

ӨОЖ 542.973:542.943

Қ. ДОСУМОВ, С.А. ТҰНҒАТАРОВА, К.Қ. КҮЗЕМБАЙ, Б.Қ. МАСАЛИМОВА

## ТАСЫМАЛДАҒЫШТАРҒА ҚОНДЫРЫЛҒАН ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАННЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҒУЫ

Пропан-бутанды қоспаның Мо негізінде тасымалдағыштарға қондырылған катализаторларда жартылай тотығу процесі зерттелді. Реакцияға температураның, көлемдік жылдамдықтың, белсенді фаза мен тасымалдағыштар құрамының және бастапқы реакциялық қоспа қатынастарының әсері зерттелді.

Табиғи және мұнай газдары, мұнайхимиясы мен газ өңдеу өнеркәсіптері үшін маңызды шикізат көздері болып табылады. Қазақстанда көмірсутектер қорының ауқымдылығына кара-мастан, олар осы уақытқа дейін көбіне тұрмыстық және мотор отындары ретінде пайдаланылады немесе ілеспе шығарылған газ құрамында (факелде) жандырылады, не мұнайы алынған жер астына қайтадан қайырылып кері айдалады.

Шикізат көзі болып табылатын көмірсутек-терді заман талабына сай катализаторлар қолдану арқылы өңдеу, олардан мақсатты түрлі бағалы органикалық қосылыстар алу, бүгінгі күннің көп-кейтесті мәселелерінің бірі.

Бұл бағытта дүниежүзінде атқарылып жатқан жұмыстар мол. Сол зерттеулердің кейбіреулерінің өзінен-ақ, пропан-бутанды қоспаның ауадағы оттегінің қатысуы арқылы жүретін реакция көпсалтылы күрделі процесс [1-4] екендігін аңғару қиын емес. Көмірсутектерді тотықтыру процесінде жиі қолданылатын катализаторлар қатарына молибден және оның негізінде әртүрлі металдармен түрлендірілген каталитикалық жүйелер тобын жатқызуға болады [4].

Бұл жұмыста бұрын қолданылмаған өз елі-мізде кездесетін табиғи адсорбенттерге (Торғайдың ақ және қызыл сазбалшықтары, Сарыөзек, Шанқанайдың табиғи және ИК-30, ИК-301, ZSM-5 сияқты жасанды цеолиттері) қондырылған үш-компонентті (1-, 5-, 10%MoCrGa) катализаторлардың пропан-бутан қоспасын жартылай тотықтыру процесіндегі катализдік қасиеттері зерттелді.

### ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Пропан-бутанды қоспаны жартылай тотықтыру процесі кварцтан жасалған түтікті реактормен қамтамасыз етілген ағынды қондырғыда атмосфералық қысымда жүргізілді. Жартылай тотықтыру процесін жүргізу үшін  $C_3$ - $C_4$  қоспасы, ауадағы оттегі, аргон және су буы қолданылды.

Тәжірибелер барысында Мо негізінде табиғи және жасанды адсорбенттерге отырғызылған әр-

түрлі құрамды катализаторлар қолданылды. Қолданылған тасымалдағыштардың барлығы да алдынала 473К 2 сағат күйдіріліп барып жоғарғы температурада 773К тағы да сонша уақыт күйдірілгеннен соң, 10% HCl ерітіндісінде 2 сағат бойы ұсталып, ол кепкеннен кейін қайтадан 773К жоғарыда көрсетілген мерзім уақыты бойынша қайта күйдірілді.

Белсенді фазаны 1-, 5-, 10%-дық мөлшерлерге сәйкестендіру үшін оларға сай мөлшердегі Мо, Cr, Ga тұздарын суда ерітіп барып, аталмыш тасымалдағыштарға сіңіру әдісі бойынша қондырылды.

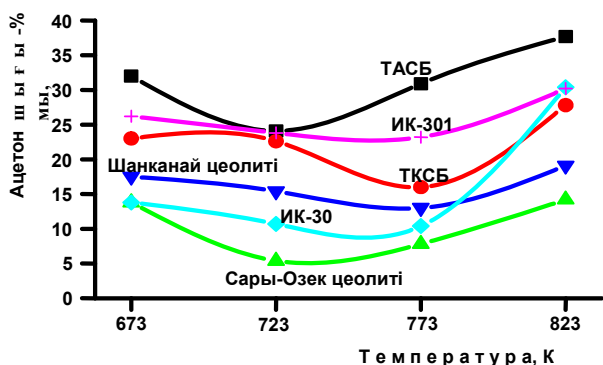
Содан кейін дайындалған үлгілер 2 сағат бойы 773К сіңірілген тұздарды ыдырату үшін қайта күйдіріліп барып, салқындағаннан кейін шыны сауыттарға салынып эксикаторда сақталынды.

Зерттеу жұмыстары 573-873К температура аралығында, жанасу уақыты 0,24-12с, 300-15000сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта, бастапқы реакциялық қоспа  $C_3$ - $C_4$  14-80%;  $O_2$  4-18% аралықтарында өзгертіле отырып жүргізілді.

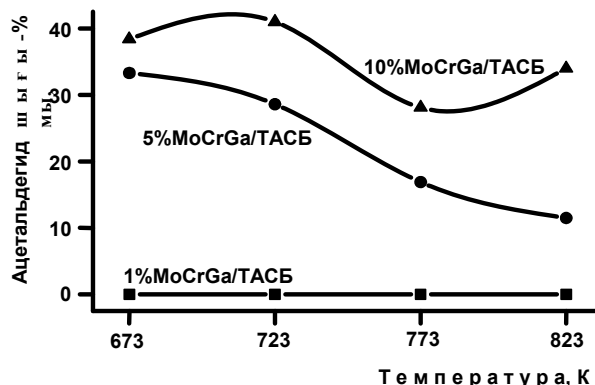
Бастапқы және реакция нәтижесінде түзілген газ қоспасы мен сұйық өнімдер құрамы газ-сұйық хроматографиялық әдіс арқылы анықталды. Газ фазалық  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO сияқты өнімдерді анықтау үшін хроматографиялық түтікшеде цеолит NaX, ал  $CO_2$ ,  $C_nH_m$  көмір-сутектері үшін полисорб адсорбенттері пайдаланылды. “Agilent Technologies 6890N” хромато-графында газ-құрамы жылуөткізгіш детекторы (ЖӨД) бойынша, ал сұйық өнімдер сезімталдығы жоғары жалынды-ионизациялық детекторында (ЖИД) анықталды.

Дайындалған катализаторлардың физика-химиялық қасиеттері электрондық микроскоп (ЭМ-125К), рентгенфазалық анализ (дифрактометр DRON-4-07), ИК-спектроскопиясы («SPECORD-IR-75»), БЭТ (американдық «micrometric Accusorb») және эмиссиондық анализ (спектрометр «SPECTRO X-LAB») әдістерін қолдану арқылы жүргізілді.

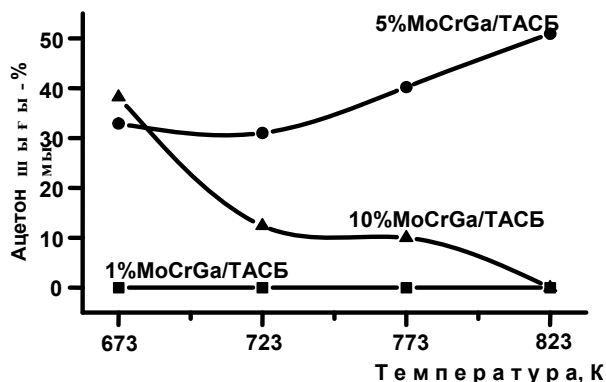
АЛЫНҒАН ҚОРЫТЫНДЫЛАР  
ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ



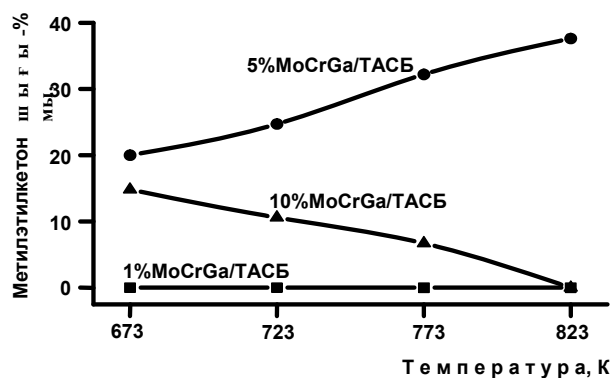
1-сурет. Пропан-бутанды қоспаның жартылай тотығуы процесінде әртүрлі тасымалдағыштардың ацетон шығымына әсері. Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2=7:1:4$ ;  $W = 7500 \text{ caF}^{-1}$ ;  $\tau = 0,24 \text{ c}$



3-сурет. Катализатор құрамының әртүрлі температура аралығында ацетальдегидтің шығымына әсері. Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2; Ar = 5:1:4:5$ ;  $W = 450 \text{ caF}^{-1}$ ;  $\tau = 8 \text{ c}$



2-сурет. Катализатор құрамының әртүрлі температура аралығында ацетонның шығымына әсері. Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2; Ar=5:1:4:5$ ;  $W = 450 \text{ caF}^{-1}$ ;  $\tau = 8 \text{ c}$



4-сурет. Катализатор құрамының әртүрлі температура аралығында метилэтилкетонның шығымына әсері. Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2; Ar = 5:1:4:5$ ;  $\tau = 8 \text{ c}$ ;  $W = 450 \text{ caF}^{-1}$

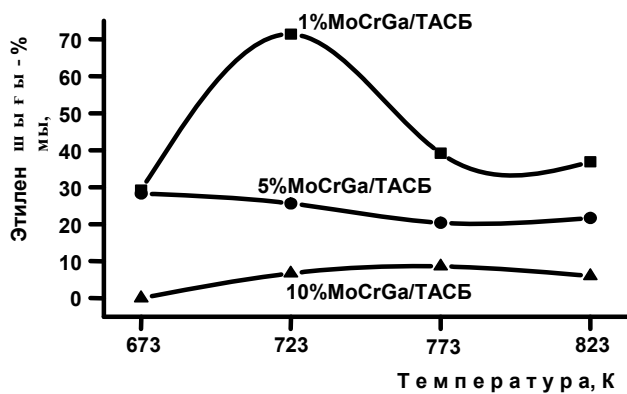
1-суретте пропан-бутан қоспасының жартылай тотығу процесін температураға байланысты әртүрлі тасымалдағыштарда: Торғайдың ақ (ТАСБ) және қызыл (ТҚСБ) сазбалшығында, Сарыөзек, Шанқанай, ИК-30, ИК-301 жасанды цеолиттерінде жүргізген кездегі катализаттағы түзілген әртүрлі өнімдердің (ацетальдегид, ацетон, метилэтилкетон, метанол, бензол, кротон альдегиді, сірке және пропион қышқылдары) ішіндегі мөлшері жағынан негізгі өнім болып келетін ацетонның шығымы көрсетілген. Барлық тасымалдағыштарға тән ортақ қасиет бастапқы 673К ацетонның түзілу мөлшері 12,5-32,5% аралығын құраса, ал 823К температурада баяу өсіп 13,0-39,5% дейін түзіледі.

Бұл жұмыста қолданылған табиғи және жасанды тасымалдағыштардың ішінде  $C_3-C_4$  көмірсутектерін жартылай тотықтыру процесінде салыстырмалы түрде жоғары белсенділікті Торғайдың ақ сазбалшығы (ТАСБ) көрсетті (1-сурет). Тасымалдағыштардың тотығу реакциясындағы белсен-

діліктерінің әртүрлілігі негізінен олардың құрамы мен құрамдық мөлшерлеріне байланысты болуында. ТАСБ құрамындағы негізгі компоненттер  $Al_2O_3$  (68,0%),  $SiO_2$  (25,0%), Сарыөзек, Шанқанай цеолиттерінде  $Al_2O_3$  (%),  $SiO_2$  (%), ал ИК-30, ИК-301 –  $Al_2O_3$  (%),  $SiO_2$  (%) аз мөлшерде т.б. металдардың тотықтарынан тұратындығы эмиссиялық анализ деректері бойынша анықталды. ТАСБ құрамының негізін құрайтын  $Al_2O_3$  қышқылдық тотық.

ТАСБ жартылай тотығу процесіндегі көрсеткен белсенділігі ескеріле отырып, негізгі тасымалдағыш ретінде пайдаланып, оған отырғызылған 1-, 5- және 10%-дық MoCrGa катализаторлардың қасиеттері реакция жүргізу параметрлерінің өзгеруіне байланысты зерттелді.

5%MoCrGa/TACB катализаторында 673К ацетонның шығымы 32,0% (2-сурет). Температураны 823К көтеру оның мөлшерінің 50,9%-ға өсуіне ықпал етеді. 10%-дық MoCrGa/TACB каталитикалық жүйесінде 673К ацетонның шығымы 39,0%. Ал 823К оның ізі ғана байқалады, өйткені жоғарғы тем-



5-сурет. Катализатор құрамының әртүрлі температура аралығында этиленнің шығымына әсері.

Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2; Ar=5:1:4:5$ ;  $\tau = 8$  с;  
 $W = 450 \text{ caF}^{-1}$

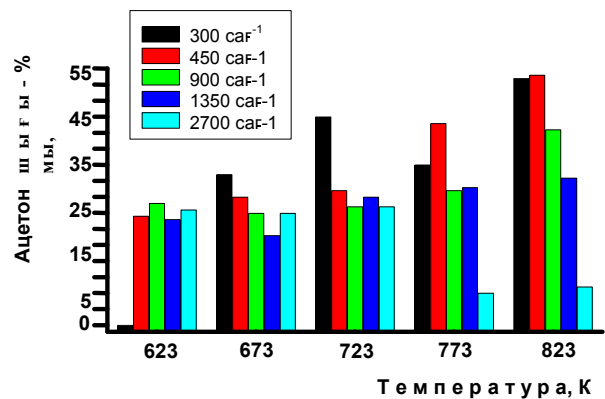
ператураға байланысты катализатор бетіндегі бәсекелестік түрде жүретін реакция бағыты мен лимиттік стадия өзгереді, ал 1%-дық контактыда ацетон түзілмейді.

Аталмыш (10%-дық) катализаторында  $C_3-C_4$  көмірсутектерінің жартылай тотығу процесінде түзілетін ацетонның мөлшері 673-823К аралығында айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды, ал 5%-дық жүйеде оның шығымы 33%-дан 11%-ға дейін азаяды. 1%-дық катализаторда ацетальдегидтің шығымы ацетон сияқты температура өзгерісіне тәуелсіз, тек ізі ғана байқалады.

Пропан-бутан қоспасын жартылай тотықтыру процесінде түзілген метилэтилкетон (МЭК) бойынша қолданылған каталитикалық жүйелер ішінен белсенділігі жағынан ерекшеленген 5%MoCrGa/TACB (4-сурет). Онда МЭК шығымы 673К-823К аралығында 20,0%-дан 36,3%-ға дейін өседі. 10%-дық жүйеде МЭК шығымы 15%-дан 1%-ға дейін күрт төмендейді, ал 1%MoCrGa/TACB ол түзілмейді.

1%MoCrGa/TACB катализаторында басқа 5 және 10%-дық жүйелеріне қарағанда бәсекелестік жағдайда жүретін реакцияның бағыты дегидрогендеу, өйткені процесс кезінде түзілген негізгі өнімнің 70,0%-дан астамы этилен болып табылады (5-сурет). 1%MoCrGa/TACB жүйесінде 723К этиленнің ең көп мөлшері 71,4% байқалады. Температура өскен кезде 773К оның шығымы күрт 38,0%-ға дейін төмендейді. 5%-дық катализаторда этиленнің шығымы температураға байланысты өзгеріске ұшырамайды, ал 10%-дық контактыда баяу ғана өсіп барып 10%-дық мөлшер деңгейінде қалады.

Пропан-бутан қоспасының 5%-дық MoCrGa/TACB катализаторында жартылай тотығу процесінде түзілетін жалпы өнімдердің, оның ішінде аце-



6-сурет. 5%MoCrGa/TACB катализаторында пропан-бутан қоспасының жартылай тотығу процесінде түзілген катализаттағы ацетонның шығымына әртүрлі көлемдік жылдамдықтың әсері.

Реакция жағдайы:  $C_3-C_4; O_2; N_2; Ar=5:1:4:5$

тонның шығымы да көлемдік жылдамдыққа тікелей байланысты (6-сурет). 623-673К температура аралығында 300-2700caF<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықтарда ацетонның түзілу мөлшерінде айтарлықтай өзгеріс байқалмайды. Бірақ реакция температурасын әрі қарай көтерген сайын оның шығымы күрт өзгерістерге ұшырайды. Мысалы, 300-450caF<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықтарда 823К ацетонның шығымы 50,9%, ал 2700caF<sup>-1</sup> жылдамдықта 7,0%-ға дейін күрт төмендейді.

Бұл жұмыста да пропан-бутан қоспасының MoCrGa катализаторында жартылай тотығуы көп бағытты (крекинг, ароматтау, дегидролеу, жартылай және толық тотығу) күрделі процесс екендігі байқалды. Сондықтан да реакция нәтижесінде жоғарыда көрсетілген аталмыш бағыттарына сәйкес газфазалық  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  және сұйық фазалық ацетон, ацетальдегид, МЭК, бензол, сірке және кротон альдегидтері сияқты қосылыс-тар түзілетіндігі анықталды.

ИҚ-спектроскопиялық әдіс арқылы катализаторлардың (бөлме температурасы, 523К)  $NH_3$  бойынша адсорбциялық құбылысын зерттей келе, оның беттік қабатында валенттік, деформациялық тербелістерге тән жұтылу жолақтарының ерекшеліктеріне сәйкес қолданылған үлгілердің льюистік (ЛҚО) және бренстедтік қышқылдық ортадан (БҚО) тұратындығы анықталды. ЛҚО сәйкес 3480, 3430, 1600, 1450  $cm^{-1}$ , ал БҚО 3250, 1720, 1630, 1250  $cm^{-1}$  жолақтарын айтуға болады. Бөлме температурасынан 523К дейін көтерген кезде жұтылу жиіліктерінің ығысуына байланысты (БҚО) бренстедтік қышқылдық ортаның күшейетіндігі байқалды. Бұл өзгеріс пропан-бутан қоспасын жартылай тотықтыру кезінде түзілген

өнімдердің көпшілігі бойынша, (атап айт-қанда, ацетон, МЭК сияқты қосылыстар) 5%MoCrGa/ТАСБ белсенділігінің артуына әсер етеді.

1-5% MoCrGa/ТАСБ каталитикалық жүйелер үлгілерінің ЭМ және РФА зерттеулерінің нәтижелерін салыстыра келе, тасымалдағышқа қондырылған белсенді компоненттерді құрайтын фазалардың құрамы мен оның мөлшерлерінің температураға байланысты, осыған орай олардың белсенділіктерінің әртүрлі болуына ықпал ете-тіндігі көрсетілді.

Төменгі температурада (623К) 5%MoCrGa/ТАСБ үлгісінің бетінде мөлшері 600Е болып келетін CrMoO<sub>4</sub>+CrO шпинелі түріндегі және әртүрлі модификациядағы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (α және φ), сондай-ақ Cr<sup>3+</sup> бөлшектері қалады. Бетте Cr<sup>5+</sup>, CrOОН фазалары байқалмайды. Ga<sup>3+</sup> және Cr<sup>3+</sup> фазалары іріленген мөлшерде барлық катализаторларда кездеседі. Температура жоғарылаған кезде (823К) 5%MoCrGa/ТАСБ катализаторында мөлшері 500А дейін CrMoO<sub>6</sub> шпинелі мен жаңадан пайда болған Cr<sup>2+</sup> бөлшектері және төменгі температурада қалыптасқан бөлшектердің іріленген түрлері кездеседі. Температураның өсуі белсенді фазалар бөлшектерінің ұлғаюы мен жаңа құрамдағы фазалардың пайда болуына әсер ететіндігі байқалды.

Сонымен, табиғи тасымалдағыштар мен оларға қондырылған 1,5 және 10%-дық MoCrGa/ТАСБ катализаторлары C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектерін жартылай тотықтыру процесінде мақсатты өнім-дер алуға қолайлы каталитикалық жүйелер екенін аңғартты. Олардың белсенділігі температураға, белсенді фазалар құрамы мен мөлшерлеріне, кө-лемдік жылдамдыққа байланысты.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Centi G., Trifiro F., Ebner J., Franchetti V. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C<sub>4</sub> hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide //Chem.Rev. 1988. Vol.88,№1. P.55-80.

2. Крылов О.В., Матышақ В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. С.316.

3. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1996. С.316.

4. Удалова О.В., Шашкин Д.П., Шибанова М.Д., Крылов О.В. Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства гетерополиосоединений в реакции окисления пропана // Катализ в промышленности. 2007. №6. С.3-13.

5. Масалимова Б.К., Тұнғатарова С.А., Досумов К., Күзембай Қ.К. C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектерден полиоксидті катализаторлар негізінде кетондар және альдегидтер алу //Химический журнал Казахстана. 2006. №4. С.133-135.

#### Резюме

Проведены исследования по окислительному превращению пропан-бутановой смеси воздухом в кислородсодержащие композиции. Определены оптимальные температуры процесса, соотношения исходных компонентов реакционной смеси, содержание активной фазы на носителе и объемные скорости.

Д.В.Сокольский атындағы  
Органикалық катализ және  
электрохимия институты,  
Алматы қаласы.

Түскен уақыты 28.03.2008ж.