

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 661.741.124

«До захисту допущено»

в/о Завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

на тему: Газофазне карбонілювання метанолу на Cu, Ni-вмісних каталізаторах

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ХН-31 м
(шифр групи)

_____ Полова Ольга Вікторівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Концевой А.Л._____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант Охорона праці

та безпека в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О. _____

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Консультант Експериментальна частина к.х.н., с.н.с. Капран А.Ю. _____

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент к.х.н., Кирієнко П.І.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2015 рік
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Інститут (факультет) Хіміко-технологічний факультет

(повна назва)

Кафедра Технологія неорганічних речовин та загальної хімічної технології

(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

в/о Завідувача кафедри _____

Толстопалова Н.М.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Полова Ольга Вікторівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Газофазне карбонілювання метанолу на Cu, Ni-вмісних каталізаторах,

науковий керівник дисертації к.т.н., доц. Концевой А.Л.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «9» квітня 2015 р. № 858-с

2. Термін подання студентом дисертації 30 травня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження Ni-Cu-вмісні нанесені каталізатори (NiCl₂-CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит, NiCl₂-CuCl₂/C, Cu-Pd-морденіт); газофазне карбонілювання метанолу.

4. Предмет дослідження гетерогенно-каталітичне газофазне карбонілювання метанолу.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити визначити умови отримання метилацетату з істотним виходом продукту на основі порівняльного дослідження каталітичних властивостей синтезованих композицій; встановити вплив галоїдалкілу на показники виходу метилацетату на різних каталітичних композиціях.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій 2 тези на конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		
Експериментальна частина	к.х.н., с.н.с. Капран А.Ю.		

9. Дата видачі завдання 2 лютого 2015 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел з теми науково-дослідної роботи	06.02.2015 – 20.02.2015	
2	Підготовка установки до роботи, приготування каталізаторів заданого складу	21.02.2015 – 01.03.2015	
3	Дослідження активності та селективності синтезованих каталізаторів на основі цеолітів у реакції карбонілювання метанолу	02.03.2015 – 30.03.2015	
4	Дослідження каталітичних властивостей синтезованих композитів на структурованих носіях в цільовому процесі	31.03.2015 – 19.04.2015	
5	Дослідження структурних характеристик каталізаторів, визначення питомої площі поверхні	20.04.2015 – 06.05.2015	
6	Узагальнення результатів дослідів	07.05.2015 – 14.05.2015	
7	Оформлення пояснювальної записки і презентації	15.05.2015 – 15.06.2015	

Студент

(підпис)

Полова О.В.
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Концевой А.Л.
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 108 стор.; 9 рис.; 22 табл.; 1 додаток; 36 посилань.

Об'єкт дослідження – Ni-Cu-вмісні нанесені каталізатори ($\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит, $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$, Cu-Pd-морденіт).

Предмет дослідження – гетерогенно-каталітичне газофазне карбонілювання метанолу.

Мета роботи – визначення характеру впливу складових компонентів Ni-Cu-вмісних каталізаторів (в тому числі на активованому вугіллі, структурованих керамічних матрицях) і умов здійснення процесу КМ на показники виходу C_2 -оксигенатів (оцтова кислота/метилацетат).

Метод дослідження – комплекс фізико-хімічних методів дослідження каталізаторів та каталітичних реакцій, в тому числі проточний для визначення каталітичної активності зразків з газохроматографічним контролем, РФА, ПЕМ.

Вперше отримано цінний продукт органічного синтезу метилацетат з істотним виходом (~30%) шляхом газофазного гетерогенно-каталітичного карбонілювання метанолу за відсутності галоїдалкільних промоторів (високотоксичних сполук, що спричиняють корозію обладнання) в реакційній газовій суміші.

Вперше досліджено вплив технологічних параметрів (якісних факторів) на показники виходу продукту та конверсію метанолу використовуючи двофакторний дисперсійний аналіз.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – пошук допантів-промоторів Ni-Cu-вмісних каталізаторів, нанесених на активоване вугілля, структуровані керамічні матриці, що забезпечують підвищення показників виходу оцтової кислоти/метилацетату і перешкоджають навуглецюванню в процесі КМ.

ГАЗОФАЗНЕ КАРБОНІЛЮВАННЯ, ОЦТОВА КИСЛОТА, МЕТИЛАЦЕТАТ, БЕЗГАЛОЇДНИЙ ГЕТЕРОГЕННИЙ СИНТЕЗ, ПРОМОТОР, КАТАЛІЗАТОР

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 108 с., 9 рис., 22 табл., 1 приложение, 36 ссылок.

Объект исследования – Ni-Cu-содержащие нанесенные катализаторы ($\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит, $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$, Cu-Pd-морденит).

Предмет исследования – гетерогенно-каталитическое газофазное карбонилирование метанола.

Цель работы – определение характера влияния составляющих компонентов Ni-Cu-содержащих катализаторов (в том числе на активированном угле, структурированных керамических матрицах) и условий осуществления процесса КМ на показатели выхода C_2 -оксигенатов (уксусная кислота/метилацетат).

Метод исследования – комплекс физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических реакций, в том числе проточный для определения каталитической активности образцов с газохроматографическим контролем, РФА, ПЭМ.

Впервые получен ценный продукт органического синтеза – метилацетат с количественными показателями выхода (~30%) путем газофазного карбонилирования метанола в отсутствие галоидалкильных промоторов в реакционной газовой смеси -высокотоксичных соединений, которые являются причиной коррозии оборудования.

Впервые исследовано влияние технологических параметров (качественных факторов) на показатели выхода продукта и конверсию метанола используя двухфакторный дисперсионный анализ.

Предложения относительно направления дальнейших исследований – поиск допантов-промоторов Ni-Cu-содержащих катализаторов, нанесенных на активированный уголь, структурированные керамические матрицы, обеспечивающие повышение показателей выхода уксусной кислоты/метилацетата и препятствующие зауглероживанию в процессе КМ.

ГАЗОФАЗНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ, УКСУСНАЯ КИСЛОТА, МЕТИЛАЦЕТАТ, БЕЗГАЛОИДНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ, ПРОМОТОР, КАТАЛИЗАТОР

ABSTRACT

Explanatory note: 108 p., 9 figure,. 22 tables, 36 references.

Object of the study – Ni-Cu-based supported catalysts (NiCl₂-CuCl₂/Al₂O₃/cordierite, NiCl₂-CuCl₂/C, Cu-Pd-mordenite).

Subject of the study – heterogeneous catalytic vapor phase carbonylation of methanol.

Aim of the study – elucidation of character of the influence of the components of Ni-Cu-based catalysts (including on activated carbon, structured ceramic matrices) and the conditions of carrying out the target CM process on the indices of yields with respect to C₂-oxygenates (acetic acid/methyl acetate).

Research methods – a number of physico-chemical techniques for studying catalysts and catalytic reactions, including flow method for determining activities of catalyst samples with gas chromatography control, XRD, TEM.

For the first time valuable product of organic synthesis methyl acetate with a significant yield (~30%) by gas-phase heterogeneous catalytic carbonylation of methanol in the absence of halogen promoters (highly toxic compounds that cause corrosion of equipment) in the reaction gas mixture was received.

For the first time the influence of technological parameters (quality factors) on product yield rates and the conversion of methanol using two-factor analysis of variance.

Proposals for future research strategy – Searching for dopants-promoters of Ni-Cu-containing catalysts, supported on activated carbon, structured ceramic matrices, enabling increase in yields of acetic acid/methyl acetate and preventing carbonization in the course of CM process.

VAPOR PHASE CARBONYLATION, METHANOL, ACETIC ACID, METHYL ACETATE, NONHALIDE SYNTHESIS, Cu-Ni-CONTAINING CATALYSTS, PROMOTING EFFECT

ЗМІСТ

	Стор.
Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів.....	9
Вступ.....	10
1 Сучасний стан проблеми	12
1.1 Гомогенний Monsanto процес	12
1.2 Гетерогенний процес синтезу оцтової кислоти в газовій фазі	20
1.3 Каталізатори в гетерогенному процесі	22
1.4 Аналіз маршрутів перебігу цільового процесу	28
2 Методики експерименту.....	34
2.1 Методики приготування каталізаторів	34
2.2 Опис експериментальної установки.....	36
2.3 Визначення складу газової суміші та активності каталізаторів.....	38
2.4 Дослідження структурних характеристик каталізаторів методом рентгенофазового аналізу (РФА).....	41
2.5 Дослідження каталітичних композицій методом електронної мікроскопії.....	45
2.6 Визначення питомої площі поверхні	46
2.6.1 Визначення повної питомої поверхні хроматографічним методом.....	49
3 Результати експериментальних досліджень.....	52
3.1 Фізико-хімічні характеристики каталізаторів	52
3.2 Питома площа поверхні композитів.....	58
3.3 Активність і селективність мідьвмісних цеолітів в реакції карбонілювання метанолу	60
3.4 Каталітичні властивості композитів на структурованих носіях Ni-Cu/C, Ni-Cu/Al ₂ O ₃ /кордієрит в цільовому процесі.....	62
4 Виявлення впливу технологічних параметрів на процес газофазного карбонілювання метанолу методом планування експерименту	Ошибка! Закладка не определена.
4.1 Дисперсійний аналіз	Ошибка! Закладка не определена.

4.2 Застосування двофакторного дисперсійного аналізу для вивчення впливу факторів на вихід продукту (оцтова кислота/ метилацетат)**Ошибка! Закладка не определена.**

4.3 Застосування двофакторного дисперсійного аналізу для вивчення впливу факторів на конверсію метанолу **Ошибка! Закладка не определена.**

5 Охорона праці 71

5.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи 71

5.1.1 Повітря робочої зони 71

5.1.2 Виробниче освітлення..... 73

5.1.3 Захист від шуму та вібрацій 73

5.1.4 Електробезпека 73

5.1.5 Безпека технологічних процесів 75

5.1.6 Пожежна безпека..... 76

5.1.7 Аналіз небезпеки об'єкту 78

Висновки 81

Перелік посилань..... 83

Додаток..... 88

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

КМ	Карбонілювання метанолу
МПГ	Метали платинової групи
ПЕМ	Просвічуюча електронна мікроскопія
РФА	Рентгенофазовий аналіз
РФЕС	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
ТПО	Температурно-програмоване окиснення
ЧДА	Чистий для аналізу
ТПЕ	Теорія планування експерименту
ДА	Дисперсійний аналіз

ВСТУП

Карбонілювання метанолу (КМ) є промислово важливим процесом отримання оцтової кислоти, синтез якої здійснюють на основі технологій Monsanto і BP Chemicals Cativa™ в рідкій фазі із застосуванням в ролі каталізаторів комплексів родію та іридію, а також галоїдних промоторів. Більше 60% від світового виробництва оцтової кислоти використовують методи карбонілювання метанолу

Незважаючи на переваги гомогенних систем (високі конверсії субстрату і виходи цільового продукту), очевидні також і обмеження. Основними недоліками існуючих технологій є: корозія обладнання, складність стадій сепарації, висока собівартість.

Для уникнення зазначених недоліків перспективним є здійснення цільового процесу в газовій фазі з використанням каталізаторів альтернативних металам платинової групи, що забезпечують кількісний вихід цільового продукту за відсутності галоїдних промоторів.

Робота виконувалась у відділі каталітичних окисно-відновних процесів науково-дослідницького інституту фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського Національної академії наук України.

Об'єкт дослідження – Ni-Cu-вмісні нанесені каталізатори ($\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$, $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$, Cu-Pd-морденіт).

Предмет дослідження – гетерогенно-каталітичне газофазне карбонілювання метанолу.

В експериментах використовували комплекс фізико-хімічних методів дослідження каталізаторів та каталітичних реакцій, в тому числі проточний для визначення каталітичної активності зразків з газохроматографічним контролем, РФА, ПЕМ.

Метою роботи є визначення характеру впливу складових компонентів Ni-Cu-вмісних каталізаторів (в тому числі на активованому вугіллі,

структурованих керамічних матрицях) і умов здійснення процесу КМ на показники виходу C_2 -оксигенатів (оцтова кислота/метилацетат).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- синтезувати ряд Cu-, Ni-, Pd-вмісних каталізаторів, зокрема цеолітних і нанесених на активоване вугілля, Al_2O_3 /кордієрит, для процесу парофазного карбонілювання метанолу з утворенням C_2 -оксигенатів;
- визначити умови отримання метилацетату з істотним виходом продукту на основі порівняльного дослідження каталітичних властивостей синтезованих композицій;
- встановити вплив галоїдалкілу на показники виходу метилацетату на різних каталітичних композиціях;
- за допомогою методу планування експерименту проаналізувати вплив технологічних параметрів на процес газофазного карбонілювання метанолу.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

Карбонілювання метанолу (КМ) з отриманням оцтової кислоти є одним з процесів С1, що замінюють нафтохімічні маршрути виробництва промислово важливих сполук [1].



Сучасна технологія синтезу оцтової кислоти ґрунтується, насамперед, на гомогенних Monsanto процесах із застосуванням Rh (Ir) каталізаторів, а також галоїдних промоторів [2]. Незважаючи на переваги гомогенних систем (високі конверсії субстрату і виходи цільового продукту), очевидні також і недоліки, серед яких, зокрема, ускладнені стадії сепарації, висока вартість металів платинової групи, а головна проблема – корозія обладнання.

Натомість, гетерогенні процеси із застосуванням твердофазних каталітичних композицій мають ряд переваг порівняно з гомогенними, в тому числі легкість сепарації, що забезпечує можливість багатократного використання каталізаторів.

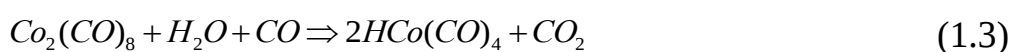
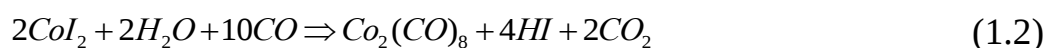
1.1 Гомогенний Monsanto процес

Важливим процесом виробництва оцтової кислоти є карбонілювання метанолу за допомогою монооксиду вуглецю у рідкому середовищі. Загалом, реакція здійснюється у присутності каталізатора, наприклад, металу з VIII групи, такого як родій галогену, який містить каталітичний промотор, такий як, метилйодид та воду. Присутній також іонний каталітичний стабілізатор, такий як йодид літію.

Реакція (1.1) має велике промислове значення, є прекрасним прикладом, який ілюструє успіхи гомогенного каталізу. Оскільки обидва компоненти реакції

– CH_3OH і CO – можуть бути отримані з вугілля, процес карбонілювання повинен стати більш економічним в міру зростання цін на нафту.

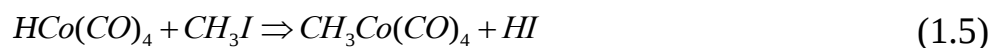
Існують два промислові процеси карбонілювання метанолу. У більш старому методі, розробленому на фірмі BASF, використовували кобальтовий каталізатор, умови реакції були жорсткими: температура 250°C та тиск 500-700 атм [3]. Каталітично активною сполукою є $\text{HCo}(\text{CO})_4$, що утворюється в результаті наступних реакцій:



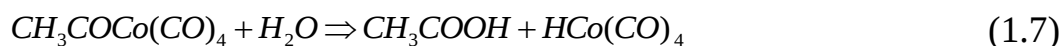
HI реагуючи з метанолом, утворює метил йодид:



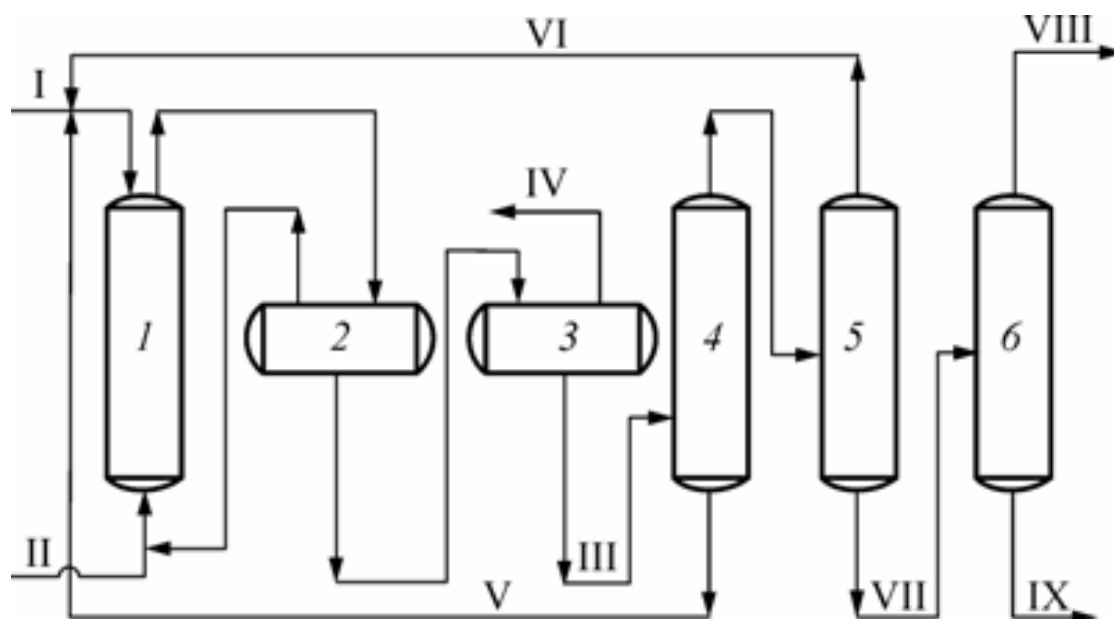
Далі в результаті приєднання $\text{HCo}(\text{CO})_4$ до метилйодиду утворюється метилкобальткарбоніл:



Наступний гідроліз призводить до утворення оцтової кислоти і регенерації каталізатора:



Принципова технологічна схема процесу отримання оцтової кислоти з метанола фірми «BASF» приведена на рисунку 1.1.



1 – колона синтезу; 2,3 – сепаратори високого і низького тиску; 4-6 – ректифікаційні колони; I – метанол + каталізатор; II – оксид вуглецю (II); III – продукти синтезу; IV – відпрацьований газ; V – розчин каталізатора; VI – метанол; VII – кислота-сирець; VIII – товарна оцтова кислота; IX – кубовий залишок на спалювання

Рисунок 1.1 – Принципова схема синтезу оцтової кислоти карбонілюванням метанолу

В іншому процесі, освоєному фірмою "Monsanto", застосовували родієвий каталізатор, реакцію проводили при більш низьких температурах і тиску. Команда з розробки технології карбонілювання метанолу усього за 5 місяців інтенсивної роботи створила промисловий процес Monsanto, за допомогою якого в 1970 р було отримано 150 тис. т оцтової кислоти [4].

Згідно з «Monsanto process» спосіб КМ здійснюється в м'яких умовах (180-220°C, 30-40 атм) і має високу селективність до оцтової кислоти на основі метанолу (99%) і оксиду вуглецю (85%). У той час як реакція може бути здійснена з використанням родію (I) або родію (III) комплексів, які в умовах реакції майже завжди перетворюються на активний каталізатор $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$. Швидкість реакції залежить від концентрації метанолу і тиску монооксида вуглецю. На рисунку 1.2

наведено маршрут перебігу реакції гомогенного КМ згідно зі способом фірми Monsanto.

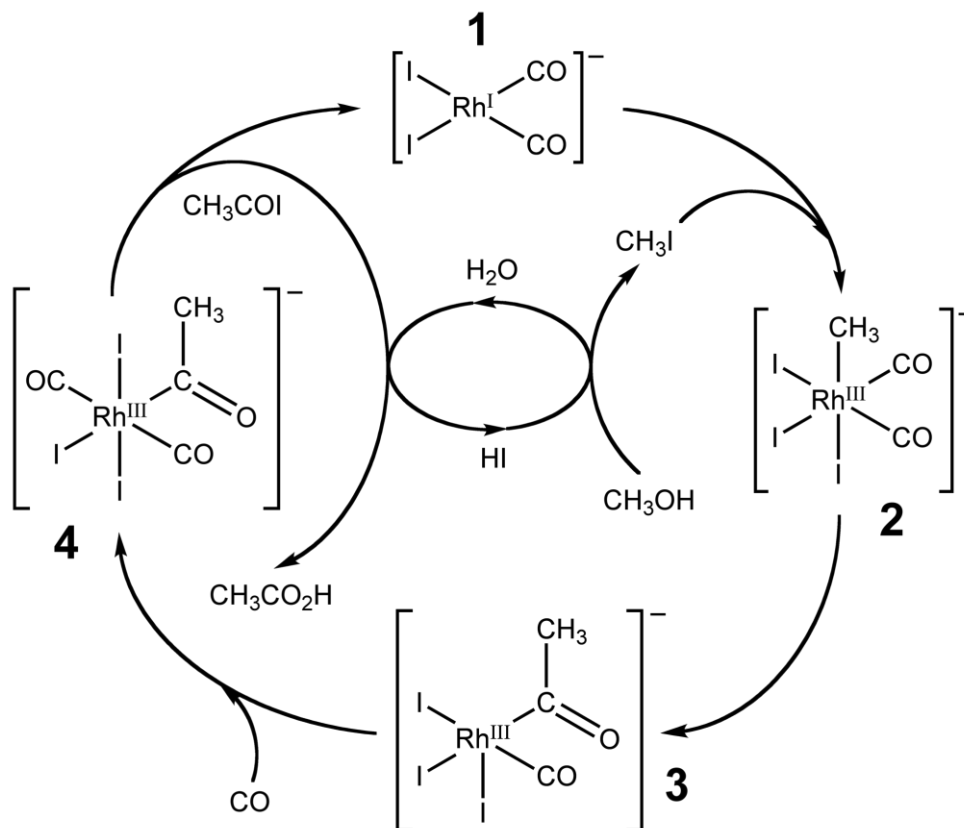


Рисунок 1.2 – Каталітична схема процесу фірми Monsanto

Каталітичний цикл починається з окисного приєднання метилйодиду до комплексу $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]^-$. Аніонний комплекс одновалентного родію володіє сильними нуклеофільними властивостями і ця стадія протікає з надзвичайно високою швидкістю. Утворений метильний комплекс тривалентного родію (I) нестабільний і швидко переходить (ізомеризується) в ацилродієвий комплекс (II). Останній, реагуючи з CO , утворює лабільний комплекс (III), який піддається відновному елімінуванню, утворюючи ацетилйодид і регенеруючи каталізатор. Каталітичний цикл завершується реакціями, в результаті яких утворюється оцтова кислота і регенерується йодистий метил.

Родієва технологія отримання оцтової кислоти аналогічна кобальтовій. Принципова відмінність полягає в тому, що при карбонілюванні метанолу з

використанням комплексів родію застосовується лабораторне обладнання низького тиску. Процес здійснюється при низьких температурах [5].

Істотна кількість води (14-15 мас.%) є потрібною для досягнення високої каталітичної активності, а також необхідно підтримувати хорошу стабільність каталізатора. Однак, при застосуванні каталізатору з родієм у реакції конверсії проходження побічної реакція та утворення CO_2 і H_2 з CO в значній мірі залежить від концентрації йодиду водню в реакційній рідині. Пропіонова кислота спостерігається в якості основного рідкого побічного продукту в цьому процесі [6]. Вона отримується карбонілюванням етанолу, що часто присутній, як побічний забрудник в метанольному паливі. Звичайно, інші шляхи можливі, оскільки її утворюється більше, ніж може бути отримано за цим методом.

Відділення чистого продукту оцтової кислоти з реакційного середовища являє декілька проблем. У цьому процесі, однак, дорогоцінний метал Rh може бути втрачений через випадання осадів і випаровування в дослідній колонці. Родієвий каталізатор відокремлюють від продукту оцтової кислоти проведенням окиснення; каталізатор залишається і можна повертати його в реактор. Відділення летких сполук, таких як метилйодид і метилацетат, може бути проведено в дистиляційній колоні, після цього в сушильній колоні, а потім колоні для видалення важких побічних продуктів. Споживання енергії в цій послідовності ректифікацій може бути високим, залежно від концентрації води і домішок, таких як пропіонова кислота.

I група йодидів, особливо йодид літію в комбінації з йодистим метилом, були ідентифіковані, як хороші засоби для посилення стабільності родієвого каталізатора при малій концентрації води в реакторі (4-5 мас.%), а також для зменшення утворення рідких побічних продуктів. Подальша робота в цій області показала, що додавання значної кількості (16-20 мас.%) металевих йодидів I групи може підвищити продуктивність каталізатора навіть при досить низьких концентраціях води (2 мас.%). Ці особливості, як повідомляється, дозволяють існуючим виробництвам розширити свої можливості за невеликих додаткових капітальних витрат.

Процеси синтезу оцтової кислоти шляхом каталітичного карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю добре відомі в технології, як це проілюстровано описами процесів з попередніх посилань. Метанол та СО вступають в реакцію в присутності каталітичної системи, яка може містити, наприклад, метали з VIII групи періодичної таблиці елементів, особливо родію, іридію, кобальту, нікелю, рутенію, паладію або платини, але, найчастіше, це родій або іридій, галогенний промотор – це найчастіше галогенід водню або органічний галогенід, особливо алкілйодид, такий як метилйодид, стабілізатор, що є сіллю металу групи IA або IIA періодичної таблиці, або четвертинна амонієва або фосфонієва сіль, особливо йодид або сіль оцтової кислоти та найчастіше застосовується йодид літію або ацетат літію [7].

Активним каталізатором може служити комплекс з металів VIII групи, та у деяких випадках може додаватись до зони, де відбувається реакція, як попередньо утворений комплекс, а не окремі описані компоненти каталізу. Каталітична система розчиняється або розпорошується в рідкому середовищі, яке містить метилацетат, оцтову кислоту, обмежену кількість води, наприклад, принаймні від 0,1 до 15% загальної маси або будь-який інший розчинник, сумісний з іншими присутніми сполуками. Придатна каталітична система для такого процесу містить родій, як метал з VIII групи, метилйодид, як галогенний каталітичний промотор, йодид літію як каталітичний стабілізатор, і ця суміш розчиняється або розсіюється у рідкому середовищі, що містить метилацетат, оцтову кислоту та відносно невелику кількість води у кількості від 0,1% до 8% від загальної ваги рідини, яка вступила у реакцію.

Протягом періоду активної реакції, метанол та СО безперервно подаються до реактора, що містить реакційну суміш, у якій підтримується потрібний парціальний тиск СО. Як згадувалось раніше, реакційна суміш може містити невеликі кількості небажаних домішок на додаток до компонентів, що потребуються, і які визначені вище, наприклад, ацетальдегід та інші сполуки PRC, що містять карбоніл та пропіонову кислоту.

Щоб запобігти накопиченню інертних газів, газоподібна фракція вилучається з верхньої частини реактора та обробляється, щоб виділити цінні сполуки з конденсату, такі як метилйодид та метилацетат. Гази, що залишилися, подаються на факельну установку. Реакційна рідина вилучається з реактора та подається до флешера, де зниження тиску призводить до випаровування легких фракцій з реакційної суміші, а залишок реакційної суміші, що містить оцтову кислоту, каталізатор метал з VIII-ї групи таблиці елементів може знову направлятися до реактора. Випари з флешера подаються до колони легких фракцій або сепараційну колону, з якої неочищена оцтова кислота добувається як рідка фракція або базовий продукт та направляється на подальше очищення, а випари, що утворилися у верхній частині реактора, конденсуються та розділяються на легку водну фазу та важку органічну. Легка водна фаза містить, переважно, воду, меншу, але все ж значну кількість оцтової кислоти та значно меншу кількість метанолу, метилйодиду та метилацетату.

Ацетальдегід та інші, які є побічними продуктами початкової реакції або послідовно утворені в результаті подальшої реакції ацетальдегіду також присутні. Важка органічна фаза містить переважно метилйодид з деякою кількістю метилацетату, невелику кількість води та зазвичай меншу за відсотковим співвідношенням кількість ацетальдегіду, ніж легка водна фаза. Важка органічна фаза направляється або одразу ж до реактора на повторну переробку або йде на повторну обробку у реакторі після подальшої обробки, яка містить обробку шляхом окиснення.

Легка водна фаза конденсату з верхньої частини колони легких фракцій зазвичай використовується як зрошування колони та частина її повторно обробляється безпосередньо на дільниці реактора. У цьому тексті використано фразу "дільниця реактора", яка стосується реактора та флешера як об'єднаних компонентів системи. У деяких процесах легка водна фаза спочатку подається до системи видалення ацетальдегіду, як це описано, наприклад, у попередньо згадуваних [8].

В одному варіанті системи видалення ацетальдегіду легка водна фаза конденсату з верхньої частини колони легких фракцій подається на першу дистиляційну колону, названу "концентратором ацетальдегіду", яка служить для відокремлення більшої кількості ацетальдегіду, метилйодиду, та метилацетату, які є верхньою частиною з більш важкої фракції, що містить оцтову кислоту та воду, яка йде на повторну переробку в зону очищення. Остання верхня частина потім подається на другу дистиляційну колону, яку названо "ацетальдегідний десорбер", що служить для відділення більшості ацетальдегіду у цьому потоці з більш важкої фракції, що містить метилйодид та метилацетат, і що проходить повторну обробку в зоні очищення. Остання частина – верхня частина, що містить збільшену концентрацію ацетальдегіду та деяких важких компонентів, таких як метилйодид, піддається екстрагуванню водою. Це здійснюється для того, щоб одержати водний екстракт, який міститиме більше ацетальдегіду та органічного рафінату. Рафінат містить у потоці менше розчинних у воді компонентів, таких як метилйодид, який повторно направляється в зону очищення. Водний потік ацетальдегіду видаляється як відходи. Як вказано у тексті, фраза "зона очищення" відноситься до об'єднаних компонентів системи дистиляції та сепаратора/відстійника.

Таким чином, ця альтернативна реалізація включає процес виробництва оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу в системі, яка містить зону, де відбувається реакція, та зону, де відбувається очищення, і що містить етапи:

а) в реакторі відбувається реакція, утворюється потік продукту, який містить оцтову кислоту, ацетальдегід та воду;

б) принаймні частина потоку продукту із зони, де відбувається реакція, направляється до зони очищення, що містить дистиляційну колону легких фракцій. Колона необхідна, щоб розділити потік продукту на потоки компонентів, які містять потік важкої фази та потік легкої фази, причому потік важкої фази містить оцтову кислоту, ацетальдегід та воду;

с) направлення принаймні частини потоку важкої фази до засобів екстрагування, для того щоб екстрагувати ацетальдегід з потоку важкої фази та утворення потоку водної фази, який містить деяку частину альдегіду;

d) направлення та циркуляція принаймні частини потоку водної фази до засобів окислення, для того щоб здійснити окислення принаймні порції потоку важкої фази та утворення окисненого відгалуженого потоку;

e) циркуляція принаймні частини відгалуженого потоку між засобами екстрагування та засобами окислення;

f) відбір принаймні частини потоку окисленої водної фази з засобів екстрагування та направлено відібраної частини потоку окисленої водної фази до частини системи, вибраної з групи, яка містить зону, де відбувається реакція або зону очищення або ж обидві – зони, де відбувається реакція та зону очищення [9].

1.2 Гетерогенний процес синтезу оцтової кислоти в газовій фазі

Встановлено, що бажаним є використання гетерогенних каталізаторів карбонілювання для полегшення відділення продукту від каталізатора [10].

Для карбонілювання метанолу в метилацетат без додавання галоїдних промоторів використовують в тому числі металообмінні гетерополікислоти із загальною формулою $M[W_{12}PO_{40}]$ (M = метали VII групи), нанесені на SiO_2 . Зокрема, на зразках складу $RhW_{12}PO_{40}$ та $IrW_{12}PO_{40}$ досягнуто показники виходу метилацетату 34 та 40% при атмосферному тиску.

Відповідно до цього цікавим є спосіб гетерогенного карбонілювання з використанням як каталізатора гетерополікислоти, яка піддана іонному обміну з одним або більшою кількістю металів, вибраних із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, або в яку включені ці метали, і промотор групи IA приводить до поліпшеного способу карбонілювання. Ступінь перетворення реагенту-спирту підвищується, що дозволяє використовувати меншу кількість каталізатора для одержання певної кількості продукту карбонілювання, а також знижує капітальні витрати та витрати на енергію при спорудженні та експлуатації реактора й споживання тепла.

Відповідно до цього карбонілювання реалізується шляхом взаємодії монооксиду вуглецю із сировиною, яка включає спирт або його реакційноздатну похідну, у паровій фазі з використанням як гетерогенного каталізатора гетерополікислоти.

Звичайно аніон гетерополікислоти включає 2-18 зв'язаних з атомами кисню атомів багатовалентних металів, які в даній галузі техніки називаються периферичними атомами. Ці периферичні атоми симетрично оточують одну або більшу кількість центральних атомів. Периферичними атомами звичайно є одна або більша кількість атомів молібдену, вольфраму, ванадію, ніобію, хрому або танталу, але ними можуть бути й атоми інших металів.

Центральними атомами звичайно є атоми кремнію або фосфору, але ними можуть бути й будь-які з множини атомів груп I-VIII періодичної системи елементів. Вони включають, наприклад, іони двовалентної міді; іони двовалентних берилію, цинку, кобальту або нікелю; іони тривалентних бору, алюмінію, галію, заліза, церію, миш'яку, сурми, фосфору, вісмуту, хрому або родію; іони чотирьохвалентних кремнію, германію, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію та іони інших рідкісноземельних елементів; іони п'ятивалентних фосфору, миш'яку, ванадію, іони шестивалентного телуру та іони семи-валентного йоду. Такі гетерополікислоти також відомі, як "поліоксоаніони", "поліоксометалати" і "кластери оксидів металів".

Краще, якщо гетерополікислоти вибрані із групи, яка включає кремнієвольфрамові кислоти, кремніємолібденові кислоти, фосфовольфрамові кислоти, фосфомолібденові кислоти.

Перед застосуванням гетерополікислоту піддають іонному обміну принаймні з одним металом, вибраним із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, і металом групи IA, або іншим способом включають у неї ці метали за відомими методиками.

Гетерополікислоту бажано наносити на інертну підкладку. Таку підкладку переважно можна вибрати із числа оксидних підкладок, таких як діоксид

кремнію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, цеоліти, глини, оксид титану та оксид алюмінію. Інші неоксидні підкладки, які можна використовувати, включають карбід кремнію, органічні полімери, такі як зшиті полістироли, і вуглецеві матеріали. Бажано, щоб підкладка, така як кремнієвмісна підкладка, являла собою гранули, кульки, глобули, екструдати або пелети.

Продуктом карбонілювання є карбонова кислота і відповідний ефір карбонової кислоти. Таким чином, при використанні метанолу як спиртову сировину продукт карбонілювання включає оцтову кислоту і/або метилацетат. При карбонілюванні як побічний продукт етерифікації може утворюватися вода. Цю воду можна рециркулювати у реактор.

Монооксид вуглецю, який використовується як реагент, може містити домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази та парафінові вуглеводні C_1 - C_4 . Монооксид вуглецю (CO) міститься в реакційній суміші при парціальному тиску, що дорівнює не менш ніж 0,1 бар та молярному відношенні зі спиртовою сировиною (CO:спирт) не менш ніж 1:1.

Кращі результати за цим методом можна отримати при таких термодинамічних показниках: тиск від 1 до 20 бар, температура, що знаходиться в діапазоні від 200 до 250°C (верхня межа зумовлена термічною стабільністю каталізатора) та в безперервному режимі [11].

1.3 Каталізатори в гетерогенному процесі

Головна увага дослідників гетерогенно-каталітичного процесу КМ зосереджена на пошуку каталізаторів, альтернативних металам платинової групи, що забезпечують кількісний вихід цільового продукту за відсутності галоїдних промоторів в газовій фазі. Низка робіт присвячена дослідженню каталітичних властивостей металів VIII групи (Fe, Co, Ni), в яких повідомляється про ефективність і стабільність систем з використанням активованого вугілля як носія. При цьому спостерігали наступний ряд активності: $Ni/C > Co/C > Fe/C$ [12]. В [13] показано, зокрема, що дезактивація Ni/C-каталізатора спричинена, насамперед, відкладенням вуглецю, агломерацією частинок металу на поверхні. В

роботі [14] досліджено вплив послідовності нанесення каталітичних компонентів (Sn-Ni/C) на перебіг карбонілювання метанолу.

В роботі [15] показано доволі високу активність ряду метал-хлоридних каталізаторів, нанесених на активоване вугілля.

Метилйодид відігравав велику роль в тих випадках. Лімітуючою стадією реакції було розщеплення C-I зв'язку метилйодиду. Тому було дуже мало успіху в пошуку різнорідних або однорідних каталізаторів, які можуть працювати ефективно без промотора. У відповідності з відомим механізмом карбонілювання, насамперед метилйодид (CH_3I) безпосередньо вступає в реакцію з монооксидом вуглецю з утворенням CH_3COI , який далі взаємодіє з метанолом (MeOH) з утворенням метилацетату (ACOME) і HI .

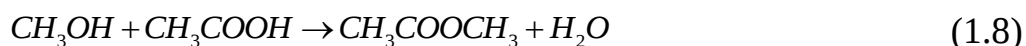
Результати свідчать, що NiCl_2/C забезпечує високу конверсію метанолу, а CuCl_2/C – високу селективність щодо метилацетату в цільовому процесі без додавання будь-якого промотора. Цей $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ каталізатор має високу активність і хорошу стабільність.

З даних випливає, що для каталізатора 5% NiCl_2 -15% CuCl_2/C селективність по метилацетату зменшуються зі зменшенням температури, ступінь перетворення метанолу збільшується з підвищенням температури. Максимум активності карбонілювання досягається при 573 K. Також можна спостерігати, що ацетон утворюється в якості основного побічного продукту; метан утворюється при більш низьких ступеня перетворення. Карбонілювання метанолу при низькій температурі ($T < 573$ K) спричиняє селективність метилацетату. Більш високі температури призводять до різкого зниження селективності карбонілювання і збільшенню селективності ацетону.

Повідомляється, що підвищення величини питомої поверхні активованого вугілля з 700 до 1400 $\text{m}^2/\text{г}$ практично не впливає на активність Ni-каталізаторів в процесі карбонілювання метанолу. Окиснення носія з його наступною дефункціоналізацією дає можливість отримати активний, але, порівняно з промисловим активованим вугіллям, не більш ефективний носій нікелевого каталізатора процесу КМ (конверсія метанолу при 280°C досягала 60–90%, а вихід

оцтової кислоти – 36-61%). Слід зазначити, проте, що високі показники виходу цільового продукту досягнуто в присутності метилйодиду в реакційній газовій суміші. Кислотна обробка активованого вугілля істотно впливає як на дисперсність каталізатора, так і його активність.

Безперечний інтерес як цільовий продукт КМ викликає також метилацетат, що утворюється внаслідок подальшої реакції етерифікації оцтової кислоти:



В роботі [16] з'ясовано вплив носія на активність і стабільність каталізаторів карбонілювання метанолу CoMo/C, Ni/C; показано, що введення водню в реакційну газову суміш сприяє зростанню частки оцтової кислоти серед продуктів (HAc/CH₃Ac). При дослідженні перебігу цільового процесу на кобальтвмісних системах встановлено, зокрема, що введення молібдену до складу каталізаторів зумовлює зростання конверсії метанолу; окрім того, селективність по метилацетату підвищується антибатно зниженню рН поверхні вуглецю.

Автори роботи зосередили увагу на дослідженні впливу пористої структури на характеристики родієвих каталізаторів, нанесених на активоване вугілля. Показано, що мезо- та макропори полегшують масообмін при просоченні, сприяючи підвищенню розподілу металевої фази в носії. Встановлено також, що на поверхні носія, який характеризується, переважно, кислотними властивостями, міститься більше активних центрів адсорбції катіонів Rh³⁺, ніж на нейтральній або основній, і, відповідно, частинки родію більш рівномірно розподілені. При цьому, роль адсорбційних центрів родію відіграють кисеньвмісні поверхневі групи.

Доволі високу активність щодо процесу КМ виявляють цеолітні каталізатори, зокрема Rh-, Pd-, Cu-вмісні. При цьому, однак, кількісні виходи цільових продуктів спостерігались, переважно, за наявності алкілгалогеніду (метилйодиду) як промотора в реакційній газовій суміші.

Неорганічні оксидні матеріали (вторинні носії), наприклад, оксиди алюмінію, оксиди кремнію, оксиди кремнію-оксиди алюмінію, оксиди титану й

оксиди цирконію, звичайно вважають інертними й, отже, можна було б очікувати, що певний об'єм каталізатора, пов'язаного зі вторинним носієм, мав би меншу каталітичну активність ніж той же об'єм каталізатора, в якому вторинний носій відсутній. Проте було виявлено, що каталізатор карбонілювання метанолу, що містить морденіт у кислотній формі, з'єднаний з мезопористим неорганічним оксидом, що виступає в якості вторинного носія, має поліпшені каталітичні властивості, головним чином, відносно каталітичної активності й селективності, у порівнянні з каталітичними властивостями, які має морденітний каталізатор, що не містить його.

Вторинний носій, що призначений для застосування, вибирають, щонайменше, з однієї речовини з групи, що включає різні оксиди. Оксиди алюмінію або оксиди кремнію-оксиди алюмінію є особливо придатними. Приклади придатних оксидів алюмінію включають оксид алюмінію бемітного типу й гамма-оксид алюмінію. Якщо застосовують оксид кремнію-оксид алюмінію, який є аморфним, вміст оксиду кремнію у ньому, переважно, становить від 5 до 10%мас.

Вторинний носій представляє термостійкий неорганічний оксид, тобто неорганічний оксид, стійкий при високій температурі, і, стійкий при температурах, які можуть бути використані при прожарюванні каталізатора, тобто при температурі, щонайменше, 400°C, наприклад, при температурі, що становить від 400 до 550°C.

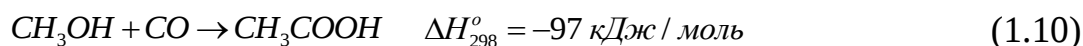
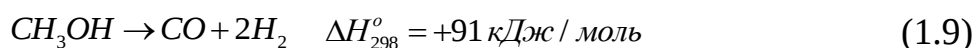
Мезопористість вторинного носія становить від 1 до 500 м²/г., а мікропористість від 1 до 100 м²/г [17].

В іншій роботі запропоновано спосіб здійснення процесу КМ, що передбачає отримання агенту карбонілювання безпосередньо з метанолу. При цьому, монооксид вуглецю утворюється внаслідок розкладу субстрату на відповідному каталізаторі (Pd/CeO₂) і в подальшому витрачається на карбонілювання, яке потребує застосування ще одного каталітичного композиту (Cu-Морденіт).

Основна увага в цьому дослідженні спрямована на покращення процесу завдяки одночасній подачі метанолу і оксиду вуглецю. Унікальний підхід полягає в поєднанні каталізатора розкладу метанолу (Cu-Морденіт) та каталізатор карбонілювання метанолу (Pd/CeO₂). Цей маршрут накладає ряд вимог на каталізатор розкладу метанолу: реакція повинна протікати вибірково у напрямку утворення CO; повинна розкладатися тільки частина метанолу; повинен мати високу стабільність і активність, дві системи повинні бути узгоджені кінетично.

З процесу розкладу метанолу отримано дві молекули водню і одну молекулу оксиду вуглецю (II). Важливо, що на каталізатор карбонілювання водень не впливає негативним чином. Справді, це може бути навіть так, що додаткова кількість водню в потоці сировини продовжує термін служби каталізатора, тобто пом'якшує шкідливий вплив коксу.

Таким чином, цільовий продукт утворюється в результаті спряження двох реакцій – розкладу метанолу та його подальшого карбонілювання в одному реакторі:



З огляду досліджень можна побачити, що каталізатори на основі паладію, як правило, найбільш селективні, на цій основі, було обрано 3мас% Pd/CeO₂ як компонент розкладання метанолу в дослідженні. Спостерігалась поведінка цього каталізатора з моделлю подачі метанолу при 300°C, температура була підібрана вища, ніж для карбонілювання метанолу.

Отже Pd/CeO₂ і мідні каталізатори морденіту були додані разом, щоб перевірити можливість перехеду метанолу до ацетилену. З попередніх міркувань було сформовано шар каталізаторів, в якому каталізатор розкладу був поміщений вище по потоку від каталізатора карбонілювання, а також шар, де два каталізатори були механічно змішані.

В результаті отримано оцтову кислоту та метилацетат, причому кількість оцтової кислоти переважала. Результати значно відрзнялись між процесом, проведеним в окремих реакторах і в одному (спостерігалась значно менша селективність).

Це показує, що активність системи одного компонента менша в порівнянні з результатами укладених каталізаторів шаром, представлених вище. Утворення низького рівня ацетилену це не дивно, так як мідь, як відомо, активна для розкладу метанолу в ряді каталітичних складів.

Включення паладію, як компоненту для здійснення розкладу метанолу в системі Cu-Морденіт не призводить до значного ефекту селективності утворення оцтової кислоти і метилацетату. Це означає, що, через особливі відмінності, пов'язані з розкладом метанолу та карбонілювання, поєднання двох каталізаторів може бути більш плідним, ніж розвиток однієї подвійної функціональної каталітичної системи.

Серед процесів отримання оцтової кислоти (метилацетату) представляє інтерес також дегідрування метанолу:



Зазначений підхід з використанням цеолітних каталізаторів Ru-Sn/Y запропоновано в іншій роботі. При цьому, однак, вихід цільового продукту (метилацетату) не перевищував 11%.

На основі співставлення різноманітних каталізаторів, нанесених на полімери, цеоліти, активоване вугілля, в роботах [13] показано, що родій – найактивніший каталізатор, а системи Ni/C з високою питомою поверхнею – найефективніші серед каталізаторів на основі неблагородного металу.

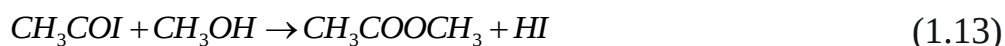
Аналіз літературних джерел свідчить, що головними проблемами парофазного карбонілювання метанолу є дезактивація каталізатора внаслідок відкладення вуглецю, укрупнення і агрегації частинок активних компонентів.

Отже, реалізація процесу газофазного безгалоїдного гетерогенно-каталітичного синтезу оцтової кислоти (метилацетату) з метанолу із застосуванням каталізаторів, що не містять благородних металів, є актуальним завданням, вирішення якого становитиме значний інтерес в теоретичному і практичному аспектах.

1.4 Аналіз маршрутів перебігу цільового процесу

Описані в літературі основні маршрути перебігу карбонілювання метанолу ґрунтуються на двох загальних підходах до здійснення/реалізації цільового процесу – за присутності/відсутності галоїдалкілів (RHal) як промоторів серед реагентів.

Вважається загальноприйнятим, що в присутності RHal (зокрема, метилйодиду) процес КМ перебігає згідно наведеним нижче рівнянням [7]:



В роботі [17] запропоновано механізм КМ на родійвмісному цеолітному каталізаторі Rh-Y – подібний до перебігу реакції в гомогенній системі (рисунок 1.3).

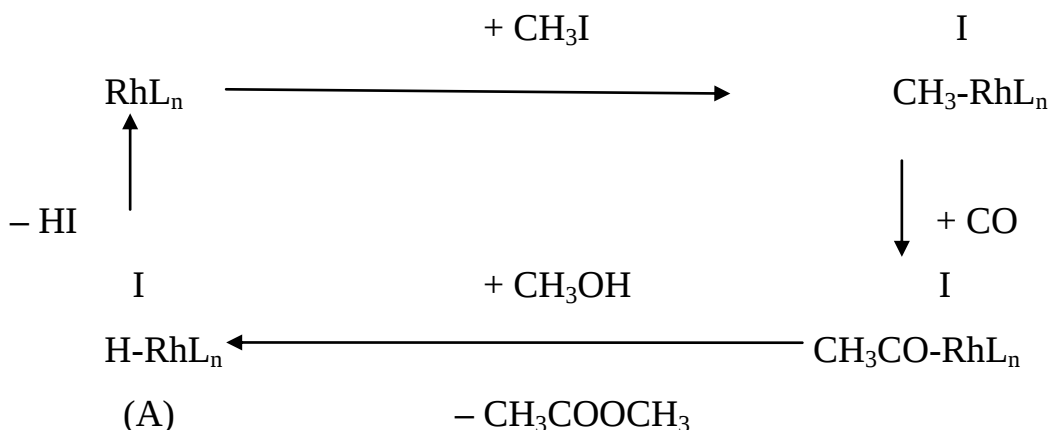
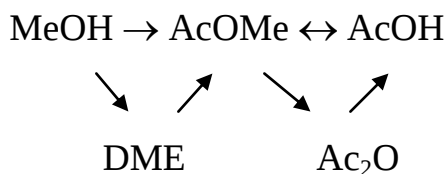


Рисунок 1.3 – механізм КМ на родійвмісному цеолітному каталізаторі

Першою стадією є окиснювальне приєднання метилйодиду до активних Rh-центрів (RhL_n), за яким CO інкорпорується в зв'язок CH_3-Rh . Надалі утворення метилацетату (і/або оцтової кислоти) перебігає за рахунок метанолізу зв'язку ацетил-родій, після чого метилйодид повертається в каталітичний цикл. Стадія окиснювального приєднання метилйодиду вважається лімітуючою.

Згідно маршруту, описаному в [18] гетерогенно-каталітичне карбонілювання метанолу перебігає через ряд паралельних та послідовних реакцій, що продукують метилацетат і диметилловий ефір як первинні продукти, з оцтовою кислотою – кінцевим продуктом:



Ряд публікацій в літературі присвячено особливостям перебігу реакції карбонілювання метанолу на Ni-вмісних системах, що відносяться до активних каталізаторів процесу КМ. В роботі [19] зазначається, зокрема, що добавка олова до нікеля, нанесеного на активоване вугілля, сприяє суттєвому підвищенню активності, хоча Sn/AC і сам по собі є активним. Повідомляється, окрім того, що олово підвищує як активність, так і селективність каталізатора щодо метилацетату (порівняно з диметилловим ефіром); водночас, при низькій конверсії утворення оцтової кислоти не спостерігалось. Зазначається також про утворення істотної кількості метану. Припускається, що один з ефектів добавки олова полягає у підвищенні кількості адсорбованого на каталізаторі монооксиду вуглецю і зростанні сили адсорбції. Окрім того, ідентифіковано комплекс Ni_3Sn , який міг проявляти каталітичну активність.

В роботі [7] зазначається, що цільовий процес карбонілювання метанолу в присутності метилйодиду може перебігати як на невеликих Ni-кластерах, так і одноатомних Ni-комплексах, координованих з ароматичною системою носія (активованого вуглецю). Пропонується багатостадійний маршрут перетворень (рисунок 1.4), згідно якого метилацетат і оцтова кислота утворюються внаслідок

послідовного окиснювального приєднання MeI, міграційного інкорпорування і відновлювального метанолізу.

Нуклеофільна атака MeOH на карбонільну групу ацильних сполук продукує метилацетат. Вода, що утворюється внаслідок генерування AcOMe і диметилового ефіру, також може реагувати зі сполуками Me-CO-Ni-I з утворенням AcOH; при більшій тривалості контактування і більших конверсіях метилацетат конвертується в оцтову кислоту. Перетворення H-Ni-I у Me-Ni-I-сполуки також перебігає через нуклеофільне заміщення за рахунок MeOH. Автори приходять до висновку, що каталітичний цикл не обов'язково перебігає за/потребує участю/і вільних Ni[0] частинок, що узгоджується з тим фактом, що невеликі кількості кисню у вихідному газі не проявляють властивостей каталітичної отрути.

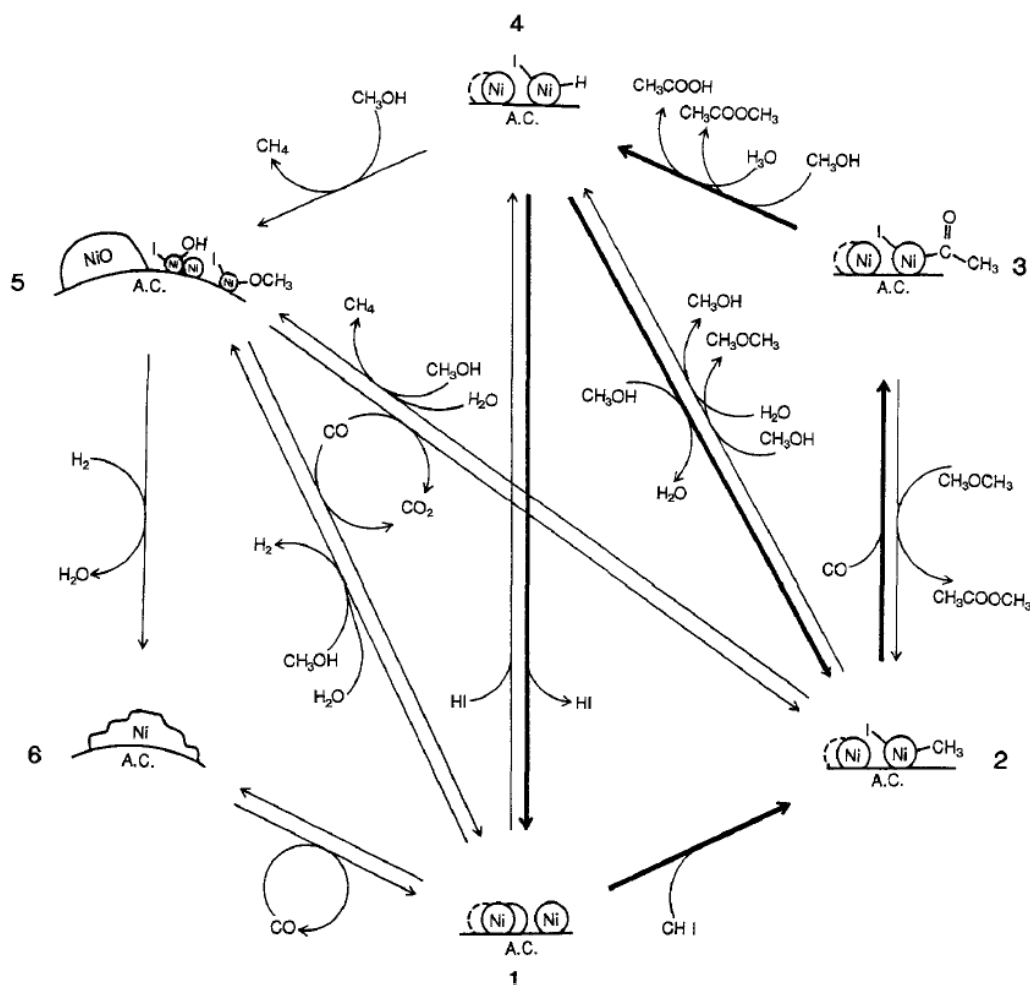


Рисунок 1.4 – Механізм проходження реакції гомогенного карбонілювання метанолу на Ni-вмісних системах

Промотуючий ефект водню пояснюється його атакою на частинки NiO (позн. 5 на приведеній вище схемі), і, відповідно, утворенням частинок Ni[0], які легше ніж Ni[II] атакуються монооксидом вуглецю. Припускається, що нанесені Ni[0]-частинки реагують з CO з утворенням субкарбонілів Ni(CO)₄, поверхнева або газофазна дифузія яких, ймовірно, обумовлює диспергування активного металу на поверхні каталізатора. Метилйодид, так само як і HI, CO, H₂O, MeOH, утримують невеликі Ni[0] частинки (сполуки 1) в каталітичному циклі (сполуки 1-5). Підвищені температури ускладнюють хемосорбцію цих сполук і спричиняють агрегацію сполук 1.

Прискорення реакції КМ спричиняє також і небажане утворення метану на дрібнодисперсних частинках нікелю: оскільки CH₄ утворюється з MeOH та MeI через проміжну сполуку Me-I-Ni, цільова реакція завжди буде супроводжуватися появою CH₄. Водночас, кількість метану може бути регульованою за рахунок варіювання парціального тиску CO та інших умов реакції.

При дослідженні карбонілювання метанолу на системах Ni/C ефект присутності водню в реакційній газовій суміші проявлявся в короткотривалому істотному підвищенні виходу оцтової кислоти і метилацетату та конверсії метанолу. Після зазначеного зростання показників виходу продуктів спостерігалось відносно швидке зниження активності каталізатора, що пояснюється сприятливою для водню конкуренцією як з реагентами, так і з продуктами за адсорбційні центри, внаслідок чого адсорбовані продукти видаляються з поверхні каталізатора, а адсорбція реактантів інгібується.

Після досягнення нового стаціонарного стану показники виходу метилацетату і оцтової кислоти були загалом нижчими порівняно з відповідними значеннями, що спостерігались за відсутності водню в реакційному потоці. В статті також зазначається: водень не тільки вилучав адсорбовані сполуки, але й зумовлював відмінності в селективності по продуктах цільового процесу. В присутності водню утворювалась, переважно, оцтова кислота, вихід якої перевищував вихід метилацетату. Одним з можливих пояснень цього факту

запропоновано утворення інтермедіату CH_3COO , міцно адсорбованого на поверхні, який (CH_3COO), продукує метилацетат за рахунок реакції з метанолом, а оцтову кислоту – внаслідок взаємодії з воднем.

При дослідженні процесу КМ в присутності каталізаторів на основі морденіту повідомляється, що активність Cu-Морденіт щодо синтезу ацетилів стає істотною тільки після того як система пор цеоліту стає заблокованою нелетючими поліметильованими бензолами внаслідок «хімії метанол – бензин» (methanol to gasoline – MTG) [12]. Показники селективності по ацетилах, що спостерігались як в присутності каталізатора H-Морденіт, так і Cu-Морденіт, дають підґрунтя для припущення, що мідь найвірогідніше може бути розціненою як промотор.

Виглядає також ймовірним, що тільки невелика частка міді в складі каталізатора відіграє суттєву роль в синтезі ацетилів, оскільки її більша частка швидко стає агрегованою в крупніші за розміром металічні частинки на зовнішній поверхні цеоліту. Позаяк в присутності $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ утворення ацетилів не спостерігалось, автори не вважають ці агреговані Cu-металічні частинки каталітично активними. Незважаючи на те, що згідно даних рентгенівської дифракції більша частка міді присутня в металічній формі, ІЧС-дослідження з використанням CO як тестової молекули показують, що заряджені мідні частинки все ще доступні в активному каталізаторі. Ймовірно, що ці частинки відіграють роль в зниженні тривалості початкового періоду MTG-хімії.

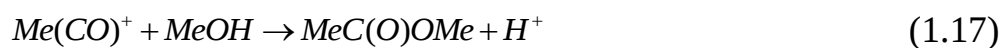
Стосовно можливого механізму дії каталізаторів, автори проводять аналогію з реакцією карбонілювання Коха (за прикладом роботи [11] для каталізаторів на основі металвмісних гетерополікислот), що передбачає на початковій стадії взаємодію метанолу з сильним кислотним центром:



Аргументом на користь зазначеного типу реакції розглядається співвідношення Si/Al_2 в структурі найбільш ефективних морденітів, яке

знаходиться в діапазоні, що забезпечує найсильнішу кислотність. Промотуюча роль міді, тим не менше, передбачає, що висока густина кислотних центрів може бути несприятливою для реакції карбонілювання, оскільки металообмін, як відомо, істотно знижує кількість кислотних центрів Бренстеда в цеолітах.

В результаті подальшої взаємодії Me^+ з монооксидом вуглецю утворюються ацил-катіони, які, реагуючи з метанолом, продукують метилацетат:



2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методики приготування каталізаторів

В якості носія використано активоване вугілля марки БАУ-А, основні параметри якого приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри активованого вугілля марки БАУ-А

Марка	БАУ-А (ГОСТ 6217-74)
Адсорбційна активність по йоду, %	>60
Сумарна пористість по воді, г/см ³	>1,6
Масова частка золи, %	<6
Масова частка вологи, %	<10
Насипна густина, г/дм ³	<240

Існують різноманітні методи приготування каталізаторів, але в більшості випадків на виробництвах використовують наступні [20]:

- розклад деяких солей (нітрати, оксалати, карбонати та ін.) прожарюванням до металів чи оксидів;
- сплавлення активного металу з алюмінієм (чи кремнієм) з наступним вилугуванням із сплаву алюмінію (чи кремнію) розчином лугу;
- сумісне осадження з водних розчинів солей активного компоненту і носія у вигляді гідроксидів чи карбонатів з наступним їх розкладом;
- нанесення активної речовини на носій.

У виробництві промислових каталізаторів найбільш поширений метод нанесення активної речовини на носій і метод співосадження компонентів. Найбільшою величиною внутрішньої поверхні характеризуються сплавлені каталізатори, а також каталізатори, отримані методом співосадження компонентів. Для таких каталізаторів характерним є високий вміст каталітично активного компоненту. Нанесенням на пористий носій можна дуже сильно

розвинути поверхню одиниці ваги активної речовини, що особливо важливо для приготування каталізаторів на основі дорогих чи дефіцитних металів (платина, паладій, рутеній та ін.). Але нанесенні каталізатори характеризуються малою концентрацією активної речовини. Відомо, що величина внутрішньої поверхні контактів визначається дисперсністю активної речовини. Дуже істотним тому є отримання, а також збереження високої дисперсності каталітично активної речовини в умовах роботи каталізатора, тобто забезпечення достатньої термічної стійкості отриманих контактів. Для цього суттєве введення добавок, які в процесі приготування рівномірно розподіляються між високодисперсними частинками каталізатора і перешкоджають їх рекристалізації. Такими добавками іноді слугує носій.

Значне збільшення внутрішньої поверхні каталізатору, не завжди призводить до збільшення його активності; іноді воно може супроводжуватись зменшенням частки працюючої поверхні і навіть зниженням виходу корисного продукту. З огляду на те, що контактний процес перебігає на поверхні каталізатору, поверхня повинна бути доступна для реагуючих речовин. Доступність внутрішньої поверхні визначається пористою структурою. Тому при приготуванні каталізаторів необхідно прагнути до того щоб, збільшуючи внутрішню поверхню контакту, створювати визначену його пористу структуру, яка забезпечувала б достатню швидкість підведення речовин, що реагують до цієї поверхні і відведення від неї продуктів реакції. Зміною пористої структури каталізаторів можна в широких межах змінювати їх властивості.

Зразок каталізатора Cu/морденіт приготовано просочуванням носія (морденіт) водним розчином нітрату міді ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) з наступною сушкою (110°C) протягом 7 год, термопрограмованим нагрівом в інтервалі $110\text{-}550^\circ\text{C}$ зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ та прожарюванням при 550°C протягом 4 год. Допування паладієм здійснювали шляхом імпрегнування зразка Cu/морденіт розчином нітрату паладію з наступною сушкою і прожарюванням аналогічно зазначеній вище процедурі.

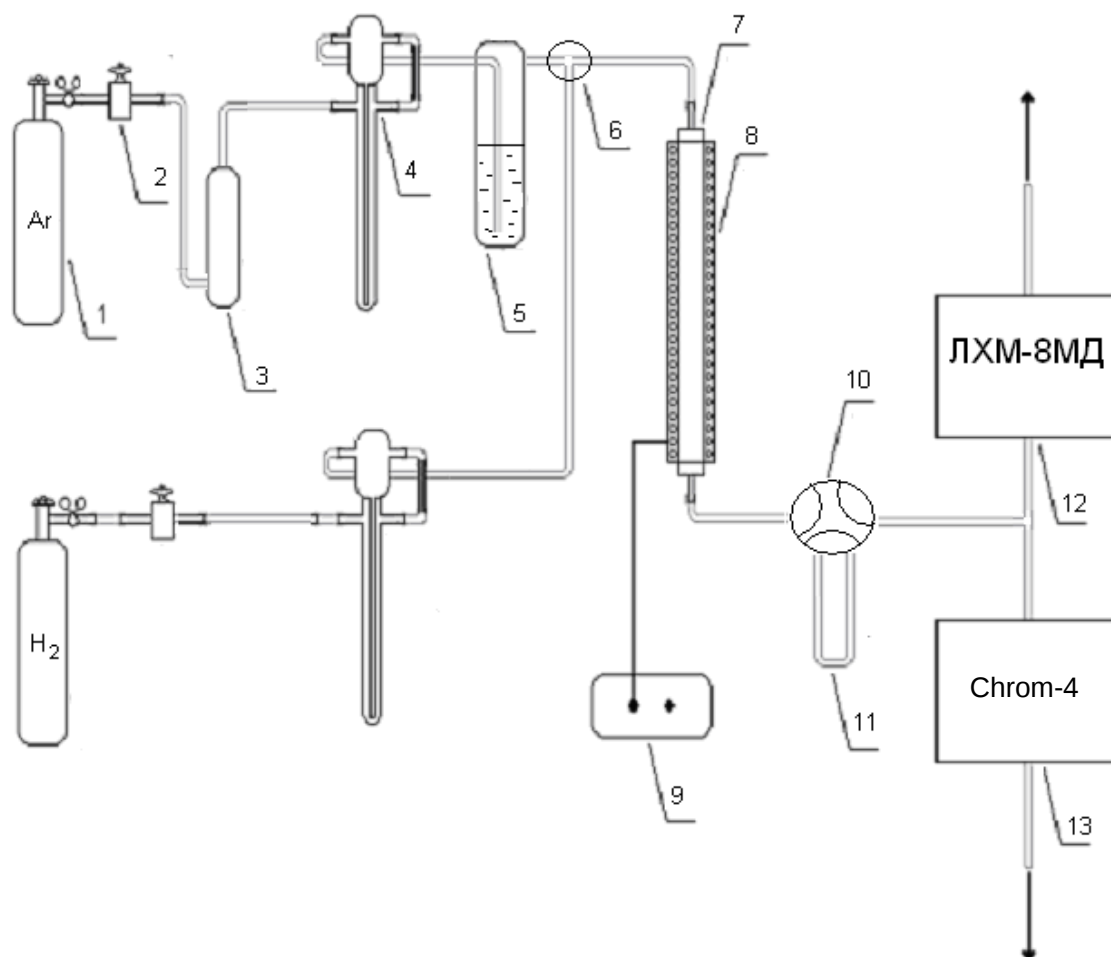
Каталізатор $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ приготовано просочуванням носія (активоване вугілля) розчинами $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 70°C (2 год) в етиловому спирті з періодичним перемішуванням з наступною сушкою при 120°C протягом 12 годин.

Зразки каталізаторів $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ і $\text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ готували імпрегнуванням носія ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$) у вигляді блоків стільникової структури водними розчинами хлоридів міді $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і нікелю $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, відповідно, з наступною сушкою при 120°C . В ході приготування композиту $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ зразок монолітного носія $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{кордієрит}$ просочували розчином суміші хлоридів нікелю і міді.

Для приготування каталізатора $5\%\text{NiCl}_2\text{-}15\%\text{CuCl}_2/\text{AC}$ взято 5 г активованого вугілля (фракція 1-2 мм). Приготовано розчини хлоридів в етанолі. Потім 0,92 г NiCl_2 і 1,9 г CuCl_2 розчинено в 40 мл етанолу та залито утвореним розчином активоване вугілля. Додано 10 мл спирту на змивання залишків солей зі стакану і відправлено в сушильну шафу на сушку при температурі 70°C на 3 год періодично перемішуючи. Після цього просушено зразок при температурі 120°C впродовж 12 годин.

2.2 Опис експериментальної установки

Дослідження процесу газофазного гетерогенно-каталітичного карбонілювання метанолу при атмосферному тиску здійснювали на установці, схема якої наведена на рисунку 2.1.



1 – балон з Ar, 2 – кран тонкого регулювання для подачі газу, 3 – ловушка з аскарітом та ангідроном, 4 – реометр, 5 – сатуратор, 6 – триходовий кран, 7 – кварцевий реактор, 8 – трубчатa піч, 9 – хромель-алюмелева термопара, 10 – шестиходовий кран, 11 – петля-накопичувач, 12 – хроматограф ЛХМ-8МД (детектор по теплопровідності), 13 – хроматограф Chrom-4 (полум'яно-іонізаційний детектор).

Рисунок 2.1 – Схема установки для дослідження процесу парофазного гетерогеннокаталітичного карбонілювання метанолу

Газову суміш Ar–CO пропускали через сатуратор з метанолом, який (сатуратор) занурювали в посуд Дьюара із сумішшю лід-вода, і зі швидкістю 50 мл/хв (Ar–CH₃OH–CO) подавали в реактор. В окремих дослідах в реакційну газову суміш вводили метилйодид як промотор (розчин ~20 % мол. CH₃I в CH₃OH /10 мл метанолу + 0,87 мл метилйодиду/).

Газохроматографічний контроль реагентів і продуктів здійснювали за допомогою хроматографів ЛХМ-8-МД (газ-носії – аргон) з детектором по теплопровідності для аналізу газоподібних компонентів (CH_3OH – на колонці довжиною 2 м, заповненій „Полісорбом-1”; CO , CO_2 , H_2 , CH_4 – на колонці довжиною 3 м, заповненій вугіллям марки СКН-80) і Chrom-4 з полум'яно-іонізаційним детектором для аналізу органічних продуктів (метилацетат, оцтова кислота, ацетон, метанол) на скляній колонці довжиною 1 м, заповненій носієм Separon BD (газ-носії – аргон). Для аналізу зазначених органічних продуктів газову суміш після реактору накопичували протягом 2 годин при температурі - 65°C (з використанням охолоджуючої суміші етанол-рідкий азот).

2.3 Визначення складу газової суміші та активності каталізаторів

При дослідженні кінетики каталітичних процесів і активності каталізаторів необхідно точно визначати концентрації вихідних речовин і продуктів реакції.

В останній час широке розповсюдження в каталізі отримала газова хроматографія як один з найбільш швидких методів аналізу. Основні вузли хроматографу наступні: пристрій для введення проби, трубка, заповнена адсорбентом, що називається хроматографічною колонкою, і детектор. Температура хроматографічної колонки і детектора строго контролюється і підтримується постійною. Для цього вони поміщені в термостати. Швидкість потоку газу-носія вимірюють витратоміром. Сигнал детектора записують на діаграмній стрічці електронним самописцем.

Хроматографічний аналіз може бути здійснений в декількох варіантах: проявляючому, фронтальному та витісняючому. Для практичних цілей найбільш зручний проявляючий. Суть цього методу в тому, що газову суміш, яка аналізується вводять в колонку, через яку безперервно проходить газ-носії, який не адсорбується. Окремі компоненти суміші переміщуються вздовж колонки зі швидкостями, що визначаються взаємодією цих речовин з адсорбентом. В результаті адсорбційних процесів різні речовини виділяються з колонки, тобто утримуються в ній різний час через неоднаковий час (так званий час утримання).

Речовини, що виходять з колонки разом з газом-носієм надходять в детектор, з допомогою якого, вони виявляються в потоці газу-носія. Сигнал детектора безперервно реєструється самописцем. Таким чином отримують графік залежності виміряних речовин від часу чи об'єму газу-носія, що пройшов.

Кожна речовина характеризується на хроматограмі проявляючим піком, форма якого визначається ізотермою для відповідної пари – адсорбент-речовина.

Існують два різновиди газохроматографічного аналізу – газоадсорбційна та газорідинна хроматографія. Якщо хроматографічна колонка заповнена твердим адсорбентом (силікагель, алюмогель, активоване вугілля), то здійснюється газоадсорбційна хроматографія. При газорідинній хроматографії колонка містить пористий матеріал, змочений спеціальною нелеткою рідиною, так званою нерухомою фазою (наприклад, скволаном). В цьому випадку адсорбція замінюється процесами розчинення газів в тонкому шарі цієї рідини.

Ідентифікацію речовини проводять на основі відомих чи розрахованих об'ємів, що утримуються чи за тривалістю утримування. На практиці в більшості випадків встановлюється зв'язок між утримуванням речовини, що аналізується і деякої стандартної речовини, що дає можливість в значному ступені виключити вплив апаратурних факторів.

Для знаходження в вимірах малих кількостей компонентів, що присутні в потоці газу-носія, що виходить з колонки, використовують спеціальні пристрої – детектори. Концентрація речовини, що аналізується в газі-носії часто буває дуже мала, тому важливо, щоб детектор мав високу чутливість, хорошу стабільність і малу інерційність.

Колонка – основна частина газового хроматографа, від вибору адсорбенту залежить успішне вирішення аналітичної задачі. Колонка зазвичай це трубка від 20 до 600 см довжиною, діаметром (3÷6) мм, заповнена обраним адсорбентом. Вона поміщена в повітряний чи рідинний термостат, що забезпечує ізотермічність за довжиною колонки, температура термостату підтримується з точністю $\pm 0,2$ К.

Вихід речовин з хроматографічної колонки відбувається в порядку зростання температур кипіння відповідних чистих компонентів у всіх випадках,

коли речовини і стаціонарна рідина утворюють ідеальні розчини, що підпорядковуються законам Рауля.

Кількісний аналіз базується на пропорційності між кількістю речовини в пробі і висотою чи площею відповідного хроматографічного піку. Якісний аналіз базується на порівнянні часу утримання утримуваних об'ємів відомих сполук з відповідними характеристиками, отриманими для речовин, що аналізуються. Коли робочі умови підтримуються постійними на одній і тій же колонці, час утримання являється характеристикою сполуки.

Каталітичну активність зразків характеризували виходом та селективністю по метилацетату, метану та оцтовій кислоті, конверсією CH_4 в CO (CO_2), яку визначали в проточному кварцовому реакторі за атмосферного тиску ($V = 1000 \text{ год}^{-1}$) з хроматографічним контролем. Використовували газову суміш складу (%об.): 4% CH_3OH – 50% CO в Ar ($50 \text{ см}^3/\text{хв}$).

Ступінь перетворення метанолу та CO розраховували за формулами:

$$X = \frac{(C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - C_{\text{CH}_3\text{OH}})}{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ – початкова концентрація метанолу в газовій фазі, $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – концентрація метанолу в газовій фазі на виході з реактора.

$$X = \frac{(C_{\text{CO}}^0 - C_{\text{CO}})}{C_{\text{CO}}^0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де C_{CO}^0 – початкова концентрація монооксиду вуглецю, C_{CO} – концентрація монооксиду вуглецю на виході з реактора.

Селективність утворення та вихід метилацетату (оцтової кислоти) розраховували за формулами:

$$S = \frac{C_{np} \cdot N}{(C_{CH_3OH}^0 - C_{CH_3OH})} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

$$Y = \frac{S \cdot X}{100} \quad (2.4)$$

де C_{np} – концентрація продукту; N – кількість метильних груп в продуктах реакції.

2.4 Дослідження структурних характеристик каталізаторів методом рентгенофазового аналізу (РФА)

Рентгеноструктурний метод широко використовується для дослідження структури каталізаторів. Найбільшу інформацію він дає при дослідженні кристалічних каталізаторів, також дає цінні відомості при дослідженні аморфних каталізаторів. Рентгеноструктурний аналіз дає цінну інформацію про фазовий склад, тип решітки та її деформації, дисперсності т.д., про зміну цих характеристик в процесі приготування і формування контактів, а також в процесі роботи. При проходженні рентгенівських променів через зразок каталізатору, вони внаслідок інтерференції дають в деяких напрямках розповсюдження максимуми інтенсивності, по розподіленню яких можна встановити розміщення атомів і визначити атомну структуру каталізатору. З допомогою рентгеноструктурного аналізу в багатьох випадках вдалося визначити реальні компоненти каталізаторів і їх структуру. Особливо важливі ці характеристики для складових частин багатокомпонентних каталізаторів, оскільки вони полегшують розробку методики приготування і формування каталізаторів.

При осадженні і формовці каталізаторів останні нерідко утворюються в аморфному стані, який при підвищенні температури відносно легко переходить в кристалічний, тобто з'являється та чи інша впорядкована структура, що може суттєво впливати на властивості приготовлених каталізаторів. За рентгенограмами легко встановити, чи є даний каталізатор аморфним чи кристалічним, а також можна по заздалегідь приготованим еталонам визначити співвідношення аморфної і кристалічної фаз.

Визначення фазового складу і фазових перетворень каталізаторів

Побудова раціональної теорії підбору і вдосконалення каталізаторів навряд чи можлива без загального і планомірного дослідження фазового складу каталізаторів. Оскільки каталізатор в процесі роботи піддається дії реакційного середовища, температури і тиску, то внаслідок цього можуть відбуватися зміни фазового складу (поліморфні перетворення, зміна валентності елементу) які необхідно чітко враховувати при проведенні каталітичної реакції.

Практичне визначення фазового складу складних каталізаторів базується на тому, що характерні відображення розсіювання рентгенівських променів одної кристалічної фази не залежить від присутності інших фаз. Таким чином, рентгенограми сумішей носять адитивний характер. За положенням міжплощинних відстаней, характерних для даної фази, встановлюють її наявність, а за інтенсивністю відображень шляхом порівняння з еталоном визначають кількість даної фази в суміші. Рентгенофазовим аналізом також можна визначити фазу, яка є активною частиною каталізатору.

Вимірювання розмірів елементарних комірок кристалічних решіток

Розміри елементарних комірок і кристалів суттєво залежать від хімічного складу, утворення твердих розчинів, ізоморфного заміщення чи дефектних структур, а також від температури і тиску.

В наш час розроблені рентгеноструктурні методи вимірювання періодів кристалічних решіток з точністю до 0,01%. Ці методи успішно використовуються при визначенні границь розчинності і сумісно з рентгенофазовим аналізом – при встановленні діаграм стану. Зсув ліній вказує на суттєву зміну розмірів елементарної комірки і свідчить про розчинність одного компонента в іншому.

Методи визначення дисперсності

Визначення дисперсності представляє дуже важливе значення для каталізу. Встановлено, що каталітична активність каталізаторів пов'язана з їх кристалічною структурою, а також високою дисперсністю. Прожарювання чи тривала робота каталізатору призводить до зниження їх активності, за рахунок отруєння, спікання чи рекристалізації. Оскільки концентрація отрут мала, то їх дослідження за

допомогою рентгеноструктурного методу ускладнено. Для вивчення процесу спікання каталізатору рентгеноструктурний метод є якщо не єдиним, то в будь-якому випадку самим надійним.

Рентгенівські методи визначення досконалості кристалічної решітки

В каталізаторі завжди є декілька видів недоліків, тобто відхилень від правильного розміщення атомів. Деякі з цих недоліків суттєво впливають на активність та селективність каталізатору. Реакційна здатність кристалів тим вище, чим більше енергія недосконалої решітки відрізняється від енергії нормальної кристалічної решітки. Таке збільшення енергії кристалічної решітки відбувається внаслідок мозаїчності, дислокацій і різного роду порушень, утворення твердих розчинів. Перераховані недоліки структури кристалів знаходять відображення на рентгенограмах в послабленні інтенсивності ліній, появи дифузного фону і в збільшенні періоду решітки.

Основи методу рентгеноструктурного аналізу

Рентгенівські промені утворюються в результаті ударів швидких електронів з поверхнею анода рентгенівської трубки. Швидкі електрони, вириваючись з вольфрамового катода потрапляють на анод, гальмують, випускаючи при цьому рентгенівські промені. Потік рентгенівських променів при проходженні через речовину утворює щільний лінійний спектр. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання по величині близька до міжатомних відстаней в кристалах. Тому кристали є для рентгенівських променів трьохмірними дифракційними решітками. Дійсно, при пропусканні крізь кристал рентгенівських променів утворюється дифракційна картина (рентгенограма). При взаємодії рентгенівських променів з кристалічною речовиною з'являється дифракційна картина, максимумами інтенсивності якої задовольняють рівнянню Вульфа-Брегга.

В залежності від задач рентгеноструктурного аналізу використовують наступні методи дослідження: метод Лауе (використовується для визначення симетрії кристалів, для його проведення необхідний чистий монокристал речовини); метод повертання монокристалу навколо осі; метод порошка – Дебая – основний метод рентгеноструктурного аналізу полікристалічних речовин, в тому

числі і гетерогенних каталізаторів. Суть методу полягає в наступному. Вузкий круглий пучок монохроматичних променів, проходячи через коліматор, потрапляє на стовпчик зразку каталізатору. Оскільки в зразку окремі кристали орієнтовані неупорядковано, то серед них завжди знайдуться ті, для яких розміщення площин відображення відповідає рівнянню Вульфа-Брегга. Якщо ідентичні площини безперервно чередуються в просторі, то відображені від них промені утворюють щільну конічну поверхню, а на фотопластинці буде фіксуватися круг. Зазвичай для отримання на фотоплівці більш чіткої картини відображень використовують циліндричні камери з плівкою, також згорнутою в циліндр. В результаті пересікання конусів на фотоплівці експонуються лінії, що мають форму дужок.

Відстань між дужками визначає кут відкриття конуса. Вимірявши цю відстань, можна розрахувати кут ковзання.

Фазовий склад одержаних матеріалів визначали за допомогою рентгенофазового аналізу за методом Дебая-Шеррера [21,22].

Рентгенівські дифрактограми зразків реєстрували за допомогою прилада BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE в монохроматизованому (нікелевий фільтр) $CuK\alpha$ -випромінюванні ($\lambda=0,15184$ нм); фазовий склад визначали з використанням бази даних PDF-2 2006. Область когерентного розсіювання (середній розмір відповідних частинок) розраховували за формулою Шеррера:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{((\Delta^2 - \Delta_0^2)^{0,5} \cdot \cos \theta)}, \quad (2.5)$$

де λ – робоча довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($1,54184 \text{ \AA}$),

θ – кут, що відповідає максимуму на дифрактограмі,

Δ – напівширина дифракційної лінії,

Δ_0 – величина уширення лінії приладом, визначається на монокристалах кремнію.

2.5 Дослідження каталітичних композицій методом електронної мікроскопії

Електронна мікроскопія – один з основних методів дослідження каталізаторів. Завдяки великому збільшенню електронний мікроскоп здатний реєструвати на фотопластинці такі малі деталі зображення мікрооб'єкту, які не може виявити ніякий інший прилад. Але дослідника цікавить не тільки форма, але й структура мікрооб'єкта, особливо це стосується складних каталізаторів. Тому сучасний електронний мікроскоп пристосований для проведення прицільного структурного аналізу. При цьому можна отримати методом мікродифракції електрограми з ділянок, які цікавлять дослідника, діаметром в частки мікрону.

Принцип дії електронного мікроскопу ідентичний схемі звичайного світлового мікроскопу. В електронному мікроскопі відповідні елементи світлового мікроскопу замінені електричними елементами: освітлювач – джерелом електронів – вольфрамовим катодом, скляні лінзи – електромагнітними катушками (лінзами). Конденсорна лінза збирає електрони у вузький пучок і направляє їх на об'єкт. Об'єктивна лінза здійснює первинне збільшення, а проекційна лінза вторинно збільшує зображення. Кінцеве зображення проектується на екран, що флюорисцює чи фотографується на пластинку. Рух електронів від катоду до аноду здійснюється внаслідок високої напруги, в робочому просторі мікроскопа підтримується вакуум порядку 10^{-4} мм рт.ст.

В електронній мікроскопії розрізняють прямі і непрямі методи досліджень. До прямих методів відносяться світлопольний та темнопольний способи, що використовуються при дослідженні речовин, які можна отримати у вигляді мілких частинок чи тонких прошарків порядку 10^{-5} мм. При роботі за світлопольним методом частина електронів у вигляді променю, безперешкодно доходять до екрану, утворюють на ньому світлий фон, який окантовує темні місця, що відповідають частинкам досліджуваного зразку.

Темнопольний метод дослідження здійснюється в тому випадку, коли до екрану доходять тільки електрони, розсіяні об'єктом, утворюючи на ньому темне поле, окантовуючи світлі місця, що відповідають щільним частинкам зразку.

При непрямому методі дослідження в електронному мікроскопі вивчається не сам зразок, а копія з його рельєфу – репліка, відбиток. Методи відбитків, яких в наш час біля сотні, розрізняються між собою як за технікою виготовлення відбитків, так і за матеріалами, які використовують для їх отримання. Непрямі методи вносять додаткові ускладнення в інтерпретацію отриманих зображень.

Морфологію поверхні каталізаторів досліджували за допомогою просвічуючого (ПЕМ-125К) та автоемісійного скануючого електронного мікроскопу (Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)) ULTRA Plus (Carl Zeiss) з аналітичною приставкою – енергодисперсійним рентгенофлуоресцентним спектрометром для мікрорентгеноспектрального аналізу (energy dispersive X-ray analysis (EDX)) INCAx-act Oxford.

2.6 Визначення питомої площі поверхні

Багато технологічних процесів визначаються поверхнею реагуючих фаз, оскільки їх швидкість часто пропорційна величині доступній поверхні. Для хімічної технології, фармацевтичної промисловості, порошкової металургії та інших виробництв величина питомої поверхні є однією з найважливіших характеристик вихідного і кінцевого продуктів [23].

Зазвичай поділяють зовнішню (зовнішню) і внутрішню питому поверхні. Такий поділ певною мірою умовно. Однак під зовнішньою зазвичай мають на увазі загальну поверхню всіх частинок з урахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин, звивин, пор, відкритих до поверхні. Закриті пори, які недоступні для проникнення в них молекул газу або рідини, при цьому не враховують. Загальна поверхня рівна сумі зовнішньої і внутрішньої. В той час як зовнішню поверхню можна визначити за допомогою мікроскопічних методів аналізу, для визначення внутрішньої поверхні найбільш точними і широко поширеними в даний час є адсорбційні методи. При цьому

внутрішню поверхню розраховують по різниці загальної, вимірної по адсорбції газів або рідини, і зовнішньої.

Відомо багато методів визначення питомої поверхні дисперсних тіл. Практично будь-яке фізико-хімічне явище, що відбувається на межі фаз, може бути використано для її розрахунку. У кожного методу є свої переваги і недоліки. Не можна стверджувати, що який-небудь з відомих методів вимірювання питомої поверхні є абсолютним.

Навіть пряме вимірювання плоскої пластини, полірованою з найбільш досяжною нині ретельністю, не дає точного значення, оскільки не може бути врахована шорсткість на атомному рівні. В даний час вимірювання питомої поверхні перестають служити лише інструментом наукових досліджень, а все більше використовуються як засіб виробничого контролю [24].

Визначення питомої поверхні можна здійснювати шляхом геометричних вимірювань (варіанти електронної та оптичної мікроскопії), седиментаційним, кондуктометричним, кінетичним, адсорбційним методами, методом газопроникності (в пуазейлевському і кнудсенівському режимах течії газу). Менш споживані методи, засновані на фізико-хімічних ефектах взаємодії дисперсних тіл з рідинами (теплотах адсорбції і змочування, сорбції барвників і т. д.). Ще рідше застосовуються радіохімічні, рентгенівські методи та метод ртутної порометрії. З перерахованих найбільшою точністю володіють адсорбційні методи і методи газопроникності.

Методи проникності засновані на вивченні фільтраційних процесів в пористому тілі. Фільтруючим середовищем служить шар порошку з відомим ступенем ущільнення. В якості просочуючого агента можуть бути використані як рідини, так і гази. Однак вимірювання питомої поверхні просочуванням рідини крізь шар порошку не отримали значного поширення і представляють в даний час швидше історичний інтерес, поступившись місцем істотно більш широкого класу вдосконалених методів газопроникності.

У будь-якого твердого тіла молекули поверхні пов'язані лише з одного боку – з молекулами нижчого шару. Поверхневі зв'язки не насичені і дисбаланс

молекулярних сил компенсується притяганням поверхнею твердого тіла молекул газів, парів або рідин. Це явище адсорбції (а в даному випадку інтерес представляє фізична адсорбція, керована силами Ван дер Ваальса) і лягло в основу низки відповідних методів вимірювання поверхні твердих тіл.

Найбільш плідним виявилось застосування адсорбції газів. Технічні засоби дозволяють виміряти кількість газу, а за допомогою цього і число газових молекул, необхідних для формування мономолекулярного поверхневого шару. Оскільки площа, займана кожною молекулою, відома, з їх загальної кількості може бути розрахована площа, що покривається адсорбатом (іншими словами, площа поверхні досліджуваного тіла).

У практичних цілях при виконанні масових вимірювань до будь-якого методу висувають такі вимоги: простота апаратного оформлення, відтворюваність результатів, достатня точність вимірювань, простота обчислень, зручність у роботі. З урахуванням цих обставин, а також проведених порівняльних випробувань, узагальнення та аналізу існуючих методик визначення питомої поверхні порошкоподібних матеріалів. Як найбільш об'єктивні можуть бути рекомендовані:

- метод квазістаціонарної фільтрації розрідженого газу (видозмінений метод Дерягина);
- хроматографічний метод визначення кількості газів, адсорбованих на поверхні зерен;
- метод БЕТ.

Вибір цих методів продиктований ще й тим, що якщо фільтраційний метод визначає зовнішню поверхню, то адсорбційний в принципі може вимірювати повну (зовнішню і внутрішню) поверхню. Однак і інші перераховані методи можуть бути застосовані для визначення питомої поверхні порошків з надтвердих матеріалів.

2.6.1 Визначення повної питомої поверхні хроматографічним методом

Найбільш поширеними методами вимірювання повної (або сумарної) питомої поверхні дисперсних тіл є методи адсорбції газів або рідини, що дозволяють працювати з найрізноманітнішими матеріалами практично будь-якої дисперсності і будь-якої хімічної природи [25].

В даний час існує декілька варіантів вимірювання поверхні зразків порошків твердих тіл хроматографічним методом. Найпростішим з них є метод теплової десорбції, який внаслідок великої точності і відсутності обмежень, пов'язаних з припущенням здійснення умов рівноважної хроматографії, прийнятний для матеріалів практично будь-якої пористої структури [26].

Метод теплової десорбції полягає в тому, що з суміші адсорбата з газом-носієм при охолодженні останнього до температури рідкого азоту відбувається поглинання адсорбата твердим тілом. Це призводить до тимчасового зменшення концентрації його в суміші, що проходить через вимірювальну комірку катарометра, що реєструється потенціометром і записується на діаграмі у вигляді адсорбційного піку. Після встановлення адсорбційної рівноваги і відновлення попереднього складу суміші перо самописця повертається в попереднє положення. При потеплінні зразка до кімнатної температури концентрація адсорбата в суміші в результаті десорбції з зразка тимчасово зростає, і ця зміна концентрації записується на діаграмі у вигляді десорбційного піку, спрямованого у протилежний бік від нульової лінії катарометра по відношенню до адсорбційного піку.

Площі отриманих піків пропорційні адсорбційній і десорбційній кількості адсорбата. При визначенні поверхні твердих тіл величини адсорбції зазвичай розраховують за площею десорбційного піку як найменш розмитого, що зменшує помилки обчислення площі. Величину питомої поверхні зразка порошку легко визначити, знаючи ємність V_m , м³/г, моношару. Тоді

$$S_{um} = \frac{\sigma \cdot V_m \cdot L}{g}, \quad (2.6)$$

Газова суміш, що містить 20% аргону і 80% гелію, проходить через систему очищення, ділиться на два потоки з однаковою швидкістю, один з яких проходить через трубку з адсорбентом (порошком), другий – через порівняльну трубку. Для збереження рівності швидкостей потоків газів в порівняльну трубку завантажують деяку кількість скляної вати, що створює опір рівний опору шару порошку. Потоки газів, поточні через трубки, надходять в порівняльний і робочий осередок катарометра (детектор по теплопровідності), сигнал якого реєструється електронним самопишущим потенціометром. При зануренні обох трубок в рідкий азот на поверхні порошку адсорбується аргон з газового потоку, що виражається на стрічці самописця адсорбційним піком; при видаленні пастки з рідким азотом йде десорбція аргону з поверхні порошку, що виражається десорбційним піком.

Загальну поверхню порошку розраховують за площею десорбційних піків за допомогою калібрувальної кривої (загальна поверхня – площа хроматографічного піка), побудованої за даними, отриманими для певного еталонного порошку з відомою поверхнею, виміряною методом БЕТ. Знаючи величину наважки вимірюваного порошку і його загальну поверхню, можна визначити його питому поверхню.

Для вимірювання беруть пробу порошку вагою 0,5-3,5 г (залежно від зернистості) з точністю до 0,1 г. Зважений порошок засипають у U-подібну скляну кювету, яку під'єднують до установки за допомогою гумових шлангів. Потім відкривають балон з газовою сумішшю, встановлюють постійний перепад потоку газу, включають прилад і встановлюють струм катарометра 100 мА. Пробу продувають протягом 15-20 хв для видалення з поверхні зерен адсорбованих молекул сторонніх газів.

Якщо вимірювані порошки мають підвищену вологість, їх необхідно попередньо висушувати протягом однієї години при температурі 100-150°C.

Для вимірювання і обчислення питомої поверхні перо самописця встановлюють в нульове положення, а потім робочу і контрольну кювети (колонки) повільно занурюють у рідкий азот, спостерігаючи при цьому за показаннями реометра. При зануренні колонок необхідно стежити за тим, щоб

зберігався перепад тиску реометра в бік коліна, поєднаного з повітряним середовищем. У процесі занурення колонок перо самописця починає відхилятися від нульового положення (адсорбція аргону з газу на поверхні порошку) і, досягнувши максимального значення (повне насичення), повертається до нуля (адсорбційний пік). Після цього колонки виймають з посудини з рідким азотом і починається процес десорбції, виражений на стрічці самописця у вигляді десорбційного піку. Щоб отримати середній результат даної проби, вимірювання здійснюють три рази і більше, залежно від збігу піків десорбції.

Після закінчення досліду вимикають струм катарометра і робочу колонку від'єднують від системи [27].

За отриманими результатами обчислюють площу кожного з піків і визначають середнє значення. Далі підраховують загальну площу, яка дорівнює середній площі піка, помноженої на коефіцієнт пропорційності k по відношенню до еталонного порошку. Тоді

$$S_{\text{заг}} = 0,091 \cdot S_{\text{сер.піка}} \quad (2.7)$$

Знаючи загальну площу поверхні взятої наважки, отримуємо питому поверхню:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{заг}}}{g}, \quad (2.8)$$

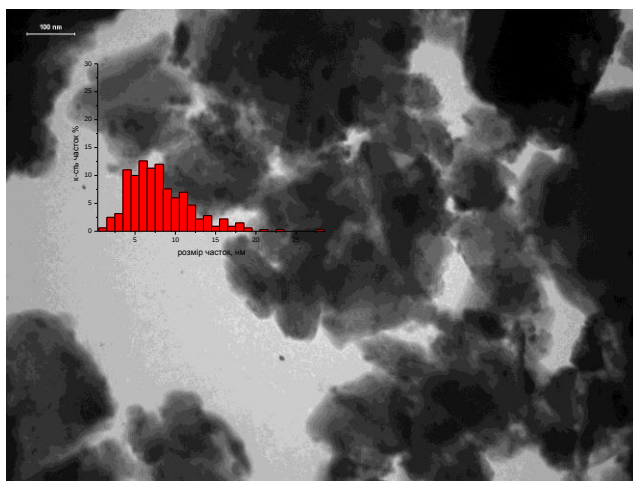
де g – наважка, г.

Однією з характеристик дисперсності досліджуваних зразків каталізаторів є величина їх питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$), яку визначали по тепловій десорбції аргону з хроматографічним контролем. Склад робочої суміші: 5% Ar + 95% He. Попередньо зразки прогрівали при температурі 300 °C в потоці робочої суміші для видалення адсорбованих речовин. Як адсорбент порівняння використовували зразок Al_2O_3 з питомою поверхнею 26 м²/г.

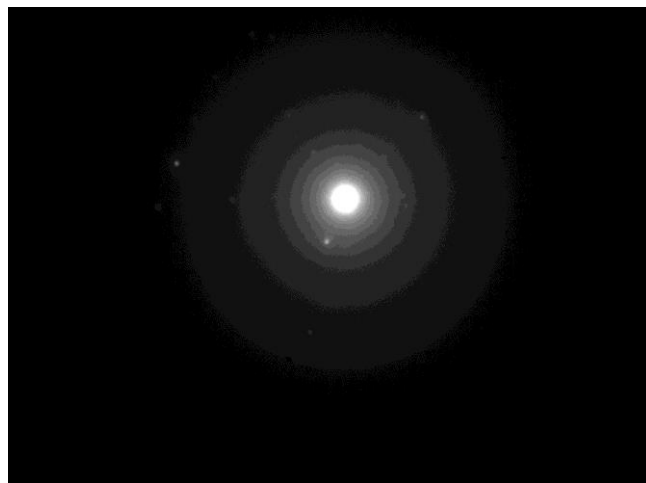
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Фізико-хімічні характеристики каталізаторів

На рисунках 3.1, 3.2 представлено дані ПЕМ поверхні композиту 5%Pd-5%Cu/морденіт.



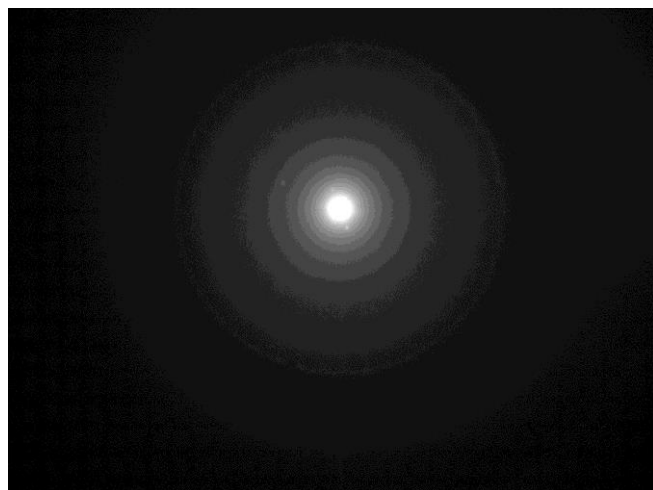
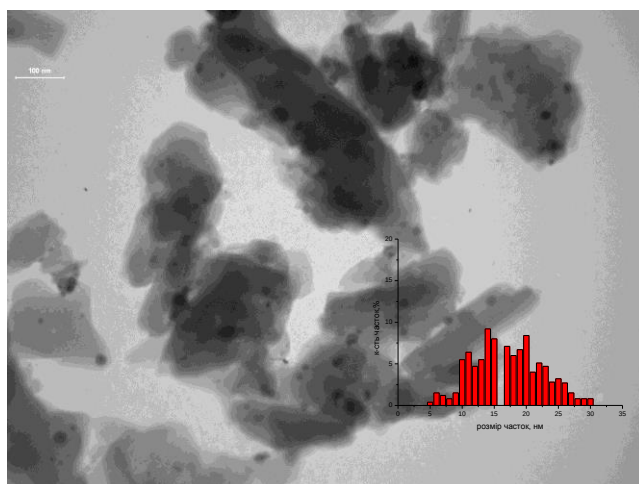
а



б

Рисунок 3.1 – Мікрофотографія ПЕМ (а) і електронограма (б) поверхні 5%Pd-5%Cu/морденіт до каталізу

Як видно, на поверхні зазначеної композиції до каталізу присутні кристаліти із середнім розміром 4-8 нм. Водночас, після перебігу реакції карбонілювання метанолу на поверхні зразка має місце агломерація кристалітів в більш крупні за розміром частинки (14-20 нм).

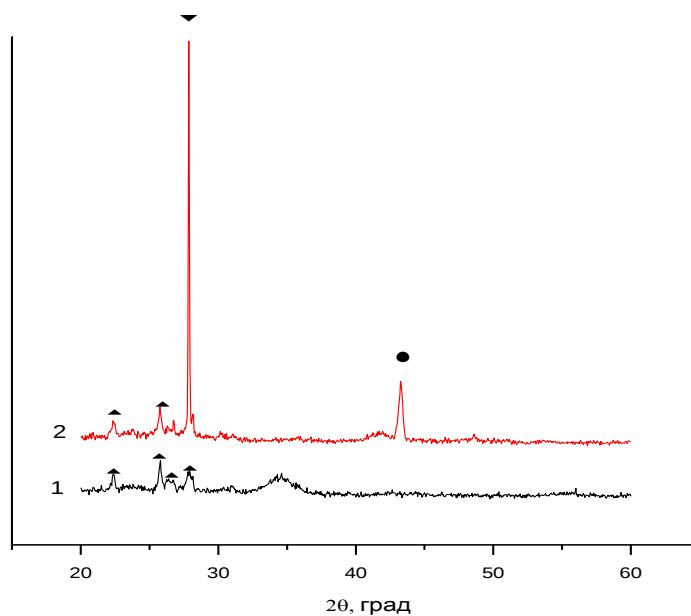


а

б

Рисунок 3.2 – Мікрофотографія ПЕМ (а) і електронограма (б) поверхні 5%Pd-5%Cu/морденіт після витримування в потоці $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_3\text{I}-\text{Ar}$ (400°C).

На рисунку 3.3 і в таблиці 3.1 представлено рентгенівські дифрактограми зразка 5%Pd-5%Cu/морденіт, а також відповідні структурні характеристики.



▲ – морденіт, ▼ – Cu_4O_3 , ● – Cu; 1 – до каталізу; 2 – після витримування в потоці $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}_3\text{I}-\text{Ar}$ (400°C).

Рисунок 3.3 – Дифрактограма зразка 5%Pd-5%Cu/морденіт

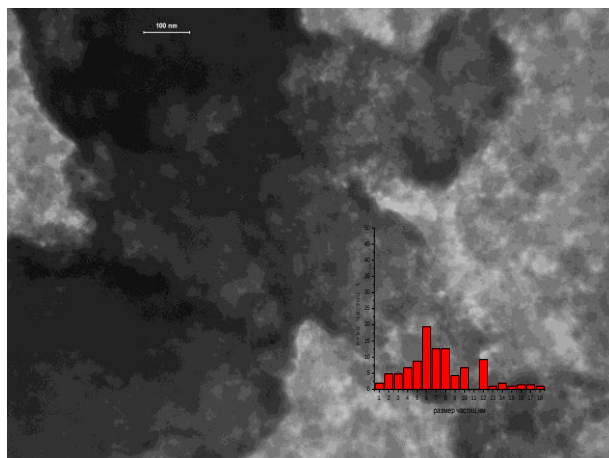
Таблиця 3.1 – Структурні характеристики зразка Pd-Cu/морденіт

Зразок	Проіндексовані фази	Параметри елементарної комірки
Pd-Cu/морденіт до каталізу	морденіт $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{8.5}\text{Si}_{39.5}\text{O}_{96}\text{H}_{7.9}$ орторомбічна	$a = 18.17800$ $b = 20.39400$ $c = 7.48800$
Pd-Cu/морденіт після витримування в потоці $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_3\text{I} - \text{Ar}$ (400°C)	морденіт $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{8.5}\text{Si}_{39.5}\text{O}_{96}\text{H}_{7.9}$ орторомбічна	$a = 18.17800$ $b = 20.39400$ $c = 7.48800$
	морденіт $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ моноклінна	$a = 5.10000$ $b = 8.90000$ $c = 19.30000$
	Cu_4O_3 тетрагональна	$a = 5.83700$ $c = 9.93200$
	Cu, кубічна	$a = 3.61000$

На дифрактограмі зразка Pd-Cu/морденіт до каталізу присутні рефлекси морденіту $\text{Na}_{0.6}\text{Al}_{8.5}\text{Si}_{39.5}\text{O}_{96}\text{H}_{7.9}$ орторомбічної модифікації. Після перебігу процесу карбонілювання метанолу, окрім рефлексів зазначеної фази, на дифрактограмі присутні також сигнали (max при $2\theta = 27.858$ град), які засвідчують фазовий перехід – формування морденіту $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ моноклінної модифікації. Водночас, після каталізу ідентифіковано також фазу металічної міді (куб., max рефлекс $2\theta = 43.254$ град), що утворюється внаслідок відновлення оксидної форми реакційним середовищем (при 500°C , як показано нижче, спостерігався розклад метанолу) і Cu_4O_3 (тетрагон., 106 нм; max рефлекс $2\theta = 28.091$ град). Відсутність рефлексів Pd- і Cu-вмісних фаз (дифрактограма 1) може бути обумовлено рентгеноаморфністю внаслідок формування дрібнодисперсних частинок на поверхні каталізатора в ході його приготування, що, як зазначено вище, впливає з аналізу мікрофотографій ПЕМ.

На рисунку 3.4, 3.5 представлено дані ПЕМ поверхні композиту $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$.

Як видно з наведених ілюстрацій, на поверхні зазначеного композиту до каталізу присутні аморфні частинки з середнім розміром 6 нм. Водночас, після перебігу реакції КМ на поверхні зразка спостерігаються частинки кристалічної будови (26 нм).

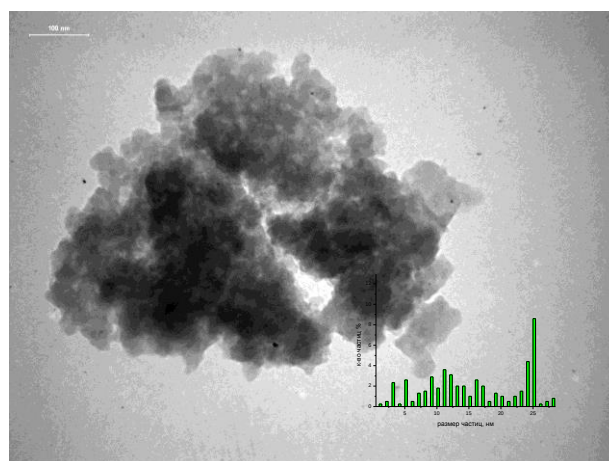


а

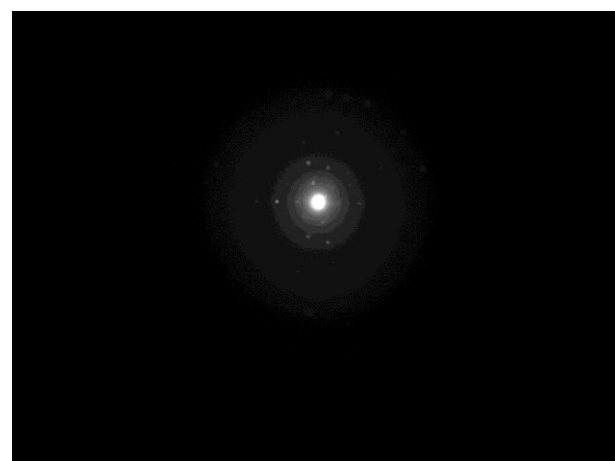


б

Рисунок 3.4 – Мікрофотографія ПЕМ (а) і електронограма (б) поверхні $5\%\text{NiCl}_2\text{-}15\%\text{CuCl}_2/\text{C}$ до каталізу



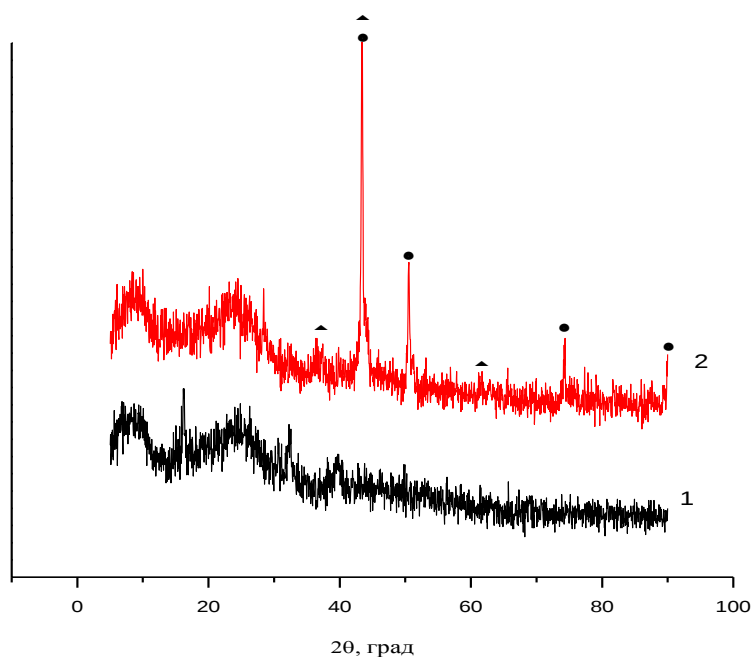
а



б

Рисунок 3.5 – Мікрофотографія ПЕМ (а) і електронограма (б) поверхні $5\%\text{NiCl}_2\text{-}15\%\text{CuCl}_2/\text{C}$ після витримування в потоці 4 об.% CH_3OH –50 об.% CO – Ar (400°C).

На рисунку 3.6 і в таблиці 3.2 представлено дані рентгенофазового аналізу зразка $5\%NiCl_2-15\%CuCl_2/C$.



▲ – NiO, ● – Cu; 1 – до каталізу, 2 – після витримування в потоці 4 об.% CH_3OH – 50 об.% CO – Ar ($400^\circ C$)

Рисунок 3.6 – Дифрактограми зразка $5\%NiCl_2-15\%CuCl_2/C$

Таблиця 3.2 – Структурні характеристики зразка $NiCl_2-CuCl_2/C$

Зразок	Проіндексовані фази	Параметри елементарної комірки
$NiCl_2-CuCl_2/C$ до каталізу	рентгеноаморфні	—
$5\%NiCl_2-15\%CuCl_2/C$ після витримування в потоці $CH_3OH-CO-Ar$ ($400^\circ C$)	NiO, кубічна	$a = 4.17690$
	Cu, кубічна	$a = 3.61000$

Дифрактограма 2 є типовою для рентгеноаморфних фаз, присутність яких (і, відповідно, відсутність рефлексів хлоридів нікелю, міді) на поверхні $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ до каталізу засвідчують наведені вище дані ПЕМ (рисунок 3.4). Водночас, на дифрактограмі 2 наявні рефлекси фази оксиду нікелю кубічної модифікації (max при $2\theta = 43.298$ град) і металічної міді (куб., 31 нм; max при $2\theta = 43.254$ град), що утворюється внаслідок відновлення Cu^{2+} реакційним середовищем. Присутність оксиду нікелю водночас з металічною міддю обумовлено тим, що NiO відновлюється при температурах вищих за 450°C .

На рисунку 3.7 представлено рентгенівську дифрактограму зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, на основі аналізу якої визначено структурно-розмірні характеристики складових компонентів каталізатора (таблиця 3.3).

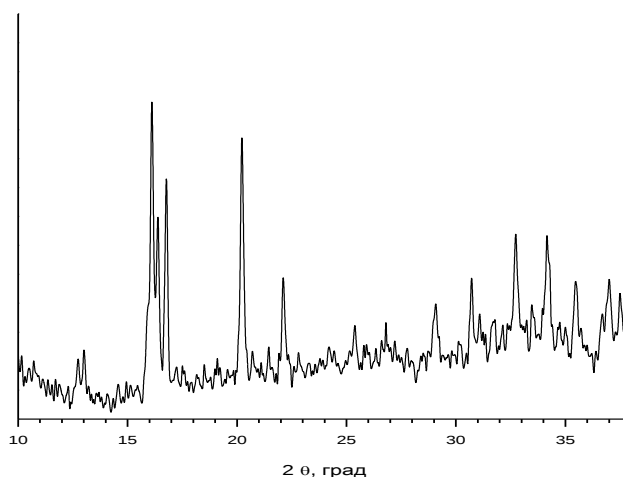


Рисунок 3.7 – Дифрактограма зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблиця 3.3 – Структурно-розмірні характеристики зразка $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Каталітична композиція	Проіндексовані фази	Параметри елементарної комірки	Область когерентного розсіювання, нм
$\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3 , рентгеноаморфна	—	—
	$\text{NiCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$, монокл.	$a = 6.970$ $b = 6.900$ $c = 8.818$ $\beta = 91.50^\circ$ $\alpha = \gamma = 90.00$	50
	$\text{CuCl}_2 (\text{H}_2\text{O})_2$, орторомб.	$a = 7.40000$ $b = 8.06000$ $c = 3.74000$	35

Оксид алюмінію є рентгеноаморфним внаслідок дрібнодисперсності. Хлорид нікелю ідентифіковано як гідратовані кристаліти моноклінної модифікації із середнім розміром частинок 50 нм, водночас як хлорид міді – орторомбічної (35 нм).

3.2 Питома площа поверхні композитів

У таблиці 3.4 та рисунку 3.8 наведено результати визначень питомої площі поверхні двох зразків каталізаторів до та після роботи. З отриманих даних очевидно, що питома площа поверхні в процесі синтезу збільшується орієнтовно в 1,5 раза.

Таблиця 3.4 – Результати визначення питомої площі поверхні

Склад каталізатора	Вага пастки, г	Вага пастки з каталізатором, г	Вага каталізатора, г	Площа піка	Питома площа поверхні, м ² /г
5% NiCl ₂ - 15%CuCl ₂ /АС До роботи	9,514	9,559	0,045	7,02 6,19 7,30	204,9
5% NiCl ₂ - 15%CuCl ₂ /АС Після роботи	8,106	8,162	0,056	12,71 13,70 14,87	331,2
15%CuCl ₂ /АС До роботи	9,866	9,909	0,043	10,41 10,15 11,17	331,7
15%CuCl ₂ /АС Після роботи	10,058	10,106	0,048	18,42 17,89 18,71	506,6
Стандарт	8,453	8,692	0,239	11,91 10,22 13,19	66,48

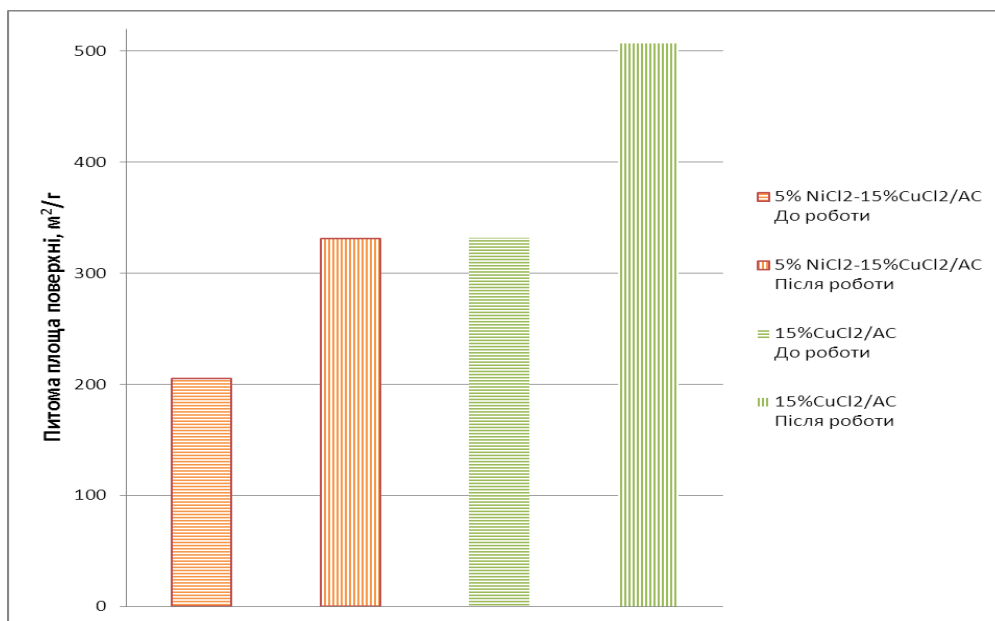


Рисунок 3.8 – Результати визначення питомої площі поверхні

Збільшення питомої площі поверхні можна пояснити наступним чином. В процесі приготування каталізаторів було нанесено активні компоненти (солі Купруму та Нікеля), які, ймовірно, в деякій мірі блокують активні центри поверхні. Прожарювання каталізатора відбувається безпосередньо в реакторі, де активні компоненти розкладаються і збільшують таким чином пористу поверхню.

3.3 Активність і селективність мідьвмісних цеолітів в реакції карбонілювання метанолу

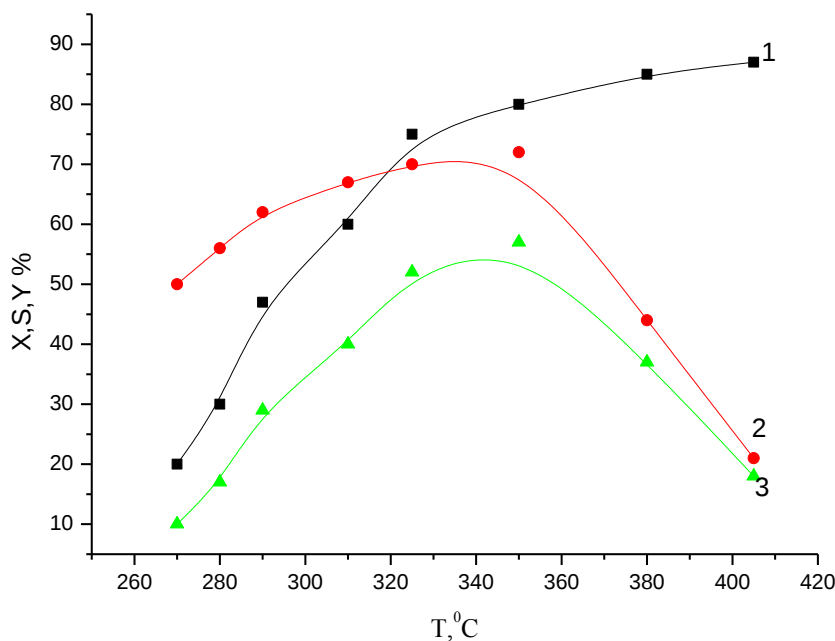
Як зазначалось вище, цеолітні, в тому числі Cu-вмісні, каталізатори демонструють доволі високу активність щодо процесу КМ. Нижче, в таблиця 3.5 наведено показники активності композицій Cu/морденіт в цільовій реакції. Як видно, процес карбонілювання метанолу з утворенням метилацетату перебігає в присутності промотованого паладієм каталізатору за наявності метилйодиду (0,05 – мольна частка CH_3I в розчині з метанолом) в реакційній суміші. Селективність утворення метилацетату досягала 72% (таблиця 3.6, рисунок 3.9), водночас як вихід продукту – 57% при 80% конверсії метанолу.

Таблиця 3.5 – Показники процесу гетерогенно-каталітичного карбонілювання метанолу на Cu-вмісних цеолітах

Каталізатор	Мольна частка CH_3I в розчині з метанолом	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Конверсія метанолу, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
5%Cu/морденіт	–	510	69	–	–
5%Cu-5%Pd/морденіт	–	290	82	–	–
5%Cu-5%Pd/морденіт	0,05	350	80	72	57

Таблиця 3.6 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%Pd-5%Cu/морденіт

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Конверсія метанолу, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
270	20	50	10
280	30	56	17
290	47	62	29
310	60	67	40
325	75	70	52
350	80	72	57
380	85	44	37
405	87	21	18



1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$); 3 - $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$

Рисунок 3.9 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%Pd/5%Cu/морденіт

Водночас, зразки Cu/морденіт і Cu-Pd/морденіт (за відсутності CH_3I серед реагентів) стосовно КМ каталітично неактивні: в даному випадку мав місце, переважно, перебіг розкладу метанолу, а також утворення метану, певно, внаслідок реакції метанування.

3.4 Каталітичні властивості композитів на структурованих носіях Ni-Cu/C, Ni-Cu/ Al_2O_3 /кордієрит в цільовому процесі

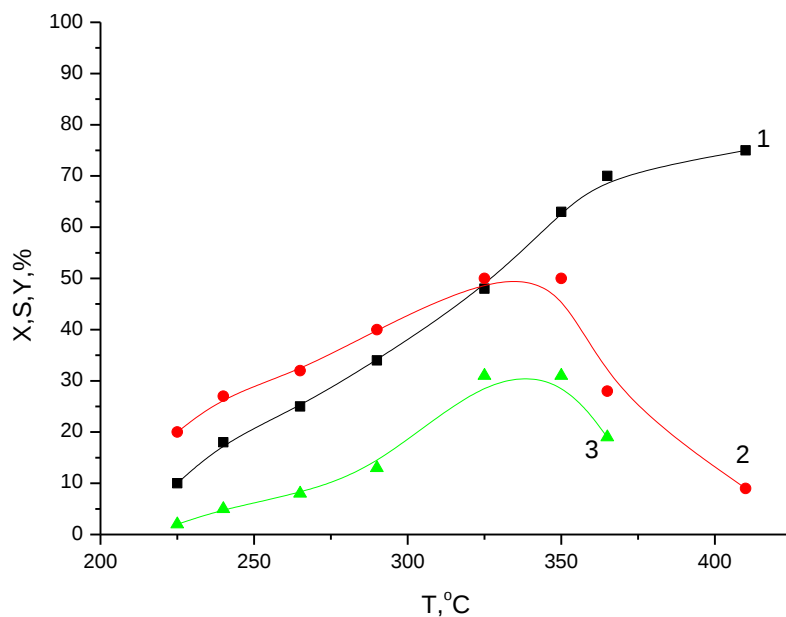
Враховуючи проблеми, пов'язані із застосуванням галоїдних алкілів (високотоксичних сполук, що спричиняють корозію обладнання) в реакційній газовій суміші при реалізації цільового процесу КМ, актуальним є пошук каталізаторів, які забезпечують кількісний вихід оцтової кислоти/метилацетату за відсутності RNaI серед реагентів. Аналіз літературних джерел дає підґрунтя для

висновку щодо перспективності в цьому сенсі галогенвмісних Ni-, та Cu-каталітичних композитів. В даному підрозділі представлено результати досліджень процесу карбонілювання метанолу в присутності $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2$ -композицій, нанесених на активоване вугілля і керамічні блоки стільникової структури (Al_2O_3 /кордієрит).

Дані, наведені в таблиці 3.7 і на рисунку 3.10, ілюструють активність і селективність каталізатора $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ в реакції КМ.

Таблиця 3.7 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторі $5\%\text{NiCl}_2\text{-}15\%\text{CuCl}_2/\text{C}$

Температура, °C	Конверсія метанолу, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
225	10	20	2
240	18	27	5
265	25	32	8
290	34	40	13
325	50	52	26
350	63	50	31
365	70	28	19
410	75	9	7



1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$); 3 - $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$

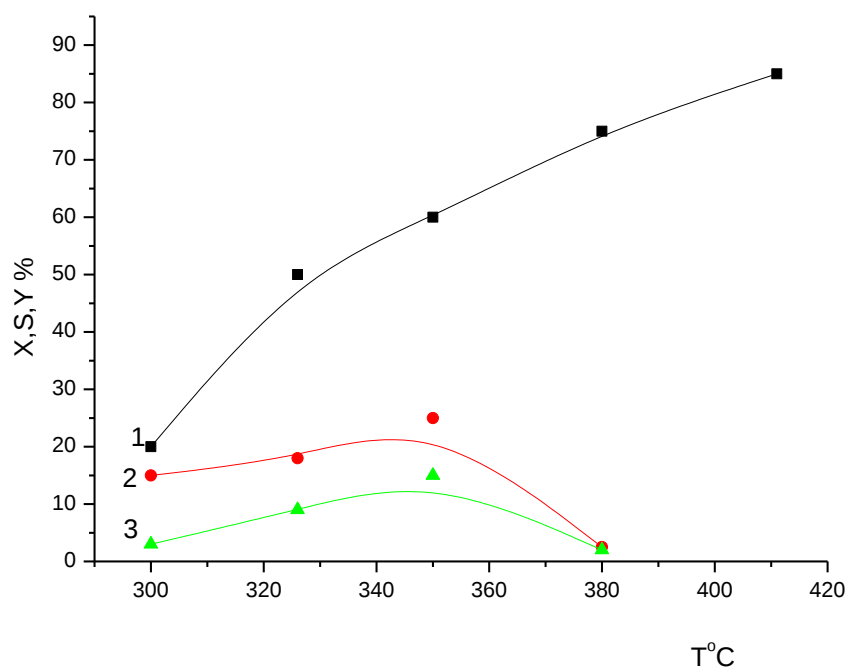
Рисунок 3.10 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%NiCl₂-15%CuCl₂/C.

Як видно з таблиці 3.7 і рисунку 3.10, селективність і вихід по метилацетату досягають 50% і 31%, відповідно, при 350°C. Подальше підвищення температури спричиняє драматичне зниження показників $S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$ і $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$ симбатно з появою серед продуктів водню (та зростанням кількості H₂ з ростом T) і зниженням витрати монооксиду вуглецю як реагенту (при T > °C концентрація CO на виході з реактору перевищує вхідну). Зазначена „картина”, певно, пояснюється перебігом процесів розкладу метанолу і метилацетату при підвищених температурах.

Результати дослідження каталітичних властивостей композитів NiCl₂-CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит стосовно реакції КМ при різних співвідношеннях реагентів наведено в таблицях 3.8, 3.9 і рисунках 3.11, 3.12. Склад реакційної суміші: 4 об.% CH₃OH – 4 об.% CO – Ar (50 см³/хв)

Таблиця 3.8 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%NiCl₂-15%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит

Температура, °C	Конверсія метанолу, %	Конверсія монооксиду вуглецю, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
300	20	5	8	1,6
325	50	12	12	6
350	60	11	20	12
380	72	→0	2	1,4
410	78	—	—	—

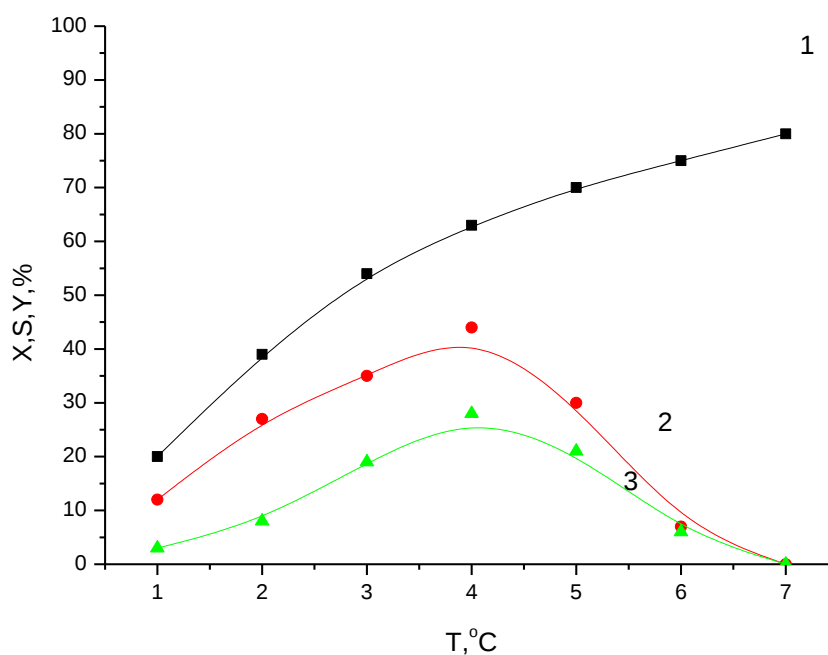


1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$); 3 - $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$

Рисунок 3.11 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%NiCl₂-15%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит

Таблиця 3.9 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%NiCl₂-15%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит

Температура, °C	Конверсія метанолу, %	Вихід ацетону, %	Селективність утворення ацетону, %
250	20	3	12
300	32	8	27
340	54	19	35
360	63	28	44
375	70	21	30
390	75	6	7
410	80	→0	→0

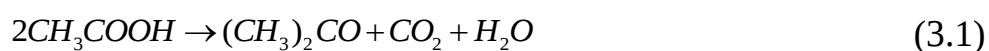


1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{СН3ОН}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{СН3СООСН3}}$); 3 - $Y_{\text{СН3СООСН3}}$

Рисунок 3.12 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 5%NiCl₂-15%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит

Як видно, утворення метилацетату спостерігається при стехіометричному співвідношенні $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$; максимальні показники $S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$ і $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$ складають 20% і 12%, відповідно, при 350°C. При подальшому підвищенні температури має місце утворення водню паралельно зі зростанням концентрації CO на виході з реактору (порівняно з початковою C_{CO}), що пояснюється розкладом метанолу.

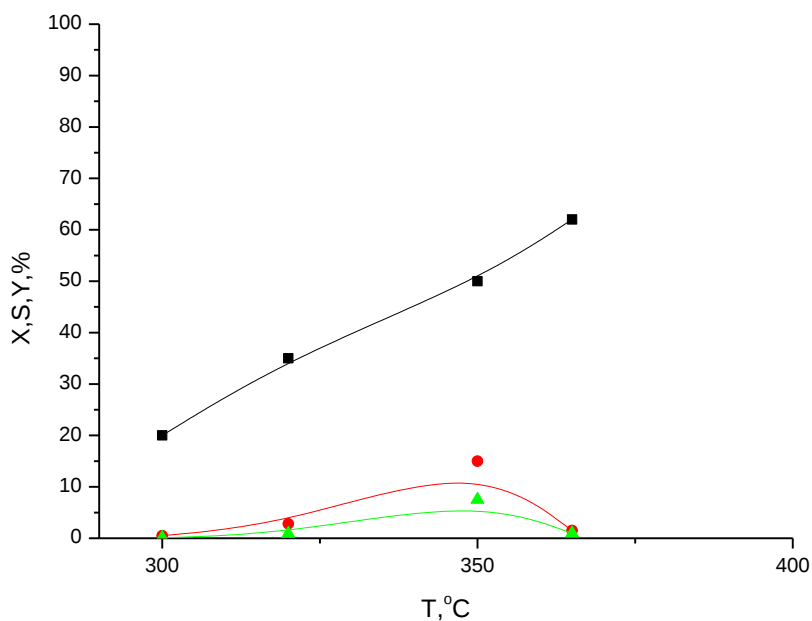
Водночас, за умов надлишку CO утворюється ацетон, ймовірно, внаслідок перебігу розкладу оцтової кислоти – цільового продукту КМ:



Таблиці 3.10, 3.11 і рисунки 3.13, 3.14 ілюструють каталітичні властивості зразків $\text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит і $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит в цільовому процесі КМ.

Таблиця 3.10 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторі 11% $\text{NiCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит

Температура, °C	Конверсія метанолу, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
300	20	0,5	0,1
320	35	2,8	0,9
350	50	15	7,5
365	60	1,5	0,9

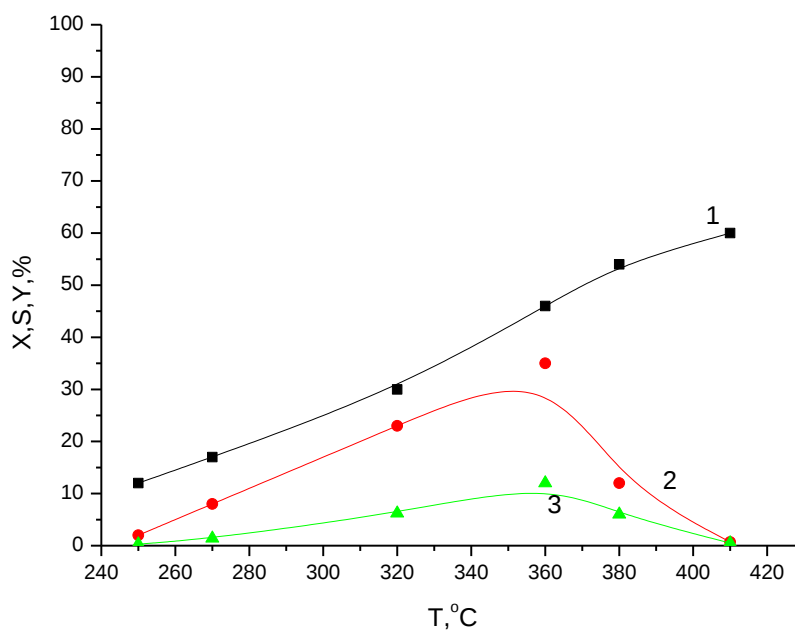


1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$); 3 - $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$

Рисунок 3.13 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 11%NiCl₂/Al₂O₃/кордієрит.

Таблиця 3.11 – Показники процесу карбонілювання метанолу* на каталізаторі 12%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит

Температура, °C	Конверсія метанолу, %	Селективність утворення метилацетату, %	Вихід метилацетату, %
250	12	2	0,3
270	17	8	1,4
320	30	23	6,2
360	46	35	12
380	54	12	6
410	60	0,7	0,5



1 - конверсія органічного реагенту ($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$); 2 - селективність утворення метилацетату ($S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$); 3 - $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$

Рисунок 3.14 – Температурні залежності в процесі карбонілювання метанолу на каталізаторі 12%CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит.

Як видно, максимальні показники селективності, виходу по метилацетату в процесі карбонілювання метанолу на NiCl₂/Al₂O₃/кордієрит і CuCl₂/Al₂O₃/кордієрит складають $S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}=15\%$, $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}=7,5\%$ (350°C) і $S_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}=35\%$, $Y_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}=12\%$ (360 °C), відповідно, що засвідчує більш високу активність хлориду міді порівняно з хлоридом нікелю.

В таблиці 3.12 представлено результати порівняльного дослідження каталітичних властивостей ряду нікель-мідних композицій, нанесених на активоване вугілля, в реакції парофазного карбонілювання метанолу за відсутності галоїдалкільних промоторів.

Таблиця 3.12 – Показники процесу карбонілювання метанолу на каталізаторах $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$

Каталізатор	Температура, °C	Вихід метилацетату, %
5% NiCl_2/C	250-450	—
15% CuCl_2/C	350-370	12
5% NiCl_2 -15% CuCl_2/C	350-380	31

В присутності каталізатора на основі хлориду нікелю NiCl_2/C в широкому температурному інтервалі (250-450°C) відбувається розклад метанолу та утворення метану (внаслідок подальшого перебігу реакції метанування). Цільова реакція КМ на CuCl_2/C перебігає з утворенням метилацетату (з виходом $Y_{\text{MeOAc}} \sim 12\%$) та оцтової кислоти ($Y_{\text{HOAc}} \sim 3\%$); в присутності каталізатора $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2/\text{C}$ показники виходу етеру Y_{MeOAc} досягають $\sim 31\%$ (350-380°C).

Отримані результати свідчать, що нікельвмісний компонент в складі бінарного каталізатора $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ відіграє роль промотора, забезпечуючи істотне підвищення ($\sim$ в 2,5 р.) виходу метилацетату в процесі КМ.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ

Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці, вимог до лабораторного освітлення, електробезпеки та пожежної безпеки. При виконанні роботи прийнято інженерні рішення, які відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці [33].

У лабораторії присутні шкідливі, подразнюючі, пожежо- і вибухонебезпечні речовини та матеріали, використовується теплова, електрична енергія та енергія хімічних реакцій.

5.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково-дослідної роботи

5.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, що виконуються в лабораторії належать до категорії II б (середньої важкості). У таблиці 5.1 наведено характеристику санітарних норм параметрів мікроклімату для хіміко-технологічної лабораторії.

Таблиця 5.1 – Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Категорія роботи	Період року	Параметри мікроклімату	Нормовані значення мікроклімату	
			Оптимальні	Фактичні
II б	Холодний	Температура, °C	17 – 19	18
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,2	0,2
	Теплий	Температура, °C	20 – 22	21
		Відносна вологість повітря, %	40 – 60	50
		Швидкість руху повітря, м/с	0,3	0,3

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18°C в холодний період року та 21 °C в теплий період року. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії [34].

У лабораторії використовується вентиляційна система загально обмінного типу та встановлена витяжна шафа, що представляє собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами.

Контроль температури в лабораторії проводиться з допомогою спиртового термометра, відносна вологість вимірюється з допомогою крильчатого анемометра. Вимірювання параметрів мікроклімату здійснюється 1 раз протягом робочого дня. В таблиці 5.2 представлена коротка санітарна характеристика лабораторії.

Таблиця 5.2 – Коротка санітарна характеристика лабораторії

Назва виробничої дільниці	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини,	Характеристика шкідливої дії	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
Виробничий цех	Формальдегід	Ацетальдегід	Подразнення верхніх дихальних шляхів	0,5	II	відсутні	Вихід із зони отруєної атмосфери, інгаляція киснем. За потреби штучне дихання	Індикаторною трубкою
	Оксид вуглецю	Оксид	Запаморочення	20	IV			
	Оцтова кислота	Карбонова кислота	Подразнення верхніх дихальних шляхів	5	III			

5.1.2 Виробниче освітлення

Згідно з ДБН В.2.5-28-2006 було визначено, що в лабораторії виконуються зорові роботи IVa розряду. Використовується система природного бокового освітлення, що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішній стіні та система штучного загального рівномірного освітлення.

Фактичне значення освітленості при використанні штучного освітлення становить 300 лк і відповідає нормі.

В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою являються захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Контроль освітленості проводиться один раз на півроку та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю 116.

5.1.3 Захист від шуму та вібрацій

Джерелами шуму та вібрації в лабораторії були витяжна шафа та мішалка.

Допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 ДБА згідно ДСН 3.3.6.037-99.

Загальний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи не перевищував допустимі норми. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби [35].

5.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ у відповідності до ступеня небезпеки ураження електричним струмом лабораторія належить до приміщень 2 категорії – особливо небезпечні приміщення через наявність фактичного агресивного середовища.

Живлення електрообладнання передбачене від трьохфазної, чотирьох провідної електромережі змінного струму промисловою частотою 50 Гц, напругою 380/220 В з глухозаземленою централлю.

Шкідлива дія електричного струму на організм людини розраховується за формулою:

$$I_{\text{люд}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{(R_{\text{л}} + R_0)} \quad (5.1)$$

де, $R_{\text{л}} = 2 \dots 4 \text{ кОм}$ – опір тіла людини;

$R_0 = 4 \text{ Ом}$ – опір заземлюючого устаткування.

Допустимі величини сили струму та напруги дотику згідно з ГОСТ 12.1.038-82:

$$\begin{cases} I_{\text{люд}} \leq 6 \text{ мА} \\ U_{\text{д}} = 36 \text{ В} \end{cases} \quad \text{при } t_{\text{д}} > 1 \text{ с, аварійний режим}$$

$$\begin{cases} I_{\text{люд}} = 0,2 \text{ мА} \\ U_{\text{д}} = 2 \text{ В} \end{cases} \quad \text{при } t_{\text{д}} \leq 10 \text{ хв/добу, нормальний режим}$$

При нормальному режимі при $\tau \leq 10 \text{ хв/добу}$. $R_{\text{л}} = 2000 \text{ Ом}$, $R_0 = 4 \text{ Ом}$. Тоді згідно з рівняннями

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{3000 + 4} = 73,23 \text{ мА},$$

$$U_{\text{д}} = 73,23 \cdot 3 = 219,72 \text{ В}.$$

Отже, розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{д}}$ значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог ПУЕ можливі електротравми з тяжкими наслідками.

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Струмопровідною також є підлога. Для захисту від ураження струмом використовується керамічна плитка.

Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути з умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може

бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції.

Оскільки, в умовах лабораторій небезпечною є дія на людину будь-якого відчутного струму, захисту від випадкового дотику піддаються всі струмоведучі частини обладнання незалежно від напруги. В особливо тяжких умовах знаходиться ізоляція електрообладнання, яке знаходиться у витяжній шафі. Тому мережеві шнури з поліхлорвініловою ізоляцією по всій довжині захищені резиновим шлангом.

Для забезпечення електробезпеки використовуються окремо чи у поєднанні один з одним такі заходи та засоби:

1. електроізоляція струмоведучих частин;
2. електрозахисні засоби: діелектричні рукавиці, діелектричне взуття, ізолювальні підставки, плакати та знаки безпеки;
3. захисне заземлення;
4. захисне відключення електроустановок при виникненні в них небезпеки ураження струмом.

Під час виконання науково-дослідної роботи використовується апаратура з заземленням I класу, тобто заземлення відбувається автоматично при включенні вилки в розетку.

5.1.5 Безпека технологічних процесів

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторії відділу каталітичних окисно-відновних процесів науково-дослідницького інституту фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського Національної академії наук України.

В експериментах використовувався скляний лабораторний посуд. При порушенні правил роботи з ним можливі механічні порізи шкіри. Особливо небезпечним є посуд, забруднений сірчаною, соляною та азотною кислотами, оскільки при доторканні їх до шкіри можливі хімічні опіки.

З метою забезпечення безпеки працівника при проведенні експериментів передбачені наступні дії:

- 1) всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- 2) всі дослід з концентрованими речовинами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- 3) реактиви та хімічний посуд зберігаються в окремих шафах;
- 4) в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- 5) обов'язково передбачені медичні аптечки.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягли 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи [36].

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

5.1.6 Пожежна безпека

Причинами виникнення загоряння і вибуху в приміщенні лабораторії можуть бути:

- коротке замикання при пошкодженні електроізоляції електрообладнання;
- занесення в приміщення високих потенціалів блискавки через видовжені елементи конструкцій;
- прямий удар блискавки в об'єкт;
- накопичення зарядів статичної електрики.

Для усунення причин виникнення загорання і вибуху у лабораторії вживаються наступні заходи і засоби:

- 1) застосовуються первинні засоби гасіння пожеж – вогнегасників;
- 2) встановлений блискавкозахист за допомогою стрижневого блискавковідводу;
- 3) передбачено аварійне відключення установок у випадку виникнення загорання;
- 4) використовуються засоби колективного захисту від статичної електрики згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення.

З метою зменшення пожежної небезпеки всі конструкції виконані на 90% з негорючих матеріалів. Світильник у витяжній шафі передбачений у вибухозахищеній будові. Електропроводка проведена ззовні витяжної шафи, вимикачі та розетки також знаходяться поза витяжною шафою.

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар: покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини або повсті, ящики з піском, бочки з водою, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, ломи, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцеположення якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Для гасіння невеликих вогнищ пожежі застосовуються вогнегасники ОП-10, ОВП-10, ОВП-100, а для гасіння електроустаткування (електродвигуни, електроприлади, електропроводи) - ручні вуглекислотні вогнегасники ОУ-5, порошкові ОП-5.

Засоби пожежогасіння, протипожежний інвентар повинні знаходитися в справному стані і бути пофарбовані в червоний колір.

Приміщення лабораторії обладнане пожежною сигналізацією, а також в лабораторії розміщено план евакуації при виникненні пожежі.

З ціллю захисту електрообладнання від перевантажень передбачені плавкі запобіжники та автоматичні вимикачі. Від прямого удару блискавки будівля

захищена груповими стержневими блискавковідводами. Усі приміщення забезпечені необхідними і безпечними шляхами евакуації людей.

Таблиця 5.3 – Показники пожежо- і вибухонебезпечних речовин і матеріалів.

Назва приміщення	Речовини	Агрегатний стан речов. в норм. умовах	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухонебезпечності, °С			Вибухонебезпечні суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ЗНТП 24-86	Клас приміщення/зони/і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисна і влаштування блискавкозахисту згідно з СН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	категорія	група				
Лабораторія №100 каф. ТНР та ЗХТ	Гума	Тв.	Г	-	220		Т3	ІА	ОУ-5	В	І	ІІІ
	Папір	Тв.	Г	170	230	100	Т6	ІА	Вода, ВП-1			
	Деревина	Тв.	Г	270	300	330-350	Т3	ІА	ВПП-4, ВП-1			

5.1.7 Аналіз небезпеки об'єкту

Згідно ПЛАС дана лабораторія належить до категорії Б (при виникненні аварії вона переходить за межі структурного підрозділу і розвивається в межах підприємства).

До потенційних видів небезпеки на нашому об'єкті (категорія Д пожежонебезпеки) належать:

- пожежа;
- вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі);
- розрив або зруйнування обладнання;

- викиди шкідливих речовин;
- сполучення перелічених видів небезпеки.

При проведенні експериментів, можуть виникнути такі аварійні ситуації:

- розгерметизація обладнання та тари з викидом продукту, його пари та пилу у виробниче та зовнішнє середовище.
- загоряння обладнання, матеріалів, речовин.
- відключення електропостачання, яке живить засоби захисту, обривання і коротке замикання електрообладнання.
- руйнування лабораторного обладнання.
- пролиття кислот, лугу та інших хімікатів.

При виникненні аварійної ситуації потрібно негайно відключити всі споживачі від джерел живлення, огородити небезпечну зону, не допускати в неї сторонніх осіб; повідомити про те, що сталося, керівника робіт. Якщо є потерпілі, надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу.

Одним з найпоширеніших заходів для запобігання можливості розповсюдження пожежі на сусідні будівлі та споруди є протипожежні відстані, які, крім того, створюють сприятливі умови для забезпечення маневрування, встановлення, розгортання пожежної техніки та підрозділів пожежної охорони.

У разі розливу ЛЗР та ГР необхідно вимкнути електроживлення загальним рубильником, розлитий продукт засипати піском, пісок зібрати і усунути у безпечне місце.

У випадку розбиття термометра розсипану ртуть необхідно зібрати, зберігати під шаром води. Надалі здати у встановленому порядку.

У випадку займання ЛЗР та ГР необхідно:

- негайно приступити до її гасіння, застосовуючи відповідні для даного випадку засоби гасіння (пісок, порошкові та інші вогнегасники);
- негайно вимкнути вентиляцію, пальники і нагрівальні прилади;
- винести з приміщення посудини з вогнонебезпечними речовинами.

Оцінювання захисних споруд за своєчасним укриттям робітників і службовців

Вихідні дані:

- відстань від місця роботи до сховищ (l);
- час на безаварійну зупинку роботи $t_{зуп} = 1$ хв;
- час для заповнення сховища $t_3 = 2$ хв;
- установлений час на укриття $t_{вст} = 9$ хв;
- швидкість руху людей $V = 80$ м/хв.

1. Розподіляємо робітників і службовців за захисними спорудами. Критерій – мінімальна відстань до сховища:

– у сх. № 1: лаб. – 3 ос. Всього: 3 ос.

2. Визначаємо відстань від місця роботи до закріплених захисних споруд:

– до сх. № 1: $l = 400$ м

3. Визначаємо час на рух людей до захисних споруд:

– до сх. № 1 $t_{рух\ KB} = \frac{400}{80} = 5$ хв.

4. Визначаємо потрібний час на укриття людей в захисних спорудах,

$$t_{укр} = t_{зуп} + t_{руху} + t_3 :$$

$$t_{укр} = 1 + 5 + 2 = 8 \text{ хв.}$$

5. Порівнюємо потрібний час на укриття зі встановленим ($t_{вст} = 9$ хв). Для всіх людей, що укриваються у сховищах $t_{укр} < t_{вст}$.

Розташування сховища дозволяє своєчасно укрити усіх робітників і службовців.

ВИСНОВКИ

Синтезовано ряд Cu-, Ni-, Pd-вмісних каталізаторів, зокрема цеолітних і нанесених на активоване вугілля, Al_2O_3 /кордієрит, для процесу парофазного карбонілювання метанолу з утворенням C2-оксигенатів; з використанням методів РФА, ПЕМ охарактеризовано їх структурні параметри, особливості морфології поверхні.

На основі порівняльного дослідження каталітичних властивостей синтезованих композицій стосовно процесу КМ визначено умови отримання метилацетату з істотним виходом (Y_{MeOAc}).

Показано, що показники Y_{MeOAc} в цільовій реакції на каталізаторі Cu-Pd-Морденіт досягаються в присутності метилйодиду в реакційній газовій суміші. Водночас, каталітичні композити $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$, $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордієрит в процесі карбонілювання метанолу забезпечують утворення зазначеного етеру за відсутності галоїдалкілу.

В результаті тестування активності, селективності ряду нікель-мідних композицій, нанесених на активоване вугілля (NiCl_2/C , CuCl_2/C , $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$), в реакції КМ показано, що в присутності каталізатора на основі хлориду нікелю NiCl_2/C в широкому температурному інтервалі (250-450°C) відбувається розклад метанолу та утворення метану (внаслідок подальшого перебігу реакції метанування). Цільова реакція КМ на CuCl_2/C перебігає з утворенням метилацетату (350-370°C) та оцтової кислоти. В присутності каталітичного композиту $\text{CuCl}_2\text{-NiCl}_2/\text{C}$ показники виходу етеру Y_{MeOAc} досягають (350-380°C).

Отримані результати свідчать, що нікельвмісний компонент в складі бінарного каталізатора $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ відіграє роль промотора, забезпечуючи істотне підвищення виходу метилацетату в процесі КМ.

Визначено, що цільовий процес карбонілювання метанолу може перебігати як на невеликих Ni-кластерах, так і одноатомних Ni-комплексах, координованих з ароматичною системою носія (активованого вуглецю).

Науково-дослідна робота виконувалася з врахуванням вимог охорони праці, вимог до лабораторного освітлення, електробезпеки та пожежної безпеки. При виконанні роботи прийнято інженерні рішення, які відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки. На основі аналізу шкідливих та небезпечних виробничих факторів розроблено заходи щодо оптимізації умов праці на робочому місці.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Технологія синтетичного метанолу [Текст] / М. М. Караваєв, О. В. Леонов, І. Г. Попов, Є.Т. Шепелєв. – М., 1984. – 239 с.
2. Болесов І. Г. Карбонові кислоти та їх похідні (синтез, реакційна здатність, застосування в органічному синтезі) [Текст] : методичні матеріали з загального курсу органічної хімії. / І. Г. Болесов, Г. С. Зайцева. – Москва, 1997. – Випуск 5.
3. Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:
http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5024.
4. Березін Б. Д. Курс сучасної органічної хімії [Текст] : навч. посібник для студ. хім.-технол. спец. / Б. Д. Березін, Д. Б. Березін. – М.: Вища школа, 2001. – 768 с.
5. Пат. 2282614 Российская Федерация, МПК С 07 С 51/12, С 07 С 53/08, С 07 С 69/12. Способ непрерывного получения уксусной кислоты и/или метилацетата карбонилированием метанола или его производного [Текст] / Тибо Даниэль; заявитель и патентообладатель АСЕТЕКС ХИМИ. – № 2000145246/09 ; заявл. 26.06.02 ; опубл. 27.08.06, Бюл. № 13 (II ч.). – 12 с. : 2 ил.
6. Крылова А. Ю. Каталитический синтез нитрилов на основе ацетонитрила и метанола [Текст] / А. Ю. Крылова, М. В. Цапкина, Е. А. Кравцова, Е. Г. Горлов, А.Л. Лapidс // Тезисы докладов. – Уфа: Реактив, – 1998. – С. 75-76.
7. Yoneda N. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid [Text] / N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui et al. // Applied Catalysis A: General, 2001. – № 221. – P. 253-265.

8. Пат. на корисну модель 76469 Україна, МПК С 07 С 51/12, С 07 С 67/37, С 07 С 53/08, С 07 С 69/14. Спосіб безперервного одержання оцтової кислоти і/або метилацетату [Текст] / Тьєбо Даніель; заявник та патентовласник Ацетекс Шімі. – U 20031212330; заявл. 26.06.2002; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8. – 13 с. : іл.
9. Пат. на винахід 77772 Україна, МПК С 07 С 51/12, С 07 С 51/44, С 07 С 51/487, С 07 С 53/08. Спосіб одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу (варіанти) [Текст] / Броуссард Джеррі А., Чеунг Ханг-Чеун, Хоулістон Стівен Ендрю; заявник та патентовласник Селаніз інтернешнл корпорейшн. – U 20041008361; заявл. 10.03.03; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 7. – 3 с. : іл.
10. Zhao Xinqiang. Catalytic Methanol Carbonylation [Text] / Zhao Xinqiang, Wang Yan-ji, Shen Qun-bing, Yang Hong-jian, Zhang Ji-yan // Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec. – 2002. – № 5. – С. 47-52.
11. Пат. на винахід 88664 Україна, МПК С 07 С 51/12, С 07 С 53/08. Спосіб одержання карбонілювання [Текст] / Елліс Брайан, А. В. Петров; заявник та патентовласник БП Кемікалз Лімітед. – US 6521783; заявл. 09.12.04; опубл. 17.11.2005, Бюл. № 16. – 5 с. : іл.
12. Пат. на винахід 104744 Україна, МПК С 07 С 67/37, С 07 С 53/08 С 07 С 51/37. Спосіб карбонілювання з використанням морденітного каталізатора, нанесеного на неорганічні каталізатори [Текст] / Е. Я. Дітцель, Д. Дж. Ло, Дж. Г. Санлі; заявник та патентовласник БП Кемікалз Лімітед. – U 200906564; заявл. 19.11.2008; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. – 10 с. : іл.
13. Jiang Ruixia, Deactivation and regeneration of an activated carbon-supported nickel catalyst for methanol carbonylation in the vapor phase [Text] / Jiang Ruixia, Wang Yan-ji, Zhao Xinqiang, Wang Shufang // J. Fuel Chem. and Technol. – 2000. – № 5. – С. 478-480.
14. Пат. на корисну модель 45526 Україна, МПК С 07 С 67/37, С 07 С 53/08 С 07 С 51/37. Спосіб одержання оцтової кислоти [Текст] / В. В. Брей, М. Є. Шаранда, С. В. Прудіус; заявник та патентовласник Інститут сорбції

та проблем ендоекології НАН України. – U 200906564; заявл. 23.06.2009; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 21. – 3 с. : іл.

15. Yang Li-Chang. Direct vapor-phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure on activated carbon-supported $\text{NiCl}_2\text{--CuCl}_2$ catalysts [Text] / Yang Li-Chang, Yamakawa Tetsu, Shinoda Sumio // J. Mol. Catal. A. – 1998. – № 3. – С. 249-253.
16. Shinoda S., Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid [Text] / Shinoda S., Ohnishi T., Yamakawa T. // Book Abstr. – Southampton. – 1998. – С. 77.
17. Пат. на винахід 104881 Україна, МПК С 07 С 51/12, С 07 С 67/37, С 07 С 53/08, С 07 С 69/14. Спосіб карбонілювання з використанням зв'язаних морденітних каталізаторів, які містять срібло й/або мідь [Текст] / Е. Я. Дітцель, Д. Дж. Ло, Санлі Джон Гленн; заявник та патентовласник БП Кемікалз Лімітед. – U 201108586; заявл. 16.11.2009; опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6. – 10 с. : іл.
18. Liu X., A methanol-only route to acetic acid [Text] / Liu X., Wu Y., Jia Z. // Petrochem. Technol. – 1996. – № 9. – Р. 612-616.
19. Ormsby G. A methanol-only route to acetic acid [Text] / G. Ormsby, J.S.J. Hargreaves, E.J. Ditzel // Catalysis Communications. – 2009. – №10. – Р. 1292–1295.
20. Мухленов И. П. Технология катализаторов [Текст] / И. П. Мухленов. – Л.: Химия, 1989 – 246 с.
21. Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов [Текст] / В. И. Михеев. – М.: Госгеолтехиздат, 1957.
22. Hommond C. The basic of crystallography and diffraction [Text] / Hommond C. – Oxford: Oxford, 1997. – Р. 145.
23. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг : пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 407 с.
24. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. — Л.: Химия, 1971. — 280 с.

25. Brunauer S. The adsorption of gases in multi-molecular layers [Text] / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — № 60. — P. 309—319.
26. Уварова И. В. Выбор давления адсорбата в газовой смеси при измерении удельной поверхности [Текст] / И. В. Уварова, Д. С. Аренсбургер, Г. А. Бокань и др. // Порошк. металлургия. — 1981. — № 3. — С. 60—63.
27. Соминский Д. С. Прибор для определения удельных поверхностей дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота / Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков. — М.: Промстрой-издат, 1957. — 91 с.
28. Начальний посібник «Алгоритмізація і програмування науково-технічних та технологічних розрахунків» [Текст] / А. Л. Концевой, С. А. Концевой // Електронне видання, свід. НМУ №Е8/9-057, 2009-11-09. — К.: НТУУ «КПІ», 2013. — 286 с.
29. Холодов, В. И. Планирование экспериментов в гидробиологических исследованиях [Текст] / В. И. Холодов, В. Н. Еремеева // Научное пособие. — Севастополь: Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского, 2014. — 182 с.
30. Саутин С. Н. Мир компьютеров и химическая технология [Текст] / С. Н. Саутин, А. Е. Пунин. — Л.: Химия, -1991. —144с.
31. Маркова Е. В. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей [Текст] / Е. В. Маркова, А. Н. Лисенков. — Москва, 1973 — 253.
32. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту [Текст] / Г. О. Статюха, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко // Навчальний посібник. — К.: НТУУ «КПІ», 2011. — 124 с.
33. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки» / Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А. Праховнік, Ю.О. Полукаров — К.: НТУУ «КПІ», 2012. — 62 с;

34. Староверов И. Г. Справочник проектировщика промышленных, жилых и общественных зданий и сооружений. Вентиляция и кондиционирование воздуха (внутренние санитарно-технические устройства). Часть II [Текст] / И. Г. Староверов : под общей редакцией канд. техн. наук И. Г. Старовой. — М.: Издательство литературы по строительству, 1969. — 527 с.
35. Сологян І. Х. Метрологічне забезпечення безпеки праці [Текст]: у 2 т. / І. Х. Сологян. — М.: Изд-во ст-тов, 1989. — 213 с.
36. Охорона праці [Текст] : навч. посіб. для студ. хіміко-технол. спец. / З. М. Яремка, С. В. Тимошук, О. І. Третяк, Р. М. Ковтун. — Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2010. — 69 с.

ДОДАТОК