

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 46 – 51

УДК 547.213

B.K. Massalimova, M.S. Kalmakhanova

M.Kh.Dulaty Taraz State University Taraz, Kazakhstan
e-mail:massalimova15@mail.ru

PARTIAL OXIDATION OF PROPAN-BUTANE MIXTURE TO AKROLEIN OVER NANOSTRUCTURAL CATALYSTS

Abstract. Oxidative conversion of propane-butane mixture by air to oxygen-containing compounds at T=523-873K and space velocity 330-15000ч⁻¹ on polyoxide catalysts containing 1-10% Mo, Ga, Cr of different composition and ratio supported on natural Torgai clays (TC), Sary-Ozek, Chankanai, IK-30 and IR-301 zeolites.

Supported polyoxide catalysts on the basis of Mo, Cr, Ga, Bi, and Ce as well as natural clays of Kazakhstan, were tested in the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. The influence of reaction temperature, contact time, composition and content of active component of catalyst were determined.

The gas mixture used for oxidation contained from 6,6 to 80,0% C₃H₈-C₄H₁₀ mixture and from 7,0 to 20,0% oxygen in different ratios at 523-873K and W=300-15000h⁻¹.

The treatment of sorbents with 10% HCl facilitated the development of pores and an increase in the pore radius. The SiO₂/Al₂O₃ ratio (silica modulus) was increased after acid treatment too. The investigation on influence of the nature of carrier on yield of acrolein from reaction temperature was carried out. It was shown that more high yields of acrolein were produced over Torgai white clay (TWC).

Keywords: propane-butane mixture, catalyst, akrolein.

ӘОЖ 547.213

Б.Қ. Масалимова, М.С. Калмаханова

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз қ., Қазақстан

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАНДЫ ҚОСПАНЫҢ АКРОЛЕИНҒЕ ДЕЙІН ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Пропан-бутан қоспасының ауамен оттеққұрамдас композицияларға тотығуы 523-873К температурада, 330-15000 сағ-1 көлемдік жылдамдықта, құрамында 1- және 10% Мо, Ga, Cr құрамдас полиоксидті катализаторларда; тасымалдағыш ретінде табиғи Торғай сазбалшығы, сондай-ақ, Сары-Өзек неолиті, Шанқанай неолиті, ИК-30, ИК-301 тасымалдағыштарын қолдана отырып жүргізілді. Пропан-бутан қоспасын тотықтыру процесі Қазақстанның табиғи сазбалшықтарына қондырылған Мо, Cr, Ga, Bi және Ce катализаторлары негізінде зерттелді.

Пропан-бутан қоспасының тотығуы реакция температурасы, жанасу уақыты, катализатордың құрамы мен белсенді фаза мөлшері өзгертіле отырып жүргізілді. Бастапқы реакциялық қоспа құрамында пропан-бутан қоспасы 6,6-80,0% аралығында; оттегі 7,0-20,0% аралығында; температура 523-873К температура аралығында; көлемдік жылдамдық 300-15000сағ⁻¹ аралығында өзгертіле отырып зерттелінді.

Сорбенттерді қышқылдық өңдеу катализатордың беттік ауданы және кеуек радиусының ұлғаюымен қатар, катализаттағы оттеққұрамдас қосылыстардың шығымының өсуіне әсері зерттелінді. SiO₂/Al₂O₃ (силикатты модуль) қатынас катализаторларды қышқылдық өндеуден кейін өсетіндігі анықталды. Температураға байланысты негізгі өнім – акролеиннің шығымы тасымалдағыш табиғатына тікелей әсері зерттелінді. Торғай ақсазбалшығында (ТАС) акролеиннің шығымы өте жоғары болатындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: пропан-бутанды қоспа, катализатор, акролеин.

Кіріспе. Дүниежүзі бойынша қазіргі уақытта мұнай өндіру кезінде атмосфераға факел түрінде жылына 100 млрд. куб. м. мұнайға серік газдар жағылады және таралады. Соңғы жылдары әлемдік мұнай өндіру көлемінің азаюы және табиғи газға сұраныстың артуына байланысты оларды энергетикалық ресурс түрінде ғана емес, сондай-ақ, көмірсутектік шикізат ретінде сұйық органикалық өнімдерге айналдыру процесіне қызығушылық біртіндеп артып келеді.

Қазақстандағы өзекті мәселенің бірі – оттекті органикалық қосылыстар мен олефиндерді алу мақсатында алкандарды тиімді өңдеу болып табылады. Көпсатылы процестерге қарағанда, осы қосылыстарды алкандардан тікелей каталикалық синтездеп алу ғылымдағы жаңа бағыт және экономикалық жағынан тиімді.

Метан мен этан тотыққанда құрамы күрделі емес қосылыстар түзіледі, ал пропан-бутанның жартылай тотығуында қанықпаған көмірсутектер, альдегидтер, қышқылдар және спирттердің түзілуін күтуге болады [1-5]. Қазақстанда мұнайхимиясы өнеркәсібінің қалыптасып қарқынды дамуы үшін көптеген химиялық процестерді жолға қою керек. Реакция салдарынан алынатын заттардың құрамы және оның сапасы процесс жүргізу жағдайына, әсіресе қолданылатын катализаторлар табиғатына тікелей байланысты. Олай болса, катализаторлар табиғатын кең мөлшерде немесе қолданылған тасымалдағыштардың құрамдарын өзгерту арқылы жеткізуге болады [6-8]. Дүниежүзіндегі атқарылып жатқан ғылыми орталықтардағы жұмыстарға шолу жасаған кезде көмірсутектерінің жартылай тотығу процесі құрамы көпкомпонентті катализаторлар немесе Al_2O_3 , SiO_2 және цеолит сияқты тасымалдағыштарға қондырылған моно-, бикомпонентті металдармен олардың оксидтерінде жүргізіліп жатқаны байқалады [9-12].

Зерттеушілер назары негізінен катализаторлар құрамына, реакция механизміне көбірек бағытталған да, ал табиғи тасымалдағыштар мен олардың құрамы көбінесе көлеңкелі жағдайда қалдырып отырған [13-14].

Республикамыз мұнай-газ қорларына қандай бай болса, табиғи сазбалшықтарға да сондай. Бізде кездесетін сазбалшықтар катализаторларға тасымалдағыш ретінде пайдалануға болатынын алғашқы рет көрсеткен авторлар [1-3] жұмыстарын атауға болады. Қазақстанда әр өңірде көптеп кездесетін табиғи саз балшықтарды ғылыми тұрғыдан зерттеп, көмірсутектерді өңдеу процесіне кеңінен пайдалану алдағы тұрған өзекті мәселерінің бірі деп қарауға болады. Осы тұрғыдан пропан-бутан (C_3 - C_4) көмірсутектерінің жартылай тотығуын өндірістен шығатын белгілі катализаторлармен қатар, Торғай өңірінде көптеп кездесетін саз балшықтарды жеке немесе тасымалдағыш ретінде қолданылу арқылы зерттелді.

Мұнайхимиясындағы көптеген процестер үшін ең басты болашағы зор шикізат – жеңіл алкандар болып табылады, олар өте арзан, қолжетімді және олефиндер мен ароматты қосылыстармен салыстырғанда экологиялық мәселелерді тудырмайды [15-16].

[17] жұмыста көрсетілгендей әртүрлі көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты, катализатор құрамы мен мөлшері, бастапқы реакциялық қоспа, реакция температурасы, тасымалдағыштар өзгертіле отырып зерттеу жұмысы жүргізілді. Тасымалдағыш ретінде Қазақстанның табиғи сазбалшықтары, цеолиттері қолданыла отырып, әртүрлі құрамды катализаторлар зерттелді.

Зерттеу әдістері. Пропан-бутанды қоспадан акролеин алу процесі кварцтан жасалған түтікті реактормен қамтамасыз етілген, атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда тәжірибелер жүргізілді [18].

Бастапқы және реакциядан кейін шыққан газ фазасының және сұйық өнімдердің сандық, сапалық құрамы «Agilent Technologies 6890N» (АҚШ) хроматографында жүргізілді. Синтезделген катализаторлардың (электрондық микроскоп, рентгенфазалық анализ) физика-химиялық қасиеттері зерттелінді. C_3 - C_4 қаныққан көмірсутектердің тотығу процесінде Mo , Ga , Cr сияқты элементтермен түрлендіріп, қолданылған полиоксидті катализаторлар физика-химиялық әдістер: БЭТ, ИҚ-спектроскопия, элементтік анализ, электрондық микроскоп және рентгенофазалық анализ арқылы зерттелді.

Әртүрлі тасымалдағыштарға қондырылған бір-, екі-, үшкомпонентті катализаторлар дайындалды. Тасымалдағыш ретінде Торғай ақ саз балшығы, Торғай қызыл саз балшығы, Сары-Өзек цеолиті, Шанканай цеолиті, ИК-30, ИК-301, ZSM-5 цеолиттері қолданылды. Тасымалдағыштардың барлығы да алдын ала кептіріліп, күйдіріліп, тұз қышқылы ерітіндісінде өңделіп, содан соң қайтадан күйдірілді.

Металдардың 1-10%-дық үлестеріне лайықты етіп катализаторлар дайындау үшін олардың судағы тұздарының ерітінділерін сіңіру әдісі бойынша Торғайдың сазбалшығына қондырылып келтірілді. Содан кейін дайындалған үлгілер 2 сағат бойы 773К сіңірілген тұздарды ыдырату үшін күйдіріліп, салқындағаннан кейін шыны сауыттарға салынып, эксикаторда сақталынды [19].

Алынған нәтижелер және оларды талқылау. Пропан-бутан қоспасының жатрылай тотығу процесінде түзілетін акролеиннің шығымына катализатор құрамы, температура, көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты әсері зерттелді. Температураның өсу ретіне қарай катализаттағы акролеин шығымы біртіндеп өсетіндігі байқалды [16]. 673К температурада акролеиннің катализаттағы шығымы біртіндеп өсіп, 873К температурадан бастап оның шығымы 74% жетеді. Монооксидті катализаторға қарағанда, үшкомпонентті катализатордың акролеин шығымының артуына тікелей әсері анықталды. Катализаторлардың фазалық құрамы рентгендік дифрактометр DРОН-4 -07 Со K_{α} -сәулелендіру арқылы анықталды. Дифрактометрлік рефлексстерді салыстыру ұнтақты стандартты JCPDS картотекасы арқылы жүргізілді.

Пропан-бутанды қоспаның тотығуындағы катализаторлардың морфологиясы мен бөлшектердің ауқымын анықтау үшін электронды микроскоп әдісі қолданылды.

Катализаторларды ЭМ-125К электронды микроскоп көмегімен бірсатылы көмір репликасы әдісімен микродифракция арқылы экстракцияланып, жарықтандыру әдісі арқылы зерттелді. Түсіру бөлшектердің көлеміне байланысты әртүрлі үлкейтулерде жүргізілді.

Репликтер ВУП-5 қондырғысында бүркітіліп, ал тасымалдағыш концентрленген HF-да ерітілді. ЭМ әдісімен жекеленген кристалдардағы электрондардың дифракциясын және дисперстелеген бөлшектердің шоғырлануын байқауға болады. Ал, РФА әдісі барлық фазалардың жалпы дифрактограммасын жазып көрсетеді. Сондай-ақ, РФА әдісі фазалардың көрінуі үшін, олар жеткілікті ірі көлемде болуы шарт. ЭМ микродифракция үшін электрон шоғырына материалдардың мөлдірлігі маңызды болып табылады. Сондықтан, ЭМ әдісі бойынша табылған көптеген фазалар, сезімталдылығына байланысты РФА әдісімен зерттегенде байқалмауы мүмкін. Катализаторларды зерттеуде екі әдіс те бірін-бірі толықтырады және орта әсерінен олардың толық суретін көрсетеді.

Тәжірибе кезінде жоғары белсенділік көрсеткен 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторы реакцияға дейін және кейін инфрақызыл және электронды микроскоп әдістері арқылы зерттелді. Бастапқы 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 үлгісінің ЭМ суреттерінде (1-сурет) бастапқы үлгіде көлемі 3-5 нм –ден 10-15 нм аралығындағы бөлшектердің шоғырлануы байқалады. Микродифракциялық суретте шеңбер түрінде орналасқан әртүрлі фазалардың қоспасынан тұратын рефлексстер көрсетілген.

1 суретте бастапқы катализатордың электрондық микроскоптағы суреті көрсетілген. Көлемі 3-5 нм аралығындағы бөлшектердің қомақты шоғыры көрсетілген. Микродифракциялық сурет мына фазалар қоспасына сәйкес келеді. α -Ga₂O₃ (ASTM, 6-503), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473) және CrO (ASTM, 6-532), Mo₄O₁₁ (ASTM, 13-142).



1 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 бастапқы катализаторының электрондық микроскоп суреті. α -Ga₂O₃ (ASTM, 6-503), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473) және CrO (ASTM, 6-532), Mo₄O₁₁ (ASTM, 13-142).

2-суретте 873К температурада өңделген катализатордың микродифракциясы берілген. Көлемі 7-20 нм болатын бөлшектердің қомақты шоғырлануы көрсетілген. Микродифракциялық сурет фазалар қоспасынан тұрады: GaO₂H (ASTM, 6-180), α -GaOOH (ASTM, 26-674), Mo₃O₅ (ASTM, 20-754).



2 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 өңделген катализатордың электрондық микроскоп суреті.
GaO₂H (ASTM, 6-180), α-GaOOH (ASTM, 26-674), Mo₃O₅ (ASTM, 20-754).

3-суретте көлемі 10 нм жуыққа ірі бөлшектерден тұратын агрегаттар шоғыры көрсетілген: α-GaOOH (ASTM, 26-674), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473), CrMoO₄ (ASTM, 29-452).



3 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 өңделген катализатордың электрондық микроскоп суреті.
α-GaOOH (ASTM, 26-674), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473), CrMoO₄ (ASTM, 29-452)

Сонымен, 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторында акролеин шығымының ұлғаюы CrMoO₄ фазасының түзілуіне байланысты.

Сонымен қатар, пропан-бутан қоспасының жартылай тотығуы процесінде 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторында акролеиннің катализаттағы шығымының тұрақтылығы 110 сағат бойы 74% көрсетті.

Реакция температурасы, бастапқы реакциялық қоспадағы пропан-бутанның қатынасы, көлемдік жылдамдық, катализатордағы белсенді фазалардың құрамы мен мөлшерін өзгерту арқылы катализатта 74,0% акролеин, 49,4% метилэтилкетон алынды. Ал, газ фазасында CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ өте аз мөлшері табылды (Кесте 1).

1 кесте - Пропан-бутанды қоспаның оксигенаттарға дейін жартылай тотығуы. W=7500сағ⁻¹; Тр=873К; V_{кт}=2мл;
КС:O₂:N₂=7:1:4, Катализатор: 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30

C ₃ H ₈ :C ₄ H ₁₀ :C ₂ H ₆ , %	Конверсия, %			Катализат құрамы, %					
	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆	аце- таль- дегид	аце- тон	акро- леин	МЭК	Сірке қышқылы	бензол
70:30:0	23,0	23,0	-	9,0	1,3	38,3	36,5	1,7	2,5
62:28:10	27,0	71,0	27,0	9,3	1,7	27,4	49,4	0	4,7
99,2:0:0,8	100,0	-	100,0	7,0	9,5	74,0	9,5	0	0

Газ фазасында CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ іздері байқалды.

Қорытынды. Оксидті катализаторларда жүретін органикалық қосылыстардың тотығу процесі өнеркәсіптерде көптонналық химиялық өнімдер (альдегидтер, кетондар, спирттер, қышқылдар) өндірудің негізі болып табылады.

C₃-C₄ көмірсутектерінің Торғай сазбалшығында 1-10%MoCrGa/TACБ, 5%MoCrGa/TACБ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃ және 10%Me/TACБ (Me: Mo, Ce, Bi, Cr, Ga, Fe, Mn, Ni, Co, Zn), 5%MoCrGa/TБ-ИК-30 каталитикалық жүйелерінде жартылай тотығуы көп бағытты (жартылай және толық тотығу, крекинг, дегидрлену, ароматтану) күрделі процесс.

Реакция нәтижесінде ацетальдегид, ацетон, метанол, МЭК, этанол, бензол, кротон альдегиді, акрилді қышқыл, пропионды қышқыл, CH₄, C₂H₄, CO, CO₂, H₂ сияқты заттар түзіледі.

Процесте түзілетін газ және сұйық өнімдердің әртүрлілігі мен мөлшерлері реакция жүргізу жағдайларын кеңінен өзгертуге байланысты (температура, жанасу уақыты, көлемдік жылдамдық, бастапқы реакциялық қоспа құрамы) катализаторлардың, тасымалдағыштардың табиғаты мен құрамы, құрамындағы фазалық құрылымдар олардың бөлшектік көлемі, меншікті ауданы және кеуектіліктері сияқты сипаттамаларға байланыстылығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Y., Strekova L.N., 2014, Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane, *Chem. Eng. J.*, 238, 9-16.

[2] Bocanegra S., Ballarini P., Zgolicz P., Scelza O., de Miguel S., 2009, Highly selective and stable bimetallic catalysts supported on different materials for n-butane dehydrogenation, *Catal. Today*, 143, 334-340.

[3] Casaletto M.P., Land G., Lisi L., Patrono P., Pinzari F., 2010, Effect of the support on the catalytic properties of vanadil phosphate in the oxidative dehydrogenation of propane, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 329, 50-56.

[4] Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C., 2000, Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37, 1-8.

[5] Crapanzano S., Babich I.V., Lefferts L., 2013, The influence of over-stoichiometry in La₂Ni_{0.9}V_{0.1}O_{4.15+δ} on selective oxidative dehydrogenation of propane, *Catal. Today*, 203, 17-23.

[6] Dossumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Massalimova B.K., 2005, Oxidative C₃-C₄ hydrocarbon conversion to olefins and oxygen-containing compounds in the presence of molybdenum and tungsten polyoxometalates, *Petroleum Chemistry*, 45, 261-263 (in Russian).

[7] Dossumov K., Tungatarova S.A., 2010, Synthesis of acetone and acetaldehyde from propane-butane mixture, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, August 15-19, Cancun, Mexico, Warrendale, Pennsylvania, 1279, 215-221.

[8] Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S., Erofeeva E.V., 2013, Conversion of gas-condensate straight-run gasolines to high-octane gasolines over zeolite catalysts modified with metal nanopowders, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 86, 979-985.

[9] Esche E., Arellano-Garcia H., Biegler L.T., Wozny G. 2012, Two-dimensional modeling of a packed-bed membrane reactor for the oxidative coupling of methane, *Chemical Engineering Transactions*, 29, 1537-1542.

[10] O'Neill C., Wolf E.E., 2010, Partial oxidation of propane to acrolein in a dual bed inert membrane reactor, *Catal. Today*, 156, 124-131.

[11] Palma V., Ricca A., Meloni E., Miccio M., Martino M., Ciambelli P., 2015, Methane steam reforming intensification: experimental and numerical investigations on monolithic catalysts, *Chemical Engineering Transactions* 43, 919-924.

[12] Urtlan F., Marcu I.C., Sandulescu I., 2008, Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide, *Catal. Commun.*, 9, 2403-2406.

[13] Wang G., Dai H., Zhang L., Deng J., Liu C., He H., Au Ch.T., 2010, CrOx/nano-Ce_{0.60}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ catalysts that are highly selective for the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene, *Appl. Catal., A*, 375, 272-278.

[14] Yang H.P., Fan Y.N., Feng L.Y., Qiu J.H., Lin M., Xu B.L., Chen Y., 2002, The structure and catalytic properties of Bi-V-Mo-O composite oxide catalysts for selective oxidation of propane, *Huaxue xuebao*, 60, 1006-1010.

[15] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // *Химическая технология – 2007.*-Т. 8. -№ 12. – С.554-558.

[16] Масалимова Б.К. Табиғи сазбалшыққа кондырылған MoCrGa катализаторында пропан-бутанның жартылай тотығуы. Канд.дисс.автореф. Алматы, 2007. 25б

[17] Масалимова Б.К. Полиоксидті катализаторларда пропан-бутанның этиленге дейін тотыға дегидрленуі //ҚР ҰҒА Хабарлары. -2013. №3. Б.70-73.

[18] Massalimova B.K. MoCrGa catalysts supported on natural clays for the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. *Russia*. 2015. P.432.

[19] Massalimova B.K. Oxidative conversion of propane-butane mixture to hydrogen over polycomponent oxide catalysts. *Italy*. 2015. P.194-195

[20] Massalimova B.K. Partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons to oxygenates over Mo containing modified catalysts. *Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP*. 2013. Vol.1. P.90-92

REFERENCES

- [1] Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Y., Strekova L.N. *Chem. Eng. J.*, **2014**, 238, 9-16. (in Eng.)
[2] Bocanegra S., Ballarini P., Zgolicz P., Scelza O., de Miguel S. *J. Catal. Today*, **2009**, 143, 334-340. (in Eng.)
[3] Casaletto M.P., Land G., Lisi L., Patrono P., Pinzari F. *J. Mol. Catal. A*. **2010**, Chem., 329, 50-56 (in Eng.)

- [4] Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 37, 1-8 (in Eng.).
- [5] Crapanzano S., Babich I.V., Lefferts L., *Catal. Today*, **2013**, 203, 17-23 (in Eng.).
- [6] Dossumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Massalimova B.K., *Petroleum Chemistry*, **2005**, 45, 261-263 (in Russ).
- [7] Dossumov K., Tungatarova S.A., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2010**, August 15-19, Cancun, Mexico, Warrendale, Pennsylvania, 1279, 215-221 (in Eng.).
- [8] Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S., Erofeeva E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2013**, 86, 979-985 (in Eng.).
- [9] Esche E., Arellano-Garcia H., Biegler L.T., Wozny G. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 29, 1537-1542 (in Eng.).
- [10] O'Neill C., Wolf E.E. *Catal. Today*, **2010**, 156, 124-131 (in Eng.).
- [11] Palma V., Ricca A., Meloni E., Miccio M., Martino M., Ciambelli P., *Chemical Engineering Transactions* **2015**, 43, 919-924 (in Eng.).
- [12] Urlan F., Marcu I.C., Sandulescu I. *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 2403-2406 (in Eng.).
- [13] Wang G., Dai H., Zhang L., Deng J., Liu C., He H., Au Ch.T., *Appl. Catal.*, **2010**, A, 375, 272-278 (in Eng.).
- [14] Yang H.P., Fan Y.N., Feng L.Y., Qiu J.H., Lin M., Xu B.L., Chen Y., **2002**, *Huaxue xuebao*, 60, 1006-1010 (in Eng.).
- [15] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V. *Chimicheskay technology* **2007**, 8, 12, 554-558. (in Russ).
- [16] Masalimova B.K. (*dissertation*) *abstract Almaty*. **2007**. 25p (in Kaz).
- [17] Masalimova B.K. *Vestnik NAN RK*. **2013**, 3, 70-73. (in Kaz).
- [18] Massalimova B.K. MoCrGa catalysts supported on natural clays for the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. Russia. **2015**, 432 (in Russ).
- [19] Massalimova B.K. Oxidative conversion of propane-butane mixture to hydrogen over polycomponent oxide catalysts. Italy. **2015**, 194-195 (in Russ).
- [20] Massalimova B.K. Partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons to oxygenates over Mo containing modified catalysts. Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. **2013**, 1, 90-92 (in Eng.).

УДК 547.213

Б.К.Масалимова, М.С.Калмаханова

Таразский государственный университет имени М.Х.Дулати
Г.Тараз, Республика Казахстан

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ ДО АКРОЛЕИНА НА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. Окислительное превращение пропан-бутановой смеси воздухом в кислородсодержащие композиции при T=573-873K и объемной скорости 330-15000ч⁻¹ на полиоксидных катализаторах, содержащих 1-10% Mo, Ga, Cr различного состава и соотношения, нанесенных на природные Торгайские глины, а также на Сары-Озекский, Чанканайский, ИК-30, ИК-301 цеолиты. Были проведены исследования процесса окислительной конверсии пропан-бутановой смеси на природных глинах Казахстана, а также на нанесенных полиоксидных катализаторах на основе Mo, Cr, Ga, Bi и Ce. Проведено варьирование температуры реакции, времени контакта, состава и содержания активного компонента катализатора. Исходная реакционная смесь содержала от 6,6 до 80,0% C₃H₈-C₄H₁₀ смеси и от 7,0 до 20,0% кислорода в различных соотношениях и была испытана при 523-873K и W=300-15000ч⁻¹.

Кислотная обработка сорбентов способствовала разработке поверхности и увеличению радиуса пор, что приводило к увеличению кислородсодержащих соединений в катализате. SiO₂/Al₂O₃ соотношение (силикатный модуль) также увеличивалось после кислотной обработки.

Проведено исследование влияния природы носителя на выход основного продукта – акролеина в зависимости от температуры. Показано, что наиболее высокие выходы акролеина получены на Торгайской белой глине (ТБГ).

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