

УДК 544.454:615.857.064.15

Д.Х. Сембаев, Ф.А. Ивановская*, Н.А. Верещагин

Центр физико-химических методов исследования и анализа

Казахского национального университета им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ivanovskaya_faina@mail.ru

Влияние дисперсности оксидов V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 на реологические показатели шихты V-Ti-Zr-катализаторов и их каталитические свойства в реакции окисления β -пиколина

Изучено влияние дисперсности оксидов V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 на прочность V-Ti-Zr-катализаторов. Показано, что наилучшим сочетанием прочности, каталитических свойств и селективности в реакции окисления 3-пиколина в никотиновую кислоту обладает катализатор, в состав которого входят метаванадат аммония, метатитановая кислота и оксид циркония. Наиболее высокой стабильностью обладает катализатор с молярным соотношением $NH_4VO_3 : H_2TiO_3 : ZrO_2 = 1 : 4 : 8$ (в пересчете на V_2O_5 и TiO_2). Он проявил наиболее высокую избирательность в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту (83%).

Ключевые слова: ванадий-титан-циркониевые катализаторы, дисперсный состав катализаторов, β -пиколлин, прочность, селективность.

D.Ch. Sembaev, F.A. Ivanovskaya, N.A. Vereshchagin

The effect of dispersed oxides V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 on rheological characteristic of V-Ti-Zr-catalysts and their catalytic properties at the oxidation reaction of - β picoline

Influence of dispersion of oxides V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 on durability of V-Ti-Zr of catalysts is studied. It is shown that the disperse structure of initial components of V-Ti-Zr-oxide catalysts defines dispersion of the ready catalyst that influences its catalytic properties. It is possible to increase dispersion of the catalyst by replacement of oxides of vanadium and titan by metavanadate ammonium and metatitanic acid. The optimum quantitative ratio of initial components of the catalyst is defined. The mass ratio of initial compounds for the catalyst synthesis equal to 1:4:8 for $NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2$ (in terms of oxides V, Ti and Zr). The catalyst has the greatest selectivity at oxidation of 3-methylpyridin to nicotinic acid (83%).

Key words: vanadium-titanium-zirconium catalysts, disperse catalyst composition, β -picoline, strength, selectivity.

Д.Х. Сембаев, Ф.А. Ивановская, Н.А. Верещагин

V-Ti-Zr- катализаторлар шихтасының реологиялық көрсеткіштеріне V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 оксидтері дисперстіліктерінің әсерін және олардың β -пиколлин тотығу реакциясындағы каталитикалық қасиеттерін зерттеу

V-Ti-Zr-катализаторларының беріктілігіне V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 оксидтері дисперстіліктің әсері зерттелді. V-Ti-Zr-оксидті катализаторларының бастапқы компоненттерінің дисперсті құрамы дайындалған катализатор дисперстілігін анықтап оның каталитикалық қасиетіне әсер ететіні көрсетілді. Катализатор дисперстілігін ұлғайту титан мен ванадий оксидтерін аммоний метаванадаты мен метатитан қышқылына ауыстыру жолымен жүзеге асты. Катализатордың бастапқы компоненттерінің тиімді сандық қатынасы анықталды. Катализатор синтездеудің бастапқы қосылыстарының массалық қатынасы (V, Ti және Zr оксидтерне есептегенде) $NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2 = 1:4:8$ болғанда беріктігі жеткілікті дәрежедегі гранулалар алуды қамтамасыз етеді. Катализатордың осы құрамы 3-метилпиридиннің никотин қышқылында (83%) тотығуының көбірек мәніне ие болады.

Түйін сөздер: ванадий-титан-цирконийлы катализаторлар, катализаторлардың дисперстік құрамы, β -пиколлин, беріктік, селективтілік.

Введение

Анализ литературных данных и собственные исследования модифицированных оксидованадиевых катализаторов показали, что V-Ti-Zr оксидные катализаторы являются перспективными в окислении 3-метилпиридина в никотиновую кислоту [1,2]. Так, на катализаторе состава $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2 = 1:4:8$ была достигнута селективность превращения метилпиридина 83%. Однако, методика приготовления катализатора из смеси порошкообразных оксидов V, Ti и Zr путем таблетирования довольно сложна, приводит к появлению отходов в виде крошки и пыли, а, следовательно, неэкологична.

Для получения прочных гранул без сколов, трещин, раковин и прочих деформаций исходная катализаторная шихта должна обладать определенными реологическими свойствами. Эти свойства и, соответственно, формуемость контактной массы можно регулировать изменением влажности, введением различных добавок, смешиванием материалов с различными структурно-механическими свойствами и механической обработкой [3,4].

Дисперсный состав катализаторов является определяющим фактором в формировании активной поверхности катализаторов и, следовательно, их каталитических свойств [1].

Дисперсность в большой степени зависит от исходного сырья, его химического состава, а также от методики подготовки контактной массы к формованию [3,5].

В связи с этим, в настоящей работе исследовано влияние состава, дисперсности используемых компонентов на реологические свойства ванадий-титан-циркониевых катализаторов.

Эксперимент

1. Исходные вещества и продукты окислительных превращений 3-метилпиридина

В работе использовались реактивы и соединения, синтезированные по описанным в литературе методам. Во всех случаях вещества предварительно подвергались очистке перекристаллизацией, перегонкой и тщательно высушивались. Характеристики ряда соединений приведены в таблице 1.

2. Исходные компоненты для приготовления катализаторов

Использовались готовые порошкообразные товарные оксиды: V_2O_5 марки "хч", TiO_2 марки "чда" и ZrO_2 марки "хч"; метаванадат аммония NH_4VO_3 марки "чда".

Тонкоразмолотая метатитановая кислота H_2TiO_3 (гидратированный диоксид титана)-полупродукт в производстве TiO_2 .

Таблица 1 – Физико-химические показатели веществ, использовавшихся в работе

Наименование вещества	Квалификация	Т _{плав} , °С	Т _{кип} , °С	n_d^{20}
Пиридин	чда	—	112/680мм	1,5100
3-метил-пиридин	чда	—	140/694 мм	1,5043
Пиридин-3-альдегид	ч	не изв.	95-97/15 мм	1,550
Никотиновая кислота	фармакопейная	235,5	-	-

Гелеобразный оксид ванадия был приготовлен по следующей методике:

пентоксид ванадия плавил в платиновой чашке и при перемешивании вливали в холодную дистиллированную воду. После отстаивания в течение 1-2 часов содержимое отфильтровывали для отделения от нерастворившегося осадка. Полученные таким путем коллоидные растворы содержали до 10-12 г/л V_2O_5 . Растворы выпаривали до получения слизистой массы. Последнюю переносили на тефлоновые

пластинки и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. В таком виде полученный ксерогель хранился до использования.

3. Приготовление катализаторов

Способом влажного формования были получены образцы катализаторов, в которых в качестве ванадийсодержащего компонента использовались V_2O_5 или гелеобразный, а также метаванадат аммония NH_4VO_3 ; в качестве титансодержащего компонента исполь-

зовался диоксид титана или метатитановая кислота (гидратированный диоксид титана). В качестве модифицирующего компонента добавлялся оксид циркония ZrO_2 .

4. Дисперсность исходных компонентов и катализаторов

Определение дисперсности образцов исходных оксидов ванадия, титана, циркония и метатитановой кислоты, а также ряда образцов готовых катализаторов проводилось на счетчике частиц марки Coulter Model TA-II, петрографическим и электрономикроскопическим методами.

5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0" с использованием Fe-K α -излучения [6].

6. Определение статической и динамической прочности

Величина прочности образца после формования и подвешивания рассматривалась как один из критериев при оценке формуемости образцов.

Статическая прочность образцов катализатора определялась по формуле:

$$P = F / S, \quad (1)$$

где P - прочность таблетки, F - усилие разрушения, S - площадь.

Так как таблетки были цилиндрической формы, то при направлении усилия с торца таблетки площадь рассчитывалась по формуле:

$$S = \pi R^2 \quad (2)$$

Если усилие направлено по образующей, то

$$S = hD \quad (3)$$

где R - радиус основания таблетки, h - ее высота, а D - диаметр.

Усилие разрушения таблетки определяли на испытательной машине РМУ - 0,05 - 1 У4.2

Динамическая прочность образцов катализатора определялась путем воздействия удара о твердую металлическую поверхность при отвесном падении гранулы с высоты 3 м (высота реакционной трубки реального промышленного реактора). Прочность рассчитывали по количеству сохранившихся без разрушения гранул катализатора в процентах к общему количеству гранул, подвергнутых испытанию.

7. Методика проведения лабораторных испытаний катализаторов в окислении 3-метилпиридина

Испытание полученных образцов проводили в лабораторном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Лабораторный металлический реактор представлял собой трубку из нержавеющей стали марки 1X18H9T диаметром 20 мм и длиной 1200 мм.

Продукты реакции окисления 3-метилпиридина улавливали водой в скрубберных абсорберах, наполненных водой, и анализировали газохроматографическим методом на хроматографе Chrom-41 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, заполненной сорбентом - 15% карбовакса 20М на хроматоне N-AW(0.16-0.20мм). Методика анализа в режиме программированного подъема температуры от 100 до 180°C со скоростью 10 град.в мин⁻¹ позволяла определять пиридин и 3-метилпиридин. Никотиновую кислоту определяли титриметрическим методом. Количество CO и CO₂ в газообразных продуктах реакции определяли хроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности.

Результаты и обсуждение

Определение дисперсности образцов исходных диоксидов титана и циркония, метатитановой кислоты и пентоксида ванадия показало, что диоксид титана состоит из частиц большего размера, чем у метатитановой кислоты. Средний размер частиц товарного TiO₂ модификации рутил составляет 2-8 мкм, образец очень неоднороден по дисперсному составу, поверхность частиц неразвита.

Метатитановая кислота, как правило, состоит из частиц с хорошо развитой поверхностью, размером 0,1-0,5 мкм и достаточно однородна по дисперсному составу, хотя имеются образцы кислоты и с неоднородным составом, включающим частицы большего размера (2 мкм и больше), со сглаженной поверхностью.

Дисперсный состав ZrO₂ неоднороден, количество частиц размером 15 мкм и более составляет 25% от общего количества частиц, средняя величина остальных частиц находится в интервале 7-15 мкм.

Пентоксид ванадия неоднороден по дисперсному составу, размер частиц находится преимущественно в диапазоне 5-20 мкм. На рисунке 1 даны, для сравнения, дифференциальные кривые распределения частиц в

товарных оксидах V, Ti, Zr и метатитановой кислоте.

Контактная масса, приготовленная с использованием товарных оксидов титана и циркония, обладает низкой пластичностью и неудовлетворительной формуемостью. Как известно, с повышением дисперсности компонентов влажных паст уменьшается коэффициент внутреннего трения, а сцепление растет [5,7], что соответствует увеличению пластических свойств массы. Поэтому для улучшения формуемости в качестве титаносодержащего компонента использовалась метатитановая кислота как вещество с высокой дисперсностью [8]. Товарный оксид циркония подвергался измельчению на качающейся мельнице МЕТРИМПЭКС типа LE-102/2 в течение 0,25-1 часа, в результате чего его дисперсность увеличивалась: средняя величина частиц после часовой обработки на качающейся мельнице уменьшалась с 7-15 мкм до 2-7 мкм (рисунок 2).

Определение дисперсности готовых катализаторов показало, что контакты, полученные на основе метатитановой кислоты и тонко-размолотого диоксида циркония, имеют большую дисперсность, чем контакты на основе товарных диоксидов титана и циркония. Так например, V-Ti-Zr=1:4:8 (приготовлен из товарных оксидов V, Ti и Zr) содержит 19% частиц размером 2-12 мкм и 47% - более 40 мкм; V-Ti-Zr=1:4:8 (с H_2TiO_3) - 43% размером

2-12 мкм и только 17% - более 40 мкм. Это объясняется различной дисперсностью исходных титаносодержащих компонентов, а также способностью метатитановой кислоты разлагаться при нагревании с образованием тонкодисперсного диоксида титана.

Формовочные показатели паст, приготовленных с использованием метатитановой кислоты, позволяют получать гранулы средней прочности (Таблица 2) при статических испытаниях, однако очень хрупкие при испытании на удар.

Для изменения реологических свойств катализаторной массы, состоящей из оксида ванадия, метатитановой кислоты и циркония, пентоксид ванадия был заменен на метаванадат аммония. Использование метаванадата аммония в качестве ванадийсодержащего компонента позволяет достигать наилучшего распределения активного компонента – пентоксида ванадия в катализаторе, без снижения дисперсности исходных титан- и цирконийсодержащих компонентов. Для приготовления катализаторной массы метаванадат аммония используется в виде водного раствора. Он легко разлагается при небольшом нагревании ($30^\circ C$) [9] с выделением газообразных аммиака и паров воды и образованием аморфной фазы V_2O_5 , которая быстро рекристаллизуется, образуя высокодисперсный пентоксид ванадия, идеально распределенный на поверхности оксидов титана и циркония.

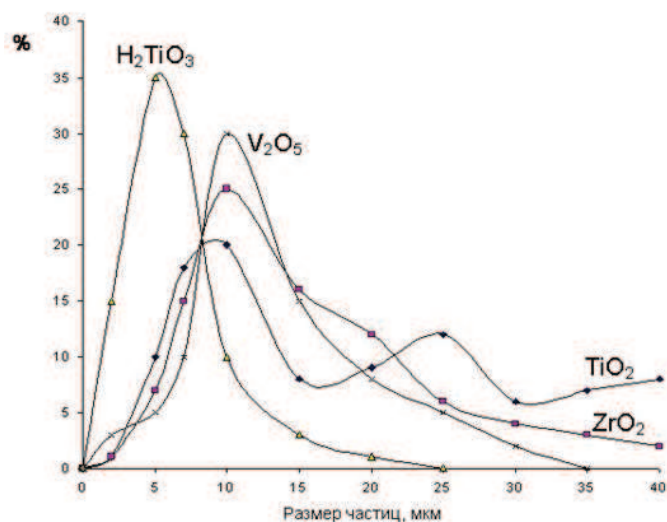


Рисунок 1 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в образцах оксидов титана, циркония, ванадия и в метатитановой кислоте

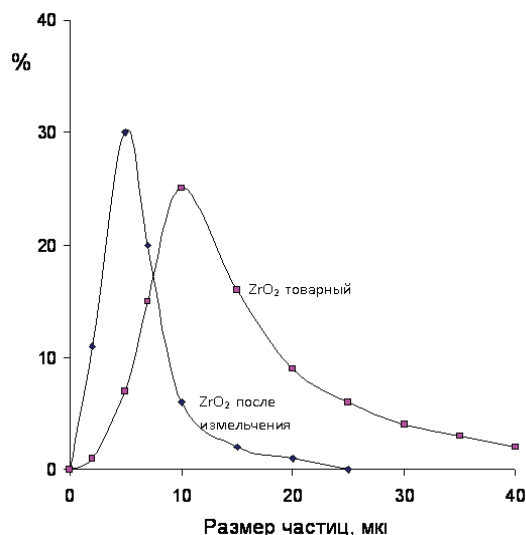


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в образцах оксида циркония товарного и обработанного на качающейся мельнице в течение 1 часа

Таблица 2 – Механические свойства катализаторной шихты различного состава

№	Состав (мол.:мол.)	Влажность, %	Формуемость	Пластичность	Прочность	
					Статич.к Гс/см ²	Динам, %
1	$V_2O_5:TiO_2:ZrO_2=1:4:8$	15	неудовл.	непласт.	75	0
2	$V_2O_5:H_2TiO_3:ZrO_2=1:4:8$	15	удовл.	слабая	96	45
3	$NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2=2:4:8$	15	хор.	слабая	215	80
1-а	$V_2O_5:TiO_2:ZrO_2=1:4:8$	20	неудовл.	непласт.	70	5
2-а	$V_2O_5:H_2TiO_3:ZrO_2=1:4:8$	20	удовл.	средн.	90	60
3-а	$NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2=2:4:8$	20	хор.	средн.	220	98
1-в	$V_2O_5:TiO_2:ZrO_2=1:4:8$	30	неудовл.	непласт.	45	0
2-в	$V_2O_5:H_2TiO_3:ZrO_2=1:4:8$	30	хор.	высокая	76	40
3-в	$NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2=2:4:8$	30	хор.	высокая	150	70

Такая композиция, состоящая из метаванадата аммония, метатитановой кислоты и оксида циркония, оказалась наилучшей среди всех изученных катализаторов по формуемости, пластичности и прочности (Таблица 2).

С целью поиска оптимального соотношения оксидов ванадия (V), титана (IV) и циркония (IV) в окислении 3-метилпиридина были проведены испытания ряда ванадий-титан-циркониевых катализаторов, отличающихся молярным соотношением оксидов: $V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2 = 1 : 4 : 0,25$; $1 : 4 : 1$; $1 : 4 : 4$; $1 : 4 : 8$. Кроме того, испытаны образцы катализаторов, в которых оксиды ванадия и титана заменены гелеобразным пентоксидом ванадия, метаванадатом аммония и метатитановой кислотой. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Катализаторы, содержащие небольшие количества ZrO_2 , обладают высокой активностью и дают почти 70 %-й выход никотиновой кислоты при относительно низких температурах, однако в процессе катализа постепенно теряют свою высокую активность и избирательность.

Из исследованной группы катализаторов наиболее высокой стабильностью обладает катализатор с молярным соотношением $NH_4VO_3 : H_2TiO_3 : ZrO_2 = 1 : 4 : 8$. Он проявил наиболее высокую избирательность в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту (83%) и высокую активность: его средняя рабочая температура на 30°C ниже, чем у катализатора такого же состава, приготовленного из TiO_2 и V_2O_5 .

Таблица 3 – Окисление 3-метилпиридина на V-Ti-Zr- катализаторах

Состав катализатора	Соотношение компонентов (мол.)	Рабочая температура, °C	Конверсия 3-МП, %	Селективность по НК, %	Выход НК, %
$V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2$	$1 : 4 : 0,25$	270	90	66	60
$V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2$	$1 : 4 : 1$	290	100	68	68
$V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2$	$1 : 4 : 4$	290	88	72	68
$V_2O_5 : TiO_2 : ZrO_2$	$1 : 4 : 8$	290	82	72	60
$V_2O_5(гель):TiO_2 : ZrO_2$	$1 : 4 : 8$	275	95	74	66
$V_2O_5:H_2TiO_3:ZrO_2$	$1 : 4 : 8$	280	86	77	69
$NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2$	$1 : 4 : 8$	260	88	83	74

Длительные испытания этого катализатора в широком диапазоне условий каталитического процесса на лабораторной и пилотной установках показали высокую воспроизводимость результатов экспериментов.

Заключение

Таким образом, тестирование опытных образцов V-Ti-Zr-оксидных катализаторов различного состава на механическую прочность (статическую и динамическую) и испытания

образцов в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту на лабораторной установке показали, что наилучшим сочетанием прочности, каталитической активности и селективности обладает образец, в состав которого входят метаванадат аммония, метатитановая кислота и оксид циркония, с молярным соотношением $NH_4VO_3 : H_2TiO_3 : ZrO_2 = 1:4:8$ (в пересчете на V_2O_5 и TiO_2). Селективность образования никотиновой кислоты на этом образце составляла 83%, при конверсии 88% и выходе никотиновой кислоты 74%.

Литература

- 1 Jaras S., Lindin S.T. Oxidation of 2- and 3-pyridine carboxylic acid in vapour phase//Apple. Chem. Biotechnol. – 1977. – Vol. 27. – P.499-509.
- 2 Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Технология никотиновой кислоты//Межд конф. – Хим. журн. Казахстана, спецвыпуск (16). – Алматы, 2007. – С.191-196.
- 3 Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 304 с.
- 4 Фадеева В.С. Формуемость пластичных дисперсных масс. – М., 1961. – 129 с.
- 5 Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1968. – 320 с.
- 6 Сембаев Д.Х., Саурамбаева Л.И., Ким С.М. ИК-спектроскопическое определение пятиоксида ванадия // Журн.аналит.химии. –1978. – Т.33, №2. – С.391-392.
- 7 Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1966. – 314 с.
- 8 Бельский Е.Ф.,Рискин И.В. Химия и технология пигментов.– Л.: Госхимиздат, 1960. –756 с.
- 9 Плясова Л.М., Зенковец Г.А., Оленькова И.П., Тарасова Д.В. Формирование фазового состава ванадий-молибденовой системы при термическом разложении парамolibдата и метаванадата аммония // Изв. СО АН СССР. Сер хим. –1980. – №9. – С.97-105.

References

- 1 Jaras S., Lindin S.T. Oxidation of 2- and 3-pyridine carboxylic acid in vapour phase. Apple. Chem. Biotechnol. 1977. 27. P.499-509.
- 2 Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Technology of nicotinic acid [Tehnologija nikotinovoj kisloty] Int. konf. Almaty. Him.zhurn.Kazakhstana.Spec. vyp. – Chem. Journ. of Kazakhstan. Special Issue. , 200716. P.191-196.
- 3 Boreskov G.K. Heterogeneous catalysis [Geterogennyj kataliz]. Moscow: Nauka, 1988. 304 p.
- 4 Fadeeva V.S. Mold ability of plastic disperse masses [Formuemost' plastichnyh dispersnyh mass]. Moscow , 1961.129 p.
- 5 Kruglitskii N.N. Physico-chemical properties of the regulatory framework dispersions of clay minerals [Fiziko-himicheskie osnovy regulirovaniya svoystv dispersij glinistykh mineralov]. Kiev: Naukova dumka, 1968. 320 p.
- 6 Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Kim S.M. IR-spectroscopic determination of vanadium pentoxide [IK-spektroskopicheskoe opredelenie pjatiokisi vanadija]. Zhurnal analiticheskoi himii. – Journal of analytical chemistry, 1978. 33, 2. P.391-392.
- 7 Gul V.E., Kuleznev V.N. Structure and mechanical properties of polymers [Struktura i mehanicheskie svoystva polimerov]. Moscow: HighSchool, 1966. 314 p.
- 8 Belehkii E.F., Riskin I.V. Chemistry and Technology of pigments [Himija i tehnologija pigmentov]. Leningrad, 1960. 756 p.
- 9 Plyasova L.M., Zenkobets G.A., Olenkova I.P., Tarasova D.V. Formation of the phase composition vanadium-molybdenum system by thermal decomposition of ammonium metavanadate and paramolybdate [Formirovanie fazovogo sostava vanadijmolibdenovoj sistemy pri termicheskom razlozhenii paramolibdata i metavanadata ammonija] Izv. SO AN SSSR. Ser chem. – News of the Siberian branch of the Academy of Sciences USSR. Ser khim. 1980. 9. P.97-105.