

УДК 541.135.7

A.Ж. ЕРИМОВА, А.М. ДУЙСЕБЕКОВА, Н.К. САТЫБАЛДИЕВА

КСИЛОЗАНЫҢ МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН АЛЮМО-МЫС КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ГИДРЛЕНУІ

Технологиялық параметрлердің кинетикаға және ксилозаны гидрлеу механизмдеріне өсер етулері қарастырылған. Қанттарды сұйық фазалы гидрогениздеу – күрделі процесс және ең басты болып адсорбция сатысы мен катализатор бетіндегі жеке химиялық реакциялар болып табылады. Осыған барлық процестер сатыларының жылдамдық константасын есептеу мүмкін емес. Мұнда химиялық реакция жылдамдығының ықтимал константасы жайында айтылған.

Мыс-алюминий корытпаларының әртүрлі құрамдарынан алынған қанқалы Cu-катализаторының каталитикалық қасиеттері [1] зерттелді.

Зерттелген [2] катализаторлардың бір-бірінен белсенділігі және селективтілігімен ғана емес, ксилитке тұрақтылығымен ажыратылатындығы анықталған. Ксилозаны қанқалы мыс катализаторын бірнеше рет қайталарап қолдану жағдайында гидрлеу нәтижелері төрт мөртө қолдану кезінде мыс белсенділігі Cu-(50% Al), Cu-(60% Al), Cu-(70% Al) және Cu-(80% Al) мына сәйкесті қатынастарда 1,36; 2,19; 2,13; 2,2 рет төмендейтіндігін көрсетті.

Жүргізілген зерттеулерден шықкан қорытынды, қанқалық Cu-(50% Al) катализаторы ең белсенді катализатор болмағанымен, бірақ ксилитке өте тұрақты және абсолютті селективті болады.

Зерттеудердің нәтижелері [3] үшіншілік мыс катализатордың каталитикалық қасиеттерін зерттелінген жағдайда олардың ксилитке белсенді және қалыпты екендігін көрсетті. Ксилиттің жылдамдығы лигирлеуші металдардың санымен корытпалардың химиялық табиғатына тәуелді өседі.

V топтың ванадий, ниобий, VI топтың молибден және теллур металдары қосылған мыс (50%) корытпалары өте белсенді катализатор болып табылады.

Модификациялаушы металдардың мөлшері мен табиғатына қарай катализаторлардың меншікті беті өзгеріп отырады. Модификациялаушы металдар катализаторға адсорбцияланатын сутегінің табиғатына және мөлшеріне өсер етеді. Модификациялаушы қоспалар қосқаннан катализатордың түйіршікті құрамында және ұсақ санылауларда өзгерістер пайда болады.

Құйма мыс катализаторларының қасиеттерін зерттедік.

Косымша коспа ретінде – Fe, Cr, Te металдары және феррокорытпалар – феррохром (ФХ), ферромолибден (ФМо) ферросиликоальций (ФСК) және ферросиликохром (ФСХ) қолданылды.

Зерттелетін мыс катализаторлар бізben қарастырылған жағдайда ксилитке жоғарғы белсенділікті көрсетті, жылдамдық феррокорытпалар мен екінші модификациялаушы қоспалардың химиялық табиғатына тәуелді өседі, жоғары белсенділікті 5 мас.% ФМо катализаторы көрсетті.

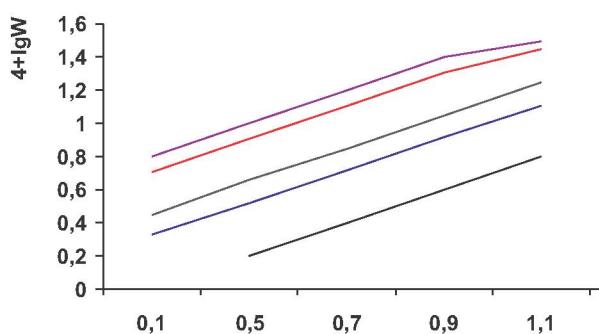
Одан ксилит шығыны 100°C және мПа 60 минутта 100% 50°C және 6 мПа-да ксилозаның гидрлену жылдамдығы Cu-50% Al-5% ФМо қоспасызың қанқалы мыстан бір қатар жоғары түрғандығы көрінеді.

Бұл алынған зерттеулер бойынша катализаторларды мына ретпен орналастыруға болады $Cu - Al - Mo > Cu - Al - Te >> Cu - Al - Cr - Fe >> Cu - Al - Cr - Ti - Cr > Cu - Al - \text{ФСХ}$. Температура 50°C-ден 100°C өсуінен ксилозаның гидрлену жылдамдығы белсенділігі төмен Cu – Al – Te – Cr катализаторларында 2,0 есеге, белсенді катализаторларда Cu – Al – ФМо 1,5 есеге күштейтіді.

Феррокорытпалар екінші қоспаның өсерін бастапқы құймалар мен катализаторлардың физика-химиялық және адсорбциялық қасиеттеріне қарап түсіндіруге болады .

Қанықпаған қосылыстың гидрленуі катализатор табиғатына, гидрлейтін қосылыстың концентрациясына, еріткіштер мен реакцияның жүру шарттарына қарай әртүрлі механизмде жүретіні белгілі.

Бұл жұмыста ксилозаны гидрлеу механизміне және кинетикаға технологиялық параметрлердің тиғізетін өсері зерттелген. Сұйық фазалы қанттар гидрогенизациясы күрделі процес және мұндағы маңызды стадия адсорбция мен катализатор бетіндегі реакция болып табылады.



1-сурет. Ксилоzanың гидрленуінің логарифмінің $1-40^{\circ}$, $2-60^{\circ}$, $3-80^{\circ}$, $4-100^{\circ}$, $5-120^{\circ}$ -да $Cu-5\%$, $Fe-3\%$ Te катализаторындағы сутегінің логарифміне тәуелділігі

Процестің барлық сатыларының жылдамдық константаларын есептеу мүмкін емес. Мұнда химиялық реакциялардың жылдамдық константаларына жақын шамалар сөз болады.

Кинетика аймақтарында процестің үйлесімді жүруін қамтамасыз ететін негізгі факторлардың бірі – реакция жылдамдығы мен ретіне есептелген гидрленетін косылыстың реакциялық ортаға (ксилоzада), бастапқы концентрациясы.

Ксилоzanың концентрациясын өзгертуен кездеңігі реакция жылдамдығының тұрақтылығы нольге тең, яғни гидрлеу бұл жағдайда катализатор беті бастапқы заттардың молекулаларымен толық қаныққанда жүреді.

Зерттелетін катализаторларда салыстырмалы жоғары температура мен қысымда ксилоzanың концентрациясының өсуінен реакцияның жылдамдығының артуы гидрленетін заттардың бөлшекті реакция ретін көрсетеді.

Соңғы жағдай, салыстырмалы қатаң шарттар мен процестің жоғары жылдамдығының нәтижесінде катализатор бетінде қанықпаған косылыстардың жетіспеушілігінен болады. Температура мен қысымның ксилоzanы гидрлеу процесінің жылдамдығына тигізетін өсері зерттелді. Сутегі бойынша реакция реті $0,5$ -тен $0,1$ -ге дейін төмендейді. Катализатордың белсенділігі артқан сайын сутек бойынша реакция реті нольге үмтілады да реакция жылдамдығы баяулайтынын атап өткен жөн. Бұл жағдай әдебиеттерде реагент-компоненттердің адсорбциялық сипатының өзгеруімен және молекулалардың белсенді орталықтарға миграциялану жылдамдығымен түсінілдіріледі.

Ксилоzanы гидрлеу жылдамдығының логарифмінің төменгі температуралар кезіндегі сутегі қысымдарының логарифміне тәуелділігі (сурет 1)

барлық катализаторларда тузу, ал $100^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$ -та екі тuzu сызықты болып сипатталады. Сутегі бойынша реакция реті тәжірибе температурасына және сутегі қысымына да тәуелді болады. Тәжірибе температурасының $40^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$ жоғарылауынан және сутегі қысымының 2-12 Мпа шегіндегі реакция реті түзулердің бірінші участеклерінен есептеп алғынған сутегі бойынша реакция реті, корытпадағы лигирлеуші қоспалардың табиғатына байланысты 1,0-0,3-ке дейін төмендейді.

Сонымен ксилоzanың концентрация мен сутегі қысымы бойынша жүргізілген тәжірибеден гидрленуші заттардың реакция реті 0-ден бөлшек санға дейін өзгеретіні көрінеді.

ӘДЕБІЕТ

1. Аширов А.М., Исаев Т.А., Кедельбаев Б.Ш. Гидрирование и гидрогенолиз углеводов // Тр. междунаучно-техн. конф. Актуальные проблемы науки, технологии производства и образования. Шымкент, 1993. I. С. 57-58.
2. Кедельбаев Б.Ш. Автореферат канд. диссерт. Синтез и технология получения ксилита и полиолов в присутствии промотированных контактов с заданными свойствами. Ташкент, 2005.
3. Кедельбаев Б.Ш. и др. Гликоли из переработки лекарственных растений // Химия природных соединений. Ташкент: АН РУз, 1997. № 3. С. 459.

Резюме

В работе изучены влияние технологических параметров на кинетику и механизм гидрирования ксилозы. Жидкофазная гидрогенизация сахаров – сложный процесс, и наиболее важным является стадия адсорбции и собственно химическая реакция на поверхности катализатора. При этом невозможно рассчитать константы скорости всех стадий процесса. Здесь может идти речь о кажущейся константе скорости химической реакции.

Поступила 23.01.2009 г.