

УДК 541.128.66.097.6

Т.БЕЙСЕКОВ, канд.хим.наук, доц.,
М.С.ЕРЖАНОВА, докт.хим.наук, проф.,
Ю.М.МАМАТОВ, ст.науч.сотр.,
Е. БАХАНОВ, ст.инж.
(Казанск.хим.-технол.ин-т)

ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА НА МЕДНОАЛЮМИНИЙХРОМЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ранее [1–6] нами было показано, что медные катализаторы, промотированные различными переходными металлами, проявляют высокую активность и селективность в реакции гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт под давлением H_2 .

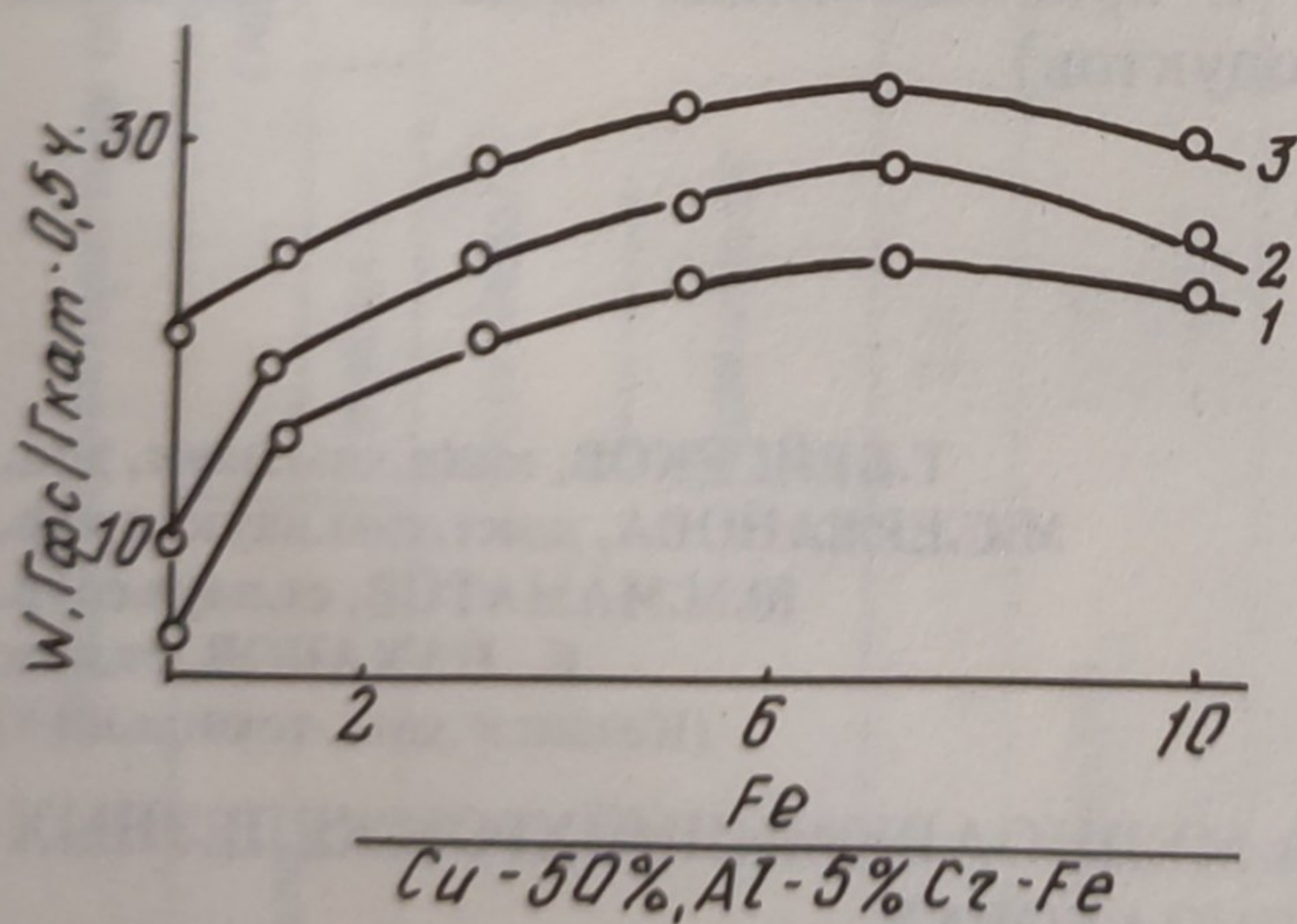
Данная работа, являясь продолжением предыдущих исследований, посвящена дальнейшему повышению активности и стабильности известного катализатора на основе трехкомпонентного медноалюминийхромового (50% Al, 5% Cr) сплава путем модифицирования его добавками четвертого компонента — железа.

Методика приготовления сплавов-катализаторов и проведения опыта в автоклаве Вишневого или на установке колонного типа описана в [6]. Исходные сплавы имеют следующий состав: алюминия 50 вес.%, меди 35–45, хрома 5, железа до 10 вес.%. Для гидрирования использовали 250 мл 10%-ного водного раствора свежеперегнанного фурфурола (т.кип. 162°C) и 0,75 г соответствующего катализатора.

Наиболее активный состав катализаторов испытали в стационарном состоянии для непрерывного гидрирования фурфурола на проточной установке колонного типа.

Хроматографический анализ продуктов реакции (на "Хром-4") показал, что гидрирование фурфурола на исследуемых катализаторах осуществляется строго селективно до фурфурилового спирта (ФС). Активность катализаторов определяли по скорости гидрирования (W), выраженной в г ФС на 1 г катализатора за 0,5 ч ($\Gamma_{\text{ФС}}/\Gamma_{\text{кат}} \cdot 0,5 \text{ ч}$).

На рис. 1 показана зависимость активности скелетного меднохромового (5% Cr) катализатора при различных температурах и 8 МПа от содержания железа в сплаве. Из него следует, что "кривая активности" проходит через максимум, соответствующий катализатору с 7% железа, скорость гидрирования на котором при 90°C и 8 МПа в 2,5 раза выше, чем у скелетного Cu-Cr (5% Cr) контакта. Активность остальных промотированных железом катализаторов в 1,7–2,3 раза превышает соответствующую величину для меднохромового (5% Cr) контакта без добавки.



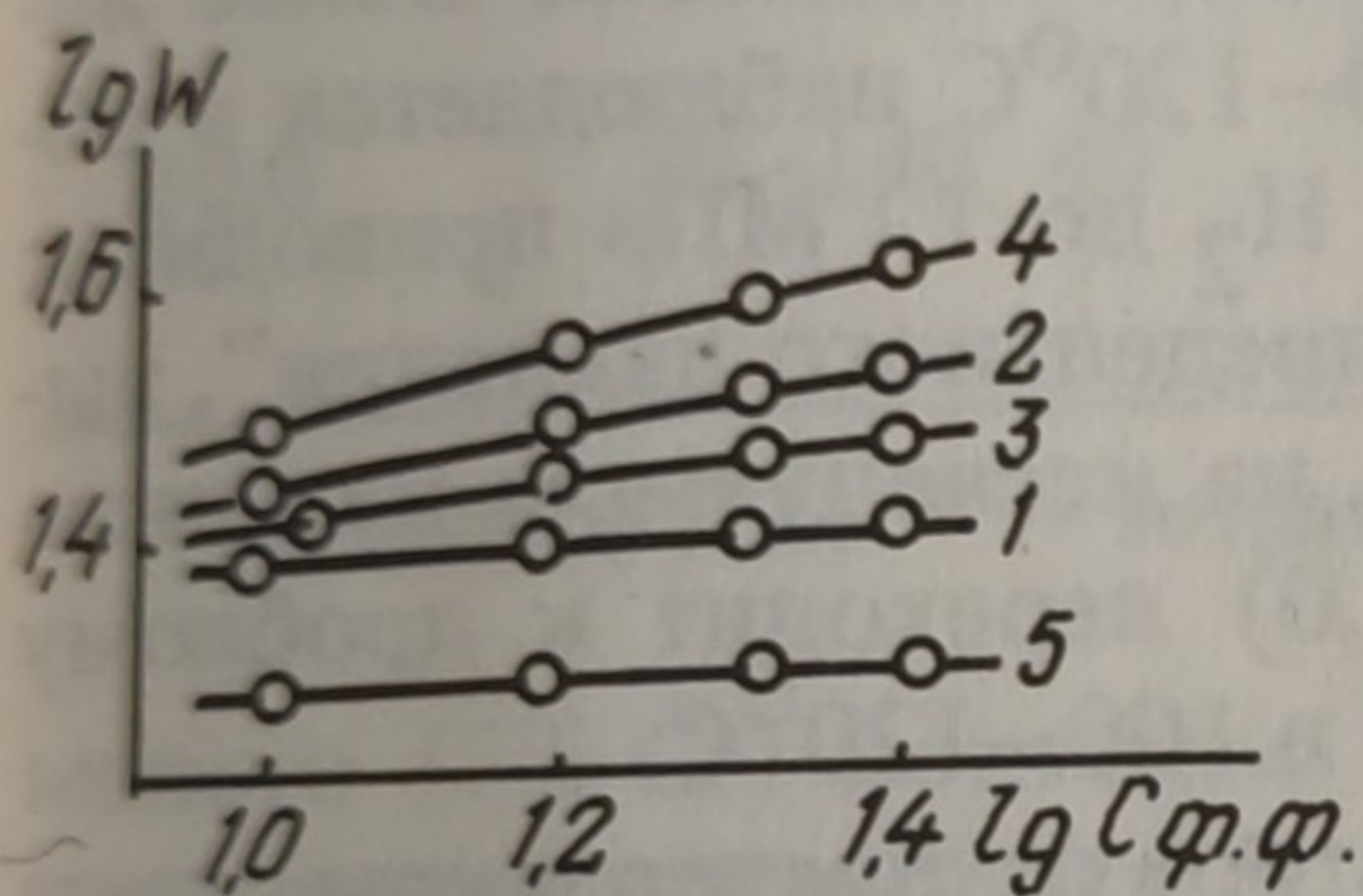
1. Зависимость скорости гидрирования фурфурола при 60, 90, 120°C и 8 МПа от количества введенного в медноалюминийхромовый сплав железа.

поверхностей катализаторов, что положительно сказывается на их активности.

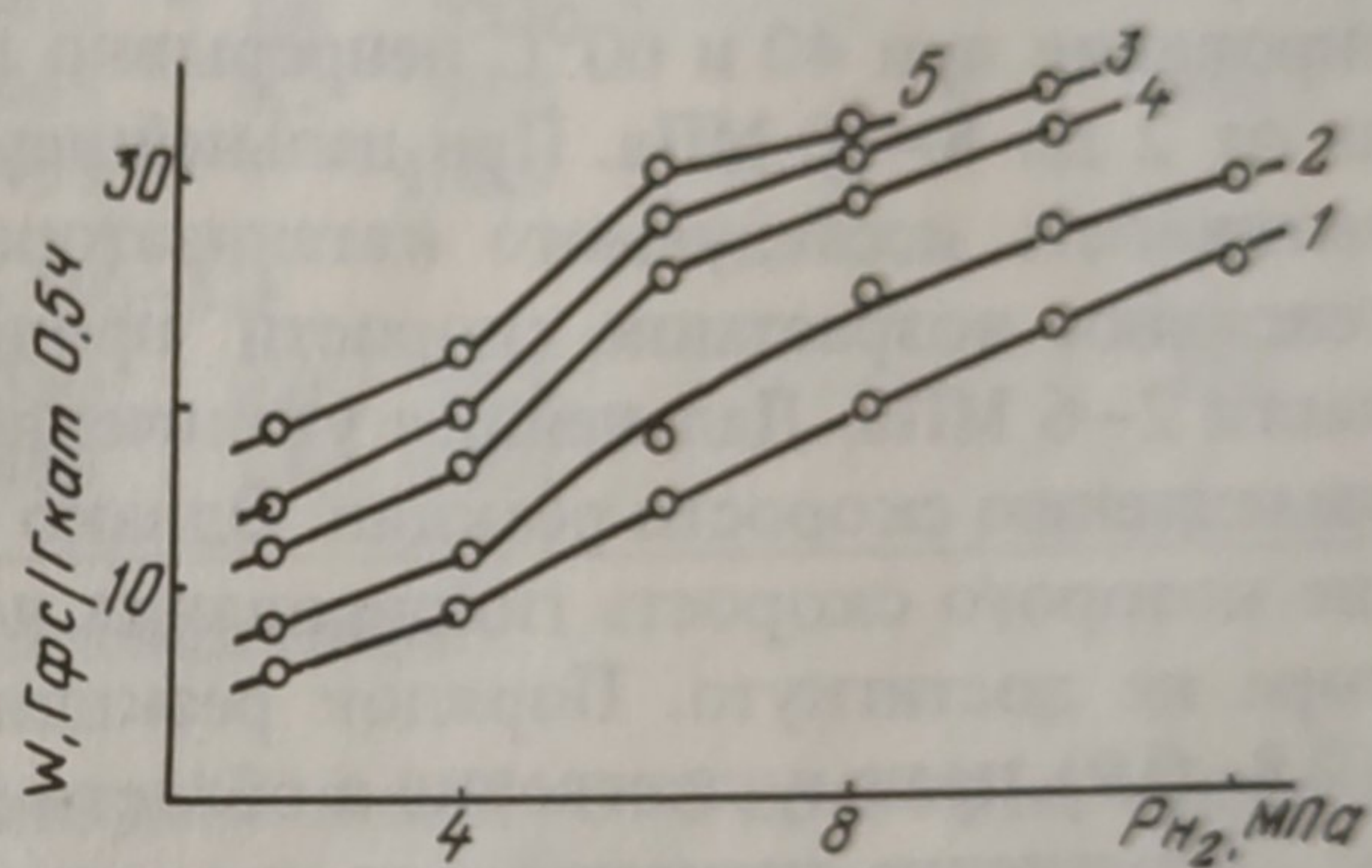
Промотирующий эффект железа, исходя из данных фазовоструктурного состава (табл. 1), объясняется изменением соотношения известных CuAl_2 , Cu_2Al_7 фаз, исчезновением эвтектики ($\text{Al} + \text{CuAl}_2$) в результате образования нового тройного интерметаллида $\text{Cu}_2\text{Al}_7\text{Fe}$, разрушение которого способствует формированию качественно и количественно новых активных центров на поверхности. Одновременное введение добавок двух металлов в сплав вызывает деформацию кристаллической решетки меди, размельчает ее кристаллы, увеличивает величину удельных

Табл. 1. Результаты фазово-структурного анализа медноалюминийхромжелезных (50% Al, 5,0%Cr) сплавов-катализаторов

| Добавки железа, вес. % | Фазовый состав сплавов | | | | Катализаторы | | |
|------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|---|
| | CuAl_2 | эвтектика (Al+CuAl ₂) | CrAl_7 | $\text{Cu}_2\text{Al}_7\text{Fe}$ | параметр решетки (a), Å | размер кристаллов (L), Å | удельная поверхность (S), м ² /г |
| 1,0%, Fe | 75 | 2 | 4,8 | — | 3,61 | 87 | 68,4 |
| 3,0 | 70 | 6 | 5,0 | 3,0 | 3,62 | 81 | 73,5 |
| 5,0 | 70 | — | 5,8 | 13,0 | 3,62 | 84 | 75,0 |
| 7,0 | 59 | — | 5,0 | 22,0 | 3,62 | 80 | 73 |
| 10,0 | 46 | — | 5,0 | 35 | 3,62 | 75 | 78 |
| без Fe | 84,7 | 8 | 4,7 | — | 3,61 | 90 | 40,5 |

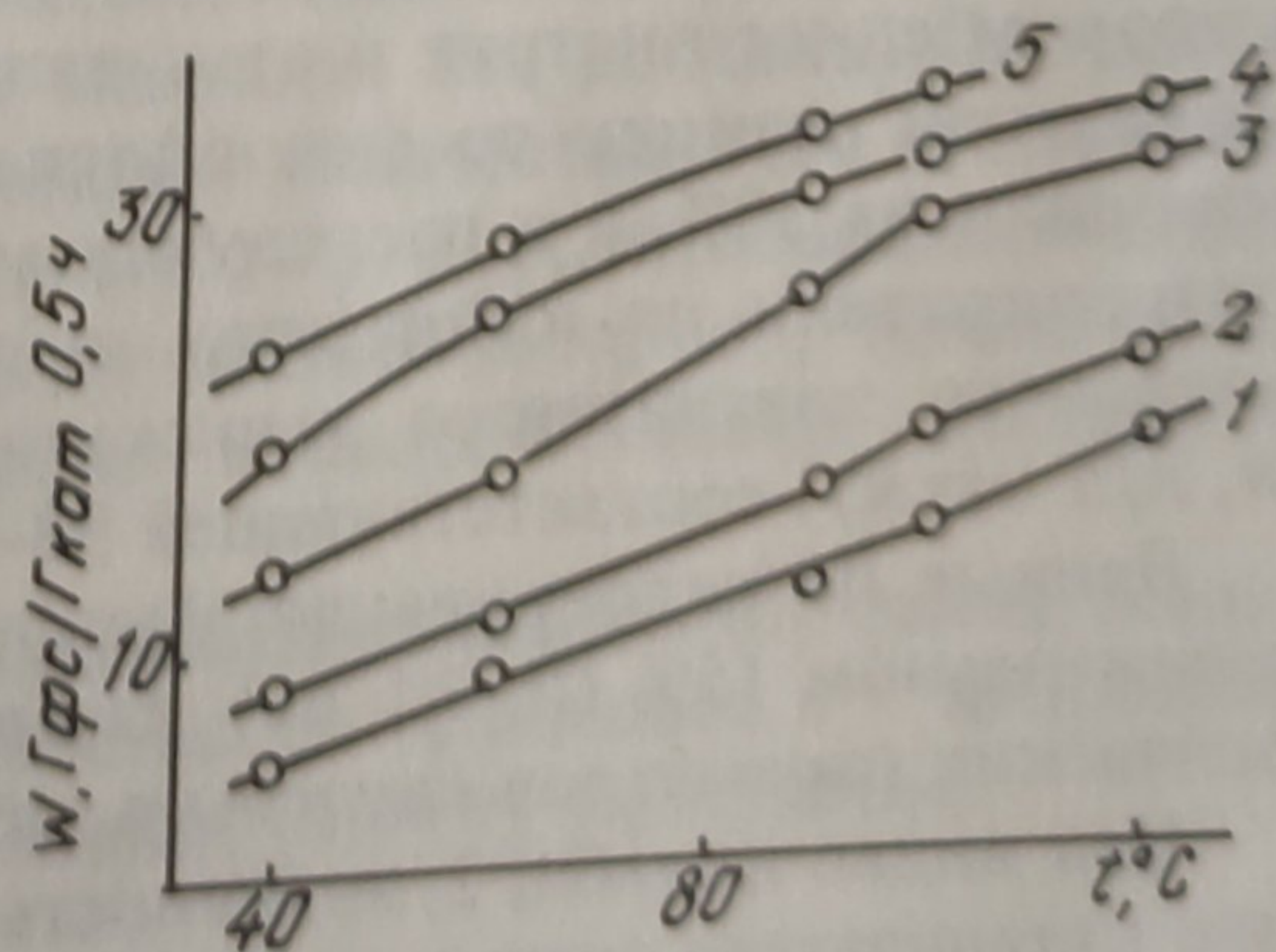


2. Изменение логарифма скорости гидрирования ($\lg W$) в зависимости от логарифма концентрации фурфурола $\lg C_{\text{ф.ф}}$ при 1,2 – 60°C, 3,4 – 90, 5 – 120°C и 5 – 4 МПа, 3 – 8, 1, 4 – 10, 2 – 12 МПа на Cu – Cr – Fe (5% Cr, 7% Fe) катализаторе.



3. Влияние давления H_2 на активность скелетного Cu – Cr – Fe (5% Cr, 7% Fe) катализатора при 1 – 40°C; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 100; 5 – 120°C.

4. Зависимость скорости гидрирования фурфурола при 1–2 МПа; 2–4; 3–6; 4–8; 5–10; 6 – 12 МПа от температуры опыта в присутствии меднохромжелезного катализатора.



В предварительных опытах было показано, что скорость гидрирования в исследуемых условиях растет пропорционально количеству исходного сплава. Это свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Рис. 2 демонстрирует зависимость логарифма скорости гидрирования ($\lg W$) от логарифма концентрации фурфурола ($\lg C_{\text{фф}}$) на скелетном меднохромжелезном (5% Cr, 7% Fe) катализаторе при различных условиях. Из рисунка следует, что повышение давления H_2 при температурах 120; 90; 60°C соответственно до 4; 8; 10 МПа практически не приводит к изменению активности катализатора с ростом концентрации фурфурола. Это говорит о нулевом порядке реакции по гидрируемому соединению. Однако повышение давления H_2 при 60° до 12 МПа или при 90°C до 10 МПа вызывает постепенное увеличение скорости гидрирования с концентрацией фурфурола. Порядок реакции по непредельному соединению при этом становится дробным (0,2). Одной из причин этого является недостаток гидрируемого вещества на поверхности в результате относительно высокой скорости процесса.

Влияние давления H_2 на активность меднохромжелезного катализатора при различных температурах отображено на рис. 3. Видно, что скорость гидрирования при 40 и 60°C непрерывно возрастает с ростом давления водорода от 2 до 8–10 МПа. При дальнейшем повышении давления H_2 до 12 МПа активность исследуемого катализатора увеличивается медленно. Более интенсивное возрастание скорости процесса при 90–120°C наблюдается в области 2–6 МПа. Дальнейшее увеличение давления H_2 до 12 МПа приводит к замедлению скорости реакции. Однако значение "предельного давления", выше которого скорость гидрирования не меняется, на исследуемом катализаторе не достигнуто. Порядок реакции по H_2 (1,0) переходит к дробному (0,8–0,9) преимущественно в области 10–12 МПа и 100–120°C.

Изменение активности исследуемого катализатора от температуры опыта при различных давлениях H_2 приведено на рис. 4. Характерно, что скорость гидрирования фурфурола при всех давлениях H_2 монотонно увеличивается с ростом температуры опыта от 40 до 120°C. Значение "предельной температуры" в исследуемых нами условиях практически не достигнуто. Величина кажущейся энергии активации процесса находится в пределах 4–6 ккал/моль.

Далее медноалюминийхромжелезный (5% Cr, 7% Fe) катализатор испытали в стационарном состоянии на проточной установке колонного типа для реакции непрерывного гидрирования чистого свежеперегнанного фурфурола без растворителя. Перед опытом сплав выщелачивали 10%-ным водным раствором едкого натрия и отмывали от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Выщелачивание алюминия вначале проводили на 30%, а в последующем — на 5%. Степень удаления алюминия контролировали по количеству выделившегося водорода. Активность стационарного катализатора выражали по величине их контактной нагрузки (W , л/л кат.ч), соответствующей 98–100%-ному выходу целевого продукта.

Данные по гидрированию фурфурола на стационарном медноалюминийхромжелезном (5% Cr, 7% Fe) катализаторе в условиях варьирования технологических параметров сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, активность и стабильность исследуемого стационарного катализатора значительно превосходят таковые для медноалюминийхро-

Табл. 2. Результаты непрерывного гидрирования фурфурола на стационарном Cu-Al-Cr-Fe-38-50-5,0-7,0-сплавном катализаторе при различных условиях

| Степень удаления Al, % | t, °C | P _{H₂} , МПа | W _{H₂} , ч ⁻¹ | W, л/л, кат. ч | Состав и выход продуктов реакции, % | | | Относительная продолжительность опыта, ч |
|------------------------|--------|----------------------------------|--|--------------------|-------------------------------------|-------|--------|--|
| | | | | | фф* | фс | тгфс** | |
| 30,0 | 120 | 20 | 180 | 0,350 | 2,5 | 97,5 | — | 490 |
| | | 40 | | 0,435 | 0,7 | 99,3 | — | |
| | | 60 | | 0,472 | — | 100,0 | — | |
| | | 80 | | 0,375 | 0,6 | 99,4 | — | |
| 35,0 | 100 | 40 | 180 | 0,440 | 1,6 | 98,4 | — | 478 |
| | 120 | | | 0,460 | 0,2 | 99,8 | — | |
| | 140 | | | 0,520 | — | 100,0 | — | |
| | | | | 10 | 0,409 | 1,6 | 98,4 | |
| 40,0 | 120 | 40 | 60 | 0,435 | 1,0 | 99,0 | — | 450 |
| | | | 120 | 0,465 | 0,2 | 99,8 | — | |
| | | | 180 | 0,493 | — | 100,9 | — | |
| | | | | | | | | |
| 30,0 | 80-140 | 40 | 180 | Cu-Al-Cr-45-50-5,0 | | | | 320 |
| | | | | 0,330 | 0,0 | 98,1 | — | |
| | | | | 0,460 | 1,8 | 100,0 | — | |

* — фурфурол; ** — тетрагидрофурфуриловый спирт.

мового (5% Cr) контакта. Варьирование давления H₂ от 2 до 6 МПа, температуры опыта в пределах 80–140°C, глубины выщелачивания алюминия от 30 до 40%, скорости барботажа H₂ в интервале 10–180 ч⁻¹ приводят к росту активности катализатора в 1,2–1,3 раза.

Таким образом, в данной работе исследовано влияние добавки железа на активность и стабильность работы ранее разработанного медноалюминийхромового (50% Al, 5% Cr) катализатора в реакции периодического и непрерывного гидрирования фурфурола при широком варьировании технологических параметров. Показано, что исследуемые катализаторы проявляют высокую активность и селективность по фурфуриловому спирту. Скорость гидрирования фурфурола на промотированных железом катализаторах в 1,7–2,5 раза выше, чем у меднохромового (5% Cr) контакта без добавки. Промотирующий эффект железа объясняется изменением количественного соотношения известных CuAl₂, CrAl₇ фаз и эвтектики (Al + CuAl₂), образованием нового тройного интерметаллида Cu₂Al₇Fe, разрушение которого, по-видимому, способствует формированию качественно новых активных центров на поверхности.

Стационарный медноалюминийхромжелезный катализатор также обладает значительной активностью и стабильностью по сравнению с непромотированным железом медноалюминийхромовым (5% Cr) контактом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 430876 (СССР). Катализатор для получения фурилового спирта /Ержанова М.С., Бейсеков Т., Елемесов Е. – Оpubл. в Б.И., 1974, № 21. 2. А.с. 436674 (СССР). Катализатор для гидрирования фурфурола/Ержанова М.С., Бейсеков Т., Надиров Н.К., Елемесов Е. – Оpubл. в Б.И., 1974, № 27. 3. Селективное гидрирование фурфурола на скелетных медных катализаторах с добавками металлов платиновой группы/Д.В. Сокольский, М.С. Ержанова, Т. Бейсеков и др. В сб.: Химия и химическая технология. Алма-Ата, 1974, вып. 15, с. 113. 4. А.с. 511096 (СССР). Катализатор для гидрирования фурфурола/Ержанова М.С., Бейсеков Т., Момбеков С.А. – Оpubл. в Б.И., 1976, № 15. Гидрирование фурфурола на скелетных медных катализаторах под давлением водорода/ Д.В. Сокольский, М.С. Ержанова, Т. Бейсеков и др. – В сб.: Химия и химическая технология. Алма-Ата, 1976, вып. 20, с. 144. 6. Гидрирование фурфурола на скелетных меднотанталовых катализаторах под давлением водорода/ М.С. Ержанова, Т. Бейсеков, Ю.М. Маматов и др. – Химическая промышленность, 1978, № 6, с. 420.