

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПАРОФАЗНОЙ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Хусенов Абдурасул Ўктамович

ДжизПи Лаборант кафедры химической технологии

Турабджанов Садриддин Махамединович

Ректоры Ташкентского технического университета д.т.н., профессор

Тангяриков Нормурод Сайитович

ДжизПи кафедры химической технологии д.т.н., профессор

E-mail: abdurasulhusenov4@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработаны новые смешанные полифункциональные катализаторы гидратации ацетиленов до ацетальдегида и ацетона, исследованы их свойства и предложены различные пути образования ацетона по реакции гидратационной конденсации ацетиленов.

Ключевые слова: соляная кислота, уксусная кислота, гидрат оксида алюминия, бентонит.

Нами в последние 10 лет изучается сопряженный процесс гидратации ацетиленов с одновременным получением уксусного альдегида, ацетона или их смеси в присутствии смещенных полифункциональных катализаторов. В качестве катализатора использовали смеси оксида цинка, фторидов кадмия, цинка, алюминия и оксида железа нанесенный на оксид алюминия, содержащий, % масс.

ZnO – 5,0-15,0; CdF_2 – 5,0-15,0; Fe_2O_3 – 5-10; Al_2O_3 – 70,0-80,0.

Катализаторы готовили методом мокрого смешения активных компонентов с носителем, формованием, сушкой и прокаливанием. В качестве носителя использовали гидрат оксида алюминия ТУ 6-03-7-14-78, (ППП-33%) и бентонит Навоинского месторождения.

В качестве пептизирующего агента использовали 3-5%-ные растворы плавиковой, соляной и уксусной кислот или фтористого аммония.

Были определены текстурные характеристики синтезированных катализаторов. Кадмийцинк-алюминиевые катализаторы характеризуются

следующими показателями (средние значения) $S_{уд}=110-210$ м²/г; механическая прочность 4,6-6,0 МПа; средний радиус пор – 40-50 нм. Основные показатели синтезированных катализаторов приведены в таблице-1.

Рентгенограммы сняли на дифрактометре марки «Дрон-2» (излучение Cu α -медная, скорость 2·град/мин.). Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

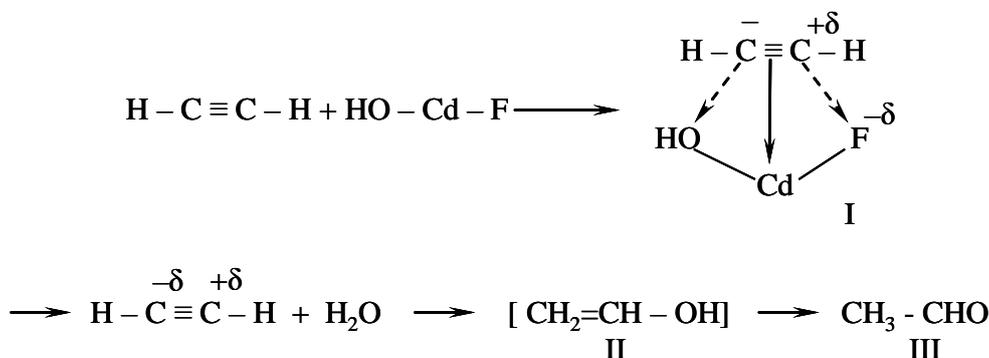
Физико-химические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов

№	Состав, % масс.	Удельная поверх- ность, м ² /г	Меха- ничес- кая проч- ность, МПа	Содержание в катализате		Срок службы д регенера-ции, час	Конвер-сия ацети-лена, %
				Ацетальде-гид	Аце-тон		
1	CdF ₂ – 3,0 ZnO – 15,0 AlF ₃ – 2,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	120	4,2	30,0	50,0	80,0	82,0
2	CdF ₂ – 5,0 ZnO – 10,0 ZnF ₂ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	165	4,6	34,0	45	96,0	85,0
3	CdF ₂ – 10,0 ZnO – 10,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	156	4,8	45,0	36,0	120	87,0
4	CdF ₂ – 10,0 ZnO – 5,0 AlF ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	182,0	5,1	62,0	21,0	150	90,0
5	CdF ₂ – 20,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	150	5,2	82,0	5,0	185	92,0
6	CdF ₂ – 10,0 ZnF ₂ – 5,0 Fe ₂ O ₃ – 5,0 Al ₂ O ₃ – 80,0	210	6,0	3,0	90,2	210	94
7	CdF ₂ – 10,0 ZnO – 10,0 Бентонит– 80,0	140	4,2	30,2	45,0	62,0	70,0
8	CdF ₂ – 10,0 ZnO – 5,0 ZnF ₂ – 3,0 Fe ₂ O ₃ – 2,0 Бентонит– 80,0	176	7,2	25,0	60,0	140	74,0

Как видно из данных таблиц селективность процесса образования ацетальдегида и ацетона зависит от содержания фторида кадмия и оксида цинка на катализаторе.

Рентгеноструктурным анализом установили, что во время приготовления катализатора фторида цинка, кадмия и алюминия частично гидролизуются

образованием гидроксифториды - $Zn(OH)F$; $Cd(OH)F$; $Al(OH)_2F$ и $Al(OH)F_2$. Гидроксифториды кадмия, цинка и алюминия создают кислотные центры на поверхности катализатора. При этом усиливается сорбция ацетилена и воды, в результате чего молекулы последних поляризуются по схеме.



Смесь ацетальдегида с ацетоном получают следующим образом. Ацетилен помещают в воду при температуре 75 – 90 °С и при соотношении ацетилен: вода = (1:3) – (1:5) моль пропускают через слой катализатора при температуре 360 °С объемной скоростью 160-200 ч⁻¹. Выходящей из реактора парогазовая смесь охлаждают в холодильнике. При этом образуются 30-35%-ные водные растворы смеси ацетальдегида и ацетона с примесями кротонового альдегида, паральдегида и др. Ацетальдегид и ацетон из продуктов реакции выделяют ректификацией.

С целью поддержания степени конверсии ацетилена, на уровне в среднем 80%, через каждые 30 ч температуру реакции поднимают на 10 °С. Через 180 – 200 ч. работы катализатора конверсии ацетилена снижается до 70 %. Тогда реакцию останавливают, систему продувают азотом и регенерируют катализатор. Регенерацию осуществляют при температуре 450 – 500 °С в течение 8-12 ч.

Было изучено влияние температуры; соотношения ацетилена: воды, объемной скорости и высоты слоя катализатора на выход целевых продуктов и конверсии ацетилена.

Влияния температуры на выход целевых продуктов и конверсии ацетилена.

Таблица 2

Катализатор №6, $C_2H_2 : H_2O = 1: 5$; $W_{общ} = 180 \text{ ч}^{-1}$.

Температура, °С	Общий выход ацетальдегида с ацетоном, на прореагировавший ацетилен, %	Конверсия C_2H_2 , %
320	32,0	35,0
340	45,0	50,0
360	74,0	80,0
380	91,0	92,0
400	83,0	94,0
420	80,0	95,0
440	72,0	94,0

Как видно из данных таблиц с повышением температуры от 320 до 380 °С наблюдается плавное повышение выход целевых продуктов и конверсии. Дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению выхода целевых продуктов за счет побочных реакций (образование кротонового альдегида, паральдегида, смолы и др.).

Установлено, что степень конверсии ацетилена существенно зависит от высоты слоя катализатора. С увеличением высоты слоя катализатора от 200 до 1000 мм, при одинаковых объемных скоростях исходных смесей степень конверсии увеличивается от 30 до 96 %.

Исследование влияние объемной скорости исходных продуктов проводили в реакторе из нержавеющей стали в интервале 480 – 200 ч⁻¹, при температуре 360 – 420 °С, соотношения ацетилен: вода = 1:4.

Установлено, что с увеличением объемной скорости смеси исходных продуктов наблюдается плавное снижение конверсии ацетилена и соответственно выхода ацетальдегида и ацетона (рис.1).

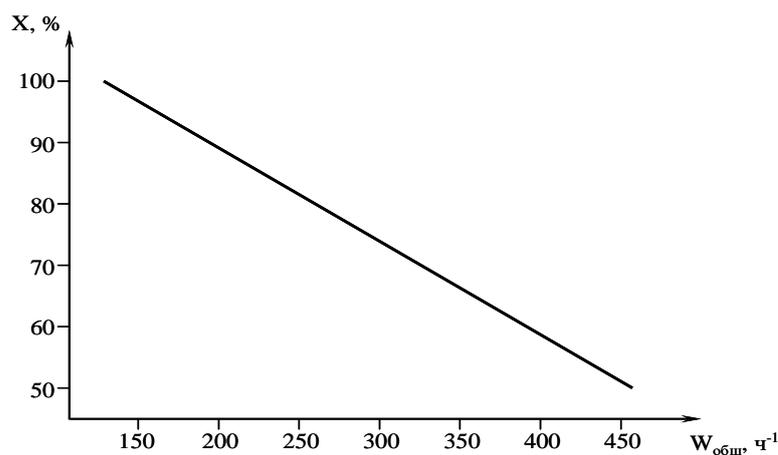


Рис.1. Зависимость степени конверсии ацетилена от объемной скорости исходных продуктов (соотношения ацетилен: вода = 1:4; t = 360 – 370 °С).

Как видно из данных рисунок, с увеличением объемной скорости исходных продуктов конверсии ацетилена плавно снижается, что указывает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ: (REFERENCES)

1. Юсупов Д., Туробжонов С.М., Миркамилов Т.М. и др. // Хим.пром., 1998, №1, с.9.
2. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Ширинов Х.Ш. и др. //Хим.пром., 2002, №7, с.1-3.
3. Н.С.Тангяриков Разработка и исследование свойств новых полифункциональных калализаторов гидратации ацетилен. Том 53 Вып.6 Иванова 2010
4. Н.С Тангяриков Каталическая парофазная гидратация ацетилен. Том 53 Вып. 5 Иваново 2010