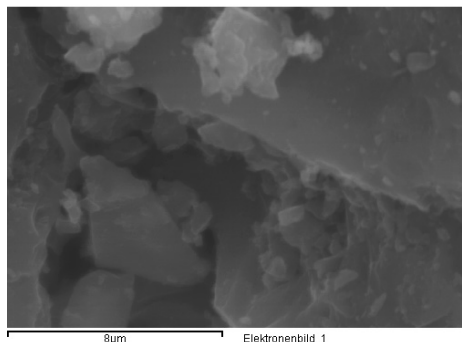


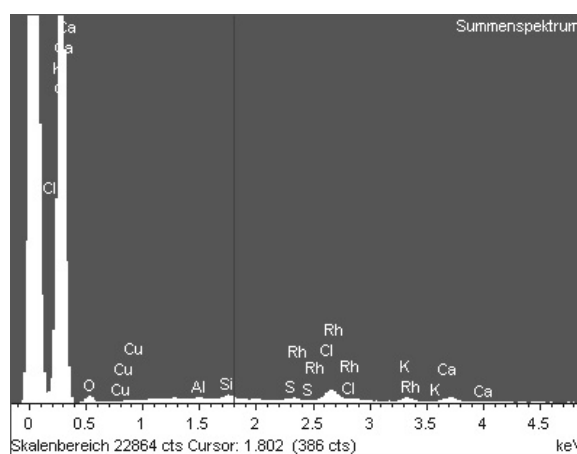
талла во всех катализаторах составило 1,5 % масс., которое подтверждалось с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа. Маркировка катализаторов произведена в соответствии с нумерацией носителей. На рисунке 1 в качестве примера приведена рентгенограмма катализатора № 2.

Элемент	% масс.
C	90,96
O	4,12
Si	0,33
S	0,18
Cl	1,35
K	0,67
Ca	0,87
Rh	1,52



а — таблица элементного состава

б — микрофотография катализатора, ×2500



в — рентгенограмма

Рисунок 1. Данные рентгеновского энерго-дисперсионного анализа катализатора № 2

Разработанные катализаторы были испытаны в реакциях получения спиртов из синтез-газа. На рисунках 2, 3 и в таблицах 2, 3 представлены результаты газохроматографического анализа продуктов каталитической реакции при использовании представительных проб катализаторов на основе углерод-минерального и растительного сырья, отобранных при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

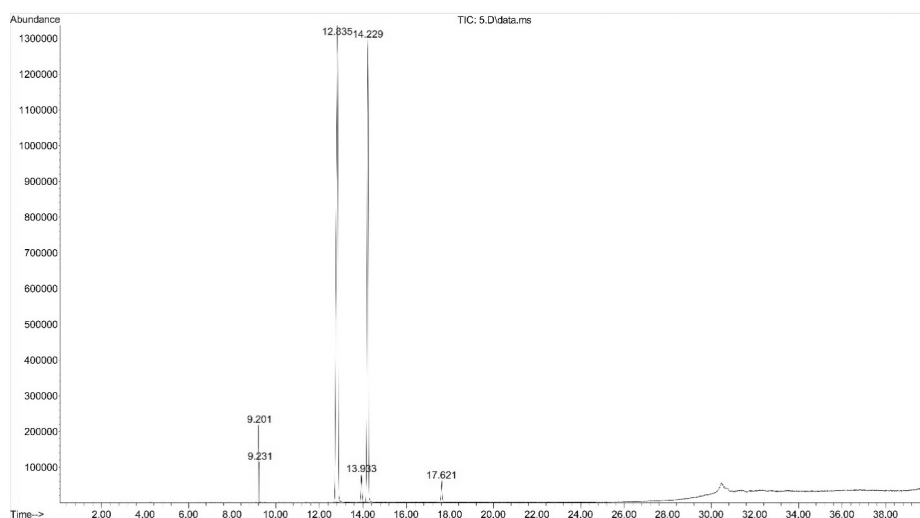


Рисунок 2. Хроматограмма продуктов реакции на катализаторе № 1 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Продукты каталитической реакции на катализаторе № 1 при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Соединение	Время удерживания, мин	Площадь пика, у.е.	Выход, %
1-метоксиацетилен	9,201	2557056	1,841
Углекислый газ — CO_2	9,231	866695	0,624
Метанол — CH_3OH	12,835	78241666	56,322
Изопропиловый спирт — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	13,903	2788717	2,007
Этанол — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,229	52414769	37,730
Вода — H_2O	17,621	2050284	1,476

Анализ продуктов реакции при использовании катализатора № 1 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) свидетельствует об образовании необходимых целевых продуктов: метанола с выходом 56,32 % и этанола с выходом 37,73 %.

Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции

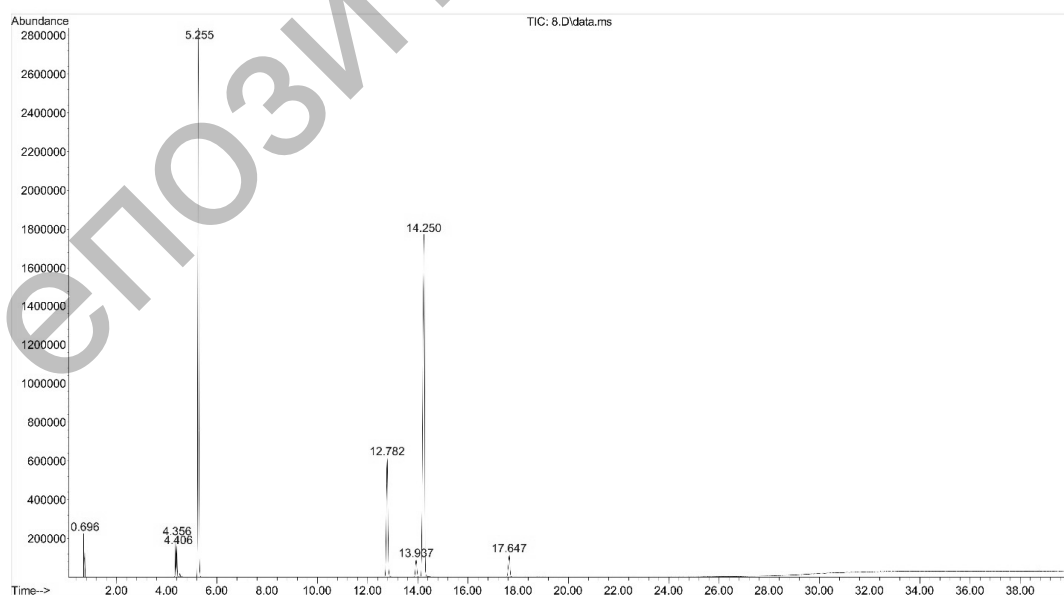


$$-\Delta_{298}^0 = 110,8 \text{ кДж/моль.}$$

На промышленных установках синтеза метанола чаще всего работают при давлении 20–35 МПа в интервале температур 370–420 °С. Ввиду высокой экзотермичности реакции и в связи с необходимостью тонкого регулирования температуры, повышение которой отрицательно сказывается как на равновесии, так и на избирательности процесса, в реакционных аппаратах обычно предусмотрен ввод холодного синтез-газа в пространство между полками, на которых размещен катализатор — оксиды меди, с добавками оксидов хрома и цинка. Использование полученных углерод-родиевых катализаторов привело к снижению температуры синтеза: метанол начинает образовываться при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выходом — 22 % и максимального выхода достигает при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 56,32 %. Также при синтезе метанола идет образование другого целевого продукта — этанола, по реакции гомологизации метанола



В качестве побочных превращений при синтезе метанола наблюдается образование углекислого газа, воды, метоксиацетилена и изопропилового спирта, представляющих меньший практический интерес.

Рисунок 3. Хроматограмма продуктов реакции на катализаторе № 3 ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Продукты каталитической реакции на катализаторе № 3 при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Соединения	Время удерживания, мин	Площадь пика, у.е.	Выход, %
Ацетилен — C_2H_2	0,696	3611096	1,753
Изобутан — $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	4,356	3092628	1,502
Бутан — C_4H_{10}	4,406	2475307	1,202
Этиловый эфир — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	5,255	72291418	35,099
Метанол — CH_3OH	12,782	25917472	12,584
Изопропиловый спирт — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	13,937	3538927	1,718
Этанол — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	14,250	90129996	43,760
Вода — H_2O	17,647	4906746	2,382

Использование катализатора № 3 в каталитической реакции ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) ведет к образованию основных целевых продуктов: этанола с выходом — 43,76 % и метанола с выходом — 12,58 %. Образование данных продуктов идет по ранее приведённым реакциям (1), (2). В качестве побочных продуктов образуются: вода, ацетилен, изобутан, бутан, этиловый эфир и изопропиловый спирт, некоторые из них также представляют практический интерес.

Для изучения оптимальных параметров получения этанола и метанола из синтез-газа были построены зависимости выхода этанола и метанола от температуры (рис. 4, 5).

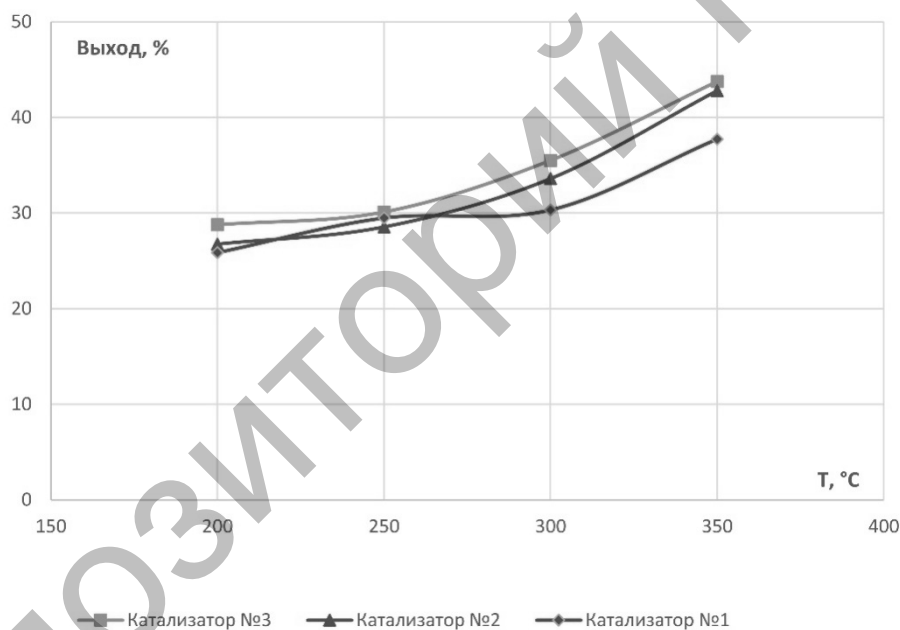


Рисунок 4. Зависимость выхода этанола от температуры

Из данных рисунка 4 можно сделать вывод о том, что с ростом температуры происходит постепенное повышение выхода этанола на катализаторах № 2 и 3 на основе растительного сырья. Катализатор № 1 на основе минерального сырья в интервалах температур 200–300 °C сохраняет стабильное значение выхода по этанолу, которое незначительно увеличивается при температуре 350 °C. Возможно, что при температуре выше 350 °C выход по этанолу увеличится, но при такой температуре происходит возгорание углеродного материала и, как следствие, разрушение углеродсодержащих носителей. Так как катализатор № 3 показал самый высокий выход по этанолу 43,76 %, он может быть рекомендован для процессов получения этанола из синтез-газа при $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

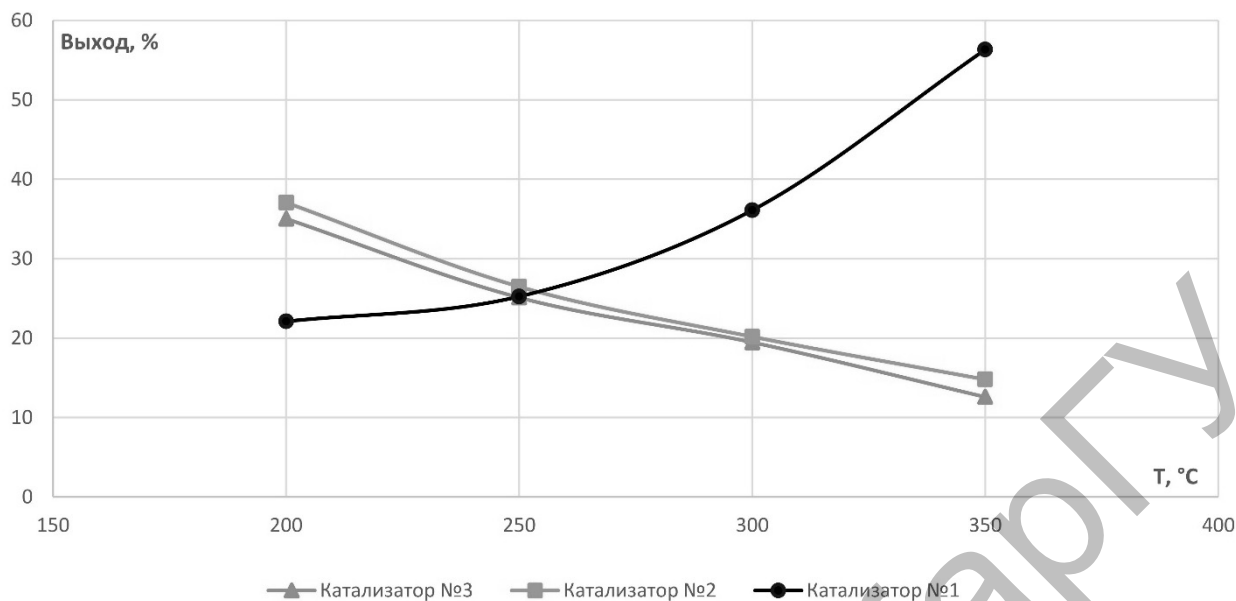


Рисунок 5. Зависимость выхода метанола от температуры

Как показано на рисунке 5 при проведении каталитической реакции в присутствии катализатора на основе углерод-минерального сырья с ростом температуры наблюдается увеличение выхода по метанолу. При использовании катализаторов на основе растительного сырья мы наблюдаем обратный процесс — снижение выхода метанола, что объясняется преимущественным протеканием реакции гомологизации, в которой метанол гомологизирует до этанола. Превалирование данного процесса можно объяснить природой углерод-минерального носителя и наличием других элементов в его составе, помимо углерода. Таким образом, катализатор № 1 проявил высокую каталитическую активность в реакции получения метанола из синтез-газа и может быть рекомендован к дальнейшей промышленной разработке.

Заключение

В ходе выполнения работы были получены и исследованы новые углеродсодержащие носители для углерод-металлических каталитических систем. По результатам анализа физико-химических характеристик установлено, что лучшими характеристиками обладает углеродный носитель на основе карбонизата абрикосовых косточек, удельная поверхность $480,0 \text{ м}^2/\text{г}$, рН водной вытяжки 9,4, йодное число $78,6 \text{ мг/г}$, влажность 1,1 %, зольность 3,2 %.

Для получения катализаторов было произведено импрегнирование носителей раствором хлористого родия методом пропитки с упариванием раствора. Содержание родия во всех приготовленных катализаторах составляло 1,5 % масс., которое контролировалось с помощью энергодисперсионного элементного анализа.

Полученные катализаторы были исследованы в реакциях получения целевых продуктов из синтез-газа. Высокую каталитическую активность в реакции получения этанола проявил родий-углеродный катализатор на основе активированного карбонизата абрикосовых косточек. Выход этанола в результате использования данного катализатора составил 43,76 % при $T = 350 \text{ °C}$. При получении метанола высокую каталитическую активность проявил катализатор на основе активированного карбонизата шунгита, выход метанола при этом составил 56,32 %.

Проведенные исследования показывают перспективность использования каталитических систем на основе углеродсодержащих материалов для процессов получения спиртов из синтез-газа.

Список литературы

- 1 Варенков А.Н., Костиков В.И. Химическая экология и инженерная безопасность металлургических производств: Учеб. пособие. — М.: Интернет инжиниринг, 2000. — 382 с.
- 2 Криксунов Е.А., Пасечник В.В., Сидорин А.П. Экология. — М.: Дрофа, 1995. — 240 с.

- 3 Чернова Н.М., Былова А.М. Экология: Учеб. пособие. — М.: Просвещение, 1988. — 272 с.
- 4 Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. — Уфа: Гилем, 2002. — 252 с.
- 5 Дорохов В.С., Елисеев О.Л., Липидус А.Л., Коган В.М. Исследование механизма синтеза спиртов из синтез-газа на сульфидных переходных металлов // Сб. тез. докл. VI Молодежной конф. ИОХ РАН, посвящ. 80-летию со дня основания ИОХ РАН. — М.: МАКС Пресс, 2014. — С. 16–17.
- 6 Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. — Ч. 2. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 12. — С. 65–69.
- 7 Haider M.A., Gogate M.R., Davis R.J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol // Journal of Catalysis. — 2009. — Vol. 261, No. 1. — P. 9–16.
- 8 Efremov S.A. Shungite rock processing technology // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2010. — Vol. 83, Iss. 1. — P. 23–26.
- 9 ГОСТ 12597–67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
- 10 ГОСТ 12596–67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
- 11 ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.7 «Определение рН водной вытяжки».
- 12 ГОСТ 6217–74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П. 4.4 «Метод определения сорбционной емкости по йоду».

Р.Р.Токпаев, С.А.Абдуллаева, А.А.Атчабарова, А.Т.Кабулов,
К.К.Кишибаев, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

Синтез-газдан мақсатты өнімдерді алуға арналған көміртеқ-металды катализаторлар

Мақалада байытылған шунгит жыныстары және өсімдіктекті карбонизаттар негізінде жаңа көміртеқ құрамды тасымалдағыштар алынды. Тасымалдағыштардың негізгі физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Нәтижелер бойынша өрік дәнегі карбонизаты негізіндегі тасымалдағыштар жақсы сипаттамаларды көрсетті: меншікті бет ауданы — 480,0 м²/г, сулы ерітіндісінің рН-ы — 9,4, йод саны — 78,6 мг/г, ылғалдылық — 1,1 %, күлділік — 3,2 %. Ерітінділерді буландыру арқылы сіңіру әдісімен алынған тасымалдағыштар негізінде родий-көміртеқті катализаторлар алынды. Олар синтез-газдан спирт алу реакцияларында сынақтан өткізілді. Катализаторларды қолдану шығымдары 56,32 және 43,76 % болатын метанол мен этанол алуға мүмкіндік берді.

R.R.Tokpayev, S.A.Abdullayeva, A.A.Atchabarova, A.T.Kabulov,
K.K.Kishibayev, S.V.Nechipurenko, S.A.Yefremov, M.K.Nauryzbayev

Carbon-metal catalysts for obtaining of desired products from synthesis gas

In this paper, new carbon containing supports based on products of shungite enrichment and carbonizate of raw materials were obtained and studied. The main physico-chemical characteristics of the supports were studied. It was established that the support based on carbonizate of apricot pits has the best characteristics. There are specific surface is 480.0 m²/g, pH of aqueous extract is 9.4, iodine number is 78.6 mg/g, moisture is 1.1 %, ash content — 3.2 %. Rhodium-carbon catalysts were obtained based on the elaborated supports by method of impregnation with solution evaporation. The studied catalysts were assayed in the obtained catalysts were tested in the obtaining processes of alcohols from synthesis gas. The using of given catalysts have allowed to obtain methanol and ethanol in a yield of 56.32 % and 43.76 %.

References

- 1 Varenkov A.N., Kostikov V.I. *Chemical ecology and safety engineering of metallurgy industry*: Textbook, Moscow: Internet Engineering, 2000, 382 p.
- 2 Kriksunov E.A., Pasechnik V.V., Sidorin A.P. *Ecology*, Moscow: Drofa, 1995, 240 p.
- 3 Chernova N.M., Bylova A.M. *Ecology*: Textbook, Moscow: Prosveshchenie, 1988, 272 p.
- 4 Mukhutdinov R.Kh., Samoilov N.A. *Theory and practice of the catalytic purification of exhaust gases*, Ufa: Gilem, 2002, 252 p.
- 5 Dorokhov V.S., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Kogan V.M. *Abstracts of the VI Youth Conference IOC RAS, dedicated to the 80th anniversary of the Institute of Organic Chemistry RAS*, Moscow: MAKS Press, 2014, p. 16–17.

- 6 Karakhanov E.A. *Soros Educational Journal*, 1997, 12, p. 65–69.
- 7 Haider M.A., Gogate M.R., Davis R.J. *Journal of Catalysis*, 2009, 261(1), p. 9–16.
- 8 Efremov S.A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, 83, 1, p. 23–26.
- 9 GOST 12597–67. *Sorbents. Method of water determination in the active carbons and catalysts based on them.*
- 10 GOST 12596–67. *Active coal. Method of ash content determination.*
- 11 GOST 4453–74. *Lightening active charcoal powdery coal. Specifications. Section 4.7. pH determination of aqueous extract.*
- 12 GOST 6217–74. *Crushed charcoal. Specifications. Section 4.4. Method of determination the sorption capacity for iodine.*

Репозиторий КАРГУ