

Новый углеродный катализатор для химических процессов

Ю. В. Сузовикин, В. Ф. Сузовикин, М. С. Цеханович, В. А. Лихолобов

ЮРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ СУРОВИКИН — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории углеводородного сырья и композиционных углеродных материалов Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: синтез и исследование углеродных материалов, технологии получения углерод-углеродных материалов. E-mail suruv@ihpp.okno.ru

ВИТАЛИЙ ФЕДОРОВИЧ СУРОВИКИН — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: синтез наноуглерода и материалов на его основе, технологии получения углеродных материалов. E-mail shagomsk@ihpp.okno.ru

МАРК СОЛОМОНОВИЧ ЦЕХАНОВИЧ — кандидат технических наук, заместитель директора ИППУ СО РАН. Область научных интересов: углеводородное сырье для производства углеродных материалов, синтез углеродных материалов. E-mail mark@ihpp.okno.ru

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИХОЛОБОВ — член-корреспондент РАН, профессор, директор ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, нефтехимия и нефтепереработка. E-mail val@incat.okno.ru

644018 Омск, 5-я Кордная ул., д. 29, ИППУ СО РАН, тел. (8-3812)56-02-87, факс (8-3812)56-02-16

В настоящее время практически не осталось ни одной области мирового хозяйства, где бы ни использовались пористые углеродные материалы. Одним из направлений их промышленного применения являются химические производства, в которых углерод может использоваться как катализатор или носитель катализатора. При этом в ряде химических процессов (синтез фосгена, хлористого сульфурила, хлорорганических соединений, оксосоединений т.д.) на развитой углеродной поверхности с участием высокоактивных химических реагентов (галогены, кислород, и др.) происходит образование побочных продуктов реакции, что существенно сокращает срок эксплуатации углеродных материалов, осложняет процесс выделения основных продуктов и неблагоприятно сказывается на экологической обстановке.

Для решения этой проблемы необходимы стойкие к воздействию агрессивных сред высокопористые материалы с повышенной механической прочностью. Существующие технологии не могут обеспечить получения таких активных углей на базе растительного и каменноугольного сырья. В этой связи актуален целенаправленный синтез пористых углеродных материалов специального назначения, как носителей, так и катализаторов для химических и нефтехимических процессов, протекающих в жестких условиях. Примером такого целенаправленного синтеза является разработанный в институте процесс получения нового пористого углерод-углеродного материала на основе дисперсного и пиролитического углерода [1—3].

Оригинальность разработанного пористого углерод-углеродного материала состоит в использовании двух структурных модификаций графитоподобных материалов (сажи и пироуглерода), имеющих близкую кристаллографическую структуру, но значительно отличающихся по реакционной способности по отношению к различным реагентам. За счет этого в процессе активации из углерод-углеродного композита происходит селективное удаление наиболее реакцион-

ного углерода (сажи) и формирование развитой пористой структуры. Имея пиролитическую природу, новый пористый углеродный материал значительно превосходит обычные активированные угли по главным параметрам — доли мезопор, механической, термической и химической стойкости, низкому уровню неуглеродных примесей. При этом основная доля мезопор, составляющих до 80% от общего объема, приходится на поры с размером от 2 до 10 нм.

В результате многолетних научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в институте создана уникальная, не имеющая мировых аналогов опытно-промышленная технология получения новых углерод-углеродных материалов различного назначения. Технология синтеза пористого углерод-углеродного материала представляет собой многостадийный процесс, основными стадиями которого являются: генерация из углеводородов нанодисперсного углерода заданной морфологии; формирование нанодисперсного углерода в сферические образования; пиролитическое уплотнение гранул нанодисперсного углерода; активация уплотненных пироуглеродом гранул нанодисперсного углерода. Свойства конечного продукта формируются на всех стадиях реализуемого процесса в зависимости от технологических параметров и приемов каждой из них [4—6].

К настоящему моменту накоплен определенный объем знаний о технологии получения и применении новых пористых углерод-углеродных материалов [7—8]. При этом проведенные исследования выявили его высокие эксплуатационные качества. Одним из ярких примеров проявления этих качеств является применение нового пористого углерод-углеродного материала в качестве катализатора синтеза фосгена.

Несмотря на чрезвычайную токсичность и опасность, фосген широко применяется в производстве важных для жизнедеятельности человека полимеров, таких как поликарбонаты, полиуретан, полиамиды, а также фармацевтических и агрохимических продуктов.

Мировое производство фосгена составляет свыше 4 млн т/год. Традиционными катализаторами получения фосгена являются углеродные материалы на основе скорлупы кокосового ореха с удельной поверхностью более 1000 м²/г. Однако, несмотря на высокую избирательность углеродного катализатора, в этом процессе образуются небольшие количества (до 500 ppm) побочных хлоруглеродных соединений (преимущественно CCl₄). При этом единственным значимым источником CCl₄ является непосредственное хлорирование углеродного катализатора. Учитывая масштабы производства фосгена, снижение количества или полное устранение побочных продуктов (CCl₄) становится важной экологической задачей.

Для проведения промышленных испытаний на одном из заводов (Chambers Works) корпорации DuPont был разработан новый катализатор, который имел следующие характеристики: диаметр гранулы округлой формы 2,0–3,2 мм (не менее 80% (масс.)); удельная поверхность по БЭТ 350–450 м²/г; объем пор размером менее 150 нм 0,53–0,67 см³/г; механическая прочность на раздавливание не менее 50 кг/см²; содержание золы не более 1%; содержание на поверхности кислородсодержащих функциональных групп не менее 0,1 ммоль/г; рентгеноструктурные параметры: межслоевое расстояние d_{002} 0,344–0,352 нм; размеры ОКР ($L_a \times L_c$) (3–6) × (3–7) нм.

Новый катализатор совместно с традиционным, на основе кокосовой скорлупы, подвергся сравнительным испытаниям по специально разработанной методике с использованием термогравиметрического анализа [9]. Процедура проверки позволила оценить по потере веса устойчивость катализатора на воздухе в широком диапазоне температур от 125 до 500 °С. Было установлено, что новый катализатор практически не подвергся окислению (остаток углерода от 99,52 до 98,37%), почти полностью сохранив параметры пористой структуры, в то время как от промышленного катализатора получения фосгена осталось после окисления при температуре 500 °С всего 2,4%. В масштабе лабораторной установки при синтезе фосгена была получена хорошая корреляция между потерей веса катализатора и концентрацией CCl₄ в продуктах реакции. Уровень содержания CCl₄ в продуктах реакции с применением нового катализатора был на порядок ниже, чем у промышленного углерода из кокосовой скорлупы и составил около 50 ppm.

Промышленные испытания нового углеродного катализатора при синтезе фосгена подтвердили его высокую эффективность. После года работы катализатор не потерял своей активности. Регулярный анализ отходящего газа промышленного реактора показал, что уровень образования CCl₄ реально составлял менее 50 ppm. После 2 лет полномасштабной эксплуатации катализатор продолжал работать с прежней эффективностью.

Применение нового катализатора на заводах корпорации DuPont привело к значительному сокращению остановок процесса, позволило избежать дополнительных капиталовложений (около 2 млн долларов) на установление контроля за выбросами в окружающую среду и сократило ежегодные эксплуатационные расходы (до 300 тыс. долларов в год). В настоящее время материал успешно применяется в промышленности в качестве катализатора синтеза фосгена на заводах DuPont и General Electric, а также Davy Process Technology (Switzerland) AG.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суrowикин В.Ф. Тр. Межд. (4-го нац.) симп. «Адсорбция и хроматография макромолекул». М.: изд. ПАИМС, 1994, с. 104–109.
2. Авт. свид. СССР № 1085186, 1983.
3. US Patent № 4.978.649, 1990.
4. Гусева З.П., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С. и др. В сб.: Разработка и исследование углеродных конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1988, с. 16–21.
5. Суrowикин Ю.В. Мат. III Всес. семинара «Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров». Сб. научн. трудов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992, с. 217–224.
6. Суrowикин Ю.В. Тр. Межд. (4-го нац.) симп. «Адсорбция и хроматография макромолекул». М.: изд. ПАИМС, 1994, с. 142–145.
7. Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф. Сб. тез. докл. 3 Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 13–14 октября 2004. М.: МГУ им. Ломоносова, с. 216–217.
8. Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С. Сб. тез. докл. 3 Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 13–14 октября 2004. М.: МГУ им. Ломоносова, с. 217–218.
9. Abrams L., Cicha W.V., Manzer L.E., Subramoney S. A New Catalyst for Old Process, Driven by Environmental Issues. Elsevier, 2000, p. 455–460.