

(Ы.Алтынсарин атындағы Арқалық мемлекеттік педагогикалық институты, Арқалық қ.)

ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАННЫҢ ЭТИЛЕНГЕ ДЕЙІН ТОТЫҒА ДЕГИДРЛЕНУІ

Аннотация

Табиғи сазбалшыққа қондырылған полиоксидті катализаторларда пропан-бутанды қоспаның этиленге дейін тотыға дегидрлену үдерісі зерттелді. Үдеріске технологиялық параметрлердің әсері анықталды.

Кілт сөздер: пропан-бутанды қоспа, катализатор, этилен.

Ключевые слова: пропан-бутановая смесь, катализатор, этилен.

Keywords: propane-butane mixture, catalyst, ethylen

Табиғи және мұнай газдары – бағалылығы жағынан мұнаймен бәсекелесу мүмкіндігі бар ең маңызды шикізат көздері. Қазіргі мұнайхимиясы мен химиялық өндіріс – инвестициялық және индустриялық саясаттың негізгі басымдық бағыты болу керектігін Қазақстан үкіметі міндеттеп отыр. Бұл жағынан мұнайхимиясының болашақ даму бағытының бірі – көмірсутек газдарын өңдеу. Осыған байланысты Қазақстандағы өзекті мәселенің бірі – олефиндерді алу мақсатында пропан-бутанды қоспаны тиімді өңдеу болып табылады. Көпсатылы үдерістерге қарағанда, осы қосылыстарды алкандардан тікелей каталитикалық синтездеп алу ғылымдағы жаңа бағыт және экономикалық жағынан тиімді болып табылады.

Этилен – химиялық өндірістің негізгі шикізат. Nexant Inc. консалтингтік компанияның болжамы бойынша, алдағы 10 жыл көлемінде этиленге сұраныс жылына 100 млн тоннадан 160 млн тоннаға дейін артады. Ал полиэтиленге сұраныс жылына 60 млн тоннадан 100 млн тоннаға дейін өседі. Осыдан, этиленге орташа жылдық сұраныс 5–5,5% дейін өссе, Энергиялық ақпарат басқармасының ЕІА бақылауы бойынша мұнайға қажеттілік жылына 1,7% өсетіні сөзсіз [1].

Өндірілетін мұнай қорының азаюын және сапасының төмендеуін, мұнайды өңдеуге жұмсалатын шығынның көбеюін болдырмау үшін жеңіл көмірсутектерді жартылай тотықтыру арқылы органикалық синтез өнеркәсібіне қажетті өнім алуға бағыттау қажет. Қазақстанда мұнайдың ілеспе газдары мен табиғи газдың, табиғи минералдық шикізаттар қорларына өте бай. Солардың ішінен адсорбциялық және каталитикалық үдерістерге қолдануға қолайлы құрамдары әртүрлі және күрделі болып келетін әр аймақтарда көптеп кездесетін сазбалшықтарды атап айтуға болады.

Кейінгі жылдары мұнай химиясы өнеркәсіптерінде баламалы шикізаттар ретінде газ конденсаты, табиғи және мұнайдың ілеспе газдарынан тиімді өнімдер алу қолға алына бастады. Органикалық катализ саласының қазіргі кездегі басты міндеті – бірсатылы мақсатты өнім алу үшін қажетті жаңа заманның катализаторын құр. Себебі соңғы 40 жыл көлемінде этилен барлық өндірістердің негізгі шикізаты ретінде қолданылып келеді [2]. Қазақстандағы көмірсутектердің үлкен қорын ескере отырып, оларды тиімсіз пайдалану, қайта өңдеу өнеркәсіптерінің болмауы, көмірсутектерден этилен алу үдерістері мен катализатор құруды зерттеу жұмыстарын тереңдете дамыту теориялық және практикалық қызығушылықты тудыратыны анық [2-7]. Табиғи сазбалшыққа және оған қондырылған MoCrGa негізінде пропан-бутан қоспасын этиленге дейін тотыға дегидрлеу үдерісін белсенді, талғамды және жоғары тұрақтылықпен жүргізетін катализатор жасалды. Реакция жүргізу жағдайларын кең өзгерте отырып этилен алудың қолайлы жағына қарай үдеріс ағымын бағыттау жолы анықталды [5-6].

Тәжірибелік бөлім

Пропан-бутанды қоспадан этилен алу үдерісі кварцтан жасалған түтіккі реактормен қамтамасыз етілген, атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда тәжірибелер жүргізілді [6].

1-, 5-, 10%MoCrGa/ТАСБ катализаторлары [6] жұмыстағы әдіспен дайындалды. Тәжірибелер 573-873К аралығында, жанасу уақыты 0,24-12с, көлемдік жылдамдық 300-15000сағ⁻¹, бастапқы реакциялық қоспа C₃-C₄ 14-80%, O₂ 4-18% аралықтарында өзгертіле отырып ағынды қондырғыда жүргізілді [6].

Бастапқы және реакциядан кейін шыққан газ фазасының және сұйық өнімдердің сандық, сапалық құрамы «Agilent Technologies 6890N» (АҚШ) мен ЛХМ-72 хроматографтарында жүргізілді [5-6]. Синтезделген катализаторлардың (электрондық микроскоп, рентгенфазалық талдау) физика-химиялық қасиеттері ОКЭИ ғылыми қызметкерлерімен (Комашко Л.В., Григорьева В.П.) бірігіп зерттелінді [5-6].

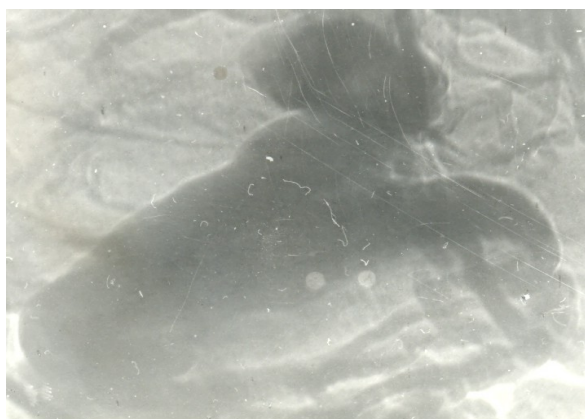
Тәжірибелер нәтижелерінде алынған хроматограммалар алдын ала калибрленіп алынған графиктер негізінде есептелді [6].

Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Пропан-бутанның қоспасының тотыға дегидрлену үдерісінде түзілетін этилен шығымына катализатор құрамы, температура, көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты әсері зерттелді. Температураның өсу ретіне қарай катализаттағы этилен шығымы біртіндеп өсетіндігі байқалды [5-6]. 673-723К температурада этилен шығымы 10-15% болса, 773К температурадан бастап оның шығымы 30% артады. Монототықты катализаторға қарағанда, үшкомпонентті катализатордың этилен шығымының артуына тікелей әсері анықталды. Этилен шығымы 10%Ga/ТАСБ – 8-35%; 10%Mo/ТАСБ – 3-65%; ал 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторында 673-873К температура арлығында 10–71% дейін өсті. Сондықтан этилен шығымының өсуі катализатор құрамының күрделенуімен бірге, температура және жанасу уақытына тікелей байланысты.

Тәжірибе кезінде жоғары белсенділік көрсеткен 1% MoCrGa/ТАСБ катализаторы реакцияға дейін және кейін РФА және ЭМ әдістері арқылы зерттелді. Тасымалдағыш ретінде алынған табиғи ақ сазбалшық α-кварцтан (JCPDS 5-490) және каолиниттен (JCPDS 29-1488) тұратын рентгеноаморфты минерал болып келеді (4.20Å). Бастапқы, 623К және 723К температурадағы 1%MoCrGa/ТАСБ катализатордың дифрактограммасы сазбалшыққа сәйкес келеді. Ол дисперсті болғандықтан, металдарға байланысты құрылымдық элементтер байқалмады [6]. Сондықтан, РФА әдісі арқылы байқалмаған фазаларды ЭМ әдісі арқылы зерттелді.

Бастапқы 1%MoCrGa/ТАСБ үлгісінің ЭМ суреттерінде (1-сурет) ірі бөлшектер және ірі тығыз бөлшектерден құралған агрегат көрсетілген. Микродифракциялық суреттер жекеленген сирек рефлекстермен берілген және Cr₂O₃(6-508) фазасына сәйкес келеді.



1-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ бастапқы



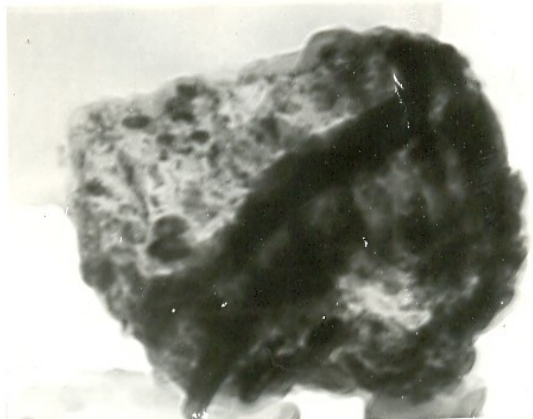
2-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп

катализаторының электрондық микроскоп суреті, Cr_2O_3 (JCPDS 6-508)

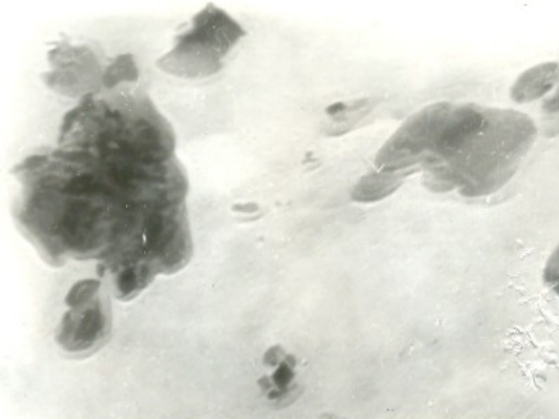
суреті 10-20нм Cr_3O_4 (JCPDS, 12-559), $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS, 6-503),

Mo_5O_8 (JCPDS, 9-159) және $\gamma\text{-MoC}$ (JCPDS, 8-384)

2-суретте көлемі 10–20 нм болатын тығыз жинақталған бөлшектер көрсетілген. Бөлшектер тасымалдағыш бетін толығымен толтырып орналасқан. Микродифракциялық суретте шеңбер түрінде фазалар қоспасы көрсетілген: Cr_3O_4 (JCPDS, 12-559), $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS, 6-503), Mo_5O_8 (JCPDS, 9-159) және $\gamma\text{-MoC}$ (JCPDS, 8-384).



3-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 20нм Ga (JCPDS, 31-539), MoC (JCPDS, 6-516)



4-сурет. 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 10-12нм CrO (JCPDS, 6-532), Ga_2O_3 (JCPDS, 6-529), MoO_3 (JCPDS, 5-508) және Mo_2C (JCPDS, 11-680)

3-суретте көлемі 20нм болатын жекеленген тығыз бөлшектер берілген. Микродифракциялық сурет күшті, жиі симметриялы рефлекс түріндегі қоспаға сәйкес келеді: Ga (JCPDS, 31-539) және MoC (JCPDS, 6-516).

4-суретте 5-20нм көлеміндегі тығыз бөлшектерден құралған. Микродифракциялық сурет шеңбер түріндегі фазалар қоспасынан тұрады:

Mo_3O_5 (JCPDS, 20-754) және $\text{Mo}_{0,42}\text{C}_{0,58}$ (JCPDS, 36-863).



5-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 5нм Mo₃O₅ (JCPDS, 20-754), Mo_{0,42}C_{0,58} (JCPDS, 36-863).

5-суретте 10-12нм көлеміндегі тығыз бөлшектерден құралған. Микродифракциялық суретте үлкен рефлекс жинақтары түріндегі фазалар қоспасынан тұрады: CrO (JCPDS, 6-532), Ga₂O₃ (JCPDS, 6-529), MoO₃ (JCPDS, 5-508) және Mo₂C (JCPDS, 11-680).

Сонымен 1% MoCrGa/ТСБ катализаторында этилен шығымының ұлғаюы фазалардың 5нм дейін ұсақталуы және хром, молибден, галлий тотықтары түріндегі бірнеше фазалар қоспасының түзілуіне байланысты.

Пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісі табиғи сазбалшықтарда, үшкомпонентті каталитикалық жүйелерінде жүргізілді.

Зерттелетін каталитикалық жүйелерде пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісін жүргізудің қолайлы жолдарын анықтау үшін (523–823 К) температура, көлемдік жылдамдық (300–15000 сағ⁻¹), жанасу уақыты (0,24–12с), металдардың құрамдарының, реагенттердің (C₃-C₄:O₂:N₂:Ar:H₂O) сандық қатынастарының мөлшерлерінің әсерлері тексеріліп, реакциялық өнімдер алудың қолайлы жолдары анықталды.

Пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісі нәтижесінде:

1%MoCrGa/ТСБ катализаторында 723К, жанасу уақыты 8с, C₃-C₄:O₂:N₂:Ar=5:1:4:5 қатынастары болған кезде 450сағ⁻¹ көлемдік жылдамдықта 71,4% этилен, 1%MoCrGa/ТСБ катализаторында РФА, ЭМ әдістері арқылы жүргізілген зерттеулер реакция жүргізу параметрлерінің (Т, W, τ, реакциялық қоспалар қатынасы) өзгеруіне байланысты каталитикалық фазалық құрамы және бөлшек мөлшерінің өзгеруіне тікелей әсері анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Смирнов С. Kazakhstan. 2006. №2.
- 2 Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. – 3-е изд., перераб. и доп./ Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. 496с.
- 3 Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
- 4 Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1996. С.316.
- 5 Досумов К., Тунгатарова С.А., Кузембаев К.К., Масалимова Б.К.. Окислительная конверсия углеводородов C₃-C₄ в олефины и кислородсодержащие соединения в присутствии полиоксометаллатов молибдена и вольфрама //Нефтехимия. -2005. Т.45. №4. С.287-289.
- 6 Масалимова Б.К. Табиғи сазбалшыққа қондырылған MoCrGa катализаторында пропан-бутанның жартылай тотығуы: Канд.дисс.автореф. Алматы, 2007. 25б
- 7 Закумбаева Г.Д. Каталитическая переработка низкомолекулярных углеводородов. Алматы, 2011. 328с.

REFERENCES

- 1 Smirnov S C. Kazakhstan. **2006**, 2 (in Russ.).
- 2 Bardik D.L., Leffler U.L. Neftehimiya. **2005**, 496 (in Russ.).
- 3 Arutyunov V.S., Krylov O.V. M: Nauka. **1998** (in Russ.).
- 4 Margolis L.Ya. Chimiya, Moskva. **1996**, 316 (in Russ.).
- 5 Dosumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Masalimova B.K. Neftehimiya. **2005**, 45, 4. 287-289 (in Russ.).
- 6 Masalimova B.K Almaty, **2007**. 25 (in Kazakh).

7 Zakymbaeva G.D. Almaty, 2011. 328 (in Russ.).

Резюме

Б.Қ. Масалимова

(Аркалыкский государственный педагогический институт имени Ы. Алтынсарина)

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАН-БУТАНА ДО ЭТИЛЕНА НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведены исследования по окислительному дегидрированию пропан-бутановой смеси воздухом до этилена. Определены оптимальные температуры процесса, соотношения оптимальной температуры реак-ционной смеси, содержание активной фазы на носителе и объемные скорости.

Ключевые слова: пропан-бутановая смесь, катализатор, этилен.

Summary

B.K. Masalimova

(Arkalyky the state pedagogical institute of a name of Y. Altynsarina)

THE OXIDIZING DEHYDROGENATION OF PROPANE-BUTANE TO ETHYLENE OVER POLYOXIDE CATALYSTS

Investigation on oxidative dehydrogenation of propane-butane mixture by air into ethylene is carried out. Optimum temperatures of process, ratio of initial components of a reaction mixture, content of an active phase on the carrier and space velocity were determined.

Keywords: propane-butane mixture, catalyst, ethylene.

12.04.2013 ж. түскен