

Sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX aktyvumas acetatų garų oksidavimo reakcijose

A. Jaskūnas, S. Kitrys

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas andrius.jaskunas@stud.ktu.lt*

Gauta 2010 m. sausio 11 d.; priimta spaudai 2010 m. sausio 25 d.

Nustatytas sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX aktyvumas metilacetato, etilacetato, 1-propilacetato ir 1-butilacetato garų visiško oksidavimo reakcijose. Procesas tirtas naudojant stendinę aparatūrą ir 130–310 °C reaktoriaus temperatūrą. Nereaguojančių acetatų garų adsorbcija įkrovos paviršiuje vyksta iki 180 °C. Etilacetato ir 1-propilacetato nevisiško oksidavimo proceso metu reakcijos produktų sraute buvo aptikta tarpinių junginių – etanolio, dietileterio bei 1-propanolio. Visiško oksidavimo reakcijų temperatūra priklauso nuo acetatų garų molekulinės masės: jai didėjant ši temperatūra mažėja nuo 280 iki 230 °C. Reakcijos produktų mišiniuose yra CO₂ ir vandens garų bei CO priemaišų.

Įvadas

Įvairių katijoninių formų ceolitiniai katalizatoriai (dažniausiai su tauriaisiais arba kintamo valentingumo metalais bei jų oksidais [1, 2]) yra naudojami organinėms ir neorganinėms reakcijoms vykdyti: krekingo, hidrokrekingo, hidratavimo, dehidratavimo, oksidavimo ir kt. Kai kuriais atvejais ceolitai pasižymi pakankamu kataliziniu aktyvumu ir be promotorių pagalbos. Tačiau dauguma šiuolaikinių ceolitinų katalizatorių yra sudėtingi kompozitai, susidedantys iš dviejų ar daugiau komponentų. Tokia jų sudėtis užtikrina geras fizikines ir katalizines savybes [3].

Dabar kaip adsorbentai ir katalizatoriai angliavandenių konversijos reakcijose yra plačiai naudojami kristaliniai aliumosilikatai – sintetiniai ceolitai. Ceolitai – tai trimatės kristalinės hidratuotų aliumosilikatų struktūros, turinčios molekulinį dydžių poras [4, 5]. Pirmieji sintetiniai ceolitai kaip struktūrinius elementus turėjo tik silicij ir aliuminį. Jie sudaryti iš SiO₄ ir AlO₄ tetraedrų, susijungusių per deguonies atomus. Gardelės bei ertmės sudaro visą ceolitų porėtumą, kuris iš esmės yra mikroporinis. Nepaisant porėtumo, ceolitai pasižymi dideliu terminiu stabilumu, kuris priklauso nuo jų struktūros tipo, nors labiausiai – nuo santykio SiO₂ / Al₂O₃ bei sudėtyje esančių katijonų. Nuo SiO₂ / Al₂O₃ santykio taip pat priklauso ceolitų adsorbcinis selektyvumas. Mažesnio molinio santykio reikšmių ceolitai, turintys daug aliuminio, atrankiai adsorbuoja labai polines molekules (ir vandenį), todėl yra plačiai naudojami kaip džiovinimo agentai. Tuo tarpu didėjant silicio kiekiui (bei kartu moliniam santykiui) ceolituose atsiranda hidrofobinių savybių.

Tęsiant anksčiau pradėtus lakiųjų organinių junginių oksidavimo tyrimus [6, 7], naudotas katalizatoriaus nešiklis – NaX sintetinis ceolitas. Šio darbo tikslas – nustatyti CuO / NaX adsorbento-katalizatoriaus aktyvumą acetatų (metilacetato, etilacetato, 1-propilacetato ir 1-butilacetato) garų oksidavimo reakcijose.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Sluoksninio adsorbento-katalizatoriaus gamybai naudotas nešiklis – „Химреактивкомплект“ gamykloje (Rusija) pagamintas sintetinis ceolitas NaX. Aktyvusis komponentas CuO ant NaX buvo nusodintas 2 h impregnuojant nešiklį 50 g/l koncentracijos vario(II) nitrato tirpalu. Pašalinus tirpalo perteklių katalizatorius buvo 1 h džiovintas ir 6 h kaitintas 450 °C temperatūroje. Tuomet granulį paviršiuje susidaro apie 1,0 mm aktyvaus komponento CuO sluoksnis. Gautame adsorbente-katalizatoriuje yra 9,61 % CuO [7].

CuO / NaX adsorbento-katalizatoriaus aktyvumas buvo tirtas metilacetato, etilacetato, 1-propilacetato ir 1-butilacetato visiško katalizinio oksidavimo reakcijose 130–310 °C temperatūroje, pamažu ją žeminant. Eksperimente buvo naudotos chemiškai grynos medžiagos: Sigma-Aldrich firmos (Vokietija) 99,0 % metilacetatas, 1-propilacetatas ir 1-butilacetatas bei Chempur firmos (Lenkija) 99,4 % etilacetatas. Reaguojančių medžiagų mišiniuose acetatų koncentracijos buvo apie 1000 mg/Nm³. Į reaktorių acetatų garų srautas su oru buvo tiekiamas pastoviu 3000 cm³/min debitu.

Pradinė metilacetato koncentracija reaguojančių medžiagų sraute buvo 975 mg/Nm³, etilacetato – 1117 mg/Nm³, 1-propilacetato – 1116 mg/Nm³ ir 1-butilacetato – 532 mg/Nm³. Acetatų garų oksidavimo tyrimai buvo atlikti naudojant stendinę aparatūrą [8], kurioje katalizinis reaktorius – kvarco stiklo aparatas su apatinėje dalyje įlydyta perforuota pertvara.

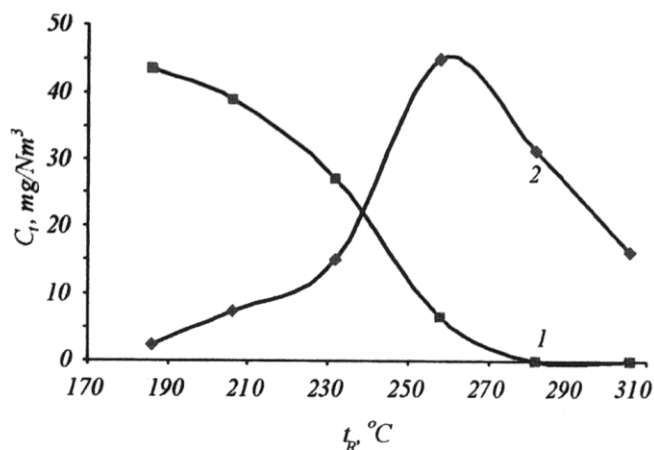
Acetatų garų koncentracijos reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų mišiniuose, taip pat tarpiniai junginiai buvo nustatyti naudojant Perkin Elmer Clarus 500 dujų chromatografo ir masių spektrometro sistemą su COL-ELITE SMS 30 m ilgio, 0,25 mm vidinio skersmens bei 0,25 μm adsorbento sluoksnio storio universalios kapiliarinės kolonėlės.

Rezultatai ir jų aptarimas

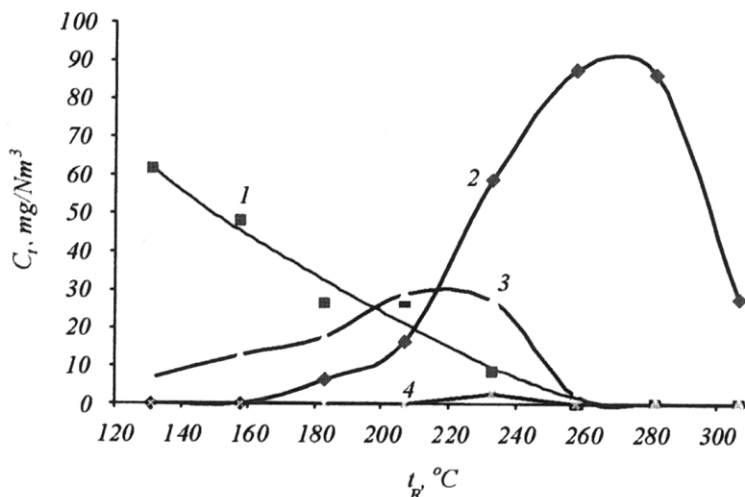
Analizuojant eksperimento rezultatus galima išskirti tris pagrindines proceso vyksmo sritis: 1 – visiško oksidavimo, 2 – nevisiško oksidavimo ir 3 – adsorbcijos.

Visiško oksidavimo srityje acetatai yra visiškai oksiduojami į galutinius oksidavimo produktus – CO_2 ir vandens garus. Šiuo atveju esant 300°C temperatūrai visa tirtų acetatų garų homologinė eilė yra oksiduojama visiškai. Tačiau visiems acetatams skiriasi temperatūra, nuo kurios prasideda visiško oksidavimo sritis. Pastebėta tendencija, kad didėjant molekulinei masei daugelyje acetatų garų, visiško oksidavimo pradžios temperatūra mažėja. Ši pradžios temperatūra gali būti nustatyta dvejopai: pagal acetatų garų nebuvimą reakcijos produktų sraute ir pagal CO dujų kiekio sraute staigų sumažėjimą. Taigi iš 1–4 paveiksluose parodytų duomenų matyti, kad metilacetato visiško oksidavimo pradžios temperatūra yra aukščiausia – apie 280°C , etilacetato – 260°C , o 1-propilacetato – 240°C . Tuo tarpu 1-butilacetato (4 pav.) oksidavimo temperatūris priklausomumas nėra informatyvus (dėl jo garų aukštatemperatūros adsorbcijos ant CuO / NaX paviršiaus),

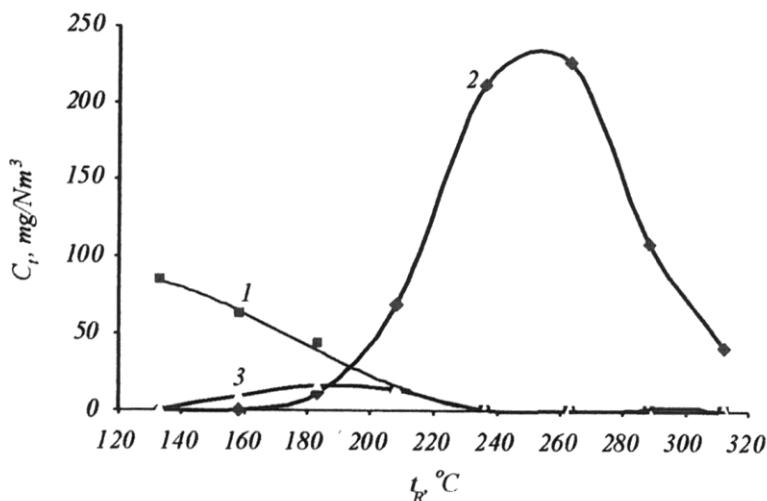
tačiau pagal CO kreivės maksimumą galima nustatyti, kad 1-butilacetato visiško oksidavimo pradžios temperatūra yra apie 230°C .



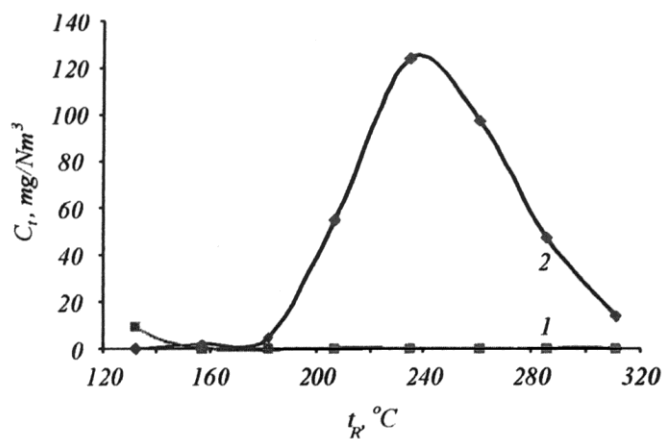
1 pav. Metilacetato katalizinio oksidavimo ant adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX reakcijos produktų srauto sudėties (C_i) priklausomumas nuo reaktoriaus temperatūros (t_R), mg/Nm^3 : 1 – metilacetatas; 2 – CO



2 pav. Etilacetato katalizinio oksidavimo ant adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX reakcijos produktų srauto sudėties (C_i) priklausomumas nuo reaktoriaus temperatūros (t_R), mg/Nm^3 : 1 – etilacetatas; 2 – CO; 3 – etanolis; 4 – dietileteris



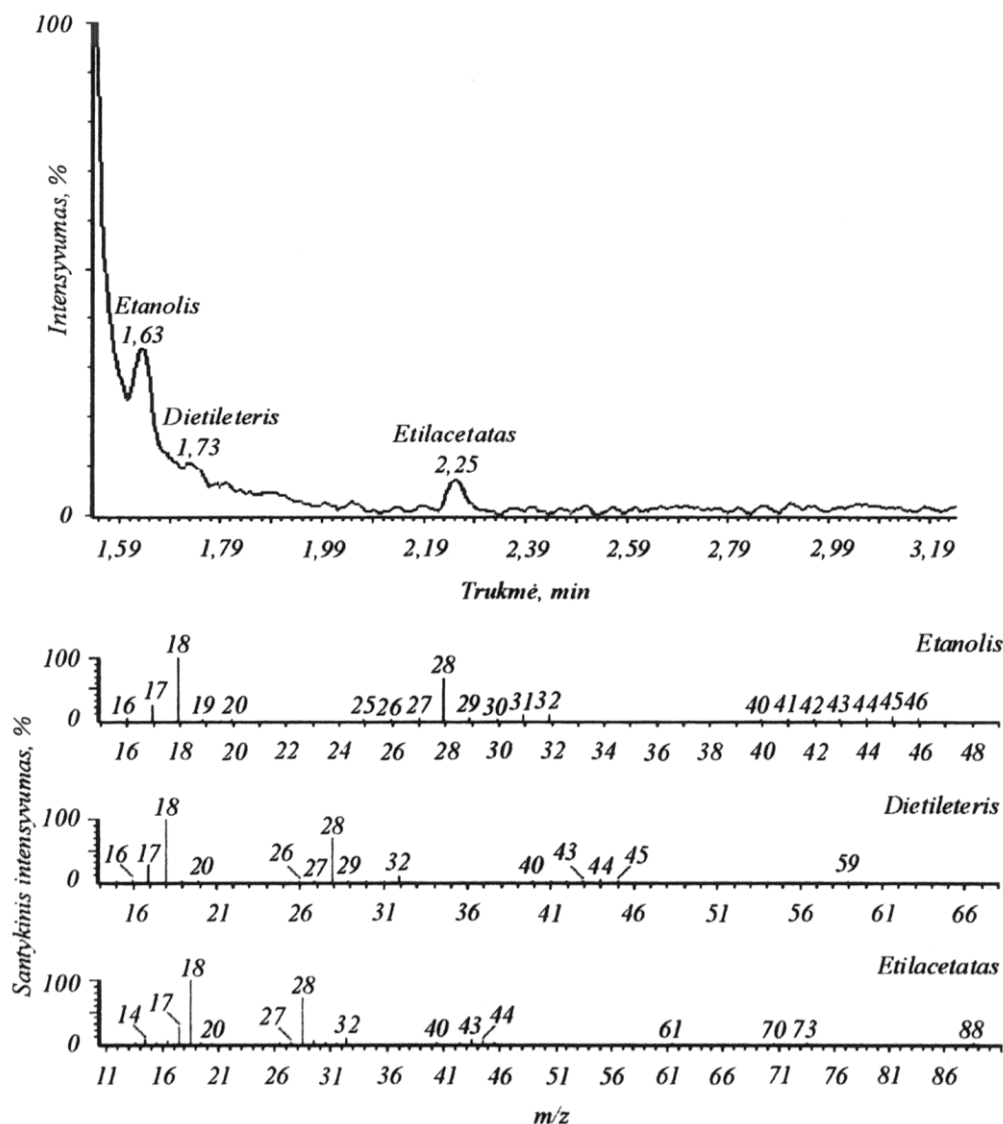
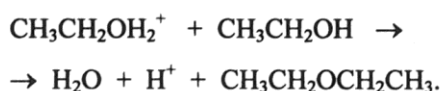
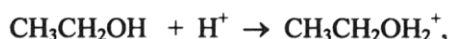
3 pav. Propilacetato katalizinio oksidavimo ant adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX reakcijos produktų srauto sudėties (C_i) priklausomumas nuo reaktoriaus temperatūros (t_R), mg/Nm^3 : 1 – 1-propilacetatas; 2 – CO; 3 – 1-propanolis



4 pav. Butilacetato katalizinio oksidavimo ant adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX reakcijos produktų srauto sudėties (C_r) priklausomumas nuo reaktoriaus temperatūros (t_R), mg/Nm³: 1 – 1-butilacetatas; 2 – CO

Žemiau minėtų temperatūrų reakcijos produktų srautuose randami nedideli kiekiai nesureagavusių acetatų garų, todėl ši temperatūros sritis gali būti pavadinta nevysišk-

ko oksidavimo sritimi. Žemėjant reaktoriaus temperatūrai nesureagavusių acetatų garų kiekiai reakcijos produktų sraute didėja. Šiose temperatūrose galutinio produkto – CO₂ dujų labai sumažėja, o tai rodo nevysišką oksidavimo vyksmą. Etilacetato bei 1-propilacetato garų oksidavimo procese susidaro ir tarpinių junginių (5, 6 pav.). Etilacetato atveju, esant reaktoriaus temperatūrai žemesnei nei 260 °C, reakcijos produktų sraute buvo aptikta etanolio bei dietileterio. Jau 210 °C temperatūroje dietileterio reakcijos produktų sraute nebuvo aptikta, tuo tarpu nedaug etanolio garų rasta net ir 130 °C temperatūroje. Etanolis, kaip tarpinis junginys, yra dietileterio atsiradimo sraute priežastis, nes esant rūgštinei terpei jis prisijungia laisvą vandenilio joną ir, reaguodamas su kita etanolio molekule, sudaro dietileterį:



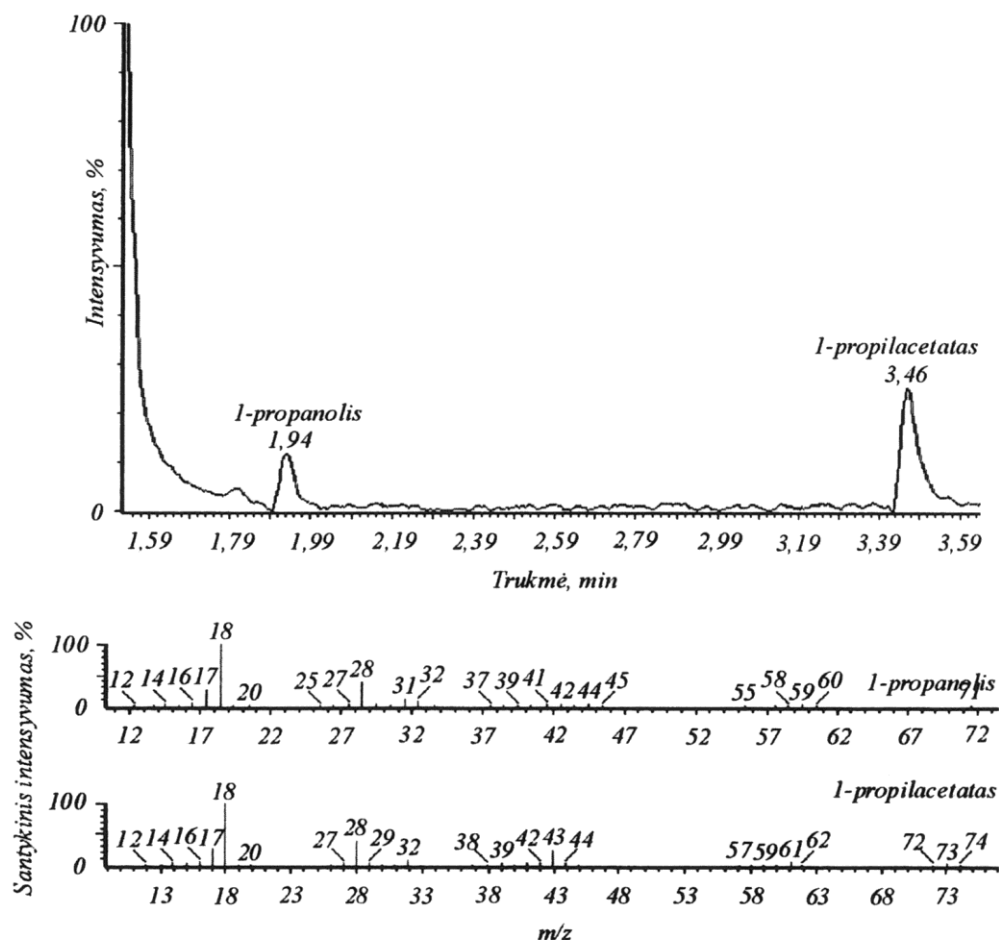
5 pav. Etilacetato oksidavimo metu reakcijos produktų sraute aptiktų šalutinių reakcijų produktų chromatogramos bei masių spektrogramos (m/z – fragmento masės ir krūvio santykis)

Kaip žinia, ceolitų X paviršius yra rūgštinis. 1-Propilacetato garų oksidavimo metu susidarė tik vienas tarpinis junginys – 1-propanolis. Jis buvo rastas sraute kartu su propilacetatu esant žemesnei nei 240 °C reaktoriaus temperatūrai. 1-Propanolis žemėjant temperatūrai galų gale iš srauto išnyko (esant 133 °C). Tuo tarpu metilacetato ir 1-butilacetato garų oksidavimo metu jokių tarpinių junginių nesusidarė.

Žemesnėse temperatūrose nevysiško oksidavimo sritis pasibaigia vadinamąja reakcijos pradžios temperatūra. Šiuo atveju acetatų garų oksidavimo reakcijų pradžios temperatūras tiksliausia ir patogiausia yra nustatyti pagal staigų CO dujų kiekio padidėjimą poreakciniame sraute. 1–4 paveiksluose matyti, kad molinės masės įtakos reakcijos temperatūrai acetatų garų homologinėje eilėje

nėra. Visiems acetatams yra būdinga ta pati reakcijos pradžios temperatūra – 180 °C.

Adsorbcijos sritis yra stebima žemesnėje nei reakcijos pradžios temperatūroje. Ryški adsorbcija žemesnėje nei 180 °C temperatūroje yra matoma visai tiriamai acetatų garų homologinei eilei. Čia net ir esant 130 °C temperatūrai etilacetato ir 1-propilacetato garų koncentracijos reakcijos produktų srautuose buvo mažesnės nei 100 mg/Nm³, tuo tarpu 1-butilacetato garų koncentracija nesiekė 10 mg/Nm³. Tai rodo didelę adsorbento-katalizatoriaus CuO / NaX adsorbcinį selektyvumą acetatų garams, nes reakcijos produktų srauto garų koncentracija yra daugiau nei 10 kartų didesnė nei reaguojančių medžiagų srauto garų koncentracija.



6 pav. 1-Propilacetato oksidavimo metu reakcijos produktų sraute aptiktų šalutinių reakcijų produktų chromatogramos bei masių spektrogramos (m/z – fragmento masės ir krūvio santykis)

Išvados

1. Nustatytos CuO / NaX adsorbento-katalizatoriaus acetatų garų katalizinio oksidavimo reakcijų pradžios temperatūros yra vienodos visiems acetatų garams – 180 °C.
2. Didėjant acetatų molekulinei masei visiško oksidavimo reakcijų temperatūros žemėja – nuo 280 °C metilacetatui iki 230 °C 1-butilacetatui.

3. Metilacetato ir butilacetato garai visiškai oksidavosi į galutinius produktus – CO₂ ir vandens garus. Tuo tarpu etilacetato ir 1-propilacetato oksidavimo metu susidarė ir tarpinių junginių: etanolio, dietileterio bei 1-propanolio.

Literatūra

1. Кубасов А. А. Цеолиты – кипящие камни // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 7. С. 70–76.

2. **Мухленов И. П.** Технология катализаторов. 2-ое изд. Ленинград, 1979.
3. **Стайлз Э. Б.** Носители и нанесенные катализаторы (Перевод с англ.). Москва, 1991.
4. **Вишнецкая М. В., Романовский Б. В.** Окислительно-восстановительные свойства молекулярных сит // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 3. С. 40–44.
5. WILEY-VCH. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. [CD-ROM].
6. **Čičinskas K.** Sluoksniniai Me_xO_y / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbentai-katalizatoriai alkoholių garų šalinimo technologijose (daktaro disertacija). Kaunas, 2004.
7. **Brazlauskas M.** Sluoksniniai CuO / (NaA, NaX, CaA, CaX) adsorbentai-katalizatoriai: sintezė ir savybės (daktaro disertacija). Kaunas, 2009.

A. Jaskūnas, S. Kitrys

SANDWICH TYPE CuO / NaX ADSORBENT-CATALYST PROPERTIES IN OXIDATION OF ACETATE VAPOUR

Summary

Catalytic activity for acetate vapour (methyl acetate, ethyl acetate, 1-propyl acetate and 1-butyl acetate) of sandwich type adsorbent-catalyst CuO / NaX was investigated. Experiment was carried out in a fixed-bed reactor in the 130–310 °C temperature range. The influence of adsorption for all acetates was observed up to 180 °C. The temperature of complete oxidation (to up CO₂ and water vapour) was dependent on the molecular mass of the acetates: it decreased from 280 °C for 1-butyl acetate to 230 °C for methyl acetate. In addition, some by-products (ethanol, diethyl ether and 1-propanol) were found in the stream during the oxidation of ethyl acetate and 1-propyl acetate.

