

УДК.541.128

Д.Е.КҮДАСОВА¹, Д.Р. ТӨРТБАЕВА, А.Т. МАСЕНОВА², А.М. ЕСИМОВА

Re-КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ТОЛУОЛДАН МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНДІ СИНТЕЗДЕУ

Толуолды метилциклогексенге дейін гидреу реакциясында титан мен марганецпен модифицирленген алюминий тотығы тасымалдаушақа қондырылған рений катализаторлардың каталитикалық қасиеттері зерттелді. Сондай-ақ процестің онтайлы параметрлері анықталып, жүзеге асырылды.

Макалада ауыспалы металдармен (Ті мен Mn) промотрленген алюминий тотығы негізіндегі тасымалдаушақа қондырылған рений катализаторларда толуолды метилциклогексенге дейін гидреу карастырылған.

Жұмыстың мақсаты толуолды метилциклогексенге дейін гидреу үшін ауыспалы металдармен (титан мен марганецпен) промотрленген алюминий тотығы тасымалдаушақа қондырылған рений катализаторларын жасаудың технологиясын өндірісте жүзеге асыру перспективаларын жасау болып табылады.

Әрі қарай, промотрленген рений катализаторларда толуолды метилциклогексенге дейін гидреу процесінің математикалық моделі жасалды.

Гидрогенезация процесінде ең арзан және тез табылатындарға тасымалдаушаштарға қондырылған катализаторларды жатқызуға болатыны белгілі болды [1].

Берілген жұмыста титан мен марганецпен модифицирленген, тасымалдаушақа қондырылған рений катализаторларында толуолды метилциклогексенға дейін гидреу процесінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Шығатын катализаторларды белгілі әдістеме бойынша /2/ сініру мен кептіру арқылы дайындаиды. Осылайша рений катализаторларының әртүрлі құрамдағы 12 түрі жасалды. Катализаторлардың белсенділігін зерттеу бойынша сынақтар реакционды ортада қарқынды араластыру кезінде, зертханалық қондырғыда жүргізілді. Бұрын жасалған әдістеме бойынша /3/ гидреу өнімдері «Хром – 3» хроматографта талданды.

Алғынған катализаторлардың каталитикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері 1-кестеде көлтірілген.

1-кестеден көріп отырғандай, промотрленген катализаторлар метилциклогексен бойынша жоғарғы белсенділік көрсетеді, соңғысының түзілу жылдамдығы, әртүрлі бойынша, модификаторлардың мөлшеріне байланысты жоғарылайды. Өте

үлкен белсенділікті катализаторлар ішінен 3% мас. Re-Ti/ γ -Al₂O₃ катализаторы көрсетеді. Оndaғы метилциклогенсен шығымы, 4 МПа және 160°C кезінде, 60 минуттағы гидреуде 24% құрайды.

Химиялық реакторда реагенттердің катализикалық өзгеріске түсінің математикалық моделін жасау үшін катализатордың жоғарғы бетінде жүретін химиялық реакцияның кинетикалық модельі алынады. Реакциялық қоспа құрамы мен температураға катализатор жоғарғы бетінің химиялық реакция жылдамдығына тәуелділігінің қызметін біле тұра, катализатордың бірлік көлемінде болатын реакция жылдамдығын және бастапқы компоненттің қажетті өнімге айналу селективтілігін есептеуге болады. Бұл екі өлшемдер өндірістік катализаторларды сипаттау үшін маңызды.

Басқа жағынан алғанда, кинетикалық модельдерді колдану аймағы – бұл химиялық реакциялардың механизмін менгеру болып табылады. Модельдерге талдау жасау тәжірибелің жүргізілуін және тәжірибе жағдайы өзгерген кезде реакция механизмінің нақты жағдайларын болжауға және анықтауға мүмкіндік береді. Сондықтан катализикалық реакцияның кинетикалық моделін жасау нақты және жауапты міндеттердің бірі екендігі мәлім. Кинетиканы модельдеу саласының жетістіктері шолу макалаларында және монографияларда карастырылған.

Катализатордың жоғарғы бетінде жүретін химиялық реакцияның кинетикалық моделі, құрамына, температураға және қысымға байланысты реакциялық қоспаның негізгі компоненттерінің концентрация өзгерісінің жылдамдығын анықтайтын, дифференциалды немесе алгебралық тендеулер мен реакциялық қоспа компоненттерінің өзгеріске түсу жолдарын сипаттайтын, стехиометриялық тендеулердің бірлестігін көрсетеді. Бастапқы көрсеткіштер негізінде түрғызылатын кинетикалық модельді, зертханалық кинетикалық қондырғы реакторларында химиялық реакцияны

1-кесте. Модифицирленген рений катализаторларында толуолды гидрлеу

Модифицирленген рений катализаторлары	Уақыт бойынша (минут) метилциклогексен шығымы (%)			
	10	20	40	60
Re/ γ -Al ₂ O ₃	7,7	11,6	15,3	16,0
Re-Mn/ γ -Al ₂ O ₃	8,8	12,7	18,6	21,0
Re-Ti/ γ -Al ₂ O ₃	14,9	15,3	20,7	24,0

2 кесте. Жоспарлау орталығының, өзгеру интервалы мен деңгейлерінің координаталары

Аталуы	Z_1 , К	Z_2 , МПа	Z_3 , %	Z_4 , м ³ /с
Нөлінші деңгей Z_j^0	423	4	6	0,4
Түрлену интервалы ΔZ_j^0	303	2	4	0,2
Жоғарғы деңгей (+1)	453	6	10	0,5
Тәменгі деңгей (-1)	393	2	2	0,1
Денгей $+ \alpha$, +1,61				
Денгей $- \alpha$, -1,61	563 466	9,7 3,2	16,1 3,2	0,81 0,16

зерттеу кезінде алады. Кинетикалық модельге койылатын негізгі талаптарды былай жинақтауға болады:

1. Модель зерттелетін реакция механизмі туралы тәжірибелік көрсеткіштер мен теориялық түсініктердің үйлесім табуына сәйкес келуі керек.

2. Модель концентрация, температура, қысым өзгерістерінің кең аймағындағы процесстерді сипаттау керек және көрсетілген ауыспалылардың зерттелген аймағы аралығында экстраполяцияның болуын қамтамасыз етеді.

3. Мұмкіндігінше, модель өте қарапайым, сондай-ақ теориялық талдау жасауға және катализатордың жоғарғы бетінде жүретін химиялық реакцияның негізгі заңдылықтарын сипаттауға жарамды болу керек.

Әрі қарай марганецпен модифицирленген рений катализаторларында толуолды гидрлеу процесінің жұру жағдайын онтайландыруды жүзеге асырады. Зерттелетін нысананың математикалық моделі бойынша оптимум жағдайын полиноминальды тендеу түрінде анықтайды:

Қайта тәжірибелер жасау нәтижелерінде негізгі факторлар бөлініп алынады, ол толуолды метилциклогексенге дейін гидрлену процесіне өсер етеді.

Z_1 – процесс температурасы, К; Z_2 – сутек қысымы, МПа; Z_3 – катализатор концентрациясы, %; Z_4 – реагенттің көлемдік жылдамдығы, м³/с;

Факторлардың табиғи мәндері 2-кестеде көлтірлген. Тәжірибелік берілгендер негізінде зерттелетін процестің математикалық моделін салыстыру үшін, матрицалық жоспарлау жұмысына

сәйкес алынған, бұл модельдің анализі мен оның онтайлануы жүргізді:

1. Сызықтық регрессионды тендеуді есептеу үшін сынақ қателіктерін анықтау;

2. Сызықтық реттіліктегі регрессионды тендеуді есептеу;

3. Екінші реттіліктегі регрессия тендеуін есептеу;

4. Екінші реттіліктегі регрессия тендеуі негізінде факторлардың онтайлы мәндерін іздеу;

5. Жоспар ортасындағы эксперименттер салының көбейту кажет. Метилциклогексенің шығымына тәуелді болған факторлар ретінде мыналар таңдалды:

Тәжірибедегі γ -Al₂O₃ тасымалдаушыдағы титанмен модифицирленген Re- катализаторы үшін регрессия тендеуін аламыз және регрессия тендеуі мынадай болады:

$$y_1 = 90,2 + 2,1x_1 + 1,94x_2 + 4,04x_3 - 3,13x_1^2 - 2,54x_2^2 - 2,89x_3^2 \quad (1)$$

Z_1 ; табиғи айнымалыларына мына формула бойынша қайтамыз

$$Onda Z_1 = 423 + 0,33 \cdot 30 = 433 K$$

$$Z_2 = 4 + 0,2 = 4 MPa$$

$$Z_3 = 6 - 0,75 \cdot 2 = 3\%$$

$$Z_4 = 0,4 m^3/s және метилциклогексенің шығымы y_1 = 24\%$$

Тәжірибедегі γ -Al₂O₃ тасымалдаушыдағы марганецпен модифицирленген Re- катализаторы үшін регрессияның тендеуін аламыз:

$$y_2 = 87,2 + 1,98x_1 + 1,94x_2 + 4,01x_3 - 3,43x_1^2 - 2,64x_2^2 - 3,01x_3^2 - 8,31x_4^2 \quad (2)$$

3-кесте. Факторлардың онтайлы мәндері

Факторлар	Әлшем бірліктері	Мәндері
1. Процестің жалғасуы	Мин	63
2. Температура	°С	160-180
3. Қысым	МПа	4

Табиғи айнымалыларға қайта келіп

$$Z_1 = 433 \text{ K} P_{\text{оп}} - 4 \text{ МПа}$$

$$Z_2 = 5,2 \text{ МПа} T_{\text{оп}} - 180^{\circ}\text{C}$$

$$Z_3 = 2,7 \% C_{\text{оп}} - 3 \%$$

$$Z_4 = 0,4 \text{ м}^3/\text{с}$$

Метилциклогексенің шығымы – 21%

Толуолды гидрлеу процесіндегі метилциклогексенің шығымын табамыз. Тәжірибедегі γ-Al₂O₃ тасымалдаушындағы Re-катализаторы үшін регрессия тендеуін аламыз:

$$\begin{aligned} y_3 &= 82,3 + 2,01x_1 + 1,86x_2 + \\ &4,56x_3 - 3,26x_1^2 - 2,85x_2^2 - 4,61x_3^2 - 6,41x_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Табиғи айнымалыларға қайта айналып алатынымыз:

$$Z_1 = 428 \text{ K} P_{\text{оп}} - 4 \text{ МПа}$$

$$Z_2 = 5 \text{ МПа} T_{\text{оп}} - 200^{\circ}\text{C}$$

$$Z_3 = 4 \% C_{\text{оп}} - 3 \%$$

$$Z_4 = 0,4 \text{ м}^3/\text{с}$$

Бұл жерде метилциклогексен шығымы y_1 – 16% болады.

Регрессиялық тендеуден алынғандар бойынша, координатты түсіру өдісімен факторлардың онтайлы мәндері есептелді. Берілген өдіс y_1 координатасы бойынша кезектегі максимумды іздеуге негізделеді, сондай-ақ y_2 және y_3 координаталарын колданады. Факторлардың онтайлы мәндері 3-кестеде көтірілген.

Осылайша титан мен марганецпен модифицирленген алюминий тотығы тасымалдауышка кондырылған рений катализаторлардағы метилциклогексен синтезі процесіне әсер ететін негізгі

факторлар анықталды және олардың онтайлы мәндері табылды.

ӘДЕБІЕТ

1. Утельбаева Б.Г., Кедельбаев Б.Ш., Султанов П.А. Использование отходов переработок металлургических заводов при восстановлении органических соединений // НиО ЮК1998. №6(15). С. 158-160.

2. Хисаметдинов А.М., Бижсанов Ф.Б., Сокольский Д.В. // Изв. АН КазССР. 1967. №6. С.18-26.

3. Занозина П.П., Сокольский Д.В., Жанабаев Б.Ж. Адсорбция и гидрогенизация аренов на металлах VIII-группы. Алма-Ата: Наука, 1985. 231 с.

4. Рузинов Д.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и технологии. М.: Химия, 1980. 273 с.

Резюме

В статье исследованы каталитические свойства рениевых катализаторов, модифицированных титаном и марганцем, на алюмооксидном носителе при гидрировании толуола до метилциклогексена. Также были найдены и установлены оптимальные параметры процесса.

Summary

In this article catalytic properties of Re-catalysts modified by titanium and manganese supported on aluminium oxide has been researched on hydrogenation of toluene to methylcyclohexene. Also optimal parameters of process has been found and determined.

¹М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ.

²Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қ.

5.05.2010 ж. түсті