

УДК 547-311

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА

© 2013 г. **С.М. Данов,**  
**А.В. Сулимов, А.А. Овчаров,**  
**А.В. Овчарова**

Дзержинский политехнический институт Нижегородского  
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

### Введение

Оксиды олефинов (оксид пропилена и эпихлоргидрин) являются важными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза. Обладая высокой реакционной способностью, они лежат в основе многотоннажных процессов органического синтеза таких практически важных веществ, как гликоли, карбитолы, глицерин, циклические карбонаты, тиогликоли, неионогенные поверхностно-активные вещества и др. В современной химической промышленности оксиды олефинов получают с использованием каталитических окислительных процессов, доля которых неуклонно растет. Активными катализаторами их синтеза являются титансодержащие цеолиты. Перспективность их использования объясняется возможностью взаимосвязанного управления составом и микроструктурой катализатора на молекулярном уровне, что позволяет получать высокоактивные контакты с заданными каталитическими свойствами. Поэтому разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов жидкофазного эпоксицирования является актуальной задачей, решение которой позволит создать экологически чистые промышленные производства для получения оксидов олефинов.

Титансодержащий цеолит с пространственной структурой типа MFI является одним из наиболее высокоэффективных и перспективных катализаторов селективного жидкофазного окисления органических соединений водными растворами пероксида

водорода. Полученный нами в лабораторных условиях образец порошкообразного титансодержащего цеолита имел удельную поверхность  $269 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0,155 \text{ см}^3/\text{г}$ , характерный диаметр пор  $3,2\text{—}4,5 \text{ нм}$ . Образец показал высокую каталитическую активность в процессе жидкофазного эпоксицирования [1], однако его существенным недостатком является малый размер частиц ( $200\text{—}300 \text{ нм}$ ) [2, 3]. Это в значительной степени осложняет организацию крупнотоннажного непрерывного процесса, приводит к необходимости введения ряда дополнительных стадий, связанных с отделением катализатора от реакционной массы, что в конечном итоге ухудшает технико-экономические показатели процесса. Формование порошка в гранулы с сохранением его активности позволит устранить указанные недостатки и эффективно использовать титансодержащий цеолит в промышленных масштабах для организации непрерывных процессов со стационарным слоем катализатора.

К основным методам формования следует отнести способы, основанные на гранулировании, нанесении на твердые носители, а также формирование высокопористого ячеистого материала из силикалита титана, получаемого методом дублирования на открытойячейстой полимерной матрице.

В работах [4, 5] предлагается получать гранулы катализатора на основе титансодержащего цеолита путем смешения неактивной основы (оксид алюминия или силикагель) и связующего вещества (метилгидроксицеллюлоза, полиспирты, фруктоза, пентаэритрит) с последующим формованием, сушкой и обжигом при  $500\text{—}750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Авторы показали, что природа основы в значительной степени оказывает влияние на активность и селективность TS-1 в реакциях окисления.

Авторами [6] разработан способ получения гранул силикалита титана размером  $1\text{—}2 \text{ мм}$ . Исход-

*Данов С.М.* – д-р техн. наук, проф. зав. кафедрой «Технология органических веществ» Дзержинского политехнического института.  
Тел.: (8313) 34-06-93

*Сулимов А.В.* – канд. хим. наук, доцент той же кафедры.  
Тел.: (8313) 34-71-66. E-mail: epoxide@mail.ru

*Овчаров А.А.* – аспирант той же кафедры. Тел. тот же.  
E-mail: alalov@list.ru

*Овчарова А.В.* – аспирант той же кафедры. Тел. тот же.  
E-mail: epoxide@mail.ru

ную смесь, содержащую силикалит титана, тетраметоксисилан, метилцеллюлозу и алифатический спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) подвергают экструзии с последующими сушкой при 120 °С в течение 16 ч и прокаливанием при 500 °С в течение 5 ч.

Однако в работах [4–6] отсутствуют данные о механической прочности получаемых контактов, что не позволяет судить о возможности промышленного использования таких катализаторов.

Поверхностное нанесение титансодержащего цеолита на различные носители осуществляется за счет взаимодействия гидроксильных групп цеолита и поверхностных гидроксильных групп носителя с образованием связей Si—O—Si [7–9]. Так, авторы [10] предложили метод иммобилизации силикалита титана, включающий многократную обработку носителя, обладающего «сотовой» структурой, суспензией силикалита титана (50–90 г TS-1/100 г воды) с последующими сушкой и прокаливанием.

Метод получения высокопористого ячеистого материала из титансодержащего цеолита, предложенный в работе [11], заключается в пропитке открытоячеистого полимерного материала реакционной массой, полученной гидролизом тетраэтилортосиликата в водном растворе тетрапропиламмонийгидроксида с добавлением спиртового раствора тетрабутилортотитаната и последующим гидротермальным синтезом. После промывки и выжигания полимерного материала при 550 °С получают каркасный катализатор.

Несмотря на то что в литературе предложено достаточное количество способов иммобилизации титансодержащего цеолита на инертных носителях, полученные образцы или обладают низкой каталитической активностью и селективностью в реакциях эпексидирования, или имеют малый срок службы за счет вымывания активного компонента с носителя при контакте с реакционной массой. В связи с этим разработка технологии и создание промышленного гранулированного катализатора, активного и устойчивого к вымыванию, является актуальной практической задачей.

Для придания порошкообразным материалам нужной формы в настоящей работе применены способы, основанные на гранулировании и нанесении активного компонента на твердые носители с целью разработки эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпексидирования олефинов пероксидом водорода.

## Экспериментальная часть

Катализатор на носителе получали нанесением на твердый алюмооксидный носитель (высокопористый ячеистый материал, содержащий в основном  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поверхность которого была развита до 200 м<sup>2</sup>/г нанесением  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) активного компонента — титансодержащего цеолита, полученного методом «смешения алкоксидов».

Гранулированный катализатор приготавливали смешением порошкообразного титансодержащего цеолита, полученного по методике [12], со связующим, взятым в количестве 5–40 мас.% в расчете на сухой цеолит. В качестве связующих компонентов использовали тетраэтилортосиликат, силикагель, борную кислоту, оксид и гидроксид алюминия, алюмосиликатный клей, а также связки на основе солей алюминия Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>(OH)<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (приведенные формулы не отражают полного состава молекул основных солей алюминия, так как не включают аква-, гидроксо-, оксо- и других групп, характерных для этих соединений). Цеолит со связующим перемешивали в течение 15–20 мин, после чего к полученной смеси добавляли воду и пластификатор и перемешивали еще в течение 30–40 мин до получения пластичной, хорошо формуемой массы. Пластификаторы — карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт — вводили в количестве 0,2–10 % от суммарной массы связующего и цеолита. Полученную пасту формовали с помощью лабораторного шприца. Экструдаты — цилиндры диаметром 1,5–2,3 мм и длиной 3–5 мм — подсушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 2–3 ч, а затем подвергали термической обработке при 100–150 °С в течение 2–3 ч. После удаления большей части воды (на стадии сушки) гранулы прокаливали при 250–350 °С в течение 4–5 ч.

Каталитические испытания образцов титансодержащего цеолита в процессах жидкофазного эпексидирования олефинов (пропилена, аллилхлорида) пероксидом водорода в среде органических растворителей (метанола, изопропилового спирта) проводили на лабораторной установке периодического действия с предварительно измельченным до 45 мкм катализатором при 40 °С и мольном соотношении олефин : пероксид водорода, равном 3. Подробное описание методики проведения экспериментов изложено в работе [13]. В качестве критерия активности катализатора использовали выход целе-

вых продуктов — оксида пропилена и эпихлоргидрина — в расчете на пероксид водорода.

Компоненты реакционной смеси анализировали методом ГЖХ на хроматографе Хромос GX-1000, снабженном пламенно-ионизационным детектором с металлической колонкой (2 м × 3 мм), заполненной носителем Chromatron-N-AW-DMCS (0,2—2,25 мм) с нанесенной на него жидкой хроматографической фазой Reoplex-400 в количестве 15 % от массы носителя. Определение пероксида водорода проводили путем йодометрического титрования.

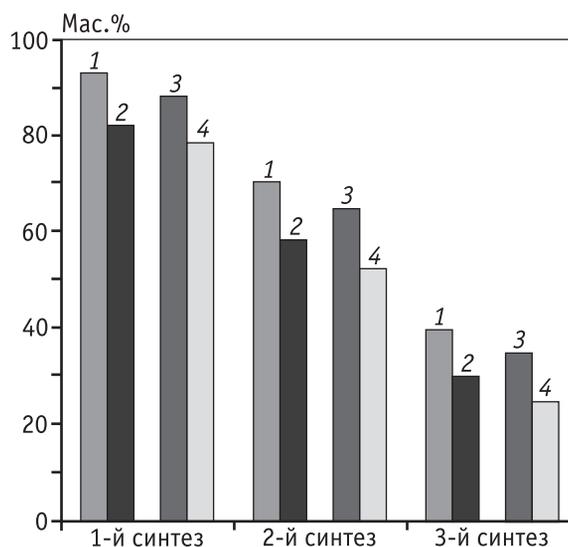
Механическую прочность гранул при раздавливании с приложением усилий «по образующей» определяли на приборе ИПГ-1 по методикам испытаний, принятым для формованных цеолитов [14], основанным на определении предельной силы, необходимой для разрушения гранул при однородном сжатии между двумя параллельными плоскостями.

ИК-спектры образцов катализатора были сняты на воздухе при комнатной температуре в таблетках KBr в области 400—4000 см<sup>-1</sup> на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 фирмы «Shimadzu». Рентгенограммы порошкообразных образцов соединений записывали с помощью дифрактометра Shimadzu LAB XRD-6000 (CuK<sub>α</sub>-излучение, никелевый фильтр, сцинтилляционный счетчик, напряжение 30 кВ, ток 30 мА) в области углов 2θ = 10÷80°, скорость сканирования 2 градус/мин с шагом 0,02°. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке JCPDS.

Измерение удельной поверхности, суммарного объема пор и распределения объема пор по размерам твердых дисперсных материалов проводили на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 производства «Micromeritics». На основании полученных данных в автоматическом режиме рассчитывались параметры пористой структуры образцов катализатора.

## Результаты и их обсуждение

Лабораторные исследования показали, что метод нанесения активного вещества (титансодержащего цеолита) на твердый алюмооксидный носитель имеет ряд существенных недостатков. В частности, полученный таким образом трегерный контакт имеет малый срок службы за счет вымывания активного компонента с поверхности носителя при контакте с реакционной массой. Так, при проведении нескольких последовательных синтезов на одном и том же катализаторе (рис. 1) активность последнего быст-



**Рис. 1.** Динамика изменения конверсии пероксида водорода в синтезе оксида пропилена (1) и эпихлоргидрина (3), выхода оксида пропилена (2) и эпихлоргидрина (4) при повторных синтезах

ро снижается, что обусловлено уменьшением доли активного компонента на поверхности носителя и подтверждается гравиметрическим анализом образцов катализатора.

Анализ результатов каталитических испытаний показывает, что метод нанесения не обеспечивает требуемой стабильности катализатора и не может быть применен для приготовления промышленного катализатора жидкофазного эпоксицирования олефинов.

Альтернативным нанесению способом является метод экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита. Он включает три основные стадии: 1) синтез «скелета», в качестве которого выступает титансодержащий цеолит; 2) смешение мелкокристаллического катализатора со связующим; 3) собственно формование. В качестве связующего возможно использование как органических, так и неорганических веществ, обладающих вяжущими свойствами (алюмосиликаты, оксид алюминия, оксид кремния и другие природные и синтетические материалы) [15]. Метод экструзии относительно прост и позволяет получать гранулы различных форм и размеров, обладающих достаточно высокой механической прочностью.

Следует отметить, что наличие связующего и его природа в значительной степени влияют на каталитические свойства титансодержащего цеолита. С целью создания формованного гетерогенно-

го катализатора были проведены систематические исследования, позволившие осуществить выбор оптимального связующего компонента. Основными критериями, по которым оценивались образцы гранулированного катализатора, полученные с использованием различных связующих, были механическая прочность и каталитическая активность в процессе эпексидирования ненасыщенного соединения пероксидом водорода.

Из работ [16, 17] известно о широком применении гидрозолей поликремниевой кислоты в качестве связующих материалов, наполнителей в керамических изделиях, универсальных носителей катализаторов и др. С учетом специфики жидкофазных процессов эпексидирования олефинов значительный интерес представляет использование кремнийсодержащих связующих на основе тетраэтилортосиликата и силикагеля, которые после соответствующих обработок образуют поликремниевую кислоту. Она, в свою очередь, является инертной в реакции эпексидирования связи C=C пероксидом водорода.

При использовании тетраэтилортосиликата для приготовления гранулированного катализатора проводили его частичный гидролиз водно-спиртовым раствором (массовое соотношение  $H_2O : C_2H_5OH = 4,5$ ) [18]. Полученный раствор связующего (в количестве 5—15 мас.%) добавляли к расчетному количеству порошкообразного титансодержащего цеолита и перемешивали полученную смесь до пастообразного состояния.

Для улучшения пластичности массы в нее добавляли пластификатор. Использование пластификатора позволяет достичь оптимального сочетания структурных и механических свойств формуемой системы. Однако в связи с отсутствием единой теории взаимодействия систем «твердая фаза—пластификатор» подбор добавок до сих пор ведется эмпирическим путем. Кроме того, выбор пластификатора для конкретной системы должен сопровождаться длительными исследованиями структурно-механических характеристик, таких как пластичность, эластичность, период релаксации и др. Поэтому для получения гранулированного титансодержащего катализатора были применены наиболее распространенные пластификаторы, а именно карбоксиметилцеллюлоза и поливиниловый спирт, которые вводили в количестве 0,2—10 % от суммарной массы связующего и цеолита. Окончательный выбор пластификатора был определен по наилучшей формуемости смесей одинакового состава. Системы, в

которых использовалась карбоксиметилцеллюлоза, обладали лучшими реологическими свойствами, тогда как при использовании поливинилового спирта возникали сложности при экструзии (системы с содержанием поливинилового спирта менее 2 % не формовались). Кроме того, относительная механическая прочность образцов, полученных при прочих равных условиях с применением поливинилового спирта, была ниже. В ходе исследований было определено также количество пластификатора, необходимое для создания хорошо формуемой массы, и для дальнейшего получения образцов гранулированного катализатора в качестве пластификатора вводили карбоксиметилцеллюлозу в количестве 2—3 мас. %.

Гранулы, получаемые на выходе из экструдера, подсушивали на воздухе, а затем в конвекционной сушилке при 110 °С. Затем образцы прокаливали при 350 °С и подвергали прочностным испытаниям. Механическая прочность гранул на раздавливание при различных соотношениях тетраэтилортосиликата и порошкообразного титансодержащего цеолита составила 7,8—10,1 кгс/см<sup>2</sup>. Учитывая невысокую механическую прочность полученных образцов и невозможность их использования для работы в стационарном слое, дальнейшее их исследование не проводили.

Силикагель может использоваться как в виде носителя, так и в качестве связующего материала для различных каталитических систем [19—21]. Поэтому для гранулирования титансодержащего цеолита нами был применен свежеприготовленный силикагель с содержанием  $SiO_2$  40 мас.%, полученный по методике, описанной в работе [22]. Соотношение между количеством силикагеля и порошкообразным катализатором изменяли в интервале от 1 : 1 до 1 : 4. Для улучшения реологических свойств к массе добавляли карбоксиметилцеллюлозу. После формования, сушки и прокаливания гранулированные образцы подвергали испытаниям на механическую прочность. Гранулы показали низкие прочностные характеристики (4,8—3,2 кгс/см<sup>2</sup>), что может быть обусловлено недостаточной связующей способностью силикагеля.

Оксид бора может быть применен в качестве связующего компонента как в отдельности, так и в различных сочетаниях с другими веществами [19, 23]. Поэтому были исследованы системы, в которых связующими для титансодержащего порошкообразного цеолита были смесь  $B_2O_3$  и свежеприготовленного силикагеля, а также чистый оксид бора.

В качестве источника оксида бора использовали борную кислоту ( $H_3BO_3$ ), которая при термической обработке при  $235\text{ }^\circ\text{C}$  дает  $B_2O_3$ . Экструдаты, приготовленные с использованием в качестве связующего только борной кислоты (содержание  $H_3BO_3$  варьировали в интервале 10—40 мас. % в расчете на порошкообразный цеолит), показали невысокую механическую прочность (до  $1,5\text{ кгс/см}^2$ ).

Образцы гранулированного титансодержащего катализатора, полученного с использованием в качестве связующего смеси силикагеля и  $B_2O_3$ , показывают достаточно хорошие значения механической прочности на раздавливание. Так, образец с наименьшей механической прочностью ( $4,4\text{ кгс/см}^2$ ) был получен при массовом соотношении силикагель/ $H_3BO_3$ , равном 2:1 (массовая доля связки 50 %). Увеличение содержания борной кислоты в связке приводит к росту механической прочности. При равном соотношении компонентов этот показатель увеличился до  $9,1\text{ кгс/см}^2$ , а при соотношении 1:2 механическая прочность достигла  $15,4\text{ кгс/см}^2$ . Обладая неплохой механической прочностью на раздавливание, образцы имели малую гидроустойчивость, что является их существенным недостатком. Так, гранулированный катализатор, погруженный в воду, разрушался уже через 1,5—2 ч. Подобное явление наблюдалось и в случае образцов, приготовленных с использованием в качестве связки только борной кислоты. Невысокую гидроустойчивость образцов катализатора, в которых связующим является  $B_2O_3$ , можно объяснить тем, что оксид бора частично или полностью вступает во взаимодействие с водой, что приводит к разрушению ранее образованных связей с частицами титансодержащего цеолита. Использование такого катализатора невозможно, так как наличие даже небольшого количества воды в реакционной массе (например, приходящей с пероксидом водорода) может вызвать его разрушение.

Значительный интерес представляют алюмосиликатные системы или алюмосиликатные клеи, которые готовят путем смешения растворов силиката и алюмината натрия. Главное их достоинство в том, что они связывают компоненты, придавая им высокие прочностные характеристики. В зависимости от состава связки и ее количества прочность при сжатии образцов может достигать  $500\text{ МПа}$  [19]. Для приготовления такой связки используют одно-, двух- и трехмодульное жидкое стекло и щелочной раствор гидроксида алюминия, образующийся при растворении  $Al(OH)_3$  в 45 %-ном растворе ще-

лочи. Полученный гранулированный катализатор с использованием 10 % такой алюмосиликатной связки имеет прочность  $58,2\text{—}60,2\text{ кгс/см}^2$ , однако катализатор насыщается сильноосновными солями, что приводит к снижению его каталитических свойств в реакции эпоксицирования. Так, за 3 ч реакции выход оксида пропилена составил 3,1 % в метаноле и 1,5 % в изопропанолу при степени превращения пероксида водорода 6,3 и 3,8 % соответственно; выход эпихлоргидрина не превышал 2 % при степени превращения пероксида водорода около 5 %.

Оксид алюминия является одним из наиболее широко используемых носителей для различных катализаторов. Кроме того, он может применяться и как связующий компонент для формирования гранулированных катализаторов. Для оценки такой возможности в качестве связующего был использован  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  с размером частиц до 10 мкм. Для получения гранулированного титансодержащего цеолита порошкообразный катализатор смешивали с оксидом алюминия, добавляли пластификатор и воду в количестве, необходимом для создания пластичной массы. Содержание оксида алюминия варьировали от 10 до 40 мас.% в расчете на порошкообразный цеолит. Гранулы после экструзии сушили при  $110\text{—}120\text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливали при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные образцы испытывали на механическую прочность и каталитическую активность. В ходе прочностных испытаний образцов было установлено, что с повышением количества оксида алюминия гранулы становятся более прочными (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что увеличение механической прочности образцов гранулированного катализатора сопровождается снижением каталитической активности. Это объясняется тем, что при повышении содержания оксида алюминия в образцах катализатора уменьшается количество активного компонента (титансодержащего цеолита). Кроме того, увеличение содержания оксида алюминия приводит к росту количества кислотных центров, которые негативно влияют на селективность процесса, ускоряя нежелательные реакции раскрытия эпоксицидного цикла, приводящие к образованию побочных продуктов. Таким образом, для приготовления гранулированного катализатора эпоксицирования применение порошка  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  в качестве связующего в больших количествах нецелесообразно.

Уменьшить количество  $Al_2O_3$  в готовом катализаторе с сохранением его прочностных свойств возможно при условии, что связующее будет разлагать-

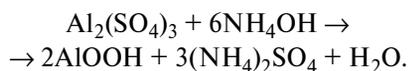
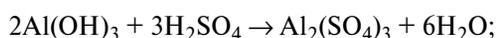
Таблица 1

**Зависимость механической прочности и выхода целевых продуктов от содержания связующего (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в катализаторе**

Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в катализаторе, мас. %	Механическая прочность, кгс/см <sup>2</sup>	Выход, %		
		оксида пропилена <sup>1</sup>	оксида пропилена <sup>2</sup>	эпихлоргидрина <sup>3</sup>
10	13,1	69,7	48,4	65,9
15	16,3	68,3	46,6	63,4
20	20,4	64,7	43,8	60,1
40	28,2	55,1	35,8	53,5

<sup>1</sup> В среде метанола при степени превращения пероксида водорода (X<sub>ПВ</sub>) 75 %.  
<sup>2</sup> В среде изопропилового спирта при X<sub>ПВ</sub> = 55 %.  
<sup>3</sup> При X<sub>ПВ</sub> = 70 %.

ся до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе сушки и прокаливания уже готовых гранул. Это приведет к образованию новых химических связей оксида алюминия с цеолитом и как следствие к упрочнению гранул. В качестве реагентов, подходящих для этой цели, могут выступать вещества, разлагающиеся до оксида алюминия при относительно невысокой температуре (не выше 550 °С). Наиболее привлекательным реагентом является гидроксид алюминия, который в зависимости от кристаллической модификации разлагается до соответствующего оксида в интервале температур 250—1200 °С. В данной работе был использован свежепереосажденный гидроксид алюминия, полученный по следующей схеме:



При этом образуется гидроксид алюминия со структурой так называемого псевдобемита [24]. Полученный после промывки и фильтрования AlOOH представляет собой густую пульпу с содержанием основного вещества 17—19 мас.%. Гидроксид алюминия для формования брали в таком количестве, чтобы конечное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах катализатора составляло от 5 до 40 мас.%. Использование свежепереосажденного гидроксида алюминия в качестве связующего для формования гранулированного катализатора дало следующие прочностные характеристики: 10,3—31,5 кгс/см<sup>2</sup> при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5—40 мас.%. Подобные относительно невысокие результаты могут быть обусловлены следующими факторами: размер первичных частиц получаемого свежепереосажденного гидроксида алюминия,

его пористая или морфологическая структура не оптимальны для экструзии; он не полностью разлагается до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре прокаливания 550 °С; время прокаливания (5 ч) недостаточно для формирования прочной структуры экструдата и др.

Для улучшения прочностных характеристик сорбентов и катализаторов часто используют метод пептизации, заключающийся в том, что к гидроксиду алюминия добавляют небольшое количество растворяющего его реагента, разрушающегося при прокаливании. В процессе пептизации образуются соли, которые остаются в массе после формования, а при термообработке разлагаются с образованием оксида алюминия.

Известно, что только у псевдобемитного гидроксида при взаимодействии с сильными кислотами образуются растворимые основные соли, способные формировать тиксотропные системы [25]. Поэтому для получения гранулированного катализатора в качестве связующего был использован AlOOH, пептизированный 20 %-ной азотной кислотой. Количество HNO<sub>3</sub> варьировали в пределах 5—95 мас.% в расчете на гидроксид алюминия.

Метод пептизации AlOOH привел к увеличению механической прочности образцов катализатора по сравнению с непептизированными образцами и гранулами, полученными при использовании в качестве связующего α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конечном образце 10 и 40 мас.% механическая прочность составила 19,7 и 49,3 кгс/см<sup>2</sup> соответственно. Это объясняется тем, что образующиеся основные соли алюминия, находящиеся в высокодиспергированном состоянии, создают коагуляционные связи, соединяющие пространственной структурой сеткой сравнительно грубодисперсные части-

цы титансодержащего цеолита. Однако количество солей, образующихся в процессе пептизации, мало по сравнению с гидроксидом алюминия, который находится в виде макрочастиц и соответственно образует меньшее количество контактов цеолит—связующее—цеолит. Можно сделать вывод, что именно соли алюминия образуют коагуляционные связи между частицами катализатора, которые и обуславливают за прочность гранул. Очевиден тот факт, что при увеличении количества гидроксонитратов в связке получаемый гранулированный катализатор обладает более высокими механическими характеристиками.

Альтернативным вариантом является использование готовых основных солей алюминия в качестве связующих при гранулировании адсорбентов и цеолитов. В частности, в работе [19] предлагается использовать гидроксонитраты и гидроксохлориды алюминия, которые после прокаливания при 350—550 °С полностью переходят в  $Al_2O_3$ , придавая гранулам высокую прочность.

В качестве связующих нами были использованы свежеприготовленные основные соли алюминия  $Al_2(OH)_5NO_3$ ,  $Al_3(OH)_8NO_3$ ,  $Al_4(OH)_{11}NO_3$  (приведенные формулы не отражают полного состава молекул основных солей алюминия, так как не включают аква-, гидроксо-, оксо- и других групп, характерных для этих соединений). Для их получения к свежесозданному гидроксиду алюминия постепенно добавляли при перемешивании расчетное количество 40 %-ной азотной кислоты, поддерживая pH среды на уровне 4—6. Для ускорения взаимодействия кислоты с осадком гидроксида смесь нагревали до температуры 50 °С. Необходимо отметить, что образующиеся оксинитраты имеют различное агрегатное состояние: так, соль с соотношением  $Al/NO_3 = 2$  представляет собой опалесцирующий раствор (золь), а при соотношении  $Al/NO_3 > 2$  — «студень».

Для получения пластичной, хорошо формуемой массы порошок титансодержащего цеолита смешивали с основной солью — оксинитратом алюминия, добавляли необходимое количество воды и плас-

тификатора (карбоксиметилцеллюлозы), тщательно перемешивая в течение 30—40 мин. Затем массу формовали с помощью лабораторного шприца. Полученные гранулы подсушивали на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120 °С около 3 ч. Прокаливание проводили при 250—450 °С.

При прокаливании равномерно распределенная основная соль оксинитрата алюминия постепенно разлагается с образованием  $Al_2O_3$ , который связывает частицы титансодержащего цеолита в прочный монолит. Именно образование оксида алюминия в уже сформованных изделиях придает им более высокую механическую прочность, чем при использовании в качестве связующего уже «готового»  $Al_2O_3$ .

В результате сравнительных испытаний было установлено, что с увеличением основности связующего при прочих равных условиях механическая прочность образцов гранулированного катализатора уменьшается (табл. 2).

Дальнейшие исследования проводили с использованием 5,6-оксинитрата алюминия  $Al_2(OH)_5NO_3$ . Для определения оптимального количества связующего была приготовлена серия образцов с различным содержанием  $Al_2O_3$  в готовых гранулах (5—30 мас.%).

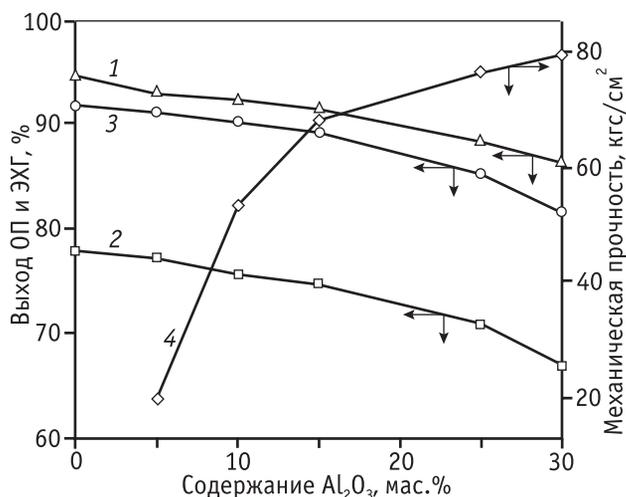
Для образцов гранулированного катализатора, полученных данным методом, была определена их механическая прочность и оценена каталитическая активность в процессе эпоксицирования.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания  $Al_2O_3$  в готовых гранулах прочность возрастает. Однако каталитическая активность образцов снижается, что видно по уменьшению выхода целевого продукта. Механическая прочность при содержании  $Al_2O_3$  10—15 % составляет 54—68 кгс/см<sup>2</sup>, что является достаточным для катализаторов, используемых в реакторах с неподвижным слоем, для проведения жидкофазных реакций [26]. Дальнейшее увеличение количества оксида алюминия приводит к повышению прочности, однако уменьшение выхода целевого эпоксида является более значимым фактором.

Таблица 2

**Зависимость механической прочности катализатора от типа связующего**

Показатель	Связующее (содержание $Al_2O_3$ в прокаленном цеолите 15 мас.%)		
	$Al_2(OH)_5NO_3$	$Al_3(OH)_8NO_3$	$Al_4(OH)_{11}NO_3$
Механическая прочность, кгс/см <sup>2</sup>	68,2	60,7	55,1



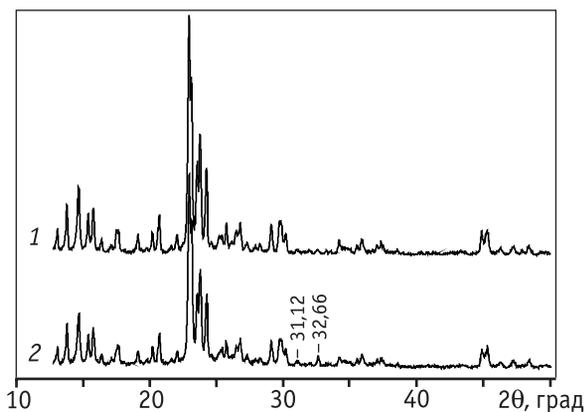
**Рис. 2.** Зависимость выхода целевого продукта и механической прочности гранулированных образцов от содержания  $Al_2O_3$  в готовых гранулах, мас.%. 1 – выход оксида пропилена в среде метанола при степени превращения пероксида водорода 97 % ( $t = 40$  °С,  $C_{П}^0/C_{ПВ}^0 = 3$ , концентрация растворителя 80 мас.%); 2 – выход оксида пропилена в среде изопропилового спирта при степени превращения пероксида водорода 90 % ( $t = 40$  °С,  $C_{П}^0/C_{ПВ}^0 = 3$ , концентрация растворителя 80 мас.%); 3 – выход эпихлоргидрина при степени превращения пероксида водорода 95 % ( $t = 40$  °С,  $C_{АХ}^0/C_{ПВ}^0 = 3$ , концентрация растворителя 74 мас. %)

Таким образом, для получения каталитически активного, механически прочного гранулированного титансодержащего цеолита в качестве связующего компонента может быть рекомендован 5,6-оксинитрат алюминия в количестве 10–15 мас.% (в пересчете на  $Al_2O_3$ ). Этапы технологического процесса изготовления гранулированного катализатора методом экструзионного формования с использованием в качестве связующего оксинитрата алюминия следующие:

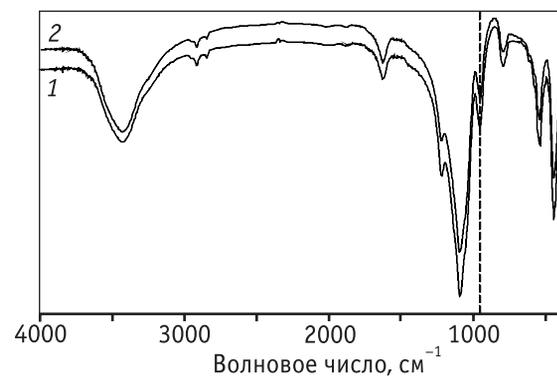
- 1) получение связующего — 5,6-оксинитрата алюминия;
- 2) смешение порошкообразного титансодержащего цеолита со связующим;
- 3) экструзия гранул катализатора и их предварительная термообработка;
- 4) прокаливание образцов с целью повышения механической прочности.

Гранулированный катализатор, полученный по данной технологии, обладает высокой каталитической активностью, селективностью и механической прочностью в процессе эпоксирирования пероксидом водорода ненасыщенных углеводородов по связи  $C=C$ .

Для подтверждения того, что при гранулировании титансодержащего цеолита с использованием оксинитрата алюминия в качестве связующего кристаллическая решетка не претерпевает каких-либо изменений (кроме появления рефлексов, относящихся к структуре образуемого в процессе прокаливания  $\gamma-Al_2O_3$ ), был проведен рентгенофазовый анализ образцов порошкообразного и гранулированного катализаторов, полученных в оптимальных условиях. Сравнение рентгенограмм порошка, полученного истиранием гранулированного цеолита, и исходного порошкообразного катализатора (рис. 3) показывает полное совпадение рефлексов в характеристической области углов  $2\theta = 23\div 25^\circ$ . При этом интенсивность пиков на рентгенограмме гранулированного катализатора несколько меньше, что, вероятно, связано с уменьшением количества основного компонента — титансодержащего цеолита — за счет введения связующего —  $Al_2O_3$ . Кроме того, на



**Рис. 3.** Рентгенограммы образцов катализатора до и после формирования: 1 – порошкообразный катализатор; 2 – гранулированный катализатор



**Рис. 4.** ИК-спектры образцов титансодержащего катализатора до и после формирования: 1 – порошкообразный катализатор; 2 – гранулированный катализатор

Таблица 3  
Характеристика пористой структуры  
титансодержащего катализатора

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Порошок	317	0,182
Гранулы	269	0,155

рентгенограмме формованного образца можно отметить увеличение интенсивности рефлексов 31,12 и 32,66°, которые согласно карточке № 09-0440 из картотеки JCPDS, принадлежат оксиду алюминия.

При сравнении ИК-спектров образцов катализатора (рис. 4) до и после гранулирования видно, что характеристическая полоса в области 960 см<sup>-1</sup>, соответствующая тетракоординированному титану, присутствует в обоих спектрах. Таким образом, инфракрасная спектроскопия, как и рентгенофазовый анализ, подтверждает сохранение структуры титансодержащего цеолита в процессе его формования.

Пористая структура образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 3).

## Заключение

Проведено систематическое исследование способов формования порошкообразного титансодержащего цеолита, являющегося высокоэффективным катализатором процессов жидкофазного оксидирования ненасыщенных соединений пероксидом водорода в среде органического растворителя.

Предложен способ формования цеолита, основанный на методе экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита со связующим; осуществлен подбор связующего компонента, позволяющего получать механически прочные и каталитически активные гранулы. Оптимальное сочетание механической прочности ( $\approx 70$  кгс/см<sup>2</sup>) и каталитической активности (высокий выход продуктов) получено на гранулированном титансодержащем цеолитном катализаторе, приготовленном при использовании в качестве связующего 5,6-оксинитрата алюминия в количестве 10–15 % (в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Методами РФА и ИК-спектроскопии показано, что предложенный способ формования не изменяет структуру титансодержащего цеолита, благодаря чему сохраняются его каталитические свойства.

Разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов жидкофазного оксидирования позволит создать экологически чистые промышленные производства для получения оксидов олефинов.

## Литература

1. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Влияние условий приготовления титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе оксидирования олефинов пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30–36.
2. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 1. Основные методы получения // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 13–18.
3. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 2. Физико-химические закономерности процесса // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 32–41.
4. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: Пат. 2003078160 США. № 20020204305, заявл. 15.10.2002, опубл. 24.04.2003.
5. Li G., Wang X., Yan H., Liu Y., Liu X. Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 236. P. 1–7.
6. Process for production of a zeolite-containing molding: Пат. 6491861. США. № 19990424857, заявл. 06.12.1991, опубл. 10.12.2002.
7. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: Пат. 4859785 США. № 19870075688, заявл. 20.07.1987, опубл. 22.08.1989.
8. Catalyst of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation: Пат. 4701428 США. № 19860854890, заявл. 23.04.1986, опубл. 20.10.1987.
9. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation: Пат. 4954653 США. № 19890362509, заявл. 07.06.1989, опубл. 04.09.1990.
10. Catalyst based on zeolite, use and epoxidation method in the presence of this catalyst: Пат. 6603027 США. № 20000555454, заявл. 31.05.2000, опубл. 05.08.2003.
11. Kim W.J., Kim T.J., Ahn W.S., Lee Y.J., Yoon K.B. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of TS-1 Monoliths // Catalysis Letters. 2003. Vol. 91. № 1. P. 123–127.

12. Способ получения гранулированного титансодержащего цеолита: Пат. 2422360 РФ. № 2010100533/05, заявл. 11.01.2010, опубл. 27.06.2011. Бюл. № 18.
13. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Влияние условий приготовления титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования олефинов пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30—36.
14. Технология катализаторов / Под. ред. И.П. Мухленова. Л: Химия, 1989. 272 с.
15. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М: Наука, 1986. 303 с.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1—2. М: Мир, 1972. 1128 с.
17. Дзисько В., Карнаухов А., Тарасова Д. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
18. Способ грануляции адсорбентов: А.С. 196718, № 1063345, опубл. 01.01.1967.
19. Сычев М. Неорганические клеи. Л: Химия, 1986. 152 с.
20. Method for producing a shaped body using a metal oxide sol: Пат. 6551546 США. № 20000646902, заявл. 10.10.2000, опубл. 22.04.2003.
21. Способ получения пропиленоксида: Пат. 2332409 РФ. № 2005138058/04, заявл. 10.05.2004, опубл. 27.08.2008.
22. Тарасова Д., Дзисько В., Гусева М. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. Ч. 1. Силикагель // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 5. С. 1126—1133.
23. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: Европейский пат. 1268057. № 20010915393, заявл. 21.03.2001, опубл. 02.01.2003.
24. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1998. 82 с.
25. Исмагилов З., Шкрабина Р., Корябкина Н. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор, Сер. «Экология». Новосибирск, 1998. 50 с.
26. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л: Химия, 1989. 272 с.

UDK 547.1-32:662.74

## HUMIC ACID-Fe AS CATALYST FOR COAL LIQUEFACTION

© 2013 г. Qindao Wang<sup>1</sup>,  
Haoping Wang<sup>2</sup>, Jun Jin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vocational and Technology College, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China

<sup>2</sup> Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China

### 1. Introduction

The catalysis of iron compounds in the coal liquefaction reaction has been known for a long time. The Germans (Friedrich Bergius at 1913 that led to a Nobel Prize

in chemistry in 1931) found that adding iron to the feed slurry could improve the liquefaction of coal. In certain cases the addition of sulfur to the system could further promote the effect of the iron. Stoichiometry indicated that iron sulfide (FeS) was the ultimate form of the iron in the liquefaction residue. With the advent of X-ray diffraction technique it was confirmed that iron existed as pyrrhotite that is widely considered to be an active phase in coal liquefaction [1—3].

It has been reported that smaller particle size of iron based catalyst precursor was beneficial to increasing the

*Wang Qindao* – lecturer of Vocational and Technology College, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China. Ph: +86-24-56863325. E-mail: wangqingdao@yahoo.com

*Wang Haoping* – Professor of Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science of the same university. Ph: +86-24-56863325. E-mail: whp-a@163.com

*Jin Jun* – Professor of the same department. Ph: +86-56863325. E-mail: jinjun1956@163.com