

MECHANISM OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS AT SHORT CONTACT TIMES

K. Dossumov, S.A. Tungatarova

New stable heat-resistant high-performance catalysts for a new generation of selective production of synthesis gas from methane have been developed, the relationship of physical and chemical characteristics of catalysts and their catalytic properties was identified and the mechanism of the process was proposed.

УДК 541.128

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВАНАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ОТТЕГИ
ТЕМПЕРАТУРАЛЬНО-ВАЖДАРАМАЛАНҒАН ДЕСОРБЦИЯСЫ

К. Досымов, А.К. Умбетқалиев, Г.Е. Ергазиева, Е. Шайзадаұлы, З.Т. Жексенбаева

Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты
050010, Алматы қаласы, Д. Қонаев көшесі, 142. E-mail:
Erdaulet.kaizada@mail.ru

Температуралы-важдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен модифицирленген ванадийқұрамды катализаторларының бетіндегі оттегінің күйі зерттелді. Ванадиймолибден катализаторының құрамына фосфор енгізу бензолдың малеин ангидридіне дейін тотығу реакциясына қатысатын адсорбцияланған оттегінің мөлшерін жоғарылатуға мүмкіншілік беретіндігі анықталған.

Оксидті ванадий-титан жүйелері көптеген өнеркәсіптік маңызды процестердің, мысалы толуолдың бензальдегидке және бензой қышқылына, о-ксилолдың фтал ангидридіне және бензолдың малеин ангидридіне дейін парциальды тотығуы үшін тиімділігі жоғары катализаторлар болып табылады /1-4/.

Оксидтік катализаторлардағы оттектің байланыс энергиясы тотығу реакцияларында олардың активтілігі мен талғамдылығын анықтайды. IV период металдары жекелеген оксидтерінің H_2 , CO , CH_4 және басқаларды тереңдете тотықтыру реакциясындағы активтілігі $Co_3O_4 > CuO > NiO > MnO_2 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > ZnO > V_2O_5 > TiO_2$ қатары бойынша төмендейтіні белгілі және мұның өзі оксидтің беткі қабатындағы оттектің байланыс энергиясының өсу ретімен сәйкес келеді /5/. Осы себепті көпкомпонентті катализаторларға адсорбцияланған және торлық оттектің мөлшерлік қатынасын зерттеу және активтілік, талғамдылық пен оттеқ-катализатор байланыс энергиясы арасындағы тәуелділікті анықтау тотықтыру катализ теориясы үшін аса маңызды болып табылады.

Парциальды тотығу реакциясы тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша оксидті катализаторлар торлы оттегінің қатысуымен өтетіндігі белгілі. Оксидті ванадий катализаторларының каталитикалық активтілігі ванадий оксиді торындағы оттегінің қозғалғыштығымен анықталады.

Берілген жұмыста бензолды малеин ангидридіне парциальды тотығу реакциясына қатысатын оттегінің әр түрлі энергетикалық формаларының байланыс беріктігін анықтау үшін ванадийқұрамды катализаторларын температуралы-важдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу нысаны ретінде мына катализаторлар алынды $20\%V_2O_5/TiO_2$, $20\%V_2O_5-5\%MoO_3/TiO_2$ және $20\%V_2O_5-5\%MoO_3-2\%P_2O_5/TiO_2$. Катализаторларды дайындау әдісі /6/ жұмыста жазылған.

Эксперименттік бөлім

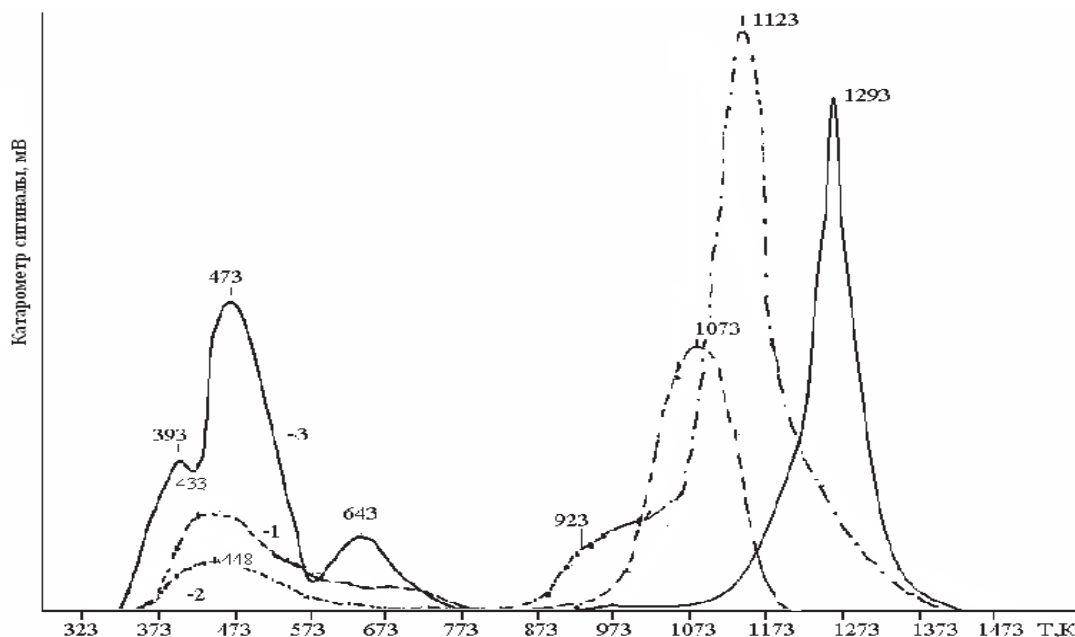
Бір-, екі-, үшкомпонентті оксидті V_2O_5 -, $V_2O_5-MoO_3$ -, $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/TiO_2$ катализаторлары аммоний метаванадаты, аммоний метаванадаты және парамолибдаты ертінділерін және модифицирлеуші қоспалар тұздарын ұнтақ түріндегі титан оксидімен араластыру жолымен дайындалды, ары қарай 383К-де кептіріліп және 673К-де 6 сағат бойына қыздырылды. Фосфорқұрамды катализаторлар ортофосфор қышқылын ванадий және молибден тұздары ертінділеріне қосып, оларды ұнтақ түріндегі TiO_2 араластыру арқылы дайындалды.

Катализаторлар бетінен O_2 адсорбциясы мен термодесорбциясын зерттеу адсорбциялы-термодесорбциялы қондырғыда, минутына 5-30К жылдамдықпен катализаторды важдарламалы сызықты қыздыру арқылы 298-1400К температура аралығында жүргізілді. Десорбцияланған газдарды тіркеу бөлме температурасында газ тасымалдағыш – гелий (He) 40 мл/мин ағынында, ток 140 мА болғанда жылу өткізгіш детекторы бар хроматографта жүргізілді. Реакторға салынған катализаторға

алдын-ала гелий ағынында 673К-де 1 сағат термоөңдеу жасалынды, сосын вакуумда 573К-де, $p=10^{-5}$ мм сынап бағанасында, 3 сағ. бойы тазаланды. Катализаторды стандартты өңдеуден кейін белгілі температурада оттектен өңдеу (1сағ., 40мл/мин ағында) жүргізілді. Катализатор бетінен оттегінің термодесорбциялануы гелий ағынында 17К/мин жылдамдықпен сызықты қыздыру режимінде жүргізілді. Термодесорбциялық спектрлерден асорбцияланған оттегінің мөлшері және энергетикалық сипаттамалары есептелінді. Оттектің катализаторлардан десорбциялануының активтендіру энергиясын бағалау Поляни-Вигнердің түрлендірілген теңдеуін қолдана отырып, O_2 концентрациясының температурамен бірге өзгеруі бойынша жүргізілді /7/.

Нәтижелер және талқылау

Суретте және кестеде ванадий катализаторларынан оттегінің 643К-де адсорбциясынан кейінгі O_2 -нің ТПД спектрлері келтірілген. 20% V_2O_5/TiO_2 катализаторынан оттегі 363-708К және 833-1198К температура аралығында $T^I_{макс.}=433$ К және $T^{II}_{макс.}=1073$ К максимумдарына сәйкес екі шың түрінде десорбцияланады. Асорбцияланған оттегінің мөлшері 363-708К температура аралығында $1,5 \times 10^{-4}$ моль/ m^2 -ды құрайды. 20% V_2O_5/TiO_2 катализаторының құрамына молибден енгізу ТПД спектрінде 793-1073К температура аралығында жаңа $T_{макс.}=923$ К шың пайда болуына және 1003-1373К температура аралығында $T^{III}_{макс.}$ жоғары температуралы 1123К-ге қарай ығысады. 348-698К және 793-1073К аралығында асорбцияланған оттегінің жиынтық мөлшері $2,31 \times 10^{-4}$ моль/ m^2 -ды құрайды. Ванадий-молибден катализаторын фосфор оксидімен модифицирлеу оттегінің ТПД спектрінің сипатын өзгертеді. 20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% P_2O_5/TiO_2 катализаторларында оттегі 350-423К, 423-573К, 573-773К и 893-1393К температура аралығында сәйкес $T^I_{макс.}=393$ К, $T^{II}_{макс.}=473$ К, $T^{III}_{макс.}=643$ К и $T^{IV}_{макс.}=1293$ К максимумдарымен төрт шың түрінде десорбцияланады. Бірінші формасын физикалық адсорбцияланған $E_{дес.}=38,3$ кДж/моль, екіншісін әлсіз хемосорбцияланған $E_{дес.}=47,4$ кДж/моль және үшіншісін $E_{дес.}=69$ кДж/моль берік байланысқан O_2 -нің түріне жатқызуға болады.



Белгілеулер:

1-20% V_2O_5/TiO_2 ; 2- 20% V_2O_5 -5% MoO_3/TiO_2 ; 3- 20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% P_2O_5/TiO_2 .

Сурет – Катализаторлардан оттегінің 643К-дегі адсорбциясынан кейінгі термодесорбциялық спектрлері

20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% P_2O_5/TiO_2 катализаторында асорбцияланған оттегінің көп мөлшері $10,4 \times 10^{-4}$ моль/ m^2 екінші хемосорбцияланған формасына, ең аз мөлшері ($2,15 \times 10^{-4}$ моль/ m^2) оттегінің үшінші хемосорбцияланған формасына сәйкес келеді. Физикалық адсорбцияланған оттегінің мөлшері $2,8 \times 10^{-4}$ моль/ m^2 -ды құрайды. Катализаторлардан жоғары температуралық аймақта 893 – 1393К ($E_{дес.}= 120$ -131,5 кДж/моль) оттегінің десорбциялануы ванадий оксидінің және MoO_3 , V_2O_5 қатты ертінділерінің жартылай ыдырауы есебінен жүреді.

Кесте – Адсорбцияланған оттегінің термодесорбциялық және энергетикалық сипаттамалары

Катализаторлар	T _{адс.} ,К	T _{интервал} ,К	T _{макс.} ,К	Адсорбцияланған оттегі мөлшері	E _{дес.} , кДж/моль
				1×10 ⁻⁴ моль/м ²	
V ₂ O ₅ /TiO ₂	643	363-708	433	1,5	50,6
		833-1198	1073	4,77	123,4
V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	643	348-698	448	0,85	50,2
		793-1073	923	1,46	104,18
		1003-1373	1123	7,32	129,2
V ₂ O ₅ -MoO ₃ -P ₂ O ₅ /TiO ₂	643	350-423	393	2,8	38,3
		423-573	473	10,4	47,4
		573-773	643	2,15	69,0
		893-1393	1293	6,3	131,5

О.В. Крыловтың /8/ жұмысында бутанның малеин ангидридіне дейін тотығуына (VO)₂P₂O₇ берік байланысқан торлы оттегі қатысады. 20%V₂O₅-5%MoO₃-2%P₂O₅/TiO₂ катализаторын электронды микроскоп /9/ әдісімен зерттеу ванадийдің V⁴⁺ күйін тұрақтандырғыш роль атқаратын фосфоры бар, ванадил пирофосфатының (VO)₂P₂O₇ аморфты фазасы бар екендігін көрсетті. ТПД спектрінде катализаторда T_{макс.}= 643К-де үшінші шыңның пайда болуы, (VO)₂P₂O₇ берік байланысқан торлы оттегінің десорбциялануынан болуы мүмкін

Сонымен, ванадий катализаторын молибден және фосфор оксидтерімен модифицирлеу 1,5-тен 15,7×10⁻⁴ моль/м² дейін адсорбцияланған оттегі мөлшерінің артуына әкеледі. Ол бензолдың малеин ангидридіне дейін талғамды тотығуына жауапты.

Әдебиеттер

1. Freitag C., Besselmann S., Löffler E., Grünert W., Rosowski F., Muhler M. On the role of monomeric vanadyl species in toluene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalyst: a kinetic study using the TAP reactor //Catal. Today.- 2004.- Vol.91-92.- P.143-147.
2. Besselmann S., Löffler E., Muhler M. On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V₂O₅/TiO₂ catalysts: a Raman and in situ DRIFTS study //J. of Mol. Catal. A: Chemical. -2000.-Vol.162.- P.401-411.
3. Grzybowska B.S. Active centres on vanadia-based catalysts for selective oxidation of hydrocarbons //Appl.Catal.- 1997.- Vol.157, №1-2. -P.409-412.
4. Antipov E.V., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V. New directions of structural oxide chemistry. XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.-Moscow, 2007. -27 p.
5. Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А. //Основы предвидения каталитического действия. – М.: Наука, 1970. - 343с.
6. Ергазиева Г.Е, Умбеткалиев А.К., Досумов К. Каталитический синтез малеинового ангидрида из ароматического углеводорода-бензола // Сб.докл.Межд. научно-практической конф. Молодых ученых и специалистов-Алматы, 2004-С.149-151
7. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. - Алма-Ата, ИОКЭ АН КазССР, 1985. - 85 с.
8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ- Москва: Академкнига, 2004.- 679 с.
9. Досумов Қ., Умбетқалиев А.Қ., Ергазиева Г.Е., Комашко Л.В., Латыпов И.Ф. Ванадий құрамды катализаторларды электрондық микроскоп (ЭМ) және электрондық пармагниттік резонанс (ЭПР) әдістерімен зерттеу //Известия НАН РК, сер. хим.-2008.- №5(371).- С.6-9.

ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

К. Досумов, А.К. Умбеткалиев, Г.Е. Ергазиева, Е. Шайзадаулы, З.Т. Жексенбаева

Методом термопрограммированной десорбции (ТПД) кислорода было изучено состояние кислорода на поверхности модифицированных ванадийсодержащих катализаторов. Установлено, что введение фосфора в состав ванадиймолибденового катализатора способствует повышению доли адсорбированного кислорода, участвующей в реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид.

TEMPERATURE-PROGRAMMED OXYGEN DESORPTION OF THE MODIFIED VANADIC CATALYST

K. Dossumov, A.K. Umbetkaliev, G.E. Ergazieva, E. Chaizaduly, Z.T. Zheksenbaeva

Method of temperature-programmed desorption (TPD) of oxygen was studied the state of oxygen on the surface-modified vanadium catalysts. Found that the introduction of phosphorus into the catalyst promotes vanadymolibdenovogo fraction of adsorbed oxygen participating in the oxidation of benzene to maleic anhydride.

УДК 665.775:547.245:547.279.3

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ КВАЛИФИЦИРОВАННОГО ПРИМЕНЕНИЯ
«ДИСУЛЬФИДНОГО МАСЛА»

К.И. Дюсенгалиев, Т.П. Сериков, Д.К. Кулбатыров, А.К. Дюсенгалиев, А.К. Шахманова,
З.А. Куангалиев, Д.У. Кульжанов

Атырауский институт нефти и газа, г.Атырау, Республика Казахстан,
aing-atr@nursat.kz, kiodyusengaliev@mail.ru

Рассмотрены проблемы и перспективы использования «дисульфидного масла» (ДСМ) Тенгизского ГПЗ. Физико-химическими методами идентифицированы все три компонента извлеченные из ДСМ: диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфиды. Приведены основные направления применения ДСМ и его компонентов.

Разработаны и внедряются процессы выделения меркаптанов из газового конденсата и керосиновых дистиллятов сернистых нефтей /1/.

Известно, что на сегодняшний день «дисульфидное масло» (ДСМ) не нашло квалифицированного применения и практически не утилизируется, а его хранение является экологически опасным. При этом объем получаемого ДСМ во всем мире постоянно возрастает /2-4/. Так, например, на Тенгизском газоперерабатывающем заводе ДСМ вводят в товарную нефть и оно вместе с нефтью поступает на нефтеперерабатывающий завод, что имеет отрицательные последствия – приводит к увеличению содержания общей серы в товарной нефти, способствует коррозии оборудования как при транспортировке, так и при последующей переработки нефти в связи с возможными превращениями дисульфидов в меркаптаны под термическим воздействием или других факторов переработки нефти. Таким образом, разработка новых технологий, позволяющих утилизировать ДСМ путем переработки его в ценные химические продукты, является весьма актуальной задачей /5-7/.

Достаточно сказать, что только один из компонентов ДСМ – диметилдисульфид на мировом рынке оценивается в 30 долларов США за один килограмм /5/.

Индивидуальный состав нефтяных дисульфидов в значительной степени определяет направление их применения, поэтому многие исследователи уделяют серьезное внимание этой проблеме. Так, с помощью метода масс-спектрометрии отрицательных ионов /8/ изучен индивидуальный состав меркаптанов и дисульфидов сырой нефти месторождения Жанажол после однократного разгазирования при 20 °С. Установлено, что меркаптаны представлены алифатическими и циклическими соединениями с числом углеродных атомов 1-12. Дисульфиды имеют симметричное строение с числом углеродных атомов 2-8 и содержат алкильные заместители нормального строения. Становится очевидным, что утилизация ДСМ путём его разделения на отдельные индивидуальные дисульфиды, является чрезвычайно важной задачей, решение которой необходимо не только с экологической, но и с экономической точки зрения.

Следует подчеркнуть, что сейчас в мировой нефтеперерабатывающей промышленности довольно определенно обозначились два аспекта проблемы: первый всецело связан с задачей получения высококачественных нефтепродуктов из сернистых и высокосернистых нефтей, второй - с получением сераорганических соединений с комплексом полезных свойств. Компоненты ДСМ Тенгизского ГПЗ: диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфиды количественно выделены из смеси и идентифицированы современными физико-химическими методами: ИК-, ПМР- спектроскопии и масс-спектрометрии /5,9,10/.

Переработка имеющихся углеводородных ресурсов для нужд энергетики, химической и нефтехимической промышленности Республики Казахстан должна быть приоритетной.