

Михайло Хома, Світлана Телько, Алла Максимюк, Софія Крицун

СИНТЕЗ ТА НАУКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

Актуальність проблеми

У процесі виробництва тетрахлориду кремнію шляхом хлорування феросиліцію поряд з основним продуктом одержують тверді хлориди заліза й алюмінію, просочені важкокиплячими хлоридами кремнію і титану (гексахлордисилоксан, гексахлорсилан, $TiCl_4$), яких важко позбутися. В [1, с.31] показана можливість одержання на їх основі через гідроліз ефективного реагента-коагулятора для очистки води та промислових стоків від зависів.

Іншим шляхом їх використання може бути переробка в дисперсні матеріали, що придатні для використання в хімічній та деяких інших галузях промисловості.

У відповідності до вимог державного стандарту [6] в феросиліції марки ФС-90 вміст основної речовини - кремнію - становить 89 – 90 %, решта припадає на залізо, алюміній та мікродомішки інших металів (Ti, V, Mo, Ca, Mn). Хлоруванням при температурах 1300 – 1400 К всі вони переоводяться в розчинні хлориди. Крім процесу низькотемпературного гідролізу вказаних хлоридів з одержанням гідроксидів, нами досліджена можливість окислення і гідролізу цих продуктів в умовах пірогенного процесу з використанням воднево-повітряного полум'я.

Експериментальна установка синтезу

Основною ланкою установки для синтезу [7, с.140] є сублиматор шнекового типу, який скомпонований в технологічну лінію, що включає реактор з пальниковим пристроєм, систему вловлювання дисперсних продуктів та поглинання шкідливих газів. Шнек обертається в об'ємі з нержавіючої сталі, під якою є трубка з підведенням воднем, що згорає при виході через дрібні отвори, розміщені по твірній. Тверді хлориди, що завантажені в бункер об'ємом 10 л. переміщуються шнеком, сублимуються і потоком сухого гарячого повітря спрямовуються в полум'я.

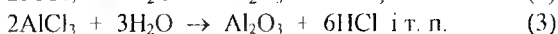
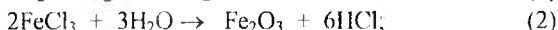
Лінія транспортуючого повітря після витрагоміра закладена під термоізоляцію об'єми шнека, завдяки чому досягається температура, що запобігає зворотному процесу конденсації хлоридів на ділянці від сублиматора до спалюючого пристрою. З цих же

міркувань конструктивно сублиматор розташований у безпосередній близькості від реактора

Для забезпечення тривалої роботи дослідної установки існує можливість додаткового завантаження бункера твердими хлоридами без значних газовиділень. Реактор та розташований над ним палинковий пристрій можуть працювати автономно як у відсутності подачі парів хлоридів, так і під навантаженням при погіршених співвідношеннях водень-повітря.

Експериментальна частина

1. Гідроліз у полум'ї протікає за схемою:



Золь оксидів, що утворюється, швидко коагулює і легко відділяється від газових продуктів реакції. Одержаний дисперсний продукт містить значну кількість адсорбованих продуктів кислотного характеру і залежно від призначення потребує додаткової очистки.

Змінюючи величину подачі транспортуючого повітря з 0,5 до 4,0 м³/год., можна збільшити відповідно дисперсність одержуваного складного оксиду. При мінімальній витраті повітря питома поверхня оксиду, яка визначена за БЕТ, становила 12–15 м²/г, а при максимальній - до 36–40 м²/г.

Використання водню в якості горючого газу дає змогу досягти температури в полум'ї понад 1400–1500 К, що забезпечує достатню швидкість реакцій та повноту хімічних перетворень. Відновне середовище, очевидно, сприяє також тому, що процеси гідролізу хлоридів значно переважають над процесами окислення. Результати досліджень підтверджують протікання цих процесів через утворення відповідних гідроксидів з подальшим зневодненням, а велике термічне навантаження спричиняє утворення, крім Fe₂O₃, також FeO (Fe₃O₄) та нестехіометричних сполук. Повною мірою це стосується оксидів алюмінію, титану і т.д.

Особливістю цього методу є те, що приведені процеси протікають паралельно, створюючи умови для формування відповідної структури складного оксиду, значною мірою неупорядкованої. Можна очікувати, що такі препарати повинні бути особливо каталітично активними.

Вміст хлористого водню (~ 0,3 - 0,5 %) спричиняє кислий характер продукту, тому показник рН для 4 % - вої водної суспензії не перевищує 1,6 - 1,9.

Шляхом наступної десорбції при прожарюванні в атмосфері зволоженого повітря можна не тільки практично повністю позбутися наявного хлору, але й досягти певної впорядкованості структури поверхні дисперсного оксиду, її гідратно-гідроксильного покриття[2, с.745].

2. Така обробка дуже важлива при використанні оксиду в якості пігменту чи активного наповнювача або загущувача полімерних композицій, де присутність хлору може тільки зашкодити.

3. Каталітична активність продукту вивчалась у процесах олігомеризації та епоксидування ненасичених сполук у вуглеводневій фракції C_5 - побічному продукті піролізу дизельного пального - при виробництві стилену і пропілену на Калуському ВАТ "Оріана".

Взятий для дослідження зразок вуглеводнів фракції C_5 характеризувався такими показниками: густина - 750 кг/м^3 , бромне число 260 г $\text{Br}_2/100 \text{ г}$ вуглеводнів, вміст ненасичених сполук - до 65 %, серед яких основну масу складають дієнові вуглеводні: ізопрен - 37,6 %, циклопентадієн - 18,8 %, пентадієн-1,3 до 9,0 %.

Судячи з хімічного складу продуктів, олігомеризацію можна здійснити шляхом термічної обробки під тиском при температурах вище 400 К, причому тривалість процесу за цих умов сягатиме до двох діб³. Навіть в умовах інертності атмосфери за цей час смола може набувати небажаного забарвлення. Аналогічна тенденція спостерігається в процесах епоксидування.

Застосування пероксидів та гідрпероксидів дозволяє не тільки впевнено проводити ці процеси, але й скоротити їх тривалість до шести і менше годин[4, с.123].

4. Попередньо досліджено термічну стабільність традиційно використовуюваного в промисловості гідроксиду трет-бутилу (ГПТБ) в присутності синтезованого складного оксиду. Встановлено, що при температурах до 363 К протягом 3 год. розпаду ГПТБ фактично не спостерігається. Отже, в даному випадку дисперсний оксид відіграє стабілізуючу роль. Це дає підстави не враховувати стадію термічного розпаду ГПТБ в механізмах хімічних процесів за даних умов, вважаючи, що ініціювання відбувається, головним чином, під впливом окисної дії гетерогенно-каталітичного комплексу на основі Fe_3O_4 .

5. Сьогодні прийнято вважати, що найбільш активними каталізаторами процесів епоксидування ненасичених вуглеводнів є

сполуки молібдену. З цих міркувань, крім описаної каталітичної системи, використали зразки синтезованого оксиду з нанесеними на його поверхню парамолібдату амонію ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) у співвідношенні оксид-парамолібдат 3:1. Зрозуміло, що за певних умов парамолібдат легко переходить в оксид MoO_3 .

6. Процеси олігомеризації та епоксидування проводились у лабораторному реакторі об'ємом 1 л з обігрівом і механічною мішалкою, при цьому для першого синтезу була визначена кількість виділених газів з метою врахування їх у баланс.

Основними методами аналізу були: титриметричний (визначення подвійних зв'язків - бромне число, активний кисень, епоксидне та йодне число), хроматографічний (визначення хімічного складу фракції та вуглеводнів), ІЧ-спектральний.

В ІЧ-спектрах, записаних на спектромері UR-20, фіксуються смуги поглинання (986 , 905 cm^{-1} та ін.), що можна віднести до деформаційних коливань зв'язків $\delta(\text{CH})$ та $\delta(\text{CH}_2)$ в алкенах. Відсутність ідентичних піків у спектрах аналізованих зразків нафтополімерних смол (НПС) - свідчення здійсненого процесу олігомеризації.

Одержаний олігомеризат має такі характеристики: густина - 912 kg/m^3 , молекулярна маса - 150, вміст ненасичених сполук - 80-90 % мас., бромне число $\sim 160 \text{ g Br}_2/100 \text{ g}$, колір змінюється з 0,3 до майже $80 \text{ mg I}_2/100 \text{ g}$.

Розділення олігомеризату і непрореагованих насичених вуглеводнів здійснюється легко.

Гетерогенний каталізатор також легко відділити фільтрацією. Єдиним питанням залишається відмивка продукту від третинного бутілового спирту, що утворюється при розпаді ГПТБ. У лабораторних умовах здійснювали двократну відмивку водою з наступним розділенням на діліильній лійці, при цьому помітних втрат епоксиду не спостерігалось.

Зауважено, що попередня термічна чи ініційована олігомеризація сприяє динаміці та селективності наступних стадій епоксидування. На нашу думку, більша швидкість епоксидування олігомеризату в порівнянні із вихідною фракцією C_5 пов'язана з більшою однорідністю димеризованого продукту. При всій подібності властивостей алкенів присутніх у фракції C_5 , певна відмінність у поведінці все-таки зберігається.

Концентрація каталізатора оксид - парамолібдат (0,1 % від взятої сировини) в принципі є достатньою, однак для надійності результатів використовували концентрації у два рази вищі.

Масове співвідношення вуглеводні-гідропероксид (3:1) вибрано, виходячи із потрібного мольного співвідношення: наявні

подвійні зв'язки - активний кисень для досягнення максимального вмісту епоксидів.

Протягом першої години конверсія (за ГПТБ) перевищила 32 % при селективності до 50 %, однак тривалість процесу в усіх синтезах становила не менше 2 год. Дані, одержані для процесу епоксидування димеризату на основі вуглеводнів фракції C_5 , наведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, основними факторами впливу на хід гетерогенно-каталітичного процесу і на вихід епоксиду є температура, час та співвідношення реагентів. Ці фактори піддаються оптимізації шляхом математичного моделювання [5, с.387].

Очевидним є також той факт, що на відміну від процесів епоксидування за участю перкислот чи інших пероксидів, здатних утворювати кисле середовище, яке може сприяти розпаду нестабільних епоксидів (більш 10 %) навіть при оптимальних температурах (300 К), використана каталітична система практично позбавлена цього недоліку і дозволяє працювати при значно вищих температурах (353 ± 10 К), забезпечуючи таким чином вищі швидкості реакцій, що важливо в умовах промислового виробництва.

Таблиця 1

Конверсія гідрпероксиду і вихід епоксидованих продуктів у процесі обробки димеризату фракції C_5

Умови процесу			Одержані результати		
Температура, К	Час, хв.	Співвіднош. димеризат: ГПТБ	Конверсія ГПТБ, %	Селективність, %	Вихід епоксиду, %
Каталізатор Fe_3O_4 , модифікований іншими оксидами					
343	120	3 : 1	46,25	59,42	32,57
Бінарний каталізатор $Fe_3O_4 + (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (3 : 1)					
343	120	3 : 1	58,00	80,79	36,90
353	180	3 : 1	60,52	90,50	50,20
373	180	3 : 1	70,80	75,12	49,64

В цих процесах, на відміну від більшості процесів полімеризації, можна використати не тільки чисті пероксида, але й дешевші технічні продукти типу пероксину та пероксимону, що являють собою суміші декількох пероксидів.

Зроблено спробу олігомеризації вуглеводнів фракції C_5 в присутності синтезованого оксиду в органічному розчиннику, досягнута швидкість процесу при температурі 383 К майже така, як за відсутності каталізатора при 500 К.

Ще вагоміші результати були одержані з використанням безпосередньо твердих хлоридів ($FeCl_3 + AlCl_3$) як побічного продукту виробництва чотирихлористого кремнію (ЧХК). З літератури відоме ефективне застосування для таких цілей аквакомплексу на основі $AlCl_3$.

Брали з процесу "сухі" хлориди і поміщали в середовище розчинника для уникнення впливу атмосферної вологи. В якості розчинників використовували чотирихлористий вуглець або перхлоретилен виробництва ВАТ "Оріана" (для цього підходять і інші неполярні розчинники, наприклад, бензол чи толуол). Дані, одержані при концентрації каталізатора 3 % мас., наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність виходу і властивостей ППС від температури і часу олігомеризації фракції C_5

Умови процесу		Одержані результати		
Температура, К	Час, год.	Вихід ППС, %	Густина, $кг/м^3$	Бром число, г $Br_2/100$ г
343	1,5	23,5	910	158
353	3,0	35,6	923	142
373	4,0	49,9	940	129

Зробити однозначний висновок відносно різниці у механізмі протікання процесу на підставі цих даних неможливо, оскільки мізерні кількості води у розчинниках присутні, а в вуглеводневій сировині її вміст може сягати до 1 %, тому не виключено, що саме вода ініціює роботу каталізатора.

Кінетичні залежності виходу синтетичної нафтополімерної смоли від часу олігомеризації для досліджуваного каталізатора і чистих $AlCl_3$ та $FeCl_3$ мають однаковий характер (рис. 1). Як видно з рис. 1, висока швидкість на початковому етапі процесу поступово спадає, в результаті чого досягнення максимального виходу сильно затягується у часі. Найбільш цікавим було те, що активність даної суміші виявилась дещо вищою від активності найактивнішого компонента ($AlCl_3$), при чому стабільність умов при різних синтезах було максимально забезпечено.

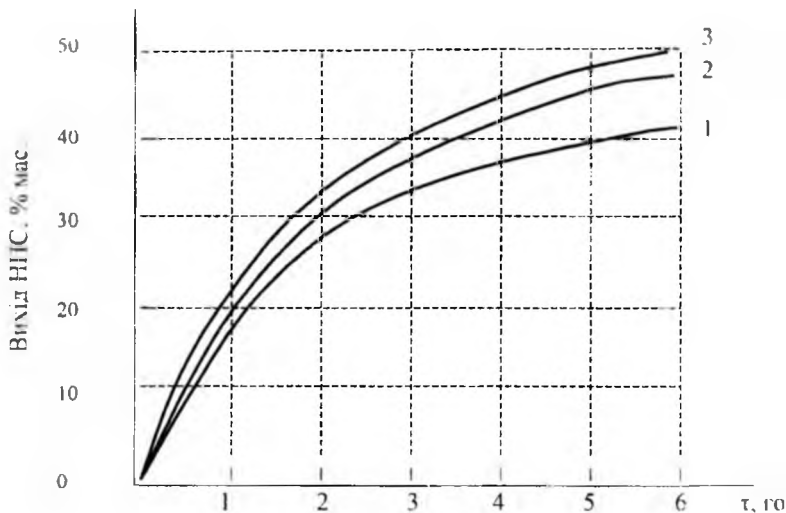


Рис. 1. Вплив часу олігомеризації на вихід НПС при $T=373\text{ K}$,
 $C_{\text{кат.}} = 3,0\text{ \% мас.}$:
1 – FeCl_3 ; 2 – AlCl_3 ; 3 – $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ (дослідний зразок)

Висновки

1. Тверді хлориди виробництва ЧХК і продукти їх полум'яного гідролізу мають каталітичну активність у процесах олігомеризації та епоксидування вуглеводневої фракції C_5 . Це явище можна використати з метою одержання синтетичних нафтополімерних смол високої якості.

2. Враховуючи значні обсяги побічних продуктів олефінового виробництва, існує можливість організації на ВАТ "Оріана" (наприклад, в цеху аеросилу) виробництва каталізатора на основі відходів хлоридів заліза і алюмінію з метою використання його в процесі синтезу НПС.

- 1 Данилюк О М, Хома М І. Дослідження процесу гідролізу твердих хлоридів-побічного продукту виробництва ЧХК // Тези доп. наук. конф. Прикарпат. ун-ту. - Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат ун-ту. - 2000.-С. 31.

2. Дослідження структурних змін частинок кремнезему в процесі дегідратації і хемосорбції / В.М. Огенко, О.О. Чуйко та ін. // Теорет і експ. хімія. - 1985.- Т.4. - № 6.-С. 745.
3. Думський Ю.В. Нафтополімерні смоли. М.: Хімія, 1988.- С. 234
4. Мокрий Є.М., Нікулишин І.Є., Дзіняк Б.О. Побічні продукти виробництва нафтополімерних смол та їх практичне застосування // Тез. доп. наук. конф. "Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні". - Львів, 1994. - С. 123.
5. Піх З.Г., Чайківський Т.В. Математичний опис складних хімічних реакцій // Збірник праць Академії наук технол. кібернетики України. - 1995. - Т.6. - С. 387.
6. Феросиліцій марки ФС-90, (ГОСТ 1415-78).
7. Хома М.І., Хабер М.В. Особливості синтезу світлочутливого діоксиду титану і систем на його основі // Вісник Прикарпат. ун-ту. 1999.-№ 2 - С. 140.

Хома М.І., Telko S.B., Maksimjuk A.R., Kritsun S.B. Synthesis and scientific research by catalyst on ferric oxide. In the process of chlorination of ferrosilicium, besides silicon tetrachloide are also received solid chlorides, mainly iron chloride and aluminum chloride.

Their possibility of the production of high active pigment fillers and catalysts has been investigated.

Fig. 1, Tabl. 2, Litr. 7