

*К. ДОСУМОВ, Г. А. САВЕЛЬЕВА, Д. Б. АБДУХАЛЫҚОВ*

# ТАБИГИ ЦЕОЛИТ ПЕН Н<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/КЛИНОПТИЛОЛИТ КАТАЛИЗАТОРЫНЫң ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> АЛКАНДАРДЫҢ ТОТЫҒУ РЕАКЦИЯЛАРЫНДА ЗЕРТТЕУ

*(ҚР УҒА академигі Н. К. Надировтан ұсынылған)*

Казақстанның табиғи клиноптиолиті мен 15%Н<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/клиноптиолит катализаторын физика-химиялық әдістермен (элементті анализ, БЭТ, ИК-спектроскопия, РФА, ТБТ - термобағдарламалы тотықсыздану) зерттеу нәтижелері көрсетілді. Реакция параметрлерінің: С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> катынасы, жанасу уақыты  $\tau_x = 0,1\text{-}1,0$  с және реакция коспасына косымша пропилен енгізуін С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> алкандардың тотығу конверсиясы реакциясында түзілетін өнімдердің шығынына әсері зерттелді.

**Кіріспе.** С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> олефиндерді мұнайхимия өнімдерінен және С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub> көмірсутектерден, олардың қоспаларынан алу қазіргі кездегі өзекті мәселе болып табылады. Осыған байланысты клиноптиолитке қондырылған 2, 5 және 15% (массалық) Н<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> гетерополиқышқылды (ГПК) катализаторларының каталитикалық белсенділігі пропан-бутан қоспасының (С<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - 30%, С<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - 70%) тотығу реакциясында (ПБТР) зерттелді. Кейбір жағдайда пропан-бутан қоспасынан 10% қөлем мөлшерінде пропилен енгізілді. Пропан-бутан қоспасының тотығу процесіне қоспа қатынастары С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,35-1:0,75, реакция температурасы Тр=300, 500°C, Р=1атм, жанасу уақыты  $\tau_x = 0,1\text{-}1,0$ с, аралығындағы әсері зерттелді.

Спирттер (пропанолдар -1, -2, бутанолдар -1, -2, изо-), қышқылдар (күмірсқа, акрил - өте аз мөлшерде), ацетальдегид, олефиндер (этілен, пропилен, бутилен), сонымен қатар крекинг пен тотығу өнімдері (сүтегі, метан, көміртек тотығы) түзілетіндігі анықталды.

## Тәжірибе бөлімі

Катализаторлар тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы бойынша 2, 5 және 15%Н<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> сулы ерітіндісін сіңіру арқылы, содан кейін 393K-де 3 сағат бойы ауда кептіру арқылы дайындалды. Тәжірибе ағынды қондырығыда жургізілді. Түзілген өнімдер жалынды-ионизациялық детекторда «Цвет-500» хроматографында анықталды.

Физика-химиялық әдістермен зерттеу үшін табиғи клиноптиолит (Сарыөзек) және 2, 5, 15%Н<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/клиноптиолит катализаторларының бастапқы үлгісі 10% HCl сулы ерітіндісінде еki тәулік бойы ұсталып, дистилденген сумен pH=6,7-6,8 дейін шайылды.

## Нәтижелер және талқылау

Элементтік талдау клиноптиолитты 10% HCl сулы ерітіндісімен өндеуге дейін және кейін оның күрамында тотықты қосылыстар бар екенін көрсетti. Олардың негізгілері, %: Si (60-70), Al (0,1-15),

Ca (0,0-8,0), Mg (0,1-2,8), Fe (0,2-6,4), Na ,K (0,0-2,31), ілеспелілер ретінде - 20 жуық басқа элементтер (мысалы Ba, Sr, Mn, Ti, P) 0,000008- 0,5% дейін мөлшерде болатындығы анықталды. Кремнийлік модулі 5-ке тең. Тұз қышқылымен өндөуден кейін Si-модулі өседі. РФА мәліметтері бойынша зерттелген клиноптиолит келесі фазалардан тұрады: клиноптиолиттен  $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72}\cdot32H_2O$  (басымы),  $\alpha$ -кварцтан және анортиттен  $Ca(Al_2Si_2O_8)$ . Фазалық құрамы тұз қышқылымен өндөуден кейін өзгермейді [6]. Азоттың тәменгі молекулалы адсорбциясын қолданып БЭТ өдісімен сорбенттің меншікті бет ауданы және кеуектілігі анықталды. Клиноптиолиттің меншікті беті 9,4  $m^2/g$  тең. Кеуектің радиусының өзгерісі 20-85 Å диапазон аралығын құрайды, ал сорбент үшін тиімді кеуектің радиусы 40-50 Å . Клиноптиолитті 10% HCl-мен өндөу кеуектің радиусы мен меншікті ауданының үлкеюіне жағдай жасайды.

NaY-ке ұқсас цеолиттерізді құрылымының түзілуі клиноптиолитке тән екендігі және ИКС өдісімен анықталды (жұтылу жолағы 450-1200  $cm^{-1}$ ) [7, 8].

РФА мәліметтері бойынша,  $H_3PW_{12}O_{40}$  гетерополиқышылдары қондырылған клиноптиолит негізіндегі катализаторларды фазалармен катар, 5 және 15%-ды үлгілері ( $20=8-10^\circ$ ) жағдайында Кеггин типі торлы  $H_3PW_{12}O_{40}$  ГПК кристаллиттер, сондай-ақ тасымалдағыш негізіндегі аморфты түзілімдер ( $dn=4,0-4,6\text{ \AA}$ , 2-15% ГПК), құрайды [6].

ТБТ процесінде сорбенттермен сутектің жұтылуы 200-1000 °C температура аралығында, I (250-500, 600 °C) және II (700-900 °C) аймағында анық көрінетін максимумдары байқалады. Клиноптиолитке  $H_3PW_{12}O_{40}$  ГПК қондыруының, сорбент спектрімен салыстырғанда ТБТ спектрлерінің күрделене түсініе, I және II температуралық аймақтарда шын қарқындылығының өсуіне, сондай-ақ ГПК-на тән шындардың жана температура максимумдарының 420, 750-780 және 800-860°C (ГПК), >900°C (тотыққа ұқсас құрылымдарға дейін ГПК-дың термиялық ыдырау өнімдері) пайда болуына өкеліп соғады. Бұл ТБТ шындары біртұтас ГПК үшін анықталған шындарға жақын [9].

Пропан-бутан тотығу конверсиясын (ПБТК) зерттеудің негізгі нәтижелері және ПБТК-сы

кезінде пропилен және басқа өнімдердің түзілуіне (П) 10% көлемде  $C_3H_6$  енгізуіндің өсері 1, 2-кесте мен суретте көрсетілген. Пропиленнің дөл осындағы жағдайда, яғни 200-400°C температура аралығында тотығу реакциясының жүрмейтіндігі және басқа өнімдерге айналмайтындығы алдын ала анықталған. Осы нәтижелер [10, 11] жұмыс мәліметтеріне сәйкес келеді. ПБТК кезінде реакциялық  $C_3-C_4-O_2-N_2$  қоспаға (1-кесте),  $C_3H_6$  енгізсе, қоспаға пропиленді енгізуе жағдайымен салыстырғанда, пропиленнің шығымы 1,5-2 есе өседі. ПБТК-да енгізілген  $C_3H_6$  тура реакцияға қатыспай-ақ, пропилен шығымының 35-43% дейін өсуіне себепкер болады.

Сонымен, ПБТК-да реакцияға пропиленді промотор ретінде енгізу қолайлы екені көрсетілді. Бірқатар жұмыстарда [1-5] алкандардың тотығу конверсиясында реакциялық қоспаға органикалық молекулаларды (алкандар, олефиндер, спирттер) енгізуіндің маңызы зор екендігі көрсетілген. Жоғарыда көрсетілген жұмыстарда және біздің зерттеу нәтижелеріміз бойынша, реакция қоспасына  $C_3H_6$  – промоторды енгізу тек кана олефиндердің шығымының өсуіне жағдай жасап қоймай, сонымен катар өдеттегі реакция температурасын 600-800°C-тан 300°C-қа дейін тәмендеуіне ықпал жасайды. Промоторлау құбылысы  $\tau_x=0,2-0,6$  аралығында байқалады. ПБТК-да реакцияға қатысқан заттардың тепе-тәндігі есептеліп, 2-кестеде көрсетілді. Кестеден біз бастапқы және пайда болған өнімдердің ~100% сәйкестігін байқаймыз (енгізілген  $C_3H_6$  есепте саналмаған).

Белгілі зерттеу нәтижелері бойынша [10, 11] реакция қоспасына ( $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $O_2$ ) белсенді емес  $C_3H_6$  қосымша енгізуіндің бастапқы  $C_3-C_4$  алкандардың олефиндер мен оттекқұрамды өнімдерге жартылай тотығу реакциясының жылдамдылығына ықпал етуі, реакция кезінде негізіндегі  $C_3H_6 + HO$  процесі салдарынан түзілетін  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  радикалдардың өсерінен болуы мүмкін деп жорамалдаған. Дегенмен бұл болжau арнайы кинетикалық зерттеулерді талап етеді.

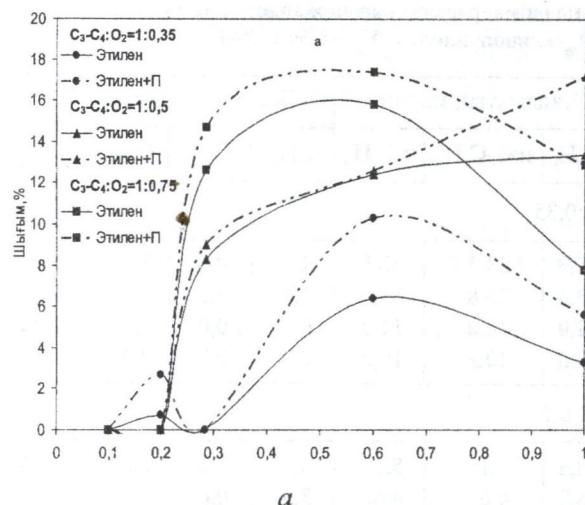
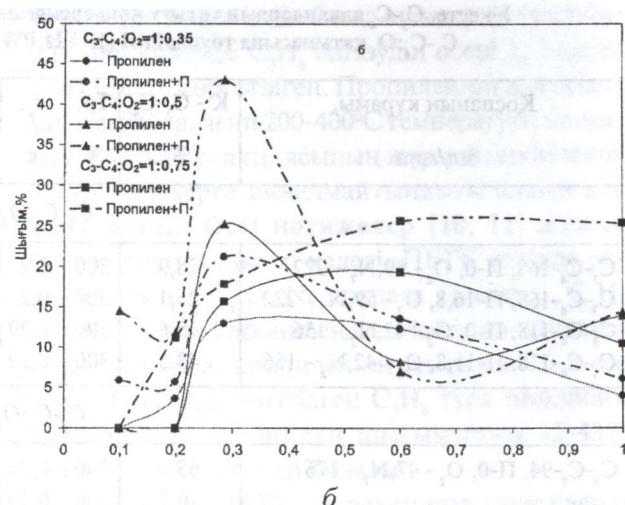
Суретте ПБТК-да түзілген  $C_2$ ,  $C_3$  олефиндердің  $C_3-C_4-O_2$  қатынасы мен  $\tau_x$  өсеріне төуелділігі көрсетілген. Қатынасы  $C_3-C_4-O_2=1:0,35$  және 1:0,75 қоспаға пропиленді енгізгенде,  $\tau_x=0,29-0,6$  аралығында  $C_2H_4$  шығымы жоғары болып келеді.  $C_3-C_4-O_2=1:0,5$  қатынасында, аз  $\tau_x=0,6-1,0$  аралығында қоспада промотор болғанда да шығым жоғары болады.

1-кесте.  $C_3-C_4$  алкандардың тотығу конверсиясындағы өнімдер шығымының жанасу уақыты мен  $C_3-C_4-O_2$  қатынасына тәуелділігі ( $15\% H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит,  $V_{kr}=1,5$ мл,  $P=1$ атм)

Қоспаның құрамы, мл/мин	K - $C_3-C_4$ , %	Tp, $^{\circ}\text{C}$	$\tau_k$ , с	Қалдықтар, мл/мин			Өнімдердің шығымы, мл/мин			
				$C_3H_8$	изо- $C_4H_{10}$	н- $C_4H_{10}$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_3H_6$
$C_3-C_4-O_2=1:0,35$										
$C_3-C_4-168$ , П-0, $O_2$ - 59, $N_2$ - 222	18,9	300	0,2	65,3	33,2	37,8	1,8	0,0	3,6	10,8
$C_3-C_4-168$ , П-16,8, $O_2$ - 59, $N_2$ - 222	26,1	300	0,2	59,4	28,8	36,0	1,8	3,6	14,4	19,4
$C_3-C_4-118$ , П-0, $O_2$ - 42, $N_2$ - 156	45,6	300	0,29	42,0	11,0	11,2	0,0	0,0	0,0	22,0
$C_3-C_4-118$ , П-11,8, $O_2$ - 42, $N_2$ - 156	48,5	300	0,29	40,3	10,2	10,3	0,0	0,0	0,0	35,8
$C_3-C_4-O_2=1:0,5$										
$C_3-C_4-94$ , П-0, $O_2$ - 47, $N_2$ - 176	63,9	300	0,29	23,8	5,1	5,1	3,0	0,0	12,7	25,4
	70,7	500	0,29	18,3	4,6	4,6	3,5	0,0	18,5	26,4
$C_3-C_4-94$ , П-9,4, $O_2$ - 47, $N_2$ - 176	66,8	300	0,29	21,0	5,2	5,0	3,3	3,0	13,7	43,1
	70,0	500	0,29	18,6	5,0	4,6	6,8	0,0	20,9	45,9
$C_3-C_4-O_2=1:0,75$										
$C_3-C_4-70$ , П-0, $O_2$ - 52, $N_2$ - 196	71,0	300	0,29	13,7	3,0	3,6	1,8	0,0	17,5	14,2
$C_3-C_4-70$ , П-7,0, $O_2$ - 52, $N_2$ - 196	72,6	300	0,29	13,0	3,2	3,0	3,3	0,0	19,8	26,4
$C_3-C_4-33$ , П-0, $O_2$ - 24, $N_2$ - 93	68,7	300	0,6	4,2	2,3	3,8	1,0	0,0	11,0	8,9
$C_3-C_4-33$ , П-3,3, $O_2$ - 24, $N_2$ - 93	76,7	300	0,6	3,0	2,3	2,4	1,2	0,0	13,7	10,0
$*C_4H_8$ – байқалмайды.										

2-кесте. ПБТК реакциясында бастапқы және пайда болған өнімдердің заттық тепе-тендігі

Шығым $C_3H_6$ , мл			$C_3H_6$ -ге шығын, мл		Реакция түскен $C_3-C_4$ , мл		Қалдықтар	
енгізілген пропиленсіз	теор. бойынша		$O_2$	$C_3-C_4$	басқа өнімдерге	барлық		
	$C_3-C_4$	$O_2$						
$C_3-C_4-O_2=1:0,35$								
–	160,4	77,4	8,2	11,3	20,4	31,7	136,3	
2,6	160,4	77,4	2,0	2,8	41,0	43,8	124,2	
–	112,6	55,1	16,8	23,0	30,8	53,8	64,2	
24,0	112,6	55,1	18,3	25,1	32,1	57,2	60,8	
$C_3-C_4-O_2=1:0,5$								
–	89,7	61,7	19,3	26,6	33,5	60,0	34,0	
33,7	89,7	61,7	20,1	27,7	38,8	66,5	27,5	
36,5	89,7	61,7	25,7	35,3	27,5	62,8	31,2	
	89,7	61,7	27,8	38,2	27,6	65,8	28,2	
$C_3-C_4-O_2=1:0,75$								
–	66,8	68,3	10,8	14,9	34,8	49,7	20,3	
19,4	66,8	68,3	14,8	20,3	30,5	50,8	19,2	
–	31,5	31,5	6,8	9,3	13,4	22,7	10,3	
6,7	31,5	31,5	5,1	7,0	18,3	25,3	7,7	

*a**б*

Этилен (а) және (б) пропилен шығымына жанасу уақыты мен қоспа компоненттері қатынасының (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>) өсері. Катализатор 15%H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/клиноптиолит, Тр=300°C, Р=1 атм.

ПБТК-да промотормен және промоторсыз пропилен алу жағдайында, сурет б, промоторды енгізу пропилен шығымының барлық қатынастарда C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,35 бастап 0,5 дейін, τ<sub>x</sub>=0,2-0,4с аралығында жоғарылауына жағдай жасайды. Ал C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,75 қоспасы үшін τ<sub>x</sub>=0,6-1,0с колайлыш.

1, 2-кесте мен суретте көрсетілгендей, реакциялық қоспаға пропилен енгізбегендеге, τ<sub>x</sub>=0,6с және C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,75 қатынаста, этиленнің тиімді шығымы 16% құрайды. Пропиленнің тиімді шығымы, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,5, τ<sub>x</sub>=0,29с болғанда 25% көрсетті.

Реакциялық қоспаға пропиленді қосымша енгізу C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> барлық қатынасында олефиндер шығымының өсуіне өкеледі: этилен – 17,4%, пропилен – 43% дейін, а, б сурет. Реакциялық қоспаға промотор енгізбеке жағдайымен салыстырығанда, оны енгізу кезінде пропилен шығымы, алынған шығым енгізілген пропиленді қоса есептегендеге 2-10 %артады.

**Корытынды.** ТБТ бойынша сутектің жұтылу кезінде жана шындардың пайда болуы, олардың басқа температуралық аймақтарға ығысы, карындылықтарының өзгеруі, ал РФА және ИҚС өдістері бойынша тасымалдағышта, дара ГПҚ ғана сейкес құрылыммен аморфты түзілімдердің пайда болуы, ГПҚ-ның тасымалдағышта жарымжартылай кристалданғаның және де ГПҚ-сорбент жүйесінде өрекеттесу жағдайында аморфты құрылымдар түзілгендігін дәлелдейді. Төменгі температурада ПБТК катализаторлардың жоғары белсенділігі осыған байланысты болуы мүмкін.

Алынған мәліметтерге сейкес, реакция қоспасына қосымша пропиленді (10% көлемде) енгізу C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> олефиндер шығымының артуына өсерін тигізді, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> алу үшін тиімді жанасу уақыты 0,6с, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,75 өнімділігі 548 л/л·Кт·с, ал C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> үшін – τ<sub>x</sub>=0,29с, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:0,5, өнімділігі 1724 л/л·Кт·с.

## ӘДЕБИЕТ

1. А.с. РК №37448. Способ получения спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> / Савельева Г.А., Исамадиева Г.Е., Оразымбетова С.Д., Досумов К., Протопопова Г.Д. // опубл. 07.12.2001 г.
2. Савельева Г.А., Тунгатарова С.А., Попова Н.М., Досумов К. // Новости науки Казахстана. Науч.-техн. сб. Вып. 4. Нефтехимия, катализ, электрохимия. Алматы, 1998. С. 21-23.
3. Савельева А., Тунгатарова С.А., Сас А.С., Бекбатырова Г.М., Попова Н.М., Досумов К. // Нефть и газ Казахстана. 1997. №3. С. 119-125.
4. Пат. 2263132 Россия. Способ получения низших олефинов и ароматических углеводородов, ОАО «Сибур-Нефтехим». Анненков Д.Н., Бабаев С.И., Байтурсынов В.Л., Вилесов В.К., Винц В.В., Казюпа Е.Н., Крупнов П.В. №2004118297/04; Опубл. 27.10.2005.
5. Арутюнов Д.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шеверденкин Е.В. Относительная конверсия низших алканов при их совместном парциальном газофазном окислении // Теор. основы хим. технол. 2005. Т. 39, № 5. С. 516-522.
6. Абдухаликов Д.Б., Савельева Г.А., Досумов К. Рентгенофазовый анализ природных сорбентов Казахстана // Межд. научно-практическая конференция молодых ученых «Химия и химическая технология», 11-13 октября 2004 г., г. Алматы. С. 16-18.
7. Кисилев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.

8. Абдухаликов Д.Б., Савельева Г.А., Доссумов К. Чанышева И.С. Исследование методом ИК-спектроскопии природных сорбентов и катализаторов на носителях, на основе фосфорновольфрамовой гетерополикислоты // Респ. научно-техническая конф. «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов», 23-24 октября 2007 г., г. Ташкент. ТХТИ. С.165-167.

9. Savelieva G.A., Tungatarova S.A., Dossumov K., Abdukhalykov D.B. Structural Transformations of Active and Selective Supported Catalysts on the Base of Heteropoly Compounds under the Action of Medium and Temperature // ICC 14 on July 8-12, 2008 Japan, Kyoto. P. 2117.

10. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное де-гидрирование углеводородов. М.: Химия, 1980. 240 с.

11. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М., 1977. 328 с.

### Резюме

Представлены результаты исследований комплексом физико-химических методов природного клиноктилолита РК

и катализатора 15%H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/клиноптилолит (элементный анализ, БЭТ, ИК-спектроскопия, РФА, ТПВ). Изучено влияние параметров реакции: соотношения C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>, времени контакта τ<sub>к</sub>=0,1-1,0 с, введения добавки пропилена в реакционную смесь на выход продуктов реакции окислительной конверсии C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> алканов.

### Summary

Results of the element analysis, BET, IR-spectroscopy, XRD, TPR of natural clinoptilolite RK and 15%H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/clinoptilolite catalyst by a complex of physical and chemical methods are submitted in the paper. Influence of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> ratio, time of contact τ<sub>к</sub>=0,1-1,0 s and introduction of propylene additive into a reaction mixture on yield of reaction products of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkanes oxidative conversion are investigated.

Институт органического  
катализа и электрохимии  
им. Д. В. Сокольского  
КН МОН РК

Поступила 28.11.08г.

Научно-исследовательский институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского КН МОН РК проводит исследования по созданию новых методов и катализаторов для промышленного производства органических соединений из природных и синтетических углеводородов. Одним из направлений является разработка методов окислительной конверсии природных и синтетических углеводородов. Для этого проводятся исследования по изучению физико-химических свойств природных и синтетических катализаторов, а также по определению их активности в различных химических процессах. В настоящем исследовании изучены физико-химические свойства природного клиноктилолита РК и катализатора 15%H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/клиноптилолит (элементный анализ, БЭТ, ИК-спектроскопия, РФА, ТПВ). Изучено влияние параметров реакции: соотношения C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>, времени контакта τ<sub>к</sub>=0,1-1,0 с, введения добавки пропилена в реакционную смесь на выход продуктов реакции окислительной конверсии C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> алканов.