

ӘӨЖ 542.9:661.183.6:665.4

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

КЕМІРТҰЗ САЗЫНА ҚОНДЫРЫЛҒАН ЛАНТАН КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДАҒЫ АЦЕТИЛЕН МЕН ПРОПИЛЕННИҢ ӘРТҮРЛІ ЕРІТКІШТЕРДЕ СҮЙЫҚ ФАЗАЛЫ ТОТЫГУЫ

Пропиленді тотығу процесінде еріткіштер зерттелді: декалин, диметилформамид, су, сулы- ацетат, сірке қышқылы. Пропиленнің сірке қышқылында жақсы еритіні катализатор бетінде адсорбциясын жеңілдетіп, газдың ағынды қондырығысы жағдайында сірке қышқылының 5 және 10 % тиімді болып табылады. Пропиленнің тасымалдағышқа қондырылған лантан құрамдас катализаторлары негізіндегі сүйық фазалы тотығу өнімдерін талдау нәтижесінде пропиленді тотықтырған кездегі ең талғамды болып пропион альдегиді анықталды, бұл катализатор Павлодар Кеміртұз сазына қондырылған.

Пропиленнің лантан құрамдас катализаторларында суда тотығуы нәтижесінде негізгі өнім – акрил қышқылы. Жабық жүйеде катализаторлар енгізген жағдайда полимеризация өнімдерімен тез уланатыны анықталған. Ағынды қондырығы ауысу кезінде еріткіш ретінде суды пайдалана отырып, кейбір дәрежеде жүйедегі катализатордың улануын азайтуға мүмкіндік береді. Процесті жабық жүйеде жүргізгенде 50 см³ газ қоспасы сінірлісінде ағынды қондырығыда 200 см³ газ сінірледі. Бұндай жүйеде негізгі өнім акрил қышқылы (1-кесте) болып табылады да оның шығымы 77 % құрайды. Бірақ бұл реакция суда пропиленнің аз ерігіштерімен шектеледі.

Пропиленнің сірке қышқылында жақсы еритіні катализатор бетінде адсорбциясын жеңілдетіп, газдың ағынды қондырығысы жағдайында сірке қышқылының 5 және 10 % тиімді болып табылады. Тәжірибелер 353 К жүргізілді, өйткені жоғары температурада сірке қышқылы реакция облысынан едәуір көлемде газ ағынымен ұшырылып кетеді. Пропиленнің сірке қышқылында тотығу нәтижелері кестеде және суретте көрсетілген. Судан сірке қышқылына ауысу газ қоспасының сінірлуін 300 мл-ге дейін жоғарылауына әкеледі және судағыдай сірке қышқылы ерітінділерде пропиленнің негізгі тотығу өнімі акрил қышқылы болып табылады. Әдебиеттен белгілі полимеризация процестерін тежейтін қасиеттерге ие натрий ацетаты мен натрий фторидын сірке қышқылының ерітіндісіне қосу арқылы пропиленнің және одан түзілетін тотығу өнімдерінің полимеризациясын тоқтатуға болады. Процестің бағыты күрт өзгеріп, түзілетін өнім акрелеинге де, акрил қышқылына да сәйкес

келмейді. Пропион альдегиді түзілетіні болжамдалынды. Бұл болжам хроматографиялық әдіспен және қағаз хроматографиямен дәлелденді.

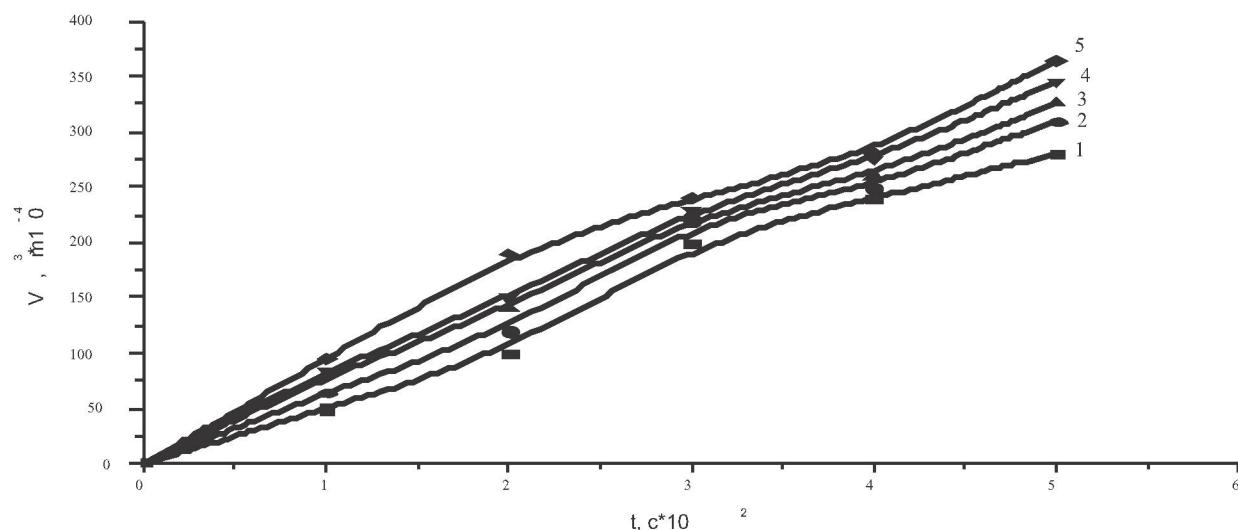
Кеміртұз сазына қондырылған лантан катализаторларын сүйық фазадағы ацетилен мен пропиленді тотығуында келесі заңдылықтар байкалды:

Судағы, 1н HAc + 1н NaAc және диметилформамид негізіндегі пропиленнің лантан катализаторындағы тотығуында негізгі өнімдер ретінде акрил қышқылы, акрелеин, этилен, пропион альдегиді, ацетальдегид және формальдегид болып табылады. 2-кестеде көрсетілгендей, ацетат ерітіндісінде негізінен пропанол мен пропион қышқылын алудың негізгі шикізаты болып табылатын пропион альдегиді түзіледі. Ол ауыл шаруашылығында, химика-фармациялық өндірісте, тәмен қысымдағы полиэтилен алуда және т.б. өндірістерде кеңінен қолданылады. Пропиленнің тасымалдағышқа қондырылған лантан құрамдас катализаторлары негізіндегі сүйық фазалы тотығу өнімдерін талдау нәтижесінде пропиленді тотықтырған кездегі ең талғамды болып пропион альдегиді анықталды, бұл катализатор Павлодар Кеміртұз сазына қондырылған.

Көмірсүтектердің сүйық фазалы тотығуында еріткіштерді тандаудың негізгі критерийі олардың тотығуға тұрактылығы және реакцияға түсестін заттардың еру қабілеттілігі болып табылады. Сондықтан ацетиленнің тотығуында еріткіш ретінде су, 1н HAc + 1н NaAc және C₃H₇ON тандаап алынды. 3-кестедегі мәліметтерге сүйене отырып судан диметилформамидке көшкен кезде ацетиленнің толық тотығу реакциясының улесі азайып, глиоксаль ыдырауының

1-кесте. Пропиленнің әртүрлі еріткіштерде тотыгуы. Тәжірибе жағдайлары: 353 К

Еріткіш	Талғамдылығы, %						
	Акрил кышкылы	Акролеин	Этилен	Пропион альдегид	Ацетальдегид	Формальдегид	Газ қоспасының конверсиясы, %
Декалин	1.1	0.5	0.2	97.9	0.3	0.3	10.0
H_2O	68.1	10.1	4.2	-	9.6	6.5	3.9
5 % CH_3COOH	69.5	18.6	2.8	0.8	6.4	1.9	5.6
5% $(\text{CH}_3\text{COOH}) + 0.5 \text{ H CH}_3\text{COONa}$	4.6	2.3	0.4	91.7	0.7	0.3	7.1
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 1 H (CH_3COONa)	-	0.6	0.3	98.7	0.2	0.2	7.2
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 2 H (CH_3COONa)	-	0.1	0.5	96.4	1.3	1.4	8.6
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 1 % (NaF)	22.2	11.8	2.5	44.4	8.1	10.0	5.1
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 5 % (NaF)	19.6	5.8	5.4	58.8	4.6	5.8	4.9
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 10 % (NaF)	-	5.3	6.8	76.3	4.6	7.0	5.4
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 10 % (NaF) +	-	0.3	іздер	96.9	2.0	0.8	9.3
2 H (CH_3COONa)	-	6.0	2.0	50.0	7.0	4.0	3.5
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 0.1 % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	30.0	10.0	10.0	25.0	33.3	21.6	2.9
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 5% $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	-	4.0	іздер	95.0	3.0	1.5	2.7
5 % $(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ 10% $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn})$	-	20.0	-	35.5	18.1	26.4	2.3



Кисықтардың атаулары: 1 – Cy, 2 – 5% CH_3COOH , 3 – 5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 1\text{H CH}_3\text{COONa}$,
4 – 5% $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H CH}_3\text{COONa}$, 5 – Декалин

1-сурет.– Пропиленнің әртүрлі еріткіштерде 0,2 10^{-3} кг La/Кеміртүз сазы катализаторы қатысында 353 К температурда газ қоспасын өткізу жылдамдығы 30 $\text{cm}^3/\text{мин}$ болған кезде тотыгуының кисық сыйықтары

2-кесте. Кеміртұз сазына қондырылған лантан катализаторларындағы пропиленнің әртүрлі еріткіштерде сұйық фазалы тотығуы. Тәжірибе жағдайлары: 25°C, C₃H₆ : O₂ = 4 : 1, W_{коспа} = 5 сағ.⁻¹

Еріткіш	Катализатор	Өнімдердің шығымы моль 10 ⁻⁴										Конверсия дәрежесі, %	C ₂ H ₅ COH бойынша талғамдылығы, %
		C ₃ H ₆	O ₂	C ₃ H ₅ OH	C ₃ H ₃ OH	C ₂ H ₅ COH	C ₂ H ₄	HCOH	CH ₃ COH	C ₂ H ₃ COOH			
H_2O ДМФА La/черни 1н HAc + 1н NaAc	0.2 г/La/черни 0.2г	240	60	20	4	3	5	6	4	248	13	1	
	280	70	15	10	200	5	6	6	100	16	57		
	0.2г	320	80	20	4	298	5	6	4	53	18	75	
	2г/La/C (Екібастұз)	280	70	15	3	308	4	5	3	2	16	88	
	2г La (Шептікел)	290	70	15	6	308	6	7	4	4	15	88	
	2г La (шлам)	240	60	13	4	255	3	4	7	4	13	85	
	2гLa (сазбалшық)	360	90	20	4	355	6	4	3	50	21	97	

61

3-кесте. Ацетиленнің Кеміртұз сазбалшығына қондырылған La катализаторларында сұйық фазадағы тотығу өнімдерінің талдау нәтижелері
Тәжірибе жағдайлары: 25°C

Еріткіш	Катализатор	Газ фазасындағы шикізаттың реакцияға түскен мөлшері, моль 10 ⁻⁴		Өнімдердің шығымы моль 10 ⁻⁴					Конверсия дәрежесі, %	HCOH бойынша талғамдылығы, %
		C ₂ H ₂	O ₂	HCOH	OHCCCHO	H ₂ O	CO	CO ₂		
H_2O 1нAc+1н NaA ДМФА	0.2 г/La	280	386	204	102	78	204	78	30	30
	0.2г La/черни	290	354	250	100	22	250	22	29	39
	2 г/La / C (Екібастұз)	350	364	300	90	12	300	12	32	42
	0.2 г/La	340	360	290	94	13	290	13	31	41
	2г La (Шептікел)	350	370	300	94	13	300	13	32	41
	2гLa (сазбалшық)	290	310	230	108	16	230	16	31	41
	2г La (шлам)	380	420	350	90	10	350	10	36	49

салдарынан түзілетін формальдегид пен көміртек тотығының үлесі өседі. Ацетиленнің диметилформамидте жақсы еруі оттегімен салыстырғанда ацетиленнің катализатор бетіндегі адсорбциясын күштейтеді. Процестің талғамдылығы яғни CO_2 мен H_2O дейін толық тотығу процесі өтпеудің ықпалын тигіздеді.

ӘДЕБІЕТ

1. Кукушкин Ю.Н., Кобозев В.В., Морозова Л.П. Об окислении ацетилена до щавелевой кислоты // Ж. общ. химии. – 1972. – В.42. №7. – 1609-1610 б.
2. Диксон Дж. К., Лонгфилд Дж. Е. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. – М.:Химия, 1963. – 203 б.
3. Голодец Г.И. Гетерогенно-катализитическое окисление органических веществ. Киев.:Наукова думка, – 1978. – 374 б.
4. Вольфсон В.Я., Чашечникова И.Г., Зеневская О.С., Чугаева О.Т. Глубокое окисление C_2H_2 на бинарных окисных катализаторах // Сб. Катализ и катализаторы. – Киев. – 1971. – В.8. – 26-30
5. Akimoto M., Ichikawa K., Echigoya E. Kinetic and adsorption studies on vapor-phase catalytic oxidation of olefine over silver // J. Catal. – 1982. Vol.76, №. 2, P.333-334.

Резюме

При исследовании окисления пропилена использовали растворители декалин, H_2O , CH_3COOH , диметилформамид и т.д. Учитывая, что пропилен хорошо растворяется в уксусной кислоте, что способствует лучшей адсорбцией пропилена на катализаторе, в условиях проточной по газу установке, перспективным оказалось использование 5 % и 10 % -ных растворов уксусной кислоты. Из результатов анализа продуктов жидкофазного окисления пропилена на лантаносодержащих катализаторах на носителях, наиболее селективным по выходу пропионового альдегида является катализатор, в качестве носителя которого используется Кемиртузкая глина Павлодарской области.

Summary

At research of oxidation of propylene solvents – decalyne, H_2O , CH_3COOH , dimethyl formamide etc. were used. Considering well dissolution of propylene in acetic acid that promotes the best adsorption of propylene on catalyst in the conditions of flowing set the use of 5% and 10% solutions of acetic acid is perspective. From results of the analysis of products of liquid phase propylene oxidations on lanthanum containing supported catalysts the most selective by yield of propionic aldehyde is the catalyst supported on Kemirtuz clay of the Pavlodar area.

*Инновациялық Евразия Университеті,
Павлодар қ.*

12.09.2010 ж. түсті