

УДК 542.9:661.183.6:665.4

М.К. ЕРКИБАЕВА, Ж.А. НҮРГАЛИЕВ, М.Ә. СУЛЕЙМЕНОВ

АЦЕТИЛЕННИҢ La/КЕМІРТҰЗ САЗЫ КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА ТҮРЛІ ЕРІТКІШТЕРДЕ ТОТЫҒУЫ БОЙЫНША ЗЕРТТЕУЛЕР

Көмірсүткөтердің сұйық фазада тотығуының еріткіштерін таңдаудың негізгі шарты ол тотығуга тұрақтылық мен реакцияласатын заттарға қарағанда ерігіштік мүмкіндігін болуы. Сол себепті ацетиленді тотықтырганда еріткіш ретінде су, 1н HAc + 1н NaAc, ДМФА, 1н NaOH, 1н H₂SO₄, бензол, толуол, ацетон қолданылады. Ацетиленнің еріткіштегі ерігіштігі жоғары болған сайын оның катализатор бетіндегі адсорбциясы артады. Бұл жағдайлар тотығудың тұрақты өнімін алыш, қөмірсүткөтердің толық тотығуының мүмкіндігін азайтады. Соңдықтан біз еріткіштер ретінде толуол, бензол, H₂O, сулы-ацетат, ДМФА, ацетон, 1н NaOH, 1н H₂SO₄ алдық. Осы еріткіштерді Кеміртұз сазына қондырылған лантан катализаторларында зерттегендеге H₂O, сулы-ацетат, ДМФА ең қолайлы еріткіштер болып анықталынды.

Ацетилен қатарындағы көмірсүткөтердің сұйық фазадағы тотығуы соңғы уақытқа дейін аз зерттелген, соған қарамастан, органикалық қосылыстардың жоғары және маңызды класына жататын бұл көмірсүткөтерді зерттеу теориялық және тотығудың бағалы өнімдерін алуда орны ерекше.

Процесті зерттеуде қолданбалы бағыт ретінде ауадан ацетиленді тазарту болып табылады. Басқа бағыты – ацетиленді каталитикалық тотығуы арқылы кеңінен қолданылатын мақсатты және жартылай өнім – формальдегид, ацетальдегид, құмырсқа, сірке қышқылдары және тағы басқаларын алу. Бұл процестер жөнінде мағлұматтар патенттер түрінде кездеседі. Мысалы, бор қышқылына сіндірілген, қакталған саз үстінде ацетиленді тотықтырғанда формальдегид түзіледі. Ағылшын патенттік мәліметі бойынша, ацетальдегидтің сірке қышқылымен коспасы ацетиленнің ауамен 2 – 3 : 1 қатынаста тотығуы нәтижесінде және 573 - 673 K температурадағы су буының артық мөлшерінде алынады. Катализатор ретінде пемзаға орналастырылған мырыш, мыс және никель, ванадий, хром, молибден қышқылдарының тұздары қолданылады. 653 K температурада мырыш ванадатында жүргізілген тәжірибе нәтижесінде алынған: ацетальдегид 75 - 80% және сірке қышқылы 5% [1 – 10].

Еріткіштерді таңдаудың негізгі белгісі оның тотығуға тұрақтылығы және әрекеттесуші газдардың ерігіштігі болып табылады. Осының негізінде бірқатар еріткіштер зерттелген еді. Ацетиленнің бензол, толуол, 1н H₂SO₄, 1н H₂SO₄ + 1н HAc, 1н NaOH, H₂O (дист.), диметилформамидте, 1н NaAc + 1н HAc тотығуы 0,2 · 10⁻³ кг лантан құрамдас катализаторында 298 K температура кезінде

3 · 10⁻⁵ м³ еріткіште газ қоспасын реактор арқылы өткізу жылдамдығы 30 см³/мин болған кезде жүргізілді. Катализатордың белсенділігі және ацетиленнің әртүрлі еріткіштерде тотығуының анықталған өнімдерінің мөлшері 1-кестеде келтірілген.

1-кестеде келтірілген мәліметтерден су, сулы ацетат ерітіндісі және диметилформамид тәрізді еріткіштердегі көміртегі қостотығымен бірге тұрақты тотығу өнімі формальдегид түзілеттіні байқалады.

Осы еріткіштер сондай-ақ басқа еріткіштерден сінірілген газ қоспасының көлемімен тиімді айрықшаланады. Барлық басқа еріткіштерде тек қана формальдегид іздері байқалады және ацетилен көміртегі қостотығы мен суға дейін толық дерлік тотығады. 1 - суретте кисық сзықтар келтірілген. Ординаталар осінде жоғары қарай сінірілген газ қоспасының көлемі, ал төмен қарай катализатор потенциалы көрсетілген. Абсциссалар осінде тәжірибе уақыты көрсетілген.

1, 2 - суретте көрсетілгендей, еріткіш табиғаты сондай-ақ катализатор жұмысының тұрақтылығын белгілейді. Ен тиімді еріткіштерде – су, сулы ацетат ерітінділері мен диметилформамидде катализатор 1,5 - 2 сағат бойы тұрақты жұмыс істейді және де әрі қарай көрінгендей, реакция газ қоспасының сінірілуі мүлде байқалмайтын жағдайда да жалғасады. Барлық басқа еріткіштерде сінірілген газ қоспасының негізгі көлемі алғашқы 30 - 40 минутқа сәйкес келеді де, кейін газдың сінірілуі тоқтатылып, сінірілген газ көлемінің өлшенетін шамасы тәжірибе соңына дейін тұрақты болып қалады.

1, 2 - суреттерден және 1 - кестеден көрінгендей, сінірілген газ қоспасының көлемі де, сон-

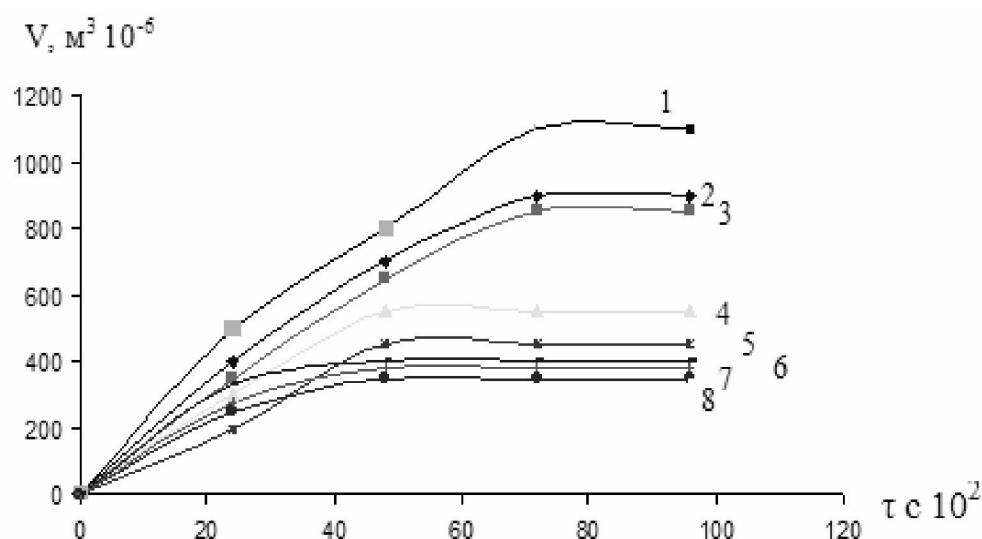
Кесте. Еріткіш табиғатының сінірлген газ қоспасы көлеміне әсері және тотығу өнімдерінің мөлшері. Тәжірибе жағдайлары: $C_2H_2 : O_2 = 4 : 1$, Treack = 298 K, W = 30 см³/мин, 21 ммоль/с

Еріткіш	Сінірлген қоспаның көлемі, $m^3 \cdot 10^{-6}$	HCOH мөлшері, 10^{-3} кг	CO ₂ мөлшері, %
Диметилформамид	1100	0,50	4
I н HAc + I н NaAc	900	0,35	14
H ₂ O (дист.)	900	0,31	24
Бензол	550	іздер	0
I н NaOH	400	0,01	99
I н H ₂ SO ₄ + I н HAc	350	іздер	100
Толуол	260	іздер	100
I н H ₂ SO ₄	200	іздер	100

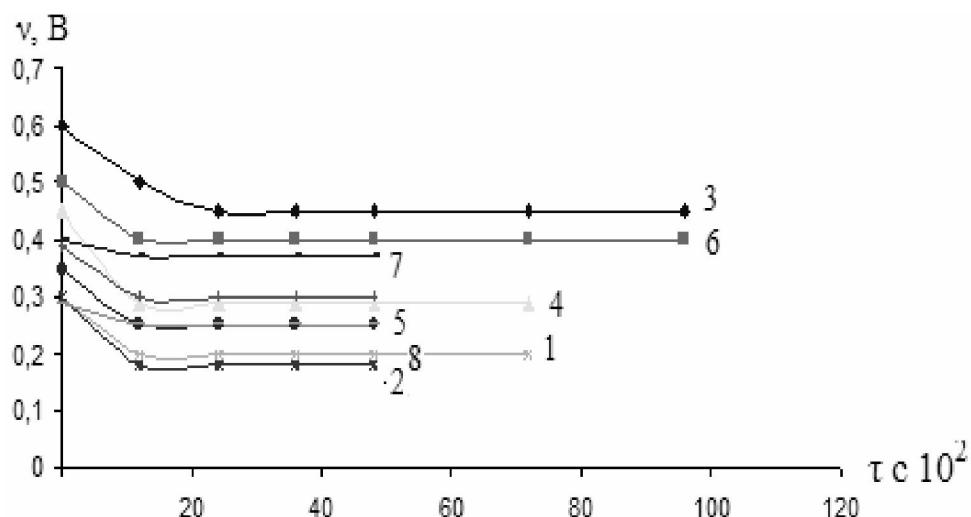
дай-ақ формальдегид мөлшері де катализатордың бастапқы потенциалы мен оның реакция барысындағы стационарлық мәніне байланысты емес. Катализатордың ең тәмен бастапқы және стационарлық потенциалдары диметилформамидте, ал ең жоғарылары I н HAc + I н NaAc байқалады. Сонымен катар осы еріткіштер сінірлген газ қоспасының көлемі және формальдегид мөлшері бойынша өте үқсас. Сондай-ақ катализатор потенциалының шамасы және көміртегі қостотығы мөлшерінің арасында да ешқандай байланыс жоқ. Диметилформамидте катализатордың ең тәмен бастапқы және стационарлық потенциалы кезінде көміртегі қостотығының ең аз мөлшері 4% байқалады. Алайда диметилформамидтегі катализатор потенциалының шамасы оның сілтілік ерітіндідегі мәнімен үқсас келеді дерлік, мұндағы ацетилен тотығуының жалғыз өнімі көміртегі қос-

тотығы болып табылады, ал оның мөлшері 99%-ға дейін жетеді.

Байқалатын құбылыс екі себеппен түсіндірілуі мүмкін. Біріншіден, газ өткізетін қондырғы шарттарында еріткіштегі әрекеттесуші газдардың ерігіштігі ең маңызды болуға тиіс. Реакция барысындағы катализатор потенциалының 0,1–0,13 В дейін жететін салыстырмалы аз ғана ауытқуларға қарағанда, жоғарғы адсорбцияланған оттегінің салыстырмалы аз ғана бөлігі реакцияға катысады. Спирттердің тотығуы кезінде, мысалы катализатор потенциалының ауытқуы 0,6–0,7 В мәндеріне дейін жетеді. Осы оттегінің жоғарғы қабатта арту жылдамдығы ацетиленнің реакциялық адсорбцияланған түрлері тәрізді едөуір дәрежеде әрекеттесуші газдардың еріткіштегі еру жылдамдығымен анықталуға тиіс. Бұл катализатор потенциалы, оның белсенділігі және реакция



Кисықтардың атаулары: 1 – диметилформамид; 2 – H₂O (дист.);
3 – I н HAc + I н NaAc; 4 – бензол; 5 – I н NaOH; 6 – I н H₂SO₄ + I н HAc; 7 – толуол; 8 – I н H₂SO₄.
1-сурет. Ацетиленнің түрлі еріткіштерде $0,2 \cdot 10^{-3}$ кг La/Кеміртүз сазы катализаторы қатысында 298 K температура кезінде газ қоспасын өткізу жылдамдығы 30 см³/мин болған кезде тотығуының кисық сзығы



Кисықтардың атаулары: 1 – диметилформамид; 2 – H_2O (дист.); 3 – I н HAc + I н NaAc; 4 – бензол; 5 – I н NaOH; 6 – I н H_2SO_4 + I н HAc; 7 – толуол; 8 – I н H_2SO_4 .

2-сурет. Ацетиленнің түрлі еріткіштерде $0.2 \cdot 10^{-3}$ кг La/Кеміртұз сазы катализаторы қатысында 298 К температура кезінде газ қоспасын өткізу жылдамдығы $30 \text{ cm}^3/\text{мин}$ болған кезде тотығуының кисық сыйығы

бағыты арасындағы байланыстың болмауы себептірінің бірі болып табылады. Екіншіден, ацетиленнің тотығу үрдісі катализатор бетінде гетерогенді, сондай-ақ реакциялық қолемде гомогенді жүзеге асрылатын ретті және параллель сатылар қосындысы ретінде жүзеге асрылуы мүмкін. Мұндай жағдайда гомогенді сатылар реакция бағытына едәуір әсер ете отырып, потенциал шамасына аз әсер тигізеді және оған байланысты болмайды.

Сонымен бірге 1, 2 - суреттегі мәліметтер бойынша барлық еріткіштерде потенциалдың кадоттық ауытқуы байқалатынын және де реакция барысында катализатордың тұрақты стационарлық потенциалы белгіленетінін атап өткен жөн.

Газ қоспасын өткізуді тоқтатқаннан кейін катализатор потенциалы реакция соында бастапқы мәнге ие болмайды. Газ өткізетін кондырығы шарттарында еріткіш концентрациясы ерітіндіде реакция соындағы стационарлық потенциал шамасын анықтайтын әрекеттесуші газдармен қанықкан.

Су, сулы ацетат ерітінділері мен диметилформамидтегі тотығу өнімдерін талдау 252 К кезінде қайнайтын формальдегид тәжірибе температурасы кезінде газ фазасына өту және де реактордан әрекеттесуші газдар ағынымен шығарылу жағдайымен едәуір дәрежеде женелдетілген. Оның адсорберлерде сумен сінірілуінен кейін ол

сулы ерітінділерден хроматографиялық өдіспен анықталды. Көміртегі қостотығы да реактордан шығарылып, газометрде шығарылатын газдармен бірге жинақталды. Сонымен қатар егер формальдегид пен көміртегі қостотығының белгілі мөлшерлері бойынша реакцияға түскен ацетилен мен оттегінің мүмкін қолемдерін есептесе және оларды эксперименттегі сінірілген газ қоспасының қолемімен салыстырса, онда газ қоспасының эксперименталды анықталған қолемдері барлық жағдайларда теориялық есептелген мәндерден асады. Осылайша бұл шарттарда реакцияның бастапқы заттары мен реакция өнімдері бойынша балансын салыстыру мүмкін емес. Белгіленген талдау өдістері кезінде анықталмайтын ацетилен тотығуының кем дегенде бір мүмкін өнімін табу қажет болды. Осы мақсатта ацетиленнің лантан құрамдас катализаторында тотығу реакциясының болжанатын сыйбасы карастырылған еді.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Cullis C.F., Hucknall D.Y. The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts // J.Catal. - 1984. - Vol. 86, №1. - P.187-200.

2. Алхазов Т.Т., Аджасов К.Ю., Багиев В.Н. Одностадийное каталитическое окисление пропилена в ацетон и уксусную кислоту // Нефтехимия. - 1979. - Т.19. №5. - С.757-761.

3. Vitry D., Morikawa Y., Dubois J.L., Ueda W. Mo-V-Te-(Nb)-O mixed oxides prepared by hydrothermal synthesis

for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid // Appl.catal. – 2003. – Vol.251. – P.411-424.

4. Baichun Zhu, Hongbo Li, Weishen Yang, Liwu Lin. Effects of reaction conditions on the selective oxidation of propane to acrylic acid on Mo-V-Te-Nb oxides // Catal. Today. – 2005. – Vol.93-95. – P.229-234.

5. Landi G., Lisi L., Volta J.-C. Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid // Catal. Today. – 2004. – Vol.91-92. – P.275-279.

6. Solsona B., Lopez Nieto J.M., Oliber J.M., Gumbau J.P. Selective oxidation of propane and propene on MoVNbTeO catalysts. Effect of chemical composition in catalysts prepared by slurry // Catal. Today. – 2004. – Vol.91-92. – P.247-250.

7. Oliber J.M., Lopez Nieto J.M., Botella P. Selective oxidation and ammonoxidation of propane on a Mo-V-Te-Nb-O mixed metal oxide catalyst: a comparative study // Catal. Today. – 2004. – Vol.96. – P.241-249.

8. Wataru Ueda, Damien Vitry, Tomokazu Katou. Structural organization of catalytic functions in Mo-based oxides for propane selective oxidation // Catal. Today. – 2004. – Vol.96. – P.235-240.

9. Кукушкин Ю.Н., Кобозев В.В., Морозова Л.П. О катализитическом превращении ацетилена в щавелевую кислоту // Ж. прикл. химии. – 1970. – B.43. №12. – 2759-2760 с.

10. Темкин О.Н., Флид Р.М. Катализитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. – М.: Наука, 1968. - 188 с.

Резюме

Известно, что основными критериями для подбора растворителей является окислительная стойкость и растворимость ацетилена. Чем выше растворимость ацетилена в растворителе, тем больше будет его адсорбция на поверхности катализатора. Эти условия нужны для получения стабильных продуктов окисления и уменьшения вероятности полного окисления углеводородов. Поэтому в качестве растворителей исследовались толуол, бензол, H_2O , 1н HAc + 1н NaAc, ДМФА, ацетон, 1н NaOH и 1н H_2SO_4 . При исследовании этих растворителей на лантан содержащих катализаторах, нанесенных на Кемиртузскую глину, было установлено, что самыми оптимальными растворителями являются H_2O , 1н HAc + 1н NaAc и ДМФА.

Summary

It is known that the basic criteria for selection of solvents is oxidising resistance and solubility of acetylene. The more solubility of acetylene in solvent, the more its adsorption on a catalyst surface. These conditions are necessary for production of stable products of oxidation and reduction of probability of full oxidation of hydrocarbons. Therefore toluene, benzene, H_2O , 1N HAc + 1N NaAc, DMFA, acetone, 1N NaOH and 1N H_2SO_4 were investigated as solvents. At research of these solvents on lanthanum containing catalysts supported on Kemirtuz clay it has been established that the most optimal solvents are H_2O , 1N HAc + 1N NaAc and DMFA.

С. Торайғыров атындағы

Павлодар мемлекеттік университеті,
Павлодар қ.

19.10.2010 ж. түсті