селективность, что отрицательно сказывается на эффективности реакционного узла и всей промышленной установки. В научно-технической физико-механических и текстурных литературе отсутствуют сведения характеристиках катализатора H3 – 11 до и после реакции. Очевидно, что для решения задачи по разработке технологии катализатора со стабильными свойствами необходимо выяснить причины ухудшения каталитических и механических характеристик катализатора Н3 – 11 в период его эксплуатации.

Катализатор H3 – 11 производства фирмы БАСФ в форме таблеток размером 5 х 3 мм был предоставлен на исследования предприятием ОАО «Гродно Азот».

Согласно данным элементного анализа катализатор H3 – 11 содержит в мас.%: CuO – 20 ± 0.6 ; SiO₂ – 76 ± 0.7 ; Na₂O – 1.4 ± 0.2 .

Результаты РФ-анализа образцов катализатора H3 – 11 и справочные данные идентифицированных соединений в этих образцах приведены в таблицах 3, 4 и на рисунке 9.

На дифрактограмме исходного образца отчётливо различимы рефлексы фазы оксида меди (II), отвечающие межплоскостным расстояниям d = 2,5224 Å

 $(2\theta = 35,593^{\circ} - I_{33,3})$ и d = 2,3115 Å $(2\theta = 38,965 - I_{10,7})$ и рефлексы фазы диоксида кремния в форме α-кварца – d = 3,3341 Å $(2\theta = 26,739^{\circ} - I_{100})$ (рисунок 6 а).

Расчет размеров кристаллитов CuO по формулам (12) и (13) дают близкие результаты 13 – 14 нм.

Согласно петрографическому анализу предшественник активного компонента CuO имеет вид чешуйчатых частиц при равномерном и однородном характере распределения на поверхности носителя. По данным петрографии И электронной микроскопии кристаллиты α-кварца идентифицируются в виде шестигранников размером 0,2 – 0,4 мкм (рисунок 10). После испытания катализатора в условиях реакционной среды морфология кристаллитов заметно трансформируется (рисунок 11). На поверхности катализатора наблюдается интенсивное срастание частиц активного компонента вследствие их спекания и рекристаллизации.

На дифрактограмме испытанного катализатора H3 – 11 выявлено образование металлической меди с характерными рефлексами, отвечающим межплоскостным расстояниям – d = 2,0843 Å ($2\theta = 43,417^{\circ} - I_{100}$) и d = 1,8053 Å ($2\theta = 50,560 - I_{29,5}$) и фаза оксида одновалентной меди – d = 2,4421 Å ($2\theta = 36,805^{\circ} - I_{17,1}$). При этом средний размер кристаллитов АК после испытания вырос до 28 нм (рисунок 10 б).

Для исследования изменения текстурных свойств носителя образцы катализаторов отмывали от АК с использованием 25 % водного раствора аммиака при комнатной температуре. На рентгенограмме исходного носителя отмытого от АК (рисунок 9 в) отсутствуют дифракционные пики характерные для оксида меди (II), что свидетельствует о полноте удалении АК с поверхности носителя. Рентгенофазовый анализ носителя катализатора H3 – 11 после испытания, отмытого от АК, показал появление фазы α-кристобалита, что может происходить вследствие полиморфного превращения фазы α-кварца (рисунок 9 г). По литературным данным известно, что подобная перестройка

кристаллической решетки SiO₂, связанная с увеличением объёма материала может вызывать образование микротрещиноватостей, растрескивание и потерю механической прочности катализатора [108].

На микроснимках испытанного катализатора H3 – 11 (рисунок 11) заметно значительное увеличение объёмов кристаллов носителя, что подтверждается также данными петрографии.

Экспериментальные значения Данные JCPDS Брегговский Межплоскостное Интенсивно Интенсивн угол, Полуширина $d, \mathrm{\AA}$ Площадь 2θ, ° расстояние Соединение ость сть пика, ° d, Å *I*, % *I*, % Исходный H3 – 11 26,739 3,3341 100,0 0,35 3,35 SiO₂ (α-кварц) 153,7 100 33,3 CuO 35,593 2,5224 1,45 212,0 2,51 100 38,965 2,3115 10,7 0,5 23,5 2,31 100 CuO Испытанный Н3 – 11 0,35 26,588 3,3526 75,2 102,5 3,35 100 SiO₂ (α-кварц) 36,805 2,4421 17,1 1,7 113,5 100 Cu₂O 2,45 43,417 2,0843 100,0 0,75 292,3 2,08 100 Cu 50,560 1,8053 29,5 0,75 86,3 1,81 53 Cu

Рентгенометрические данные исходного и испытанного катализатора Н3 – 11

Рентгенометрические данные исходного и термообработанного носителя Н3 – 11, отмытого от АК

Брегговский	Полученные данные				JCPDS			
угол, 20, °	Межплоскостное расстояние <i>d</i> , Å	Интенсивно сть <i>I</i> , %	Полуширина пика, °	Площадь	<i>d</i> , Å	Интенсивн ость <i>I</i> , %	Соединение	
Исходный носитель катализатора Н3 – 11								
26,555	3,3567	100,0	0,45	44,2	3,35	100	SiO ₂ (α-кварц)	
Термообработанный носитель катализатора H3 – 11								
22,266	3,9928	100,0	4,55	658,6	4,04	100	SiO ₂ (α-кристобалит)	
26,577	3,3541	65,2	0,35	33,0	3,35	100	SiO ₂ (α-кварц)	



Рис. 9. Рентгенограммы катализатора H3 – 11: а – исходный; б – испытанный; в – исходный, отмытый от АК; г – отмытый от АК (термообработанный при 370 °C)



Рис. 10. Микроснимки исходного катализатора Н3 – 11



Рис. 11. Микроснимки испытанного катализатора Н3 – 11

Подтверждением низкой термостабильности носителя и активного компонента катализатора H3 – 11 могут служить также данные об изменении удельной поверхности носителя и катализатора в результате перегрева, приведенные в таблице 5. Из таблицы видно, что после перегрева катализатора на воздухе при температуре 370 °C в течение 5 ч удельная поверхность исходного катализатора H3 – 11 сократилась с 127 до 80 м²/г, при этом на долю самого носителя SiO₂ в общем снижении S_{yg} за счёт его частичной рекристаллизации приходится 19 м²/г или 40 % от величины потери S_{yg} . Снижение величины активной поверхности катализатора H3 – 11 за счёт коалесценции частиц оксидов меди происходит из-за слабости адгезионного взаимодействия материала носителя с активным компонентом.

Таблица 5

	Удельная поверхность, S_{yg} , м ² /г			
Катализатор Н3 – 11	Исходный	После перегрева при 370 °С в течение 5 ч		
Катализатор	127	80		
Носитель, отмытый от АК	89	70		

Удельная поверхность катализатора и носителя, отмытого от АК

Подвижность объяснить частиц активного компонента можно отсутствием на окристаллизованном носителе катализатора H3 11 функциональных групп, способных химически их закрепить. Действительно, в ИК-спектре исходного катализатора Н3 – 11 на рисунке 12 полосы поглощения в области частот с максимумами 3500 и 1650 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей кислорода с водородом, выражены очень слабо, что говорит низкой концентрации гидроксильных групп. Поверхность носителя, 0 обедненная функциональными группами, не позволяет тонко распределить АК и химически закрепить его на своей поверхности.



Рис. 12. ИК-спектры исходного катализатора Н3 – 11

В литературе описаны способы, позволяющие иммобилизовать активный компонент на носителе и избежать спекания и понижения активной поверхности в процессе термообработки и эксплуатации катализатора. Одним из таких способов является использование носителей, обладающими поверхностными функциональными группами и способными к химическому взаимодействию с активным компонентом [109]. В этом случае может быть получен катализатор с повышенной термостойкостью и дисперсностью активного компонента близкой к атомарной.

3.2. Особенности нанесения гидроксокарбоната меди как предшественника активного компонента на алюмокремнезёмный носитель

В работе предложена технология, которая позволила получить термостабильный медьсодержащий катализатор МАК - К С высокими каталитической показателями активности И селективности. Одной ИЗ особенностей технологии является использование комбинированного носителя,

состоящего из аморфного кремнезёма в виде белой сажи и активного гидроксида алюминия в форме бёмита. Существенной новизной способа приготовления является также осуществление стадии нанесения активного МАКР носитель преимущественно компонента ИЗ на В форме его предшественника – ГКМ. Направленное нанесение предшественника активного компонента оказалось возможным в режиме перемешивания суспензии (МАКР + носитель), при котором отсутствует диффузионное торможение при переносе ГКМ из раствора к носителю.

На рисунке 13 показано влияние интенсивности перемешивания суспензии на химический состав и удельную поверхность катализатора МАК – К.

При значениях $Re_{\mu} = 2500$ и 7500, соответствующие переходному режиму, осаждение предшественника активного компонента на носитель происходит преимущественно В форме меди, оксида что подтверждают данные РФ-анализа. На рентгенограмме катализатора хорошо видны дифракционные пики, характерные для фазы крупнокристаллического оксида меди, который образуется при разложении ГКМ (рисунок 14 а). На рисунке 13 не показана ламинарная область при числах Re_u < 10, в виду практической нецелесообразности её применения. При слабом перемешивании наблюдается интенсивное разложение ГКМ до оксида меди уже в жидкой фазе, который в дальнейшем осаждается на носителе в виде крупных кристаллов.

Концентрация фазы оксида меди в составе АК снижается с увеличением интенсивности перемешивания (рисунок 14 б). Так по данным петрографического анализа установлено, что в катализаторе, приготовленном при числе $Re_{\mu} = 12700$ содержание оксида меди уменьшается до 3 % от общей меди, основная часть которой находится на поверхности носителя в виде ГКМ. Размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле (12) и (13), дают близкие значения. Из-за очень малых размеров кристаллитов ГКМ на дифрактограмме от-сутствуют рефлексы, которые можно было бы отнести к медному компоненту и

сама структура катализатора в значительной степени рентгеноаморфна (рисунок 14 в). Поскольку кристаллическая структура ГКМ не фиксируется методом РФ-анализа, то это означает, что её размер составляет менее 3 нм [81].



Рис. 13. Влияние интенсивности перемешивания на химический состав и удельную поверхность катализатора МАК – К



Рис. 14. Рентгенограммы катализатора МАК – К при различных режимах перемешивания суспензии: а – переходный; б – переходный (близкий к турбулентному); в – турбулентный.

Таким образом, процесс разложения МАКР можно представить следующей схемой, состоящей из двух конкретных реакций:

$$[Cu(NH_3)_4]CO_3 \cdot [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \cdot H_2O \longrightarrow CuO + CO_2 + 8NH_3$$
(32)

 $[Cu(NH_3)_4]CO_3 \cdot [Cu(NH_3)_4](OH)_2 \cdot H_2O \longrightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + CO_2 + 8NH_3 \quad (33)$

Преимущественное протекание каждой из них обусловлено, прежде всего, гидродинамическими условиями стадии нанесения предшественника АК на носитель из суспензии МАКР. Нанесение предшественника АК в режиме интенсивного перемешивания ($Re_{\mu} > 10000$) и отсутствии диффузионных затруднений позволяет избежать риска разложения ГКМ в жидкой фазе до грубодисперсного оксида меди, который плохо адсорбируется на поверхности носителя. Вместе с тем появляется возможность беспрепятственного подхода структурных единиц ГКМ к поверхности носителя с последующим их закреплением.

Таблица 6

Рентгенометрические данные образцов МАК – К, приготовленных в различных гидродинамических режимах нанесения АК

Браггорский	Экспериментальные значения				Содер-			
брегтовский	Межплоскостное	Интенсивно	Попуширина		τ	Интенсив-		жание
$2 \Theta^{\circ}$	расстояние	сть	пика, ° Площадь	<i>d</i> , Å	ность	Соединение	CuО в	
20,	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %				<i>I</i> , %		АК, %
Переходный режим, $Re_{\mu} \approx 2500$								
14,369	6,1530	100	1,05	38,7	6,164	100	Alooh	
35,422	2,5342	98,3	0,60	121,5	2,51	100	CuO	97
38,637	2,3304	100,0	0,70	144,2	2,31	100	CuO	
48,743	1,8683	31,5	0,60	39,0	1,869	100	Alooh	
Режим, близкий к турбулентному, $Re_{\mu} \approx 7500$								
14,390	6,1552	100	0,95	136,0	6,164	100	Alooh	
28,160	3,169	44,1	0,95	59,9	2,45	100	Alooh	
21.410	2 9 4 7 2	247	1 15	51.0	2.08	100	CuCO ₃ ·	20
51,419	2,0473	24,7	1,43	51,2	2,08		Cu(OH) ₂	
35,610	2,5312	33,5	1,25	60,0	2,51	100	CuO	
38,441	2,3318	64,2	1,85	169,9	2,31	100	CuO	
48,759	1,8677	48,5	1,2	83,3	1,869	100	Alooh	
Турбулентный режим, $Re_{\mu} \approx 15000$								
15,155	6,1935	63,3	1,15	35,4	6,164	100	Alooh	2
38,840	2,3512	100	0,9	43,8	2,3498	66,8	Alooh	3
49,704	1,8582	95,9	0,6	28,0	1,869	100	Alooh	

Высокая степень дисперсности ГКМ как предшественника АК, обладающего основными свойствами, и наличие поверхностных гидроксогрупп на носителе, могут привести к эффекту химического закрепления АК и образования привитофазного катализатора со свойствами, отличными от свойств промышленных катализаторов. Данные, приводимые ниже, подтверждают это предположение.

3.3. Поверхностные свойства носителей и катализаторов

На ИК-спектре исходного компонента носителя белой сажи (рисунок 15) проявляются характерные пики, отвечающие колебаниям связей Si – O, в области частот 1096 см⁻¹ и 466 см⁻¹ – несимметричные пики и в области частот 803 см⁻¹ – симметричный пик. Из рисунка хорошо видно, что поверхность белой сажи обеднена ОН-группами. О низкой степени гидроксилирования поверхности белой сажи можно судить по слабой интенсивности полосы поглощения в области частот 3500 – 3600 см⁻¹, которая имеет слабую интенсивность полос поглощения и узкий диапазон частоты колебаний.

Напротив, поверхность исходного бёмита имеет большое количество ОН-групп, о чём свидетельствуют чёткие колебания, проявляющиеся в широком диапазоне и с высокой интенсивностью с максимумами при 3295 см⁻¹ и 3093 см⁻¹ в диапазоне частот 2500 – 3700 см⁻¹ (рисунок 16).

По данным ИК-спектроскопии поверхность катализатора МАК – К в значительной степени гидроксилирована по сравнению с ИК-спектром белой сажи (рисунок 17 а). Наблюдаемые изменения в спектре катализатора МАК – К показывают, что на кремнезёмную часть носителя – белую сажу, в катализаторе МАК – К оказывает воздействие гидроксид алюминия, выполняющий функцию донора функциональных групп. В спектре катализатора МАК – К (рисунок 15 а) отчётливо представлены полосы поглощения в области частот с максимумами 3500 и 1650 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей кислорода с водородом. Как уже отмечалось в разделе 3.1, в катализаторе НЗ –

11 эти колебания выражены очень слабо, что говорит о низкой концентрации гидроксильных групп. В спектре H3 – 11, как и в спектре белой сажи колебания связи Si – О проявляются, в основном, в виде двух пиков с частотами 1096 см⁻¹ (несимметричный 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 H3 – 11 (рисунок 17 б). Симметричный пик сильно деформирован, что по литературным данным [110] может происходить вследствие координации гидроксогрупп, связанных с кремнием, с ионами меди.

В результате обогащения кремнезёма гидроксогруппами изменяются его поверхностные свойства. Модифицирование поверхности приводит к тому, что посредством межмолекулярных водородных связей на стадии синтеза катализатора происходит прочное сорбционное закрепление ГКМ.

Дополнительным подтверждением обнаруженного эффекта координации гидроксогрупп диоксида кремния с ионами меди может служить ИК-спектр (рисунок 18), снятый с образца катализатора МАК – К, приготовленного в условиях слабого перемешивания суспензии (МАКР + носитель). В спектре образца полоса поглощения связей Si – O с максимум 1099 см⁻¹ не претерпело никаких изменений, а также не произошло деформации симметричного пика. Нанесённый предшественник активного компонента в виде оксида меди не связался с функциональными группами алюмокремнезёмного носителя, о чём свидетельствует отсутствие у этого образца характерных изменений спектра в области колебаний связей Si – O.















Рис. 18. ИК-спектр образца катализатора МАК – К, приготовленном при переходном режиме перемешивания суспензии (*Re*_ц = 2500)
Для выяснения характера взаимодействия ГКМ с носителем методами электронной растровой микроскопии и петрографии исследована морфология поверхности катализаторов.

Установлено, что в исходном образце катализатора МАК – К, содержащем 20 мас. % меди, медь находится на поверхности носителя в виде супрамолекулярных малахитовых структур волокнистой или нитевидной формы, равномерно распределенных по периферии частиц носителя (рисунок 19 а). Содержание таких скоплений на поверхности носителя доходит до 97% от общего числа медьсодержащих соединений. В отдельных областях катализатора имеются крупные скопления малахита с центрами кристаллизации оксида меди CuO кубической формы в виде амёбовидных образований размером от 3 до 15 мкм, их содержание составляет около 3% от общего количества меди.

Белая сажа в исходном катализаторе МАК – К представлена агломератами бесформенных частиц размером около 12 мкм. Бёмит имеет вид тонких чичевицеобразных таблитчатых структур, расположенных между частицами белой сажи. По данным петрографии с ростом температуры прокаливания катализатора МАК – К наблюдается частичное растворение малахита в структуре SiO₂, а именно сглаживание границ разделения подложки SiO₂ и малахита. Возможно, что с повышением температуры идет образование твёрдого раствора малахита и носителя, и благодаря этому носитель не даёт разлагаться и разрушаться структуре малахита до оксида меди.

Напротив, на микроснимках промышленных катализаторов H3 – 11 и К – СО, после испытания в реакции, заметно резкое отличие по форме, дисперсности и характеру компоновки кристаллов от их исходного состояния (рисунки 11 и 20). Видно, что произошла интенсивная агломерация кристаллитов АК вследствие их спекания.

73



Рис. 19. Микроснимки поверхности катализатора МАК – К: а – исходный; б – испытанный.



Рис. 20. Микроснимки поверхности катализатора К – СО: а – исходный; б – испытанный.

3.4. Фазовые превращения носителей и катализаторов

Прочность прививки ГКМ на носителе может быть проиллюстрирована с помощью дериватографического анализа. На кривой ДТА (рисунок 21) образца МАК – К присутствуют три эндотермических эффекта. Первые два эндотермических эффекта с $T_{max} = 60$ и 245 °C отвечают удалению физически связанной воды и частичной дегидратации фазы бёмита. Третий растянутый слабовыраженный эндотермический эффект в области температур 310 – 550 °C связан с двумя процессами – фазовым переходом бёмита в γ -Al₂O₃ и разложением ГКМ. Все три эффекта на кривых ТГА сопровождаются потерей массы образцами.

Указанные эндоэффекты были идентифицированы на основе термограмм индивидуальных веществ – белой сажи, бёмита и ГКМ, которые также представлены на рисунке 21. На кривой ДТА бёмита чётко выражены три эндотермических эффекта, отвечающие удалению физически связанной воды, частичной дегидратации бёмита в области температур от 240 до 255 °C с потерей 0,5 молекул воды и фазовому переходу бёмита в γ -Al₂O₃ с максимум при 400 °C и также с потерей 0,5 молекул воды, что согласуется с литературными данными [111]. На термограмме белой сажи отсутствуют какие-либо термические эффекты, кроме удаления физически связанной воды. Общая потеря массы для белой сажи составила около 11 мас. %, что связано с процессами дегидроксилирования поверхности. Разложение гидроксокарбоната меди, как индивидуального вещества, протекает в узком интервале более низких, чем в катализаторе, температур (260 – 310) °С с отчётливо выраженным 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.

Дополнительным доказательством прочности контакта ГКМ с носителем могут служить рентгенограммы, снятые с образцов катализатора МАК – К после термообработки на воздухе при различных температурах (рисунок 22). Видимые рефлексы при углах 20,5; 28 и 38,5 ° на дифрактограммах катализатора, термообработанного при 120 °C и 350 °C, относятся к составляющей носителя – бёмита, что подтверждается дифрактограммами чистых компонентов, представленных на рисунке 20. Что касается ГКМ, хорошо видно, что после перегрева при температуре до 450 °C он не претерпевает каких-либо превращений, связанных с разложением или рекристаллизации, и остаётся в рентгеноаморфном состоянии. Фаза оксида меди не обнаружена в исследованном диапазоне температур. Также согласно петрографическому анализу перегрев катализатора МАК – К до 450 °C не влечёт за собой изменения морфологии структурных единиц ГКМ. Изначальная малахитовая структура частиц хорошо идентифицируется также при плеохраизме, т.е. при вращении и рассмотрении образца под разными углами. При температуре термообработки 350 °C заметно появление фазы тридимита, что говорит о частичной кристаллизации носителя, при этом с увеличением температуры рост фазы тридимита не наблюдается.



Рис. 21. Термогравиметрические кривые МАК – К и компонентов катализатора

78



Рис. 22. Рентгенограммы образцов МАК – К после термической обработки



Рис. 23. Рентгенограммы компонентов носителя МАК – К: а – белая сажа; б – бёмит.

На рисунке 24 представлены кривые ДТА и ТГА образцов катализаторов МАК – К и Н3 – 11, термоиспытанных при 350 °C в реакции дегидрирования циклогексанола. Из кривых ТГА видно, что общая потеря массы для катализатора МАК – К составила около 14 мас. %, для катализатора Н3 – 11 12 мас. %. Более высокая потеря массы при нагреве катализатора МАК – К связана с обезвоживанием бёмита и белой сажи, входящих в состав катализатора. Для обоих образцов в интервале температур 200 - 320 °С наблюдается экзотермический эффект, сопровождающийся примерно одинаковыми потерями массы – около 3 мас. %. По данным работы [112] наблюдаемый низкотемпературный эффект с $T_{\rm max} = 250 \, {}^{\circ}{\rm C}$ может быть отнесён к горению адсорбированных на поверхности катализатора коксовых отложений аморфного типа с высоким содержанием водорода, образующихся по реакции конденсации. На кривой ДТА катализатора Н3 – 11, термоиспытанного в реакции дегидрирования циклогексанола, в интервале температур от 600 до 780 °С наблюдается второй экзотермический эффект, сопровождающийся потерей массы около 4 мас. %. Данный эффект, вероятно, относится к горению графитообразного кокса с низким содержанием водорода, образующегося только после перегрева при 350 °C [112]. Подтверждением этому служит то, что на термогравиметрической кривой испытанного катализатора H3 – 11 при 250 °C без перегрева подобный экзоэффект отсутствует (рисунок 25). По литературным данным [112, 113] образование графитообразного кокса даже в малом количестве снижает активность катализатора. Дезактивация катализаторов при закокосовывании связана с экранированием и блокировкой коксом активной поверхности и пор, что в ряде случаев делает невозможным его дальнейшую эксплуатацию [114]. Напротив, на кривых ДТА испытанного катализатора МАК – К с перегревом и без перегрева подобный экзоэффект, относящийся к горению графитообразного кокса, отсутствует (рисунки 24 и 26). Разный механизм отложения углистых отложений на катализаторах МАК-К и НЗ-11 может быть объяснён наличием в катализаторе МАК – К большей концентрации натрия около 4 мас. % (в пересчёте на Na₂O). По данным работы [115] добавление щелочных металлов снижает интенсивность коксообразования.

Отложение на обоих катализаторах аморфного кокса примерно одинаково (около 3 мас. %). При этом на катализаторе H3-11 ещё откладывается графитообразный кокс (около 4 мас. %), температура выжигания которого значительно выше рабочих температур этого катализатора, поэтому полная регенерация H3 – 11невозможна. Таким образом, катализатор MAK – К по сравнению с катализатором H3 – 11 в меньшей степени способствует процессу зауглероживания.





Рис. 25. Термогравиметрические кривые Н3 – 11, испытанного в реакции дегидрирования циклогексанола без перегрева



Рис. 26. Термогравиметрические кривые МАК – К, испытанного в реакции дегидрирования циклогексанола без перегрева

3.5. Влияние содержания активного компонента на активность, селективность и удельную поверхность МАК – К

При приготовлении образцов нанесение предшественника АК на носитель осуществляется в турбулентном режиме перемешивания суспензии, что обеспечило минимальное содержание фазы оксида меди в составе катализатора (около 3 мас. %). Основная часть меди находится в форме ГКМ. На рисунке 27 приведены зависимости содержания АК в пересчёте на оксид меди на активность, селективность и удельную поверхность МАК – К. Видно, что с повышением содержания оксида меди активность катализатора и его удельная поверхность возрастают симбатно. Увеличение величины удельной поверхности обусловлено ростом количества наноразмерных структур ГКМ на единице поверхности носителя. Экспериментальные зависимости согласуются С литературными соответствии с которыми каталитическое данными, В дегидрирование циклогексанола в циклогексанон протекает в режиме близком к кинетическому и активность коррелирует с удельной поверхностью.



Рис. 27. Влияние содержания CuO на активность A, селективность S и удельную поверхность S_{yg} MAK – К

Из таблиц 7 – 9 видно, что причиной уменьшения селективности с ростом содержания АК или 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 зарубежным катализатором H3 – 11 и при этом он обладает на 5 – 8 отн.% более высокой активностью.

Катали-	Rneмя ч	Состав сырья, мас. %						Состав катализата, мас. %								Актив-	Селект.
затор	Бреми, 1	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-се	нл.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
	8	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,35	36,67	45,27	14,97	2,12	0	0,62	53,37	93,52
	16	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,32	34,43	50,03	12,99	1,69	0	0,53	56,23	99,54
	10	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,38	33,92	51,31	12,49	1,35	0	0,55	57,52	99,36
	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,34	32,16	53,17	12,45	1,33	0	0,55	59.73	99,6
	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,32	33,73	50,4	13,17	1,79	0	0,59	57,11	99,82
	32	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	33,52	51,39	12,64	1,66	0	0,51	57,38	100
		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	34,14	50,48	12,94	1,67	0	0,49	56,15	100
MAK – K	40	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	34,63	50,39	12,74	1,48	0	0,48	55,53	100
20 % CuO		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,2	34,58	50,55	12,62	1,58	0	0,47	55,59	100
	18	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,74	51,4	12,55	1,56	0	0,49	56,67	100
	40	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,34	51,55	12,89	1,48	0	0,48	57,18	100
	56	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,22	34,56	50,36	12,81	1,61	0	0,46	54,68	100
	50	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,61	48,74	13,32	1,68	0	0,44	54,12	99,5
	64	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	35,29	49,04	13,29	1,65	0	0,46	54,68	100
	04	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	35,73	48,32	13,58	1,67	0	0,44	54,27	99,5
	72	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,24	35,51	49,43	12,85	1,56	0	0,41	54,4	100
	12	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,01	50,56	12,54	1,34	0	0,34	55,05	100

Результаты испытаний катализатора МАК – К при температуре 250 °С (CuO – 20 мас. %)

Катали-	Время, ч	Состав сырья, мас. %							Состав катализата, мас. %							Актив-	Селект.
затор	Dpenni, 1	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-сеі	пл.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
	8	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,35	36,67	45,27	14,97	2,12	0	0,62	53,37	93,52
	16	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,32	34,43	49,03	13,84	1,82	0	0,56	56,23	99,0
	10	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,38	33,92	51,31	12,49	1,35	0	0,55	57,52	99,36
MAK – K	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,34	32,16	53,17	12,45	1,33	0	0,55	59.73	99,6
	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,32	33,73	50,4	13,17	1,79	0	0,59	57,11	99,82
	32	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	35,51	48,06	13,85	1,78	0	0,61	54,4	98,3
		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	34,14	50,48	12,94	1,67	0	0,60	56,15	98,9
	40	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	34,63	50,07	12,94	1,58	0	0,61	55,53	98,7
25 % CuO		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,2	34,58	50,21	12,82	1,68	0	0,58	55,59	99,0
		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,74	51,2	12,55	1,76	0	0,62	56,67	99,1
	48	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,34	51,55	12,89	1,48	0	0,64	57,18	99,0
		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,22	34,56	50,36	12,81	1,61	0	0,58	57,68	98,9
	56	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,61	48,74	13,32	1,68	0	0,62	54,12	99,2
	64	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	35,29	49,04	13,29	1,65	0	0,58	57,68	98,9
	04	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	35,73	48,32	13,58	1,67	0	0,55	57,27	99,2
	72	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,61	48,74	13,32	1,68	0	0,56	57,12	99,2
	12	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	34,01	49,56	12,54	1,58	0	0,51	57,05	99,2

Результаты испытаний катализатора МАК – К при температуре 250 °С (СиО - 25 мас. %)

Катали-	Время ч	Состав сырья, мас. %						Состав катализата, мас. %								Актив-	Селект.
затор	Бреми, т	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-сен	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
	8	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,34	34,93	48,10	13,92	2,1	0	0,61	55,58	96,28
	16	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,37	32,88	50,8	13,45	1,92	0	0,58	58,19	97,86
	10	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,37	32,11	52,12	13,41	1,93	0	0,6	59,79	97,30
	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,39	31,17	52,56	13,31	1,96	0	0,61	60,97	96,32
	24	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,42	31,01	52,41	13,45	2,02	0	0,69	60,17	98,14
	20	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,41	31,21	52,24	13,45	2,01	0	0,68	59,92	98,20
	32	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,43	30,12	53,18	13,52	2,04	0	0,71	61,32	97,93
MAK – K		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,39	30,45	52,96	13,47	2,03	0	0,7	60,90	98,14
30 % CuO	40	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,4	29,26	54,01	13,53	2,06	0	0,74	62,42	97,90
	19	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,41	31,02	52,34	13,54	2,01	0	0,68	60,16	98,01
	40	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,38	29,87	53,51	13,53	2,02	0	0,69	61,64	98,10
	56	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,35	29,56	53,89	13,51	2,01	0	0,68	62,04	98,26
	50	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,42	29,09	54,01	13,62	2,09	0	0,77	62,64	97,56
		0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,39	29,85	53,8	13,21	2,04	0	0,71	61,67	98,67
	64	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,42	29,01	54,12	13,61	2,08	0	0,76	62,75	97,63
	72	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,42	29,09	54,01	13,62	2,09	0	0,77	62,64	97,56
	12	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,43	29,28	54,15	13,39	2,04	0	0,71	62,39	98,23

Результаты испытаний катализатора МАК при температуре 250 °C (CuO -30 мас. %)

3.6. Активность, селективность и термостабильность катализаторов МАК – К, Н3 – 11 и К – СО

Образцы промышленных H3 – 11, К – СО и разработанного МАК – К катализаторов прошли конкурентные испытания на предприятиях ОАО «Гродно-Азот» и ЗАО «Капролактам Кемерово». В качестве сырья использована анольная фракция, состава, мас.%:

циклогексанол	81,4 - 92,49;
легкокипящие + спирты	0,0058 - 0,41;
циклогексанон	2,02–9,11;
смесь бутилциклогексилого эфира и амилциклогексана	4,65–11,02;
фенол	0,005-0,18;
тяжелокипяшие	1.39-1.62.

Данные по активности и селективности образцов катализаторов МАК – К, H3 – 11 и К – СО в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон до и после перегрева при температуре 350 °C в токе реакционной среды сведены в таблице 10.

В ходе испытаний селективность катализатора МАК – К не опускалась ниже 99,3 % и в ряде случаев доходило до 100 %. Она заметно выше, чем у катализатора К – СО (94,0 – 96,9) % и близка к селективности катализатора H3 – 11 (99,5 – 100) %. При этом активность МАК – К сопоставима с активностью K – CO и на (6 – 10) % выше, чем у катализатора H3 – 11. Катализатор К – CO после перегрева при 350 °C понизил свою активность с (56,8 – 62,4) % до 43,8 %, у катализатора H3–11 активность упала до еще более низкого значения с (46,4 – 53,3) % до 29,8 %. Среднее относительное снижение активности для катализаторов К – CO и H3 – 11 составило 27 и 40 % соответственно. Наилучший результат по термостабильности показал катализатор МАК – К, его активность после перегрева изменилась с (56,7 – 59,7) % до 48,1 %, т.е. среднее относительное снижение активности не превысило 18 %.

Катализатор	Активность, %	Селективность, %						
	53,5 - 55,8	99,3 - 100						
MAK – K	После перегрева при 350 °С							
	48,1	100						
H3 – 11	46,4 - 53,3	99,5 – 100						
(БАСФ)	После перегрева при 350 °С							
(21101)	29,8	100						
К – СО	56,8 - 62,4	94,0 - 96,9						
(НИАП-катализатор)	После перегр	ева при 350 °С						
(43,8	98,1						

Активность и селективность катализаторов при 250 °С и объёмной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹

В таблице 11 приведены результаты сравнительных лабораторных испытаний катализаторов H3 – 11 и MAK – К при изменении объёмной скорости подачи сырья 1 и 2 ч⁻¹, а также при температурах 230 и 250 °C. Как видно из таблицы, активность катализатора MAK – К в среднем на 5 – 8 % выше, чем у катализатора H3 – 11. Следует заметить, что при увеличении нагрузки на катализаторы преимущественная разница в активности MAK – К от H3 – 11 увеличивается с 4 % до 10 %, а при увеличении температуры почти не изменяется и составляет 5 – 6 %. По селективности оба образца катализатора показали практически одинаковые результаты, превышающие 99 %.

По завершении испытаний катализаторы исследовали на термостабильность и коксообразование. Для этого образцы катализаторов перегревали в токе паров циклогексанола при температуре 350 °C в течение 16 ч. Эксперимент проводили с объёмной скоростью подачи сырья 0,5 ч⁻¹. Приведённые экспериментальные данные в очередной раз показали, что образец катализатора МАК – К превосходит катализатор H3 – 11 по термостабильности.

Таким образом, из приведённых данных можно заключить, что катализатор МАК – К при равных условиях испытаний с промышленными катализаторами H3 – 11 и К – СО проявляет более высокую устойчивость к изменениям нагрузок по температуре и сырью.

Результаты испытаний катализаторов Н3 – 11 и МАК – К при различных температурах и об. скорости

Катали-	Об.скор	Темп-ра,		Состав сырья, мас. %						Состав катализата, мас. %							Актив-	Селект.
затор	ость, ч ⁻¹	вермя	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-сен	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
		230°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,26	58,01	30,78	9,35	1,48	0	0,12	30,1	100
		8ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,25	58,16	30,91	9,12	1,44	0	0,12	30	100
		230°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,27	59,31	30,7	8,48	1,13	0	0,11	28,6	100
	1	16 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,27	60,45	29,16	8,62	1,39	0	0,11	27,2	100
	1	250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,29	48,05	40,64	9,39	1,49	0	0,14	42,1	100
		24 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,3	47,44	40,96	9,62	1,53	0	0,15	42,9	100
112 11		250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,41	47,22	40,78	9,94	1,51	0	0,14	43,1	99,4
H3-11		32 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,41	46,03	41,69	10,16	1,56	0	0,15	44,6	98,7
		250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,37	62,16	25,94	9,8	1,59	0	0,13	25,1	99,43
	2	40 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,37	63,61	24,97	9,4	1,53	0	0,13	23,4	100
	Z	250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,27	65,74	22,85	9,51	1,51	0	0,12	20,8	100
		48 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,38	65,4	23,3	9,41	1,4	0	0,13	21,3	100
	После перегрева при 350 °С																	
	1	250°C	0,25	81,43	5,5	11,02	0,18	1,62	0	0,44	52,89	33,82	10,61	1,62	0	0,62	35,05	99,2
	1	8ч	0,25	81,43	5,5	11,02	0,18	1,62	0	0,38	54,33	32,4	10,81	1,54	0	0,54	33,3	99,3
		230°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,3	51,72	36	9,74	2,14	0	0,1	37,7	98,4
		8ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,28	52,87	35,66	9,61	1,46	0	0,12	36,3	100
		230°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,29	54,88	33,53	8,97	2,2	0	0,13	33,9	100
	1	16 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,29	55,76	33,89	8,6	1,35	0	0,11	32,8	100
	1	250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,4	44,46	43,37	9,68	1,92	0	0,17	46,45	99
		24 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,41	43,29	45,25	9,45	1,44	0	0,16	47,9	100
		250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,45	44,17	43,74	9,95	1,52	0	0,17	46,8	99,1
MAK – K		32 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,47	41,81	45,86	10,08	1,61	0	0,17	49,6	98,7
		250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,41	55,41	32,76	9,73	1,55	0	0,14	33,3	99,8
	2	40 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,37	56,29	32,29	9,44	1,48	0	0,13	32,2	100
	Z	250°C	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,46	57,74	30,51	9,71	1,43	0	0,15	30,5	100
		48 ч	0,33	83,03	5,19	9,86	0,16	1,43	0	0,38	57,83	30,93	9,33	1,41	0	0,12	30,4	100
							Пс	сле п	ерегр	ева при	350 °C							
	1	250°C	0,25	81,43	5,5	11,02	0,18	1,62	0	0,43	50,57	35,82	10,93	1,53	0	0,72	37,9	98,25
	1	8ч	0,25	81,43	5,5	11,02	0,18	1,62	0	0,41	51,52	34,81	11,02	1,6	0	0,64	36,7	98

3.7. Текстурные и механические свойства катализаторов

МАК – Ки Н3 – 11

Текстурные и прочностные свойства катализаторов являются важнейшими характеристиками катализаторов, которые обуславливают его каталитические свойства и качество.

Физико-механические и текстурные характеристики образцов катализаторов приведены в таблице 12. Сопоставление катализатора МАК – К с его ближайшим аналогом – катализатором H3 – 11 показывает, что по степени развития внутренней удельной поверхности и общей пористости МАК – К имеет несомненные преимущества. Видно, что при одинаковом содержании в катализаторе активного компонента значение удельной поверхности у МАК-К почти в два раза выше, а общий объём пор у него более чем на 19 % превышает общий объём пор катализатора Н3 – 11. Высокая удельная поверхность катализатора МАК – К объясняется тем, что он содержит большое число мелких пор с преобладающим размером около 3,5 нм (рисунок 28). Общий объём пор этого размера составляет 0,08 см³/г. Основная же часть пор катализатора H3 – 11 с объёмом 0,04 см³/г группируется в области более крупных размеров 25 нм (рисунок 29). Значительный резерв по удельной поверхности и пористости позволит уменьшить чувствительность каталитических свойств к температурным перепадам, зауглероживания активных центров, т.е. позволит обеспечить стабильность каталитических свойств в условиях реакции и тем самым увеличить период эксплуатации катализатора.

В таблице 12 приведены также данные по физико-механическим и текстурным характеристикам образцов катализаторов МАК – К и НЗ – 11 после длительной эксплуатации и перегрева при их испытании на термостабильность. Анализ данных таблицы показывает, что удельная поверхность катализатора МАК – К упала незначительно с 220 до 190 м²/г, что в большей степени может быть связано с отложениями кокса на поверхности катализатора, нежели с рекристаллизацией и спеканием активного компонента. Удельная поверхность катализатора H3 – 11 возрастает в условиях реакции и перегрева, что, вероятно, также связано с процессами закоксовывания. Подобный случай образования дополнительной поверхности с отложением кокса описывается авторами работы [52], по данным которых кокс может откладываться на стенках макро- и мезопор, в результате чего ссужая их диаметр и образовывая дополнительные поры.

Для выяснения причин изменения удельной поверхности катализаторов МАК – К и H3 – 11 в результате перегрева были проанализированы данные, полученные по носителям катализаторов, отмытых от АК (таблица 13). Значения удельной поверхности катализатора и носителя МАК – К, подвергнутого перегреву при температуре 370 °C в течение 5 ч, практически не изменились, что говорит о высокой стабильности каталитических свойств в условиях перегрева. А удельная поверхность катализатора H3 – 11 значительно сократилась на 47 м²/г, при этом на долю самого носителя в общем снижении S_{ya} приходится 40 %, а 60 % снижения S_{ya} можно отнести на счёт рекристаллизации и спекания АК. Таким образом, больше половины величины удельной поверхности катализатор H3–11 теряет из-за высокой мобильности активного компонента, обусловленной слабым адгезионным взаимодействием с материалом носителя.

	Физико-1 св	механи юйства	ческие	Текстурные свойства								
Катали- затор	Насыпная плотность	Механ прочн раздан кг	ническая ность на вливание сс/см	Уде. повер м	льная хность 2 ² /г	Об объё см	щий м пор, и ³ /г	Средний диаметр пор, нм				
	KI/CM	До	После	До	После	До	После	До	После			
		исп.	ИСП.	исп.	исп.	исп.	исп.	исп.	исп.			
МАК – К	0,58	25	30	220	190	0,62	0,5	3,5	3,5			
H3 – 11	0,72	50 15		127	150	0,50	0,4	25	17			

Физико-механические и	и текстурные характеристики	катализаторов
Į	до и после испытания	

Промышленный катализатор H3 – 11 имеет более высокую насыпную плотность (таблица 12), которую можно объяснить необходимостью использования на стадии формования метода прессования. Катализатор МАК – К имеет низкую насыпную плотность 0,58 кг/см³ по сравнению с более тяжелым H3 – 11. При равной объёмной загрузки катализаторов в реакторы вложения меди, как дефицитного цветного металла, окажутся ниже у катализатора с более низкой насыпной плотностью. Снижение содержания меди в единице объёма слоя катализатора при одинаковых эксплуатационных показателях по активности и селективности эквивалентно повышению степени использования активного компонента.

Высокая прочность промышленных катализаторов представляется излишней, поскольку ни во время загрузки, ни в период эксплуатации катализаторы не подвергаются чрезмерным механическим нагрузкам, которые могут быть сравнимы с исходной прочностью образцов.

Исходная прочность катализатора МАК – К, равная 25 кгс/см на гранулу, соответствует уровню прочности большинства гранулированных катализаторов, получаемых методом экструзии. При этом прочность гранул после испытания возрастает на 20 %. Как показывают данные петрографии, причиной этого необычного явления может быть образование по периферии частиц белой сажи тонких кристаллических прослоек кристаллического диоксида кремния – тридимита толщиной меньше 1 мкм, которые формируют прочные межзёренные связи.

Напротив, исходная механическая прочность катализатора H3 – 11 существенно снижается почти в 3,5 раза в период эксплуатации, что может происходить, как это было показано в разделе 3.1 вследствие полиморфного превращения кремнезёмной составляющей носителя из кварца в кристобалит с изменением плотности.

Анализ дифференциальных кривых распределения объёма пор по размерам для исходных и испытанных образцов Н3 – 11 и МАК – К, представленных

97

на рисунках 28 – 31, показывает, что все катализаторы имеют мезопористую структуру. Пористая структура катализатора МАК – К в меньшей степени подверглась резким изменениям после испытания и перегрева по сравнению с промышленным катализаторам H3 – 11.

Таблица 13

	Удельная поверхность, м ² /г										
Катали- затор		Катализатор	Носитель								
	Исход- ход- ный	После перегрева при 370 °C в течение 5 ч	Исход- ход- ный	После перегрева при 370 °C в течение 5 ч							
МАК – К	220	215	80	82							
H3 – 11	127	80	89	70							

Удельная поверхность образцов катализаторов и носителей отмытых от АК

Из рисунка 28 видно, что катализатор МАК – К имеет монодисперсную структуру пор с преобладающим размером пор 3,5 нм, на долю которых приходится около 90 м²/г внутренней поверхности. После испытаний в условиях реакции и перегрева при 350 °C преобладающий размер пор МАК – К не изменился, но приходящаяся на долю этих пор удельная поверхность сократилась до $60 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 30) и при этом уменьшился общий объём пор с 0,62 до 0,5 см³/г. Поскольку, носитель катализатора МАК – К устойчив к перегревам при 350 C, вероятно, причиной снижения удельной поверхности и объёма пор в области 3,5 нм может быть блокирование доли этих пор аморфным коксом.

Из рисунка 26 видно, что катализатор H3 – 11 имеет неоднородную пористую структуру с максимумами при 4; 6 и 25 нм, на долю которых приходится 2,6; 6,8 и 7 м²/г внутренней удельной поверхности соответственно. После испытания в условиях реакции и перегрева при 350 °C катализатора H3 – 11, его дифференциальная кривая распределения пор по размерам претерпела изменения (рисунок 31). Пористая структура исходного катализатора H3 – 11 трансформировалась в бидисперсную структуры с преобладающими размерами пор около 4 и 20 нм. При этом на долю пор, группирующихся около 4 нм приходится 16 м²/г удельной поверхности, а на долю пор, группирующихся около 20 нм приходится 11 м²/г. Увеличение удельной поверхности катализатора H3 – 11, вероятно, происходит за счёт, отмеченного ранее в разделе 3.4, коксоотложения в графитообразной форме, который даёт прирост в удельной поверхности.



Рис. 29. Распределение объёма пор по размерам в исходном катализаторе H3 – 11



Рис. 30. Распределение объёма пор по размерам в катализаторе МАК – К после испытания и перегрева при 350 °С в реакции дегидрирования циклогексанола



Рис. 31. Распределение объёма пор по размерам в катализаторе H3 – 11 после испытания и перегрева при 350 °С в реакции дегидрирования циклогексанола

ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРНЫХ ПАСТ

Для определения условий экструзионного формования МАК – К выполнен комплекс исследований, направленных на получение данных о структурно-механических свойствах катализаторных паст, а также режимных параметрах шнекового экструдера, обеспечивающих их устойчивое формование при сохранении первоначальной коагуляционной структуры.

4.1. Оптимальная формовочная влажность и пластическая прочность катализаторных паст

Водные пасты, из которых возможно формование изделий методом экструзии, должны иметь определённое влагосодержание. Содержание воды в катализаторной пасте или её влажность определяет степень развития гидратных оболочек в объёме дисперсных частиц. При оптимальном развитии гидратных оболочек и отсутствии свободной воды в процессе экструзии твёрдые частицы и слои пасты ориентируются по линии приложения внешних сил. Упорядоченное продвижение пасты в цилиндре экструдера приводит к увеличению числа контактов между частицами и упрочнению структуры пасты [116].

Для определения оптимальной формовочной влажности W_{ont} допустимого диапазона её изменения ΔW были приготовлены катализаторные пасты МАК – К, содержащие 20 мас. % активного компонента в пересчёте на CuO при различном массовом соотношении белой сажи и бёмита в носителе:

- Паста 1 с соотношением БС : Бёмит 5 : 1;

- Паста 2 с соотношением БС : Бёмит 4 : 1;

- Паста 3 с соотношением БС : Бёмит 3 : 1.

Оптимальную формовочную влажность и допустимый диапазон её изменения для каждой пасты находили из зависимостей пластической прочности от влажности (рисунок 32). Из рисунка видно, что с увеличением содержания бёмита оптимальная формовочная влажность снижается с 54 до 47 %, а допустимый диапазон её изменения расширяется с 3 до 5 %. Уменьшение количества влаги, выделяющейся при последующих процессах сушки и прокалки, увеличивает плотность и соответственно механическую прочность готовых гранул катализатора, поэтому паста 3 обладает наилучшей формовочной влажностью. Кроме того, паста 3 является более технологичной, т.к. имеет расширенный диапазон формовочной влажности ΔW .

В таблице 14 представлены результаты определения оптимальной формовочной влажности и её допустимого диапазона изменения, а также структурно-механические приведены показатели для приготовленных катализаторных паст.



Рт, кПа

Рис. 32. Зависимость пластической прочности *P_m* от влажности *W*

4.2. Упруго-вязко-пластичные свойства и коэффициент формуемости катализаторных паст

Таблица 14

Состав Паста носителя		<i>W</i> _{опт} ,	ΔW ,	Упруг пласти	сая, эласти ческая де	ическая и формации	Тип пасты по С.П.			
	БС:Бёмит	70	70	€ _{уп,} %	ɛ _{эл,} %	ɛ пл,%	Ничипоренко			
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			

Структурно-механические свойства катализаторных паст

Из таблицы 15 следует, что с увеличением содержания бёмита в составе носителя изменяется распределение между собой упруго-эластических и пластических деформаций. Паста с содержанием бёмита в носителе около 25 мас. % (паста *3*) относится к 5-у структурно-механическому типу диаграммы С.П. Ничипоренко (рисунок 33). Из литературы [104, 105] известно, что пасты, в которых распределение различных видов деформаций относятся к 5-у и 2-у структурно-механическим типам диаграммы С.П. Ничипоренко, отличаются улучшенными структурно-механическими характеристиками и пригодны для экструзионного формования ввиду их большей пластичности. Преобладающее развитие упругих деформаций у паст, относящихся к 0-у и 3-у структурномеханическому типу диаграммы С.П. Ничипоренко, указывает на плохую способность к экструзионному формованию. Формуемым массам с преобладанием упругих деформаций характерно быстрое разрушение коагуляционной структуры.



Рис. 33. Структурно-механический тип паст по диаграмме С.П. Ничипоренко

Для характеристики пригодности катализаторных паст к формованию на шнековых экструдерах рассчитывался коэффициент формуемости R_{ϕ} , увязывающий давление формования P_{ϕ} с параметрами, характеризующими свойства формовочных масс [75, 92].

По предложенной классификации [92] формуемые пасты с коэффициентом формуемости $R_{\phi} = \pm 0,5$ относятся к пастам с хорошей формуемостью, т.е. за лучшие условия деформации пасты принимается равенство модуля сжатия и сдвига, что соответствует максимальной изотропии структуры. При $R_{\phi} < \pm 1$ к пастам со средней формуемостью, а при $R_{\phi} > \pm 1$ к пастам с плохой формуемостью. Большие отрицательные значения свидетельствуют о недостаточной пластичности массы и необходимости приложения более высокого напряжения формования, что в свою очередь может привести к разрушению коагуляционной структуры пасты.

Результаты исследований паст по методу «Штамп постоянного сечения» представлены в таблице 15.

Паста	Состав носителя БС:бёмит	<i>Р_т</i> кПа	<i>Р</i> _s кПа	<i>Р</i> _с кПа	Р _ф кПа	E	L	$R_{ m \varphi}$
1	5:1	62	320	18	84	7850	86	-11,3
2	4:1	188	478	25	165	15600	123	-8,7
3	3:1	115	260	15	87,5	2589,3	35,9	-2,5

Определение коэффициента формуемости *R*_ф

По результатам испытания на приборе со штампом постоянного сечения, определялись такие параметры, как давление при испытании $P_{\rm m}$, напряжение, соответствующее первоначальному уплотнению образца $P_{\rm c}$, напряжение, разрушающее образец $P_{\rm s}$, модуль деформации E и коэффициент дислокации L. По этим полученным параметрам рассчитывался коэффициент формуемости R_{ϕ} (таблица 15).

Из полученных значений R_{ϕ} следует, что ни одну из трёх приготовленных паст нельзя отнести к категории паст, пригодных для промышленного формования. Тем не менее, прослеживается тенденция к снижению коэффициента формуемости с увеличением соотношения бёмита к белой сажи в носителе.

Сопоставление данных таблиц 14 и 15 указывает на противоречивость и расхождение оценок формуемости паст по указанным выше методикам. Поскольку данные методики рассматривают пасты в статическом состоянии, они не могут достаточно корректно предсказать их поведение в условиях экструзионного формования. Поэтому полученные результаты с привлечением методик С.П. Ничипоренко и П.А. Ребиндера следует рассматривать как предварительные, сужающие круг возможных составов для пластического формования. В реальных условиях при экструзионном формовании паста испытывает воздействие нормальных и касательных напряжений, т.е. находится в условиях объёмно-напряжённого состояния, при котором происходит деформация сжатия с одновременным сдвиговым напряжением [75, 105]. Прочность коагуляционной структуры пасты может оказаться недостаточно прочной к такому разнонаправленному воздействию со стороны формующего узла. Одним из важных условий устойчивости экструзионного формования является способность катализаторной пасты к практической неизменности своей коагуляционной структуры [75, 95]. Она должна быть подвижной, легко деформироваться под действием приложенных сил и при этом сохранять существующие связи между своими элементами.

Для достоверной оценки пригодности катализаторных паст к формованию представляется необходимым исследовать эти пасты непосредственно в работающем экструдере.

4.3. Прочность коагуляционной структуры катализаторных паст

Наличие у катализаторных паст определённых упруго-вязко-пластичным характеристик и значения коэффициента формуемости не позволяет достоверно судить о их пригодности к устойчивому формованию на шнековых формователях. Экструзия паст осуществляется в области практически неразрушенных коагуляционных структур [75]. Прочность коагуляционной структуры катализаторной пасты МАК – К определяли в условиях реального процесса формования. Пригодность катализаторных паст к устойчивому формованию на шнековых экструдерах необходимо также оценивать по прочности коагуляционной структуры паст, определяющаяся её устойчивостью в реальном процессе формования в зависимости от условий его формования. Прочность коагуляционной структуры катализаторной пасты МАК-К определяли в условиях реального процесса формования и оценивали из зависимости производительности экструдера от частоты вращения шнека экструдера и от величины «живого» сечения фильеры.

Зависимости производительности экструдера от частоты вращения шнека для катализаторных паст 1 - 3 приведены на рисунке 34. Видно, что для паст 1и 2 зависимости Q (*n*) проходят через максимумы и при скорости вращения шнека ≥ 10 об/мин производительность резко снижается. В момент достижения максимума на кривых механическая прочность структур паст не выдерживает возрастающих усилий со стороны пресс-инструмента. Пасты растекаются, разжижаются, вода отжимается к стенкам фильеры, экструзия становится невозможной. Для пасты 3 зависимость Q(n) близка к линейной, что означает, что в исследуемом диапазоне скоростей вращения шнека до 15 об/мин её коагуляционная структура не разрушается, и формование экструдатов может быть осуществлено в устойчивом режиме.

Экструзию можно проводить на фильерах разного «живого» сечения. С целью определения оптимального «живого» сечения фильеры для формования пасты 3 получены зависимости производительности экструдера от частоты вращения шнека с использованием фильер с различным «живым» сечением (рисунок 35). Для фильеры с «живым» значением $S_{\pi} = 11,5$ % производительность экструдера не превышает 2,5 см³/мин, и выше 10 об/мин падает до 0. Чрезмерное механическое воздействие со стороны шнека приводит к разрушению коагуляционной структуры и разжижению пасты вплоть до прекращения экструзии. При использовании фильеры с $S_{\pi} = 23$ % производительность с ростом *n* снижается с 12 до 2,5 см³/мин, что обусловлено возрастающим сопротивлением движению пасты в цилиндре экструдера и увеличением интенсивности, оказываемых на неё механических усилий. При использовании фильеры с «живым» сечением 34,5 % производительность стабильно возрастает с ростом частоты вращения шнека. Ход кривой Q (n) указывает на то, что разрушение коагуляционной структуры катализаторной пасты не происходит и она формуется в устойчивом режиме с получением качественных экструдатов.

Полученные зависимости Q(n) при различном «живом» сечении фильеры могут быть использованы для конструирования оборудования и формующей оснастки, выбору режима экструзионного формования данной катализаторной пасты МАК – К.



Рис. 34. Зависимость производительности экструдера Q от скорости вращения шнека n на фильере с «живым» сечением $S_{x} = 34,5$ %. 1 - БC : Бёмит = 5 : 1; 2 - БC : Бёмит = 4 : 1; 3 - БC : Бёмит = 3 : 1.


Рис. 35. Зависимость производительности экструдера Q пасты 3 от числа оборотов шнека n на фильерах с различным «живым» сечением $S_{\#}$. 1 - 34,5 %; 2 - 23 %; 3 - 11,5 %.

ГЛАВА 5. ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРА МАК – К В ЗАВОДСКИХ УСЛОВИЯХ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

5.1. Отработка технологии катализатора МАК – К

Технология катализатора МАК – К апробирована в опытном катализаторном цехе ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР". Схема опытнопромышленной установки представлена на рисунке 36. Материальный баланс приготовления опытной партии приведен в таблице 16.

Приготовление катализатора осуществляли на имеющемся в цехе оборудовании, которое включает:

1. Отделение приготовления МАКР и нанесения активного компонента, состоящее из 2-х обогреваемых эмалированных реакторов с мешалкой пропеллерного типа, баллона с углекислым газом, дистилляционной установки.

2. Системы улавливания отходящих газов;

3. Отделение подготовки катализаторной пасты, состоящей из нутчфильтра, дисковой дробилки, Z-образного смесителя;

4. Формовочное и сушильно-прокалочное отделение, состоящее из однозаходного шнекового экструдера ФШ-63, сушильного шкафа и муфельной печи.

Приготовление медно-аммиачный карбонатный раствор (МАКР)

Медно-аммиачный карбонатный раствор готовили путём растворения при комнатной температуре основного карбоната меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ в аммиачной воде NH₄OH (22 % p-p, плотность – 0,907 г/см³) до получения концентрации меди ≈ 100 г/л (в пересчёте на CuO). Растворение проводили путем интенсивного перемешивания и барботирования газа CO₂, подаваемого из баллона с CO₂ *12*, через раствор в эмалированном реакторе *1* с мешалкой объёмом 40 л. Продолжительность процесса полного растворения основного карбоната меди составила 25 – 30 мин при комнатной температуре. В итоге,

получился раствор тёмно-синего цвета, характерный для аммиачного комплекса меди. Концентрация меди в полученном растворе (в пересчёте на CuO) составляет около 100 г/л.

Утилизация отходящих газов

Газообразные продукты разложения аммиачно-карбонатного комплекса меди NH₃ и CO₂ в смеси с парами воды, выходящие из реактора, направлялись в систему улавливания отходящих газов, где происходило их охлаждение и конденсация с получением высококонцентрированного аммиачно-карбонатного раствора (AKP), который, смешиваясь с маточным раствором со стадии фильтрации, возвращался на стадию приготовления MAKP, тем самым замыкая технологический цикл.

Нанесение активного компонента на носитель

Приготовленный раствор МАКР с концентрацией (в пересчёте на CuO) – 100 г/л заливали в обогреваемый реактор 2 с мешалкой. Затем в раствор засыпали смесь сухих порошков: 867 г белой сажи (марки БС-100), 333 г бёмита (ППП = 21,5 %) и 130 г кальцинированной соды. Для лучшего перемешивания в реактор добавляли воду в количестве до 5 л.

После получения суспензии и подготовки реактора к работе включали мешалку и устанавливали скорость её вращения не менее 300 об/мин. Полученную суспензию нагревали до 85 - 90 °C (температуру контролировали термопарой) путем подачи пара в рубашку реактора, и при интенсивном перемешивании выдерживали режим при заданной температуре в течение 5 ч. При этом происходило нанесение гидроксокарбоната меди из раствора МАКР на носитель. В течение всего процесса осаждения испарилось до 5 л воды. Объём суспензии в реактор поддерживался на одном уровне, периодически добавлением нагретой дистиллированной водой (каждые 30 мин по 0,5 л воды).

Подготовка катализаторной пасты к экструзионному формованию

По окончании стадии нанесения ГКМ на носитель полученную суспензию светло-бирюзового цвета без промывки подавали в нутч-фильтр 3 с эжекторной системой вакуумирования фильтрата, в котором происходило отделение маточного раствора от катализаторной массы на фильтре из полипропилена. Затем катализаторная масса в виде осадка-лепёшки выкладывали на металлический противень и высушивали в камерной сушилке 4 при температуре 100 - 110 °C в течение 10 - 12 ч. Для получения однородной шихты высушенную катализаторную массу измельчали в дисковой дробилке 5. Измельченную однородную катализаторную шихту направляли на приготовление катализаторной пасты в Z-образный смеситель 6, в котором готовили катализаторную пасту с формовочной влажностью 45 - 47 % путём добавления необходимого количества дистиллированной воды и 10 % раствора ОП-10 в количестве 1 мас. % до образования пасты.

Формование катализаторной пасты

Подготовленную однородную катализаторную пасту формовали на однозаходном шнековом экструдере 7 ФШ-63 с металлической фильерой с *d*отв = 5 мм и «живом» сечении 34,5 % со скоростью вращения шнека 10 – 15 об/мин. Полученные влажные гранулы отбирали в лоток. «Живое» сечение фильеры составляло около 33,5 %.

Термическая обработка катализатора

Сформованные гранулы сушили в электрическом сушильном шкафу 8 при температуре 100 – 110 °C в течение 5 – 6 ч. После чего прокаливали в муфельной печи 9 с выдержкой в течение 2 ч при 270 – 300 °C.

112

Стот д	Пр	риход	Расход
Статья	Л	масса, г	масса, г
Гидроксокарбонат меди:		466	466
CuO		336	336
CO_2		92,0	92,0
H_2O		38,0	38,0
Примеси в составе			
малахита		20	20
Аммиачная вода, 22 %-р-р:		3438	
NH ₃	3,82	859	859
H_2O		2579	2579
Белая сажа:		867	
SiO_2		832	832
вода		35	35
Бёмит:		333	
Alooh		320	320
вода		13	13
Сода:		130	
Na ₂ O		76	76
$\dot{CO_2}$		54	54
Итого		5234	5234

Материальный баланс производства опытной партии МАК – К

Готовый катализатор имел следующий состав (в пересчёте на оксиды), мас.%:

$$CuO - 19,9$$

 $SiO_2 - 54$
 $Al_2O_3 - 17$
 $Na_2O - 4,1$



Рис. 36. Технологическая схема опытно-промышленной установки для производства МАК – К *1* – реактор приготовления МАКР, *2* – реактор нанесения АК, *3* – нутч-фильтр, *4* – камерная сушилка, *5* – дисковая дробилка, *6* – Z-образный смеситель, *7* – экструдер, *8* – сушильный шкаф, *9* – прокалочная печь, *10* – накопительная ёмкость фильтрата, *11* – мерник, *12* – баллон с СО₂.

5.2. Результаты испытаний опытной партии МАК – К

В таблице 17 приведены результаты сравнительных испытаний опытнопромышленной партии МАК – К и промышленных катализаторов, проведённых в каталитическом секторе ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот». Условия проведение испытаний: объём загруженного образца катализатора в реактор 40 мл, рабочая температура 250 °C, рабочее давление атмосферное, объёмная скорость подачи циклогексанола 1 ч⁻¹. Масса навески катализатора МАК – К составила 22,35 г, катализатора H3 – 11 – 29,1 г, катализатора К – СО – 43,57 г. Перед началом испытания катализаторы восстанавливали в токе азотоводородной смеси при температуре 220 °C и нагрузке по газу 40 ч⁻¹ в течение 6 ч. После завершения основных испытаний катализаторы исследовались на термостабильность и осмоление, для чего их перегревали в токе паров циклогексанола при температуре 350 °C (объёмная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹).

В качестве сырья использована анольная фракция, состава, мас. %:

циклогексанол	79,71;
легкокипящие + спирты	0,1;
циклогексанон	6,2;
смесь бутилциклогексилого эфира и амилциклогексана	12,64;
фенол	0,19;
тяжелокипящие	1,16.

Активность и селективность катализаторов при 250 °C

Катализатор	Активность, %	Селективность, %									
	61,3	99,0									
МАК – К	После перегрева при 350 °С										
	43,2	99,3									
H3 – 11	53,1	99,4									
(БАСФ)	После перегрева при 350 °С										
	27,1	99,7									
К – СО	62,3	96,5									
(НИАП-катализатор)	После перегрева при 350 °С										
(37,9	96,6									

и объёмной скорости 1 ч⁻¹

Видно, что по показателям качества, приготовленная партия катализатора в заводских условиях, соответствует лабораторным образцам. При этом по селективности МАК – К находится на уровне импортного катализатора H3 – 11, а по активности и термостабильности превосходит его.

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 кремнеземной 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 Сu-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 H3 – 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 H3 – 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 H3 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 H3 – 11 фирмы БАСФ и находится на уровне 99 % и более, а его активность и термостабильность существенно выше.

Список литературы

- Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама. под ред. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. М.: Химия, 1977. – 262с.
- 2. G. Gut, R. Jaeger, Chem. Eng. Sci. 37 (1982) 319-326.
- 3. N.V. Nikiforova, K.A. Zhavnerko, Petrol. Chem. URSS 14 (1974) 25-31.
- Бадриан А. С. О побочных продуктах конденсации в процессе дегидрирования циклогексанола на медномагниевом катализаторе. // Нефтехимия.- 1973. Т.13, №5. -С.733-737.
- Romero A., Santos A., Yustos P., Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone: Influence of methylcyclopentanols on the impurities obtained in εcaprolactam, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3654–3361.
- Ernesto Simon, Fernando Prado, David Lorenzo. Kinetic model of 2cyclohehenone formation from cyclohexanol and 2-cyclohexanol dehydrogenation // Chemical Engineering journal. 2012. 192. P. 129 – 137.
- Дружинина Ю.А., «Способы переработки капролактамсодержащих продуктов на основе исследований их химического состава», Автореферат канд. дисс., Самара, 2009.
- Карасева С.Я., Красных Е.Л., Леванова С.В., Петров Г.Г., Садивский С.Я., «Росс. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева»), 2006, L, №3, 54-58
- Мировская Б. М., Бадриан А. С., Холдяков Н. И., Киперман С. Д. Кинетика дегидрирования циклогексанола в жидкой фазе на медь-хромитном катализаторе. //Хим. пром.-1974.-№8. С.573-577.
- 10. Зильберман Е.Н. и др., «Нефтехимия», 1973, 1962, т.2, №1, с.110-114.
- Gyung Soo Jeon, Gon Seo, Jong Shik Chung. Effect of copper loading on product selectivities in the dehydrogenation of cyclohexanol over Cu/SiO₂ Catalyst // Korean J. of Chem Eng., - 1996. 13(6), P. 642-646.

120

- Gyung Soo Jeon, Jong Shik Chung. Effect of iron on Cu/SiO₂ catalyst for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Korean J. of Chem. Eng., 1997. 14(1), P. 49-58.
- Arturo Romero, Aurora Santos, Daniel Escrig, Ernesto Simon. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalyst: Catalytic activity and impurities formed // Applied Catalysis A: General, 2011. 392, P 19–27.
- В.З. Фридман, Ф.Х. Сапожникова, И.Я. Петров, Э.И. Эльбер. Исследование алюмомолибденхромового катализатора дегидрирования, - 1986.
- Sonia Carre, Ngi Suor Gnep, Renaud Revel, Patrick Magnoux. Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction. Applied Catalysis A: General, 2008. 348, P. 71 – 78.
- Agnes Szegedi, Margarita Popova, Karoly Lazar. Influence of the acid/base and redox properties of catalysts in the gas-phase dehydration-dehydrogenation of cyclohexanol on iron and titania containing mesoporous materials // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2011. 104. P. 291–301.
- Romero A., Santos A., Yustos P. et al., «J. Ind. Eng. Chem.», 2005, 11, №1, 88-95.
- Медведева О.Н., Бадриан А.С., Киперман С.Л. Кинетика дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в паровой фазе на медношлаковом катализаторе. // Кинетика и катализ.- 1976. -Т. 17, №6.-С. 1530 - 1536.
- Gyung Soo Jeon, Gon Seo, Jong Shik Chung. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over CuO/SiO₂ catalysts: dispersion and catalytic activity // Korean J. of Chem. Eng., - 1996. 13(4), P. 412-414.
- Ernesto Simon, Juana Maria Rosas, Aurora Santos, Arturo Romero. Study of the deactivation of copper-based catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Catalysis Today, 2012. 187, P. 150–158.
- H.A. Wittcof, B.G. Reuben, Industrial Organic Chemical, John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 253-264.

- Лебедева О.Е. Катализаторы и носители из нетрадиционного силикатного и железосодержащего сырья: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Лебедева Ольга Евгеньевна. – Алматы, 2000. – 220с.
- Ерофеев Б. В., Скирган Е. А. Исследование равновесия дегидрирования циклогексанола с применением взвешенного слоя катализатора. //Ж. физ. химии.- 1969.-Т.43, №1.-С.139-144.
- 24. Cubberly A.H., Mueller M.B., J.Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, №6, p. 1535 1536.
- Rovskii V.A., O.N. Medvedeva, R.I. Bel'skaya, N.I. Kol'tsov. The Kinetics of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanon on a modified copper – magnesium catalyst. Plenum Publishing Corporation. 1981. P. 366 – 368.
- Lous C., Che M., // Handbook of Heterogeneous Catalysis (Eds.: G. Ertl, H. Knozinger, J.Weitkamp). New York/Weinheim:Wiley/VCH, 1997. Vol. 1.P. 207.
- Медведева О.Н., Гудков Б.С., Бадриан А.С., Киперман С.Л. / Механизм газо-фазного дегидрирования циклогексанола до циклогексанона на медьмагниевом катализаторе / Изв. Академии Наук СССР, Химическая серия, 1977, №1, с. 19-23.
- А.с. СССР 632387. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Ерофеев Б.В., Таборисская Е.А., Бельская Р.И. – 15.11.1978. – БИ №42.
- 29. Фрейдлин Л.Х., Шарф В.З., Смолян С.З., ЖПХ, 1959, т.32, №4, с. 901-905.
- 30. Бадриан А.С., Медведева О.Н., «Труды ГИАП» Химия и технология продуктов органического синтеза, 1970, вып. 4, с. 48-60.
- Пат. СССР 373922. Катализатор для дегидратации циклических спиртов / Жюгюэн Б. – 12.03.1973. – БИ №14.
- 32. А. с. № 249347 Бекаурин Н.Г. и др., 1968.
- Дзнеладзе Н.Б., Бекаурин Н.Г., Баджадзе Ж.И., Азотная промышленность, 1971, №5, с.20-25.

- 34. Комяков А.М. и др. Авт. свид. № 348540 (1969).
- 35. Власенко В.М. и др. Химическая промышленность, 1961, №1, с. 1-6.
- 36. Лупанов П.А. и др. Химическая промышленность, 1975, №2, с. 99-101.
- Pat. USA 3652460. Method for the preparation of a cyclohexanol to cyclohexanone dehydrogenation catalyst / Emelyanov P. N., Belskaya R. I., Semyachko R. Y. 28.03.1972.
- Пат. РФ 2447937. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его приготовления / Резниченко И.Д., Садивский С.Я., Целютина М.И. и др. – 27.08.2010.
- 39. Denny P.J., Twigg M.V., in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.). Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- 40. Moulijn J.A., van Diepen A.E., Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? // Applied Catalysis A: General. 212, 2001, P. 3-16.
- 41. Медведева О.Н., Шестакова О.Н., Бадриан А.С., «Азотная промышленность», 1973, №2, с. 13-15.
- 42. Бадриан А.С., и др., «Нефтехимия», 1973, т.13, №5, с. 733-737.
- 43. Pat USA 4670605. Process and catalyst for the conversion of cyclohexanol to cyclohexanone / Horn-Ming Chiu, Min-Hon Rei 02.06.1987.
- Пат. РФ 2101083. Способ приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Юрьева Т.М., Давыдова Л.П., Интенберг И.Ш., Макарова О.В. – 10.01.1998.
- 45. Пат. РФ № 2218987, РФ, МПК7 В 01 Ј 23/72. Способ получения окисных катализаторов, содержащих медь со степенью окисления более нуля / Хайнеке Д., Майсснер Р., Хессе М., Геркен Х.; опубл. 20.12.2003, Бюл. №35.
- 46. Пат. РФ № 2190468, РФ, МПК7 В 01 Ј 23/72. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его получения / Хайнеке Д., Майсснер Р., Хессе М., Мэркль Р.; опубл. 10.10.2002.

- 47. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, пер. с англ. под редакцией А.М. Рубинштейна. М., 1973. С. 16.
- Пат. 2157279, РФ, МПК7 В 01 Ј 23/00. Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром / Козлов И.Л., Калинченко Ф.В., Калиневич А.Ю., Данилова Л.Г.; опубл. 17.12.1999, Бюл. №28.
- 49. Пат. 2241540, РФ, МПК7 В 01 Ј 37/04, 23/80. Способ приготовления катализатора для конверсии оксида углерода / Андросов П.Д., Голосман Е.З., Нечуговский А.И.; опубл. 10.12.2004, Бюл. № 34.
- Arturo Romero, Aurora Santos, Daniel Escrig, Ernesto Simon. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalyst: Catalytic activity and impurities formed // Applied Catalysis A: General, 2011. 392, P 19–27.
- Dinghao Ji, Wanchun Zhu, Zhenlu Wang, Guojia Wang. Dehydrogenation of cyclohexanol on Cu-ZnO/SiO₂ catalysts: the role of copper species // Catalysis Communications. – 2007. V. 8. (12). P. 1891–1895.
- M. Popova, M. Dimitrov, V. Dal Santo, N. Ravasio, N. Scotti. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper containing catalysts: The role of the support and the preparation method // Catalysis Communications. – 2012. 17, P. 150–153.
- 53. F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Martra, N. Ravasio, Journal of Catalysis 184 (1990)
- 54. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, Journal of Catalysis 195 (2000) 20–30.
- 55. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievsky. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehygenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺ // Journal of Catalysis. – 222. 2004. P. 545–557.
- 56. Hsin-Fu Chang and Mohammed Abu Saleque / Dependence of selectivity on the preparation method of copper/α-aluminia catalyst in the dehydrogenation of cyclohexanol/ Applied Catalysis A: General, 103 (1993), 233-242p.
- 57. B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shashikala, A.H. Padmasri, S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao. Effect of method of preparation of cop-

per – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 223. 2004. P. 339–345.

- Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Изд. 2-е. - Л., Химия, 1979. - 132 с.
- 59. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э. Стайлз ; Пер. с англ. Л. А. Абрамовой, А. В. Кучерова ; Под общ. ред. А. А. Слинкина . М.: Химия, 1991. 240 с.
- В.З. Фридман, Ф.Х. Сапожникова, И.Я. Петров, Э.И. Эльбер. Исследование алюмомолибденхромового катализатора дегидрирования, - 1986.
- Gyung Soo Jeon, Jong Shik Chung. Effect of iron on Cu/SiO₂ catalyst for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Korean J. of Chem. Eng., 1997. 14(1), P. 49-58.
- Guoyi Bai, Hailong Wang, Huisen Ning, Fei He, Guofeng Chen. Effect of carriers and additives on the activity and stability of copper-based catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol // React. Kinet. Catal.Lett., 2008. 94(2), P. 375-383.
- Gyung Soo Jeon, Jong Shik Chung. Effect of manganese on CuO/SiO₂ catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Korean J. of Chem. Eng., 1997. 14(2), P. 79-87.
- G. Krishna Reddy, K.S. Rama Rao and P. Kanta Rao. Effect of support modification by carbon coverage in the dehydrogenation activity of Cu/Al₂O₃ catalyst // Catalysis Letters. 59. 1999. P. 157–160.
- Александрова Ю.В. Каталитическое окисление оксида углерода: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Александрова Юлия Владимировна. – СПб., 2010. – 165 с.
- G. Krishna Reddy, K.S. Rama Rao and P. Kanta Rao. Effect of support modification by carbon coverage in the dehydrogenation activity of Cu/Al₂O₃ catalyst // Catalysis Letters. 59. 1999. P. 157–160.

- 67. Hsin-Fu Chang and Mohammed Abu Saleque / Dependence of selectivity on the preparation method of copper/α-aluminia catalyst in the dehydrogenation of cyclohexanol/ Applied Catalysis A: General, 103 (1993), 233-242p.
- B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shashikala, A.H. Padmasri, S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, K.S. Rama Rao. Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 223. 2004. P. 339–345.
- SHI Qiujie, LIU Ning, LIANG Yi. Preparation of MgO-supported Cu₂O catalyst and Its catalytic properties for Cyclohexanol dehydrogenation // Chinese Journal of catalysis. – 2007. V. 28 (1), P. 57-61.
- 70. Guoyi Bai , Xinxin Fan, Hailong Wang, Fei He, Huisen Ning. Effect of the preparation method and calcination temperature on Cu-Cr-Mg-Al catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol // React Kinet Catal Lett. – 2009. № 98. P. 341–348.
- Сидельцова М.А., Ерофеев Б.В. Влияние метода нанесения металла на удельную поверхность и активность Си MgO - катализаторов. //Изв. АН БССР, сер. химическая.- 1986. -№2.- С.30-33.
- 72. Сидельцова М.А., Ерофеев Б.В. Влияние метода получения медномагниевых катализаторов на их активность. // Изв. АН БССР, сер. химическая.-1986.- №3.- С.7-10.
- Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002.-696 с.
- Фурман М.С. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. – 240с.
- Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: Монография / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2004. – 315 с.

- 76. Шибков О.О. Формирование водных паст катализаторов и сорбентов на шнековых экструдерах : дис. ... канд. Техн. наук : 05.17.01 / Шибков Олег Олегович. – М., 2008. – 151 с.
- 77. Комова З.В., Зрелова И.П., Вейнбендер А.Я., Шкитина В.И. и др. Бессточная технология медьсодержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2007. № 5. с. 43–50.
- Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. / Под ред. Петрухина О.М. – Москва: Химия, 2001. – 496с.
- Практикум по физико-химическим методам анализа. / Под ред. Петрухина О.М. – Москва: Химия, 1987. – 246с.
- Зубехин А.П., Страхов В.И., Чеховский В.Г. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. -СПб.: Синтез, 1995.-190 с.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Перевод с французского Е. Н. Беловой, С. С. Квитки, В. П. Тарасовой под редакцией академика Н. В. Белова. М.: Наука. 1961. 604 с.
- Ионе К.Г., Карнаухо А.П., Кво Е.Е // Кинетик и катализ. 1971 Т. 12. -С. 457.
- Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. - М.: Наука, 1972. – 459 с.
- 84. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. Пер. с англ. к.х.н. Христенко Л.В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. М.: Мир. 1991. 536 с.
- 85. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
- Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: Учебное пособие. - СПб.: СПбГЭТУ(ЛЭТИ), 1999. - 40с.
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.
 Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. 470 с.

- 88. Определение удельной поверхности катализаторов: методические указания
 / ЛТИ им. Ленсовета; сост. В.И. Дерюжкина, Г.Н. Бузанова. Л.: 1981.14 с.
- Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1979, 324 с.
- Дж. Томас, Р. Лемберт. Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983. – 304с.
- Добкина Е.И. Механическая прочность катализаторов и носителей.
 Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2000. 20 с.
- 92. Фадеева В.С. Формирование структуры пластичных паст строительных материалов при машинной переработке. М.: Госстройиздат, 1972. 224 с.
- Прокофьев В.Ю., Ильин А.П., Широков Ю.Г., Юрченко Э.Н. Выбор оптимальных свойств формовочных масс для экструзии блочных носителей и катализаторов сотовой структуры // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, вып. 4. С. 613-618.
- 94. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики: Ч. 1. Киев: Вища школа, 1975. 268 с.
- 95. Пивинский Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. 2. Дисперсные системы, методы исследования и оценки их реологических свойств // Огнеупоры. 1995. № 12. С. 11-19.
- 96. Ильин А.П. Разработка научных основ и технологии формованных катализаторов и сорбентов: Дисс. докт. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1995. 356 с.
- 97. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Тительман Л.И. Определение оптимальной влажности катализаторных масс на стадии формования // В сб.: Вопросы кинетики и катализа (Закономерности формирования гетерогенных катализаторов). Иваново, 1983. С. 51-54.
- Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. 3 (практикум и задачи). Киев: Вища школа, 1977. 136 с.
- 99. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М.: Стройиздат, 1972. 352 с.

- 100. Фадеева В.С. Формуемость пластичных дисперсных масс. М.: Госстройиздат,1961. 126 с.
- 101. Трофимов А.Н. Разработка механохимической технологии формованных носителей и катализаторов конверсии углеводородов: Дисс. канд. тех. наук: 05.17.01. Иваново, 1989. – 187 с.
- 102. Прокофьев В.Ю. Разработка технологии формованных и блочных катализаторов из глинозёма: Дисс. канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 1994. 176 с.
- 103. Кочетков С.П. Усовершенствование и интенсификация технологии смешанных низкотемпературных катализаторов конверсии окиси углерода. Дисс. канд. тех. наук. Иваново: 1975. 182 с.
- 104. Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории обработки и формования керамических масс. Киев.: Изд-во УССР, 1960. 184 с.
- 105. Шибков О.О. Формирование водных паст катализаторов и сорбентов на шнековых экструдерах : дис. ... канд. Техн. наук : 05.17.01 / Шибков Олег Олегович. – М., 2008. – 151 с.
- 106. Химическая технология керамики: Учеб. Пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматрериалы», 2003. – 496 с.
- 107. Костюченко В.В., Шибков О.О., Бесков В.С., Женса А.В., Водолеев В.В., Гахимзянов Р.А. Газимзянов Р.А. Влияние конструктивных параметров формующего узла и режима работы шнекового экструдера на формование катализаторных паст // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 28–31.
- 108. Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. Механостимулированные полиморфные переходы кварца // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. №7-8, С. 7-13.
- 109. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 264с.
- 110. Драго Р. / Физические методы в неорганической химии, пер. с английского Дяткиной М.Е. // М., Мир, 1987, С. 240.

- 111. Чукин Г.Д. / Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
- 112. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Исследование состава и свойств Рt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. №3. С. 90-92.
- 113. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., и т.д. Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. - №11. – С. 18-23.
- 114. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Часть 1. М.: Химия, 1972. – 360 с
- 115. Карасева С.Я., Красных Е.Л., Леванова С.В., Петров Г.Г., Садивский С.Я., «Росс. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева»), 2006, L, №3, 54-58
- 116. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 260 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность руководителю настоящей работы профессору Ванчурину Виктору Илларионовичу за постоянное внимание и проявленную заботу.

Считаю своим долгом выразить огромную благодарность Павлову Юрию Леонидовичу, ведущему научному сотруднику кафедры ТНВ Костюченко Вячеславу Валериановичу, начальнику сектора каталитических процессов ОАО «Гродно Азот» Марачуку Леониду Ивановичу, старшему научному сотруднику кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Поповой Нелли Александровне за постоянную помощь в проведении исследований на протяжении всего периода работы.

Искренне благодарю всех сотрудников кафедры общей химической технологии и кафедры технологии неорганических веществ за оказанное содействие и дружескую помощь. приложения

Приложение 1. Результаты испытаний катализаторов в реакции дегидрирования циклогексанола

И ото пиро	Tourn		Coc	став сы	рья, ма	c. %				Сост	ав катал	изата,	мас. %)		AIGTUD	Санант
тор	Время	л.к+ сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-сен	л.к+ сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	Актив- ность, %	Селект. %
	252°С 8 ч	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,65	42,24	40,95	11,81	3,69	0,01	0,65	46,29	95,95
	250°C	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,73	31,66	49,52	13,25	4,16	0,01	0,69	59,75	92,58
	16 ч	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,5	32,29	50,33	12,01	4,27	0	0,55	59,56	94,01
	250°C	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,69	30,04	53,92	12,04	2,63	0	0,67	62,38	96,86
	24 ч	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,62	30,73	52,2	12,84	3,03	0	0,58	61,52	94,72
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,66	31,5	50,36	13,13	3,71	0	0,63	59,95	94,06
	32 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,6	30,74	51,4	13,05	3,56	0	0,66	60,53	95,42
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,51	32,73	50,47	12,75	3,01	0	0,54	57,97	97,58
	40 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,46	32,64	50,82	12,57	2,98	0	0,53	58,09	98,15
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,48	31,62	51,78	12,49	3,05	0,01	0,57	59,39	98,06
K CO	48 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,52	31,04	51,91	12,84	3,09	0,01	0,59	60,14	97,15
K-C0	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,45	32,26	50,96	12,91	2,88	0	0,54	58,57	97,56
	56 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,44	31,81	51,34	12,94	2,93	0	0,54	59,15	97,52
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,48	33,67	49,41	12,87	3	0,01	0,56	56,8	97,26
	64 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,44	32,83	49,68	13,52	2,96	0,01	0,56	57,8	96,06
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,44	32,66	50,08	13,35	2,93	0,01	0,53	58,06	96,6
	72 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,38	32,67	51,1	12,66	2,69	0,01	0,49	58,05	98,85
	Средн.	0,11	78,31	6,24	13,72	0,31	1,31	0	0,53	32,54	50,37	12,77	3,21	0,01	0,58	58,5	96,4
	350°С 16 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	13	8,49	2,77	38,48	8,57	9,72	0,95	26	96,44	42,68
	250°C	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66	1	,56	41,25	39,47	14,2	2,59	0,1	0,83	44,55	96,1
	8ч	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66	1	,8	42,47	40,07	13	2,1	0,23	0,33	43,07	100
	Средн.	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66	1	,68	41,86	39,77	13,6	2,35	0,16	0,58	43,81	98,1

Катали-	Темп-ра,				Сост	ав катај	изата,	мас. %	1		Актив-	Селект.					
затор	Время,	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	ц-сен	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
	250°С 8 ч	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,35	36,67	45,27	14,97	2,12	0	0,62	53,37	93,52
	250°C	0,1	78,65	6,01	13,57	0,29	1,38	0	0,32	34,43	50,03	12,99	1,69	0	0,53	56,23	99,54
	16 ч	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,38	33,92	51,31	12,49	1,35	0	0,55	57,52	99,36
	250°C	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,34	32,16	53,17	12,45	1,33	0	0,55	59.73	99,6
	24 ч	0,12	79,86	5,66	12,89	0,32	1,15	0	0,32	3 <u>3</u> ,73	50,4	13,17	1,79	0	0,59	57,11	99,82
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	33,52	51,39	12,64	1,66	0	0,51	57,38	100
	32 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	34,14	50,48	12,94	1,67	0	0,49	56,15	100
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,28	34,63	50,39	12,74	1,48	0	0,48	55,53	100
	40 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,2	34,58	50,55	12,62	1,58	0	0,47	55,59	100
NATC IC	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,74	51,4	12,55	1,56	0	0,49	56,67	100
MAK - K	48 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	33,34	51,55	12,89	1,48	0	0,48	57,18	100
20 % CuO	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,22	34,56	50,36	12,81	1,61	0	0,46	54,68	100
	56 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,61	48,74	13,32	1,68	0	0,44	54,12	99,5
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,27	35,29	49,04	13,29	1,65	0	0,46	54,68	100
	64 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,26	35,73	48,32	13,58	1,67	0	0,44	54,27	99,5
	250°C	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,24	35,51	49,43	12,85	1,56	0	0,41	54,4	100
	72 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34	0	0,21	35,01	50,56	12,54	1,34	0	0,34	55,05	100
	Средн.	0,11	78,31	6,24	13,72	0,31	1,31	0	0,27	34,5	50,14	12,99	1,6	0	0,49	55,62	99,5
	350°С 16 ч	0,11	77,87	6,42	13,95	0,31	1,34		6	2,9	34,07	6,67	6,46	0,09	43,8	96,28	36,87
	250°C	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66		0	0,7	39,23	44,38	13,4	1,91	0,01	0,37	47,4
	8ч	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66		0	0,64	38,15	45,86	12,73	1,84	0,01	0,77	48,85
	Средн.	0,12	74,59	7,54	15,73	0,36	1,66		0	0,67	38,69	45,12	13,07	1,87	0,01	0,57	48,13

Катали-	Темп-ра,		Соста	ав сырь	я, мас	. %				Соста	ав катал	изата, 1	мас. %)		Актив-	Селект.
затор	Время л.к+сп.		анол	анон	бцгэ	фенол	T.K	ц-сен	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	T.K	дианон	фенол	ность, %	%
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,39	36,57	55,29	6,32	1,11	0	0,32	60	98,44
	8ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82		0,18	41,24	51,22	6,21	1	0	0,16	54,9	99,49
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,11	37,86	54,19	6,77	0,95	0	0,11	58,59	98,76
	16 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,17	38,62	53,3	6,69	1,03	0	0,18	57,76	98,51
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,19	39,01	53,02	6,63	1	0	0,15	57,34	98,7
	24 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,19	37,7	54,2	6,71	1,03	0	0,17	58,76	98,49
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,2	47,52	44,54	6,68	1	0	0,06	48,02	98,51
MAK – K	32 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,2	44,23	47,88	6,61	1,01	0	0,06	51,43	99,3
20 %	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	43,88	48,26	6,61	0,99	0	0,06	51,82	99,35
меди	40 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	43,14	48,85	6,71	1,02	0	0,06	52,63	99,06
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,2	40,32	51,75	6,61	1,03	0	0,08	55,73	99,25
	48 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	41,78	50,28	6,64	1,01	0	0,08	54,12	99,23
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	43,78	48,18	6,76	1,01	0	0,06	51,93	98,97
	56 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	43,9	48,12	6,7	1,01	0	0,06	51,8	99,09
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	41,95	50,17	6,57	1,02	0	0,09	53,94	99,33
	64 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	41,41	50,7	6,58	1,01	0	0,09	54,53	99,33
	Средн.	0,24	91,25	1,335	6,285	0,015	0,88	0	0,19	41,76	50,31	6,63	1,01	0	0,10	54,22	99,02

Катали-	Темп-ра,		Соста	ав сырн	ья, мас.	%					Актив-	Селект.					
затор	Время,	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	т.к	ц-сен	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	%
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,2	42,78	49,82	6,37	0,8	0	0,03	53,2	99,77
	8ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82		0,21	44,69	47,9	6,29	0,89	0	0,02	51,12	99,73
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,19	42,08	50,45	6,33	0,94	0	0,02	53,97	99,62
	16 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,21	38,58	53,73	6,5	0,95	0	0,03	57,8	99,24
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,19	40,64	51,66	6,51	0,97	0	0,03	55,55	99,17
	24 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,21	38,67	53,46	6,66	0,97	0	0,02	57,7	98,91
	250°C	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,2	48,53	43,67	6,61	0,96	0	0,01	46,92	98,82
	32 ч	0,28	91,43	1,29	6,18	0,01	0,82	0	0,21	43,65	48,61	6,55	0,97	0	0,02	52,07	99,6
H3 – 11	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,2	44,61	47,63	6,56	0,98	0	0,01	51,01	99,56
	40 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,22	43,46	48,82	6,54	0,95	0	0,01	52,27	99,67
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,22	44,88	47,48	7,21	0	0	0,02	50,72	99,81
	48 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	44,68	47,52	6,6	0	0	0,02	50,94	99,47
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,23	45,81	46,32	6,66	0,97	0	0,02	49,7	99,3
	56 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,21	45,67	46,66	6,52	0,93	0	0,01	49,85	99,74
	250°C	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,22	45,38	46,91	6,52	0,95	0	0,02	50,17	99,66
	64 ч	0,2	91,07	1,38	6,39	0,02	0,94	0	0,2	48,99	43,21	6,63	0,95	0	0,02	46,21	99,41
	Средн.	0,24	91,25	1,335	6,285	0,015	0,88	0	0,21	44,02	48,27	6,58	0,83	0	0,02	51,73	99,45

137 Приложение 2

«УТВЕРЖДАЮ» Технический директор ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» А.В. Дульнев 2 STATADOZOZA 2014 г. MANDA

АКТ

по отработке технологии и приготовлению опытной партии медьалюмокремнеземного катализатора МАК-К для дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама

В период с 5 по 6 июня 2014 г. в катализаторном цехе ООО «НИАП КАТАЛИЗА-ТОР» проводились работы по отработке технологии катализатора МАК, разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева проф. Ванчуриным В.И. и асп. Джумамухамедовым Д.Ш.

Для приготовления катализатора использована аммиачно-карбонатная технология, заключающаяся в нанесении меди в форме гидроксокарбоната (ГКМ) из водного раствора ее аммиачно-карбонатного комплекса на носитель. Медно-аммиачно-карбонатный раствор (МАКР) с концентрацией 100 г/л СuO готовили путем растворения ГКМ в карбонизированном аммиачном растворе, а также использовали МАКР с концентрацией 150 г/л CuO, производимый в ООО «НИАП КАТАЛИЗАТОР». В качестве носителя использовали механическую смесь белой сажи и бемита в массовом отношении 2,7.

Нанесение ГКМ осуществляли при температуре 85-90 ⁰С в течение 5 ч в эмалированном реакторе объемом 60 л, снабженным мешалкой и паровой рубашкой. Полученную суспензию фильтровали вели под вакуумом в нутч-фильтре. Осадок-лепешку обезвоживали в сушильном электрическом шкафу при температуре 110-120 ⁰С в течение 10-12 ч. Высушенную массу пропускали через дисковую дробилку до состояния порошка, перемещали в работающий Z -образный смеситель, увлажняли водой до влажности 45-47% и готовили катализаторную пасту с добавлением 10% мас.% раствора ОП-10. Пасту формовали в гранулы в однозаходном шнековом экструдере ФШ-063 с металлической фильерой (*d* отв = 5 мм). Сырые гранулы сушили при температуре 110-120 ⁰С в течение 5 ч. Прокалку гранул проводили в муфельной печи при температуре 260 – 270 °С с выдержкой 3-4 ч.

Готовый катализатор имеет состав, мас.%:

$$\begin{array}{l} CuO \ -19,9 \\ SiO_2 \ -54,0 \\ Al_2O_3 \ - \ 17,0 \end{array}$$

Усредненные данные по физико-химическим характеристикам катализатора МАК-К представлены в таблице.

Характеристика	Значение
Внешний вид	Однородные гранулы
	бирюзового цвета
Размер гранул (диаметр х длина), мм	5 x 12
РФА	рентгеноаморфный
Механическая прочность на раскалывание, кг/мм	1,0
Насыпная плотность, т/м ³	0,60-0,70
Удельная поверхность, м ² /г	250-300
Потери при прокаливании (ППП), %	10,6

Таблица. Физико-химические характеристики катализатора МАК-К

Таким образом, в условиях катализаторного цеха ООО «НИАП КАТАЛИЗАТОР» проведена отработка технологии и приготовлена опытная партия нового медьалюмокремнеземного катализатора МАК-К для дегидрирования циклогексанола в производстве капролактама. Способ получения катализатора в целом хорошо вписывается в промышленную технологию медьсодержащих контактов, действующую в ООО «НИАП КАТАЛИЗА-ТОР», не сопровождается образованием дополнительных отходов, но требует незначительных изменений в режиме работы реактора – мешалки на стадии нанесение ГКМ на носитель в направлении повышения интенсивности перемешивания.

После получения и подтверждения высоких эксплуатационных характеристик катализатора МАК-К в реакции дегидрирования циклогексанола может быть принято решение о наработке промышленных партий для агрегатов производств капролактама.

от ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Гл. спец. по технологии ООО

«НИАП КАТАЛИЗАТОР»,

к.т.н. Ефремов В.Н..

от РХТУ им. Д.И. Менделеева проф., д.т.н., Ванчурин В.И.

асп. Преуния Джумамухамедов Д.Ш

139 Приложение 3

Harausuur Staraus

«УТВЕРЖДАЮ» Зам. главного инженера по перспективному развитию ОАО «Гродно Азот» О.В. Леонов 11 8.50 12 2014 г.

АКТ

испытаний опытной партии медьалюмокремнеземного катализатора МАК-К для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Сектором каталитических процессов ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот» на многоканальной установке проточного типа проведены сравнительные испытания следующих образцов катализаторов для дегидрирования циклогексанола:

- опытного образца МАК-К (разработанного в РХТУ им. Д.И. Менделеева) и приготовленного в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»;
- промышленного образца H3-11 (производство фирмы BASF, Германия).

Условия проведение испытаний: загрузка образцов катализаторов в реактор 40 мл, температура реакции 250 °С, давление – атмосферное, объёмная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹. После завершения основных испытаний образцы катализаторов подвергали проверке на термостабильность и осмоление. Для этого их перегревали в токе паров циклогексанола при температуре 350°С и объёмной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹).

В таблице приведены результаты испытаний. Видно, что в рабочих условиях при температуре 250 °C активность и селективность катализаторов МАК-К и H3-11 практически одинаковы (степень конверсии составила 61,29 % и 61,41 % соответственно, а селективность -99,0 % и 99,4 % соответственно). После перегрева при 350°C активность катализатора H3-11 упала почти в 2,3 раза, до 27,08%. Активность катализатора МАК-К снизилась всего в 1,4 раза, до 43,15 % Таким образом, по показателю термостабильности катализатор МАК-К существенно превосходит катализатор H3-11.

На основании положительных результатов испытаний целесообразно провести испытания МАК-К в промышленном реакторе в производстве капролактама.

Расшифровка сокращений, приведенных в таблице:

Л.к + сп. - легкокипящие+ спирты (на хроматограмме выписываются до циклогексанола), Анол - циклогексанол,

Анон - циклогексанон,

БЦГЭ - смесь бутилциклогексилового эфира и амилциклогексана,

Дианон - циклогексилиденциклогексанон-2,

Т.к. - тяжелокипящие (на хроматограмме выписываются после циклогексанола),

Начальник ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот»

А.С.Кухарев

		a. resymbiator nem	birtainni (оризцо	- Kuru	marop	ов для д	Спидр	прован	тя цикл	orekeano.	а в ци	CHOICK	canon			
Катализатор	Об. скор.	Температура, продолжительность		Coc	тав сыр	ья, % ма	с					Актив-	Селек-				
· · · · ·	Ч ¹	испытаний	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	фенол	Т.К	л.к+сп.	анол	анон	бцгэ	Т.К	дианон	фенол	ность, %	м %
	1	T=250°С 54 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0,19	1,16	0,12	30,9	54,56	12,74	1,26	0	0,46	61,29	99,0
МАК-К Ласса 22,35 г.	0,5	Перегрев, Т=350°С 12 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0,19	1,16	3,02	4,23	52,5	8,46	5,51	0	26,15	94,69	61,4
	1	После перегрева T=250°C 6 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0 <mark>,1</mark> 9	1,16	0,42	45,32	39,92	12,63	1,37	0	0,35	43,15	99,3
LI2 11	1	T=250°С 54 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0,19	1,16	0,19	30,76	54,85	12,73	1,24	0	0,22	61,41	99,4
H3-11 (BASF) Macca 29,1 r	0,5	Перегрев, Т=350°С 12 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0,19	1,16	1,86	4,25	62,58	13,04	2,17	0	16,1	94,66	74,71
	1	После перегрева T=250°C 6 ч	0,1	79,71	6,2	12,64	0,19	1,16	0,18	58,13	27,87	12,44	1, <mark>1</mark> 6	0	0,23	27,08	99,7

Таблица. Результаты испытаний образцов катализаторов для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Начальник сектора каталитических процессов ОАО «Гродно Азот»

Ip

Л.И.Марачук

0

140