УДК 541.128.13:547.312.2.532-533

А.С. ЖҰМАҚАНОВА

Pt-ТОБЫ МЕТАЛДАРЫМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ЦЕОЛИТТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ЖҰПАРЛЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ АЛКАНДАРМЕН АЛКИЛДЕУ

VIII топ металдарымен түрлендірілген, аралас (жасанды+табиғи) цеолитті композициялар қатысында жұпарлы көмірсутектерді алкандармен алкилдеу зерттелді. Жұмыстағы алкилдеудің барлық процестері үшін конверсия мен алкилдеу өнімдерінің шығымы алюминийсіздендіру дәрежесіне, түрлендіргіш металдың табиғаты мен құрамдық қатынасына тәуелді болатыны анықталды.

Алкилдеумен алынатын ең көптонналы өнім-дерге этилбензол жатады. Этилбензол полимер материалдары мен пластмассаның бірнеше түрле-рінің өндірістеріне қажет стирол-мономер син-тезінің шикізаты болып табылады. Соңғы кездерде техниканың қарқынды дамуына байланысты пластмассаның арнайы (соғылысқа төзімді, ыстыққа шыдамды және т.б.) түрлері талап етіледі, бұл үшін диалкилденген (көбіне п-изомерлер) мономерлер қажет [1].

Көптеген өнеркәсіптік процестерде осы алкилдеулер әлі күнге дейін кемшіліктері көп катализаторларда іске асырылып жатыр. Мұндай катализаторларға қолдануда және тасымалдауда көбіне жоғарытоксинді, жоғарыкоррозиялы және қауіпті болып саналатын, сақтауға және өтелге арналған контейнерлерді бұзатын күшті минералды қышқылдар мен Льюис қышқылдары (мысал-ға HF, H_2SO_4, және $AlCl_3$) жатады [2].

Бұл қиындықтарды талғампаздықтары артығырақ, экологиялық қауіпсіз, регенерацияланатын және реакциядан кейін бұзылмайтын қышқылдық және негіздік қатты катализаторларды пайдаланатын жаңа процестерге көшу арқылы жоюға болады.

Қазақстанда қоры мол парафинді көмірсу-тектермен алкилдеуге көп көңіл бөлінуде. Бұны іске асыру өте қиын, өйткені бір процесте алкандарды белсендендіру және ары қарай олармен жұпарлы

1-кесте. **Қазақстан кенорындарының табиғи цеолиттерінің элементтік анализ нәтижелері көрсеткен химиялық құрамы**

Тотықтар құрамы, %	Алтынеміл	Кербұлақ	Шанқанай
SiO_2	57,0	63,0	62,0
Al_2O_3	8,5	10,2	9,0
Fe_2O_3	10,2	14,3	10,5
CaO	3,5	2,7	2,9
MgO	2,9	2,3	2,5
Na_2O	2,1	1,9	1,6
K_2O	2,3	2,5	2,0

көмірсутектерді алкилдеу қажет. Сондықтан бұл тұрғыда цеолитті катализаторлардың модифицирлеуші компоненті ретінде екі функцияның: алкандарды дегидрлеу және алкилдеу процесінің рөлін атқаратын VIII топ металдары болып табылады.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Жұмыста NCL (Pune,India) синтезделген SiO_2/ Al_2O_3 қатынасы – 35 және 80, S = 368м ^{2} /г, кеуегінің диаметрі – 5,5 Е тең HZSM-5 жасанды цеолиті және теміркұрамдас қосылыстарды ке-тіру үшін алдын ала термоөңдеуден өткен Алты-неміл, Шанқанай және Кербұлақ кенорнындарының табиғи цеолиттері негізіндегі катализаторлар зерттелді.

Катализаторлар ОКЭИ-ның физикалық әдіс-тер лабораториясында БЭТ, рентген-фазалық ИҚ-спектроскопиясы, элементтік құрам, электронды микроскопия әдістерімен зерттелді.

Реакция өнімдерінің талдауы хроматографиялық әдіспен жасалды.

Алкилдеу процесі катализатордың тұрақты қабатында үздіксіз алкилдеуге арналған ағынды қондырғыда жүргізілді.

АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

Жасанды цеолиттердің айрықша белсенді, селективті қасиеттерімен қатар негізгі бір кемші-лігі де бар. Ол – механикалық беріктігінің аздығы. Керісінше, табиғи цеолиттердің белсенділік-тері төмен болғанымен, өте жоғары механикалық беріктікке ие. Сондықтан жасанды және табиғи цеолиттерден композициялар жасалды. Әртүрлі жағдайларда алюминийсіздендірілген цеолиттерден жасанды және табиғи түрлерінің мөлшерлік қатынастарын іздеу жолында бірнеше көлемдік қатынастағы жасанды : табиғи (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) композициялары дайындалды. Дайындалған катализдік композициялар VIII топ (Pt, Pd, Rh, Ru) металдарымен модификацияланып, белсендік фазаның құрамы 0,1 -ден 1,0%.-ке дейін өзгер-тілді.

Цеолиттерді декатиондау 50-100^{0}С температура аралықтарында азот қышқылының сұйық концентрациядағы ерітінділерімен жуу арқылы жүр-гізілді. Цеолиттерден алюминий экстракциясын көбейту үшін алюминийсіздендіру термиялық және қышқылдық өңдеуді алма-кезектестіру арқылы жүргізілді. Термиялық өңдеу цеолитті муфель пешінде 500-550^{0}С температурада 6-8 сағат қыздыру арқылы өтеді. Қышқылдық өңдеу 50-100^{0}С температурада, тұз қышқылының 1н, 3н, 6н концентрацияларында цеолитті 2-10 сағат аралықтарында үздіксіз араластыру жолымен жүргізілді.

Қышқылдық өңдеудің шамалы түрі, яғни 1н HCl-мен жуылуы катиондардың қайта бөлінуіне ұшырастырғанымен, олардың кей бөліктері ғана үлкен жолақтарға көшеді, ал қалғаны келесі алмасу стадиясына дайын тұрады [3]. Сондықтан алюминийсіздендірудің үлкен дәрежесіне жету үшін цеолиттерді бірнеше өңдеуден өткізу керек. Катион алмасудың стадиялары арасында аралық термоөңдеу өткізіліп отырылды.

Табиғи цеолиттердің декатиондаудан бұрынғы химиялық құрамының элементтік анализ бойынша алынған нәтижелері 1-кестеде келтірілген. Табиғи цеолиттердің қышқылдық белсенділігі кезінде олардың химиялық құрамдарының, яғни кремний қышқылының мөлшері артып, катиондар қоспалары азайып, айқын өзгергені байқалды. Тұз қышқылының концентрациясы артқан сайын SiO_2 мөлшері артып, Al_2O_3 азаяды.

Осылайша қышқыл концентрациясын, өңдеу температурасын және цеолиттің қышқылмен реакцияласу уақытын өзгерте отырып, алюминийсіздендірудің тереңдігін реттеуге болады, яғни Si/Al қатынасының кез келген модуліндегі цео-литті алуға болады [4].

Тұз қышқылының 1н концентрациясынан 6н-ға артқан сайын SiO_2 мөлшері Алтынеміл, Кербұлақ және Шанқанай табиғи цеолиттерінде 57,0-ден 71,7-ге , 63-тен 77,0-ге және 62-ден 76,8% -ге дейін

2-кесте. **Табиғи цеолиттердің элементтік анализ нәтижесі бойынша алюминийсіздендірілгеннен кейінгі химиялық құрамы**

Цеолит	HCl конц.	Өңдеу уақыты, сағ.	Тотықтар мөлшері, %							$\frac{SiO_2}{Na_2O}$
			Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	
Алтынеміл	1н	6	60,1	7,5	7,2	3,0	2,5	1,8	1,9	8,0
	3н	2	62,2	6,9	6,6	2,8	2,4	1,5	1,6	9,0
		4	63,8	6,1	5,1	2,5	2,3	1,3	1,5	10,5
		6	66,4	5,7	4,2	2,1	2,3	1,3	1,5	11,6
		10	68,4	4,5	3,5	1,7	2,2	1,1	1,3	15,2
	6н	2	69,6	2,9	2,2	1,1	1,9	1,0	1,1	24,0
		4	70,3	1,8	1,6	0,7	1,4	1,0	0,9	39,1
		6	71,5	1,5	1,2	0,2	0,7	0,9	0,9	47,7
	10	71.7	1,0	1,1	0,1	0,3	0,9	0,8	71,7	
Кербұлақ	1н	6	66,3	8,2	9,3	2,2	2,1	1,6	2,1	8,1
	3н	2	67,8	7,5	6,7	2,0	1,8	1,4	1,9	9,0
		4	69,2	6,8	5,8	1,8	1,7	1,1	1,7	10,2
		6	70,9	6,2	4,2	1,6	1,6	1,0	1,6	11,4
		10	72,8	5,8	3,5	1,2	1,4	0,8	1,4	12,5
	6н	2	74,5	4.1	2,1	0,9	1,3	0,7	1,3	18,2
		4	75,3	3.2	1,6	0,6	1,0	0,7	1,0	23,5
		6	76,2	1,9	1,3	0,4	0,5	0,6	0,7	40,1
		10	77,0	1,2	1,0	0,3	0,6	0,5	0,6	64,2
Шанқанай	1н	6	65,0	7,3	6,5	2,3	2,3	1,1	1,6	8,9
	3н	2	66,9	6,4	4,8	2,1	2,1	0,8	1,4	10,4
		4	67,5	6,1	3,6	1,8	1,8	0,7	1,3	11,1
		6	68,9	5,3	3,1	1,5	1,6	0,5	1,1	13,0
		10	72,7	5,0	2,6	1,1	1,3	0,6	0,8	14,5
	6н	2	74,7	4,1	2,1	0,8	1,2	0,4	0,6	18,2
		4	76,1	3,4	1,5	0,5	0,8	0,3	0,4	22,4
		6	76,8	2,1	1,3	0,4	0,8	0,2	0,3	36,6
		10	76,9	1,5	1,1	0,4	0,6	0,2	0,3	51,3

сәйкес артады және Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO және MgO мөлшерлері едәуір азаяды. SiO_2/Al_2O_3 қа-тынасының мәні барлық жағдайда артады (2-кесте).

Жұпарлы көмірсутектерді алкилдеу реакция-сы кезінде цеолиттердің белсенділіктерінің, олардың өңделмеген түрлерімен салыстырғанда өсу себебі-цеолиттерді тұз қышқылы ерітінділерімен өңдеу және ары қарай термобелсендендіру салдарынан катализаторларда күшті протондық қышқылдық ортаның пайда болуынан болады [5].

Табиғи цеолиттерді қышқылдық өңдеу – цеолиттер бөлшектерінің кристалды беттерінің өзгеруіне аса көп әсер етпейді, бұл процесс бөтен заттардан тазарту арқылы эффективті кристалды беттерінің бос болуына және ауысатын металл ионының орнына сутегі ионының басуымен байланысты [6].

Жұпарлы көмірсутектерді алкандармен декатиондалған цеолиттерде алкилдеуде Pt-металдарының қатысынсыз 500°С температурадан жоғары кезде де реакция жүрмейді. Бұл процесте ең белсенділік көрсеткені Pt –мен түрлендірілген катализатор болды. Алкандар ретінде гексан, гептан, декан, додекан пайдаланылды.

Алкилөнім шығымы жасанды және табиғи цеолиттердің құрамдық қатынасына тәуелді. 0,5%Pt/HZSM-5 +Кербұлақ(3:1) катализаторында алкилбензол (гептанменмен алкилдегенде) шығымы 52,1% құрайды (3-кесте). Бірдей жағдайда (цеолит, алкилдеуші агент, температура және т.б.) ең көп белсенділік танытқан Pt негізіндегі катализатор болса, ал ең аз белсенділікті Rh құрамдас катализатор көрсетті.

Реакциялық қабілеттілігіне қарай, алкилдеу процесінде зерттеліп отырған барлық катализдік жүйеде алкилденуші жұпарлы көмірсутектер келесі қатарға орналасса: толуол > бензол > нафталин (нафталин реакцияға тек 600°С-тан жоғары температурада ғана ұшырайды), бұны жұпарлы қосылыстардың ядросының электрондық құрылысымен түсіндіруге болады, ал алкилдеуші агенттер төмендегідей қатармен орналасады: гептан > гексан > декан > додекан.

Физикалық әдістермен зерттеу нәтижесі бо-

3-кесте. Бензолды аралас катализаторда 0,86 сағ-^{1} және 600°С-та, бензол:алкилдеуші агент = 1 : 5 қатынасында алкандармен алкилдеу

Катализатор	Жұпарлы көмірсутек	Алкилдеуші агент	Конверсия,%	Алкилөнім шығымы,%	
				моно-	ди-
0,5%Pt/HZSM-5 + Кербұлақ(1:1)	бензол	гексан	46,3	40,6	8,5
	гептан		50,8	46,1	6,3
	декан		27,7	24,3	2,2
	додекан		12,3	10,1	1,7
0,5%Pt/HZSM-5 + Кербұлақ(2:1)	гексан		54,5	43,0	9,6
	бензол		57,8	49,3	5,8
	гептан декан		28,5	24,9	3,0
	додекан		14,4	12,6	1,9
0,5%Pt/HZSM-5 + Кербұлақ(3:1)	гексан		56,1	44,8	10,1
	бензол		59,6	52,1	2,9
	гептан декан		31,3	25,6	3,9
	додекан		13,5	15.4	1,7

4-кесте. **БЭТ әдісі бойынша катализаторлардың сипаттамалары**

	$R_{кеуек}$ А	SW, м^2/г	V_{ADS} мл/г	$V_{нақты}$ мл/г
Кербұлақ	>55	28,125	378,2833	0,5894
Шанқанай	>50	46,7104	406,3837	0,6331
Алтынеміл	>50	5,1380	405,5336	0,6318
HZSM-5 декат.1н HCl	>60	338,0004	403,1432	0,6281
HZSM-5 деакт.3н HCl	>60	310,8245	395,2783	0,6158
HZSM-5 декат.6н HCl	>60	300,923	390,7215	0,6087
HZSM-5+ Кербұлақ(3:1) декат.3н HCl	>57	228,6498	735,2212	1,1455

йынша табиғи цеолиттер катализаторларының беттігіне қарағанда жасанды цеолитті катализаторлардікі 7-10 есе көп.

Катализаторлардың кеуектерінің радиустары негізінен 60А дейін, ал бұндай кеуектердің саны жалпы кеуектер санының 70% -тін құрайды. Мұнда ескеретін жай, жасанды цеолитті катализаторларға табиғи цеолиттерді қосқан кезде оның беттігінің өлшемі төмендейді. Максималды және нақтылы кеуектер көлемі негізінен бір реттілікте, тек 3н HCl-мен декатиондалған HZSM-5+ Кер-бұлақ(3:1) катализаторының өлшемі басқаларынан екі еседей үлкен болды (4-кесте).

Катализаторлардың жасанды және табиғи цеолитті үлгілерінде де, сонымен қатар жеке және қоспа түріндегі үлгілерінде де құрамынан 50% -ға дейінгі Al-ді кетіргеннің өзінде, катализатор үлгілерінің кристалдылығы сақталатынын рентгенфазалық талдау нәтижесі көрсетті.

Pt-мен модификацияланған алюминийсіздендірілген жасанды және табиғи цеолиттер үлгіле-рінің электронды микроскопиясы, осы катализаторлар беттіктерінде өлшемі 200А Pt-ның ірі монокристалдарының үлесі өңделмеген катализаторларға қарағанда көп екендігін көрсетті. Және де, мұнда жасанды цеолиттер кристалдарының формасы табиғи цеолиттердікінен айқын көрінді. Кристалдар көбіне екі түрде – жартылай жарқын гексогональды және тығыз тетраэрдрлі тү-рінде катализатор беттігінде әрқалай орналасқан. Кристалдықтар барлық катализаторда (0,5-1,0% Pt) сақталып, белсенді фазаның мөлшері өскен сайын кристалдар өлшемдері артты. Осы нәтижелер негізінде Pt кристалдарының қатысы, алкандармен алкилдегенде, дәлірек айтқанда алкандарды олефиндарға дейін дегидрлеп, ары қарай олармен жұпарлы көмірсутектерді алкилдеудегі осы катализаторлардың белсенділіктерін қамтамасыз етеді деп тұжырымдауға болады.

Алкилдеу реакцияларының механизмін анықтау үшін ИҚ-спектроскопиялық әдісі қолданылды. ИҚ-спектроскопиялық әдіспен алюминийсіздендірілгенге және декатиондауға дейінгі және кейінгі цеолитті катализаторлар бетттіктеріндегі жұпарлы көмірсутектердің (бензол, толуол) адсорбциясы зерттелді. Бос күйдегі және цеолитті катализатор беттігіндегі адсорбцияланған бензол мен толуолдың ИҚ-спектрларындағы жұтылу жолақта-

рын салыстыру – бензол мен толуол молекулалары адсорбцияға ұшырайды (жұтылу жолақтары 670, 1468, 3032см$^{-1}$ и 1374, 1496, 2863, 2917, 3032 см$^{-1}$ сәйкес) деген шешімге әкеледі. Цеолитті басқа композициялармен салыстырғанда модификацияланған HZSM-5/Кербұлақ (ең белсенді катализаторында жоғарыда келтірілген жұтылу жолақтарының қарқындылығы (яғни, қосылыстардың адсорбция мөлшері) жоғары екендігі анықталды. ИҚ-спектрлар нәтижеле-рінен жұпарлы көмірсутектер сақинасының адсорбциясы олардың тұрақты электронды жүйесін белсендендіріп, алкил тобының қосылуын жеңіл-детеді деген тұжырымға келтіреді. Реакциядан кейінгі катализаторлардың ИҚ-спектрларларын зерттеу-олардың беттіктерінде жұтылу жолақтарының жоқтығын, яғни өнімнің барлығы беттіктен десорбцияланатынын көрсетті. Сонымен, бензол және оның туындыларын алкандармен алюминийсіздендірілген құрамында Pt-тобы – Pt, Rh және Ru металдары бар аралас цеолитті катализаторларда алкилдегенде, ең көп белсенділік көр-сеткен Pt-мен модификацияланған катализатор болды. Мұнда алкилбензол шығымы (гептанмен алкилдегенде) 0,5% Pt/HZSM-5+Кербұлақ (3:1) катализаторында 52,1%.

Аралас цеолитті катализаторды алюминийсіздендіргеннен және модификациялағаннан кейін-гі өнімдер шығымы, орташа есеппен 10-12% моно- және 4-5% диалкилденген өнімдер үшін артты.

ӘДЕБИЕТ

1. *Franck H.G., Stadelhofer J.W.* Industrial Aromatic Chemistry, Springer, Berlin, 1988.

2. *Tanabe K. Hoelderich,* Appl. Catal. A: Gen. 181 (1999) 399.

3. *Holderich W. F.* Zeolites: catalysts for the synthesis of organic compounds //Zeolites: Facts, Figures, Future/Eds. Jacobs P. A., van Santen R. A. Amsterdam: ElsevierScience Publichers

B. V, 1989, P. 69.

4. *Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Скрылева Е.А.* Исследование структуры и состава декатионированных деалюминированных цеолитов типа HY // Кинетика и катализ. 1998. Том 39. №3. С.452-460.

5. *Kosslick H., Lischke G., Parlitz B., Storek W., Fricke R.* Acidity and active sites of Al-MSM-41//Appl.Catal.A. 1999. 184, N1. P.49-60.

6. *Цицишвили Г.В.* Катализ на природных цеолитах // Нефтехимия. 1987. Т.27. №2. С.147.

Резюме

Было исследовано алкилирование ароматических углеводородов алканами в присутствии смешанных цеолитных композиций, модифицированные металлами VIII группы. Для всех процессов алкилирования установлено, что конверсия и выход алкилированных продуктов зависят от степени деалюминирования, природы модифицирующего металла и его содержания.

ҚР БҒМ Д.В.Сокольский атындағы
органикалық катализ және
электрохимия институты
Алматы қаласы

14.04.08 ж. түсті