

*Д.Е. ҚҰДАСОВА,¹ Б.Ш. КЕДЕЛБАЕВ,² А.Т. МАСЕНОВА,
Б.Ж. МУТАЛИЕВА, Д. ТӨРТБАЕВА*

МОДИФИЦИРЛЕНГЕН RE-КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ТОЛУОЛДЫ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНГЕ ДЕЙІН ГИДРЛЕУДІҢ КИНЕТИКАСЫ МЕН МЕХАНИЗМІ

Модифицирленген Re-катализаторында толуолды метилциклогексенге дейін гидрлеудің кинетикасы мен механизмінің нәтижелері көлтірілген. Өнімдердің хроматографиялық талдауы толуолды гидрлеу кезінде метилциклогексеннен басқа, қосымша өнім ретінде өте аз мөлшерлерде онда метилциклогексадиен мен метилциклогексан түзіледі.

Берілген жұмыста титан мен марганецпен модифицирленген, қондырғыштарға қондырылған рений катализаторларда толуолды метилциклогексенге дейін гидрлеу процесінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Ароматты қемірсүтектер құрылышының төмендеуі мәселелерін көптеген әдістермен шешүге болады, соның ішінде, оларды адсорбциямен немесе экстракциямен бөліп алу, сондай-ақ басқа заттарға айналуы, яғни, өте зиянды қосылыстарға айналады. Отындардың пайдалану қасиеттерін жақсартатын ең тиімді әдістердің біріне олардың гидродеароматизациясы жатады, өсіреле бензинге қолданылады және бұл әдіс ароматты қемірсүтектерді катализаторлар қатысында гидрлеу процесіне негізделеді.

Өндірісте гидрогенизациялау процестері қатал жағдайларда металл-тотықтық катализаторлар Co, Mo, Ni, Cu, W, Mn металдарын және басқа ауыспалы металдарды қолданып жүргізіледі (сүтегі қысымы мен температура жоғары болады). Соңғы кездері өте арзан және көптеп кездесетін катализаторларға, ферроқұймалармен моди-

фицирленген құймалық никель катализаторлары мен модифицирленген қондырғыштарға қондырылған катализаторлар гидрогенизациялау процесінде кең қолданылып жүр.

Модифицирленген қондырғышқа қондырылған Re-катализаторларында толуолды метилциклогексенге дейін гидрлеудің селективті журуінің заңдылықтарын анықтау үшін реакция кинетикасы зерттелді. Барлық кинетикалық зерттеулер колонналы типтес ағымдық болат реактордағы катализатордың стационарлы қабаттарында жүргізді. Температуралы реттеу үшін термореттегішті қолданады және онда реакцияға энергияның берілуін төмендету мақсатында толуол мен метилциклогексенді 1:1 көлемдік қатынасында араластырады. Колонна типтес ағымдық реакторды қолдану кезінде жүретін процестің мынадай жағдайлары анықталды: $P_{H_2}=1$ МПа, $T=373$ K, қосындыны берудің көлемдік жылдамдығы – 0,4 сағат¹. Субстрат және катализатордың концентрациялары өзгеріп отырады.

Әртүрлі концентрациялар C_o мен C_k кезіндегі уақытқа байланысты толуол конверсиясының

1-кесте. Re/ γ -Al₂O₃, Re-Mn/ γ -Al₂O₃, Re-Ti/ γ -Al₂O₃ катализаторларында толуолдың әртүрлі қатынастары үшін уақыт бойынша толуол конверсиясының тәуелділігі

$\alpha = C_o/C_k$ қатынасы	Реакция уақыты, (с)	Конверсия, %		
		Re/ γ -Al ₂ O ₃	Re-Mn/ γ -Al ₂ O ₃	Re-Ti / γ -Al ₂ O ₃
$\alpha_1=1$	600	20	21	31
	1200	42	43	48
	1800	68	62	56
	2400	86	82	69
	3000	92	91	85
$\alpha_2=2$	600	23	23	32
	1200	45	45	51
	1800	70	65	72
	2400	88	86	85
	3000	95	93	93
$\alpha_3=3$	600	26	26	34
	1200	48	48	52
	1800	72	69	74
	2400	91	87	89
	3000	93	94	95
$\alpha_4=4$	600	28	31	36
	1200	52	49	61
	1800	74	56	78
	2400	92	79	92
	3000	96	92	96
$\alpha_5=5$	600	31	30	40
	1200	55	47	65
	1800	76	54	80
	2400	95	77	95
	3000	97	90	97

тәуелділігін бағалауға мүмкіндік беретін критерий ретінде олардың катынастары алынды.

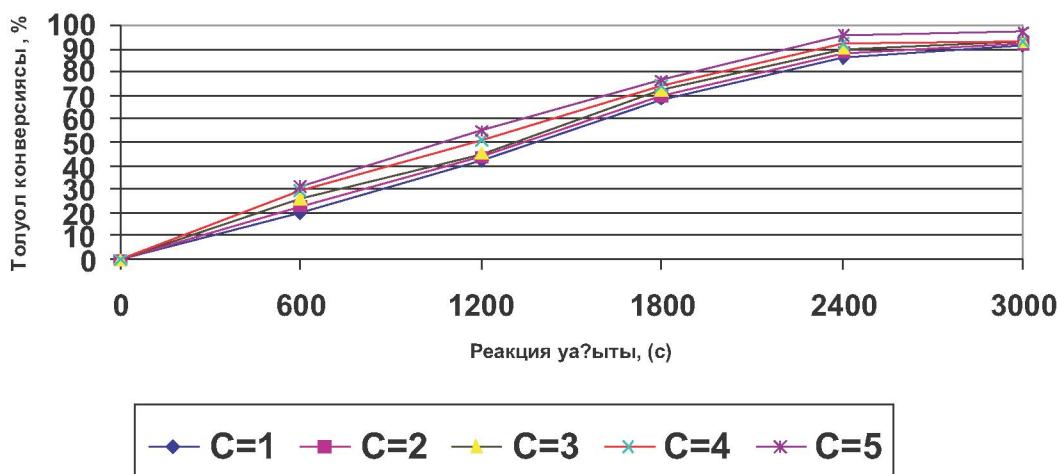
Зерттелетін толуолдың мөлшері бойынша толуол конверсиясы тәуелділігінің көрсеткіштері 1-кесте мен 1, 2, 3-суреттерде келтірілген.

Суреттерден α шамасын жоғарылатса, процестің баяу жүретіні байкалады, бұл көптеген каталитикалық процестерге тән құбылыс. Тәжі-

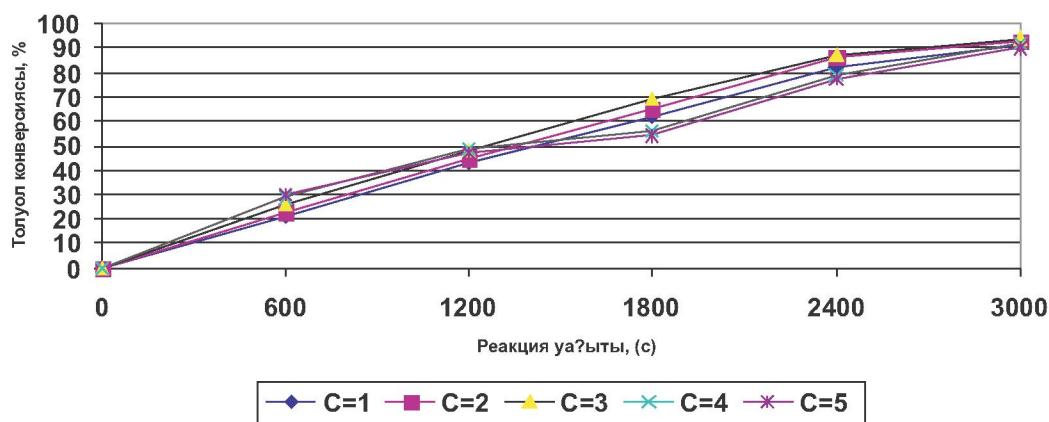
рибеден алынған көрсеткіштер негізінде α жүктемесіне жартылай ыдырау ($\tau_{0,5}$) уақытының тұзузызықтық тәуелділігі түрғызылды.

$$\tau_{0,5} \approx \alpha^n, \quad (1)$$

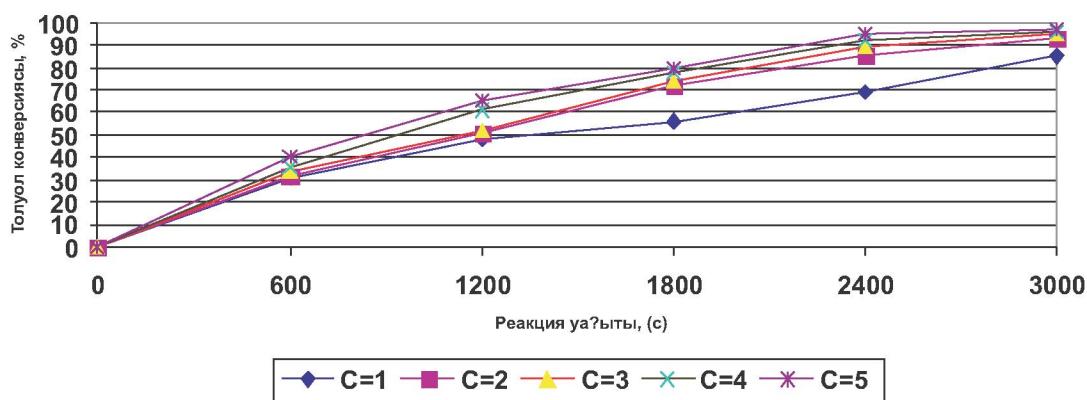
Мұнда n – катализатор түріне (типіне) тәуелді параметр, ол графикалық түрде $\ln \alpha$ hen $\ln \tau_{0,5}$ тәуелділігінің қисықтық бұрышының тангесі



1-сурет. Re/ γ -Al₂O₃ катализаторларда толуол конверсиясының уақыт бойынша тәуелділігі



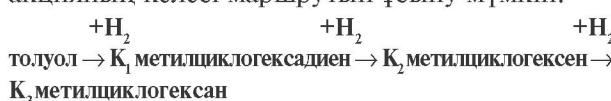
2-сурет. Re-Mn/γ-Al₂O₃ катализаторларда толуол конверсиясының уақыт бойынша тәуелділігі



3-сурет. Re-Ti/γ-Al₂O₃ катализаторларда толуол конверсиясының уақыт бойынша тәуелділігі

ретінде анықталады және катализаторлардың барлық түрлері үшін $n=1$ болатыны анықталған.

Өнімдердің хроматографиялық анализі көрсеткендегідей, толуолды гидрлеу метилциклогексадиен мен метилциклогексененнің пайда болуымен өтеді. Басқа өнімдер байқалмағаны үшін реакцияның келесі маршрутын ұсыну мүмкін:



Мұнда K_1, K_2, K_3 – кинетикалық параметрлер.

Толуолды гидрлеу жоғары селективтікпен өткені үшін және катализаттағы метилциклогексадиеннің және метилциклогексененнің болмауы жағдайында $K_1, K_3 >> K_2$ деп есептеп, екінші саты орын алғанын байқауға болады.

$\ln\alpha$ -ден $\ln\tau_{0.5}$ сызықтық тәуелділік жаңа тәуелсіз айнымалымен көлтірілген уақытты T_{np} енгізуге мүмкіндік береді:

$$T = \tau / \alpha^n, \quad (2)$$

Мұнда, τ – реакцияның ағымдық уақыты.

Катализатордың жүктемесінің түрлі шамалары

кезінде алынған эксперименталдық мәліметтердің ынғайлы болуы үшін толуол мен метилциклогексеннің өлшемсіз концентрацияларына өтеміз.

$$X_i = \frac{C_i}{C_0}, \quad (3)$$

Мұнда, $I = 1,2$ толуол мен метилциклогексен үшін тәртібі бойынша

C_1 – толуол немесе метилциклогексенің ағымдық концентрациясы.

Тәжірибелік мәліметтерді математикалық баяндау келесі дифференциалдық теңдеулер жүйесі ретінде ұсынылуы мүмкін.

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -W_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = -W_2 \end{cases} \quad (4)$$

Мұнда, W_1, W_2 – толуолдың бастапқы бірлікті концентрациясы кезіндегі реакция жылдамдығы, C_0 – 1 моль/л және C_k – 1 моль/л, бірліктік концентрациялық катализаторлар.

Гидрлеу кинетикасын баяндаушы математикалық модель параметрлерін есептеу кезінде келесі бастапқы шарттар берілген болатын:

$$T=0 \quad X_1 = 1 \quad X_2 = 0$$

Қайтымды мәселені шешу нәтижелері бойынша барлық катализаторлар үшін гидрлеу кинетикасын сәйкес баяндаушы математикалық модельдері тандалды (2-кесте), яғни эксперименталдық нұктелер есептік қысық сыйығымен үйлеседі.

Алынған математикалық модельдер модифицирленген қондырғыштарға қондырылған рений катализаторларында толуолды гидрлеу кинетикасының формалды сипатталуы болып табылады.

2-кесте. Толуолды гидрлеудің кинетикалық модельдері

Катализикалық жүйе	Модельдері	Q
Re/ γ -Al ₂ O ₃	$W = \frac{kx_1}{x_1 + ax_2}$	0,32
Re-Mn/ γ -Al ₂ O ₃	$W = \frac{kx_1}{(x_1 + ax_2)^2}$	1,44
Re-Ti/ γ -Al ₂ O ₃	$W = \frac{kx_1}{(x_1 + ax_2)^2}$	2,35

Мұнда, Q – катализатор субстраты мен өнім.

Координациясын есепке алушы координациялық параметр 2-кестеде көрініп тұрғандай барлық катализатор түрлөрі үшін жылдамдықтың концентрацияға құрделі тәуелділігі байқалады. Гидрлеу механизмі туралы гипотезаны әрі қарай ұсыну үшін модельдеудің алынған нәтижелері көрсеткендегі координациялық (адсорбциондық) параметр пайда болады. Аррениус теңдеуіндегі параметрлерді есептеу үшін температурасы 363 К-нен 393К-ге дейін өзгеріп тұрған жағдайда толуолды гидрлеу бойынша эксперименттер өткіzlді. Статистикалық анализ бойынша эксперимент дәлдігі шегінде Q координациялық параметрін тұрақты және температураға тәуелсіз деп есептеуге болады.

Катализикалық көрсеткіштер негізінде дайындалған катализаторлар катысында жүретін келесідей реакция маршрутын болжауға болады:

Re/ γ -Al₂O₃ катализаторында жүретін реакция маршруты

1. A + Z \longrightarrow Z A
2. Z A + H₂ $\xrightleftharpoons[]{} Z A$
3. Z A H₂ \longrightarrow ZX
4. ZX + 2 H₂ \longrightarrow ZB
5. ZB + A \longrightarrow Z A + B

Z – катализикалық орталық; A – толуол; B – метилциклогексен; X – метилциклогексадиен, метилциклогексан.

Re-Mn / γ -Al₂O₃, Re- Ti / γ -Al₂O₃ катализаторларда жүретін реакция маршруты

1. Z₁ + A \longrightarrow Z₁A
2. Z₂ + H₂ \longrightarrow Z₂H₂
3. Z₂H₂ \longrightarrow Z₂ + 2H
4. Z₁A + 2H \longrightarrow Z₁A 2H
5. Z₁A 2H \longrightarrow Z₁X
6. Z₁X + 2H \longrightarrow Z₁B
7. Z₁B + A \longrightarrow Z₁A + B

Z₁ – толуол үшін белсенді орталық; Z₂ – сутегі үшін белсенді орталық.

Осылайша алынған марганец және титанмен модифицирленген Al₂O₃ қондырғышқа қондырылған рений катализаторлары толуолды селективті гидрлеу катализаторлары ретінде зерттелді. Алынған катализаторлардың ішінен ең жоғарғы белсенділік пен селективтілікті Re-Ti/ γ -Al₂O₃ катализаторында байқауға болады, бұл ондағы титаның модифицирлеуші әсерімен түсіндіріледі.

ӘДЕБИЕТ

1. Виннер и др. Всемирная топливная хартия // Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. №6. С. 50-55.

2. Утельбаева Б.Г., Кедельбаев Б.Ш., Султанов П.А. Использование отходов переработок металлургических заводов при восстановлении органических соединений// НИО ЮК. 1998. №6(15). С. 158-160.

3. Ахназаров С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 19. 159 с.

4. Бондарь А.Г., Стальноха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1976. 184 с.

Резюме

В данной статье приведены результаты кинетика и механизм гидрирования толуола до метилциклогексена на модифицированных Re-катализаторах. Хроматографический анализ продуктов показал, что гидрирование толуола происходит с образованием метилциклогексена и в небольшом количестве выделяются метилциклогексадиен и метилциклогексан как побочные продукты.

Summary

In present article the results of kinetics and mechanism of hydrogenation of toluene up to methylcyclohexene on modified supported Re-catalysts have been investigated. Chromatographic analysis of products has shown that toluene hydrogenation occurs with formation of methylcyclohexene and small amounts of methylcyclohexadiene and methylcyclohexane as by-products.

М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ,

Д.В. Сокольский атындағы «Органикалық катализ және электрохимия» институты,

Алматы қ.

05.03.2010 түсмі