

ӘОЖ 662, 642:678, 742

М.И. Байкенов, З.С. Халикова, Е.В. Кочегина,
З.Б. Әбсәт, А.Б. Каримова, Н.Ж. Рахимжанова

*Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан
(E-mail: kochegina79@mail.ru)*

Этанол ортасындағы антраценнің каталитикалық гидрогенизациясы

Катализатор қатысында этанол ортасында антраценнің гидрогенизациясын жүргізу нәтижелері келтірілді. Катализатор негізінде никель және темір көмірлі микросфераларына қондырылған темір және мыс наноөлшемді ұнтақтары қолданылды. Салыстырмалы катализатор негізінде жоғары дисперсті темір тотығы — гетит β -FeOОН алынды. Тәжірибелер жоғары қысымды реакторда жүргізілді. Шикізаттың конверсия дәрежесі қалдықты антрацен бойынша бағаланды. Темірдің наноұнтағының 1,5 бөлшегін енгізу барысында аз мөлшерде каталитикалық әсер байқалды.

Кілт сөздер: антрацен, көмірлі микросфералар, гидрогенизациялау, каталитикалық әсер, темір наноұнтағы, салыстырмалы катализатор.

Кіріспе

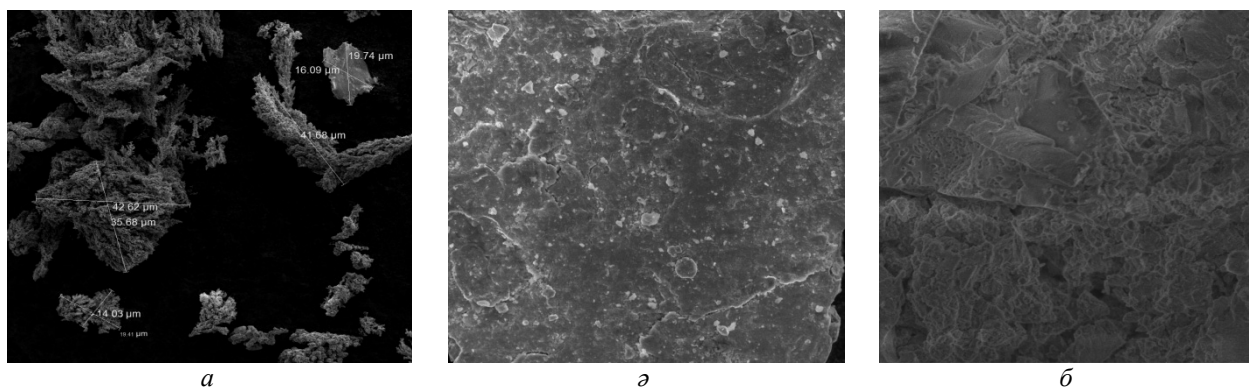
Әлемдік мұнай өңдеу және көмірхимия өндірісіндегі басты тенденциясы ол жоғары сапалы мақсатты өнімдердің өндірісі үшін көмірсутекті шикізатты (көмір, шымтезек, шайырлар, ауыр мұнайлар, ауыр мұнай қалдықтары және т.б.) максималды пайдалану үшін жаңа технологияларды енгізу болып табылады. Заманауи зерттеулер төмен молекулалы салмақты ароматты қосылыстардың максималды шығымын алуға мүмкіндік беретін, қасиеттерінің тиімді үйлесімділігімен сипатталатын көпфункционалы катализаторларды іздеуге бағытталған.

Сутегі доноры қатысында ауыр көмірсутек шикізатының гидрогенизациялау механизмін, катализатор таңдамалылығы мен белсенділігін зерттеу мақсатында модельді қосылыс — антрацен алынды, ол көмірдің органикалық массасын аздап сипаттауға мүмкіндік береді. Осыған байланысты көмірді сұйылту үрдісі мен алынған сұйық өнімдерді гидротазалаудың ғылыми негізі — полициклді ароматты қосылыстардың гидрогенизациясын зерттеу және осы жұмыста этанол ортасында антраценнің гидрогенизациясына катализатордың таңдамалылығына зерттеу жүргізілді.

Тәжірибелік бөлім

Антраценнің гидрогенизация үрдісінде келесідей каталитикалық жүйелер зерттелді: Си және Fe наноұнтақты өлшемдері; Ni, Fe сфералық катализаторлары және салыстырма үшін β -FeOОН катализаторы. [1] әдебиетте көрсетілген наноөлшемді катализаторлар келесі әдістеме бойынша алынды және шикізатқа 1–2 % мөлшерде енгізілді. Белсенді компонент күлдің таралған бөлігінен алынған көмірлі микросфераларға енгізілді. Микросфералар 10 %-ды тұз ерітіндісімен өңделіп, кептіріліп, 600 °С (60 мин) температурада күйдірілді. Этанол ортасындағы антраценнің гидрогенизациясы катализаторсыз және сутексіз ортада жүргізілді. Салыстырма үшін катализатор ретінде темірдің жоғары дисперсті гидрототығы — гетит (β -FeOОН) алынды. Шикізаттың конверсия дәрежесі қалдықты антрацен бойынша бағаланды. Еріткіш ретінде этанол алынды.

Модельді үлгінің гидрогенизациясы бойынша тәжірибе 0,05 л көлемді жоғары қысымды реакторда жүргізілді. Алғашқы компоненттері (антрацен — 2 г және этанол — 5 г) алдын ала араластырылып, содан кейін барып реакторға енгізілді. Автоклав жабылып, сутегімен үрленіп, 2,0 МПа артық қысымға дейін сутегімен үрленді. Қоспа қажетті температураға дейін қыздырылды (320 °С). Қыздырылу жыдамдығы — 10 °С/мин. Изотермиялық қыздырылу ұзақтығы — 240 мин, содан кейін автоклав бөлме температурасына дейін суытылып, гидрогенизацияның сұйық өнімдері зерттелді.



a — Cu; *ә* — Fe; *б* — β -FeOOH

1-сурет. Катализатор бетінің микросуреттері

Антраценнің гидрленуінің өнімдер құрамы хромато-масс-спектрометрия (ХМС) әдісімен «Аджилент» фирмасының HP 5890/3972 MSD қондырғысында DB-5MS, 30 м×0,25 мм×0,5 мкм капиллярлы бағанында зерттеліп және «Кристаллюкс 4000М» хроматографында ПИД детекторымен, ZB-5 30 м×0,32 мм×0,5 мкм капиллярлы бағанында ГСХ әдісімен 60–300 °С аралығындағы температура бағдарламамен 15 °С/мин жылдамдықпен жүргізілді. Катализаторлар Miра 3LM қондырғысындағы электронды микроскоппен зерттелді. 1-суретте катализатор бетінің микрофото-лары көрсетілген.

Нәтижелерді талдау

Антраценнің гидрогенизациясы гидрлеу (гидроантрацендер) және гидрогенолиз (нафталиндер) өнімдерін түзу арқылы сатылы жүретіндігі белгілі [2]. Алдымен антраценнің ди-, тетра- және октагидроантрацендерге дейін гидрленуі жүреді. Гидроантраценнің циклогександы сақиналары бес мүшелі сақиналарда дейін изомерленіп, әрі қарай нафталиндерге дейін крекингтеледі. Нафталиндер өз тараптарынан гидрленіп, изомерленеді де, әрі қарай сақиналардың біреуі алкилбензолға дейін крекингтеледі. Тәжірибе барысында алынған гидрогенизат негізінен гидрлеу және гидрогенолиз өнімдерінен тұратын алкилароматты қосылыстардан тұрады (1-кесте).

1 - кесте

Түрлі катализаторлар қатысындағы антраценнің гидрогенизациясының өнімдер құрамы, %

Компонент	Кат-сыз*	H ₂ -сіз	Cu — 1,0 %	Ni _{сф} — 1,0 %	Fe _{сф} — 1,0 %	FeOOH — 1,0 %	Fe — 1,0 %	Fe — 1,5 %	Fe — 2,0 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нафталин	1,08	0,77	0,83	0,58	1,15	1,07	0,99	1,52	1,03
Тетрагидронафталин	—	—	0,33	—	—	0,09	—	—	0,04
1-Метилнафталин	4,10	1,34	1,51	1,93	4,30	4,09	4,15	5,63	3,74
1-Этилнафталин	4,58	1,04	1,80	2,10	4,33	4,68	4,71	6,82	4,38
2,3-Диметилнафталин	0,44	0,17	0,08	0,26	0,49	0,45	0,49	0,36	0,44
2-Этилнафталин	0,42	—	0,19	0,19	0,42	0,48	0,41	0,40	0,40
1-Метил-2-фенил-метилбензол	5,07	1,33	2,08	2,85	4,55	4,87	4,94	9,61	5,30
2-Бутилнафталин	1,39	0,24	1,70	0,99	1,13	1,83	1,31	2,69	1,59
2-Метил-1,1-дифенил	5,39	1,47	3,05	2,61	5,26	4,80	5,43	5,54	5,01
2-Этилдифенил	14,10	2,07	6,96	8,71	12,6	13,67	11,85	13,14	14,34

1 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дигидроантрацен	14,16	10,20	8,29	13,22	13,9	14,45	11,69	19,07	15,76
Октагидроантрацен	0,12	—	0,13	0,11	0,62	0,02	0,10	—	0,03
Тетрагидроантрацен	15,11	2,76	12,8	13,1	12,82	17,16	14,40	24,71	17,34
Фенантрен	1,22	0,34	0,68	0,64	1,21	0,22	1,06	0,29	1,29
Антрацен	22,67	71,78	49,65	39,91	25,6	18,42	24,88	7,96	18,00
Анықталынбаған өнімдер	10,142	6,53	9,92	12,87	11,5	13,7	13,60	2,27	11,32

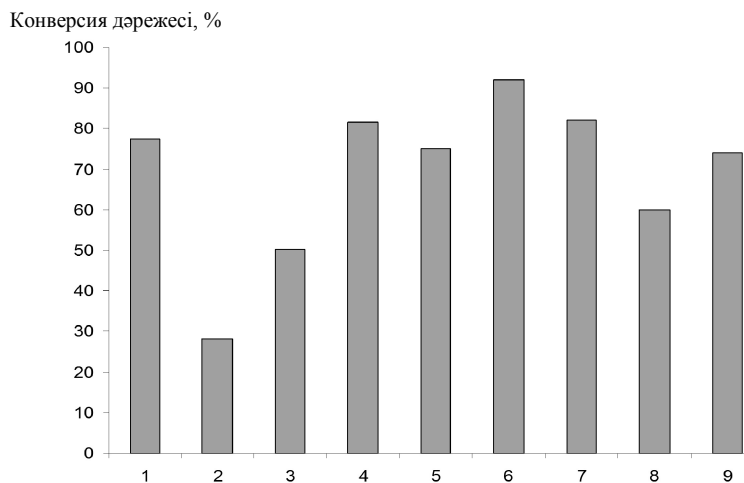
*Ескерту. Сутегінің бастапқы қысымы 2 МПа.

Гидрлену жеңілдігі бензол < толуол < антрацен қатарында жоғарлайды. Полиарендердің бензолмен салыстырғандағы сутегенің жоғары қысымындағы гидрлену жылдамдығының жоғары болуы қысым жоғарлаған сайын сутегімен орын басылған катализатор бетінің үлесі жоғарлайды да, сутегі барлық қысқартылған байланыстар үшін қолжетімді болып қалады.

Түрлі катализатор қатысында алынған гидрогенизаттың компонентті құрамы өте ұқсас. Алайда аз мөлшердегі мыс катализаторларында (0,325 %) және темір катализаторларында (β -FeOОН және Fe — 2,0 %) тетрагидронафталин пайда болады (1-кесте).

Әдебиеттерден белгілі болғандай [3, 4], төмен молекулалы спирттер гидрогенизациялау үрдісінде Н-донорлық қабілеттілікке ие болады. Алифатты спирттердің тұрақтандырғыш қасиеті рекомбинацияға кедергі келтіретін белсенді радикалды орталықтармен әрекеттесу қабілетіне негізделген. Тұрақтандыру сутегі атомымен қатар гидрлену салдарынан жүреді. Спирттер сәйкес альдегид және кетонға дейін, [3, 4] жұмыстарда дәлелдегендей, тотығады. Спирттерді пайдалану катализатор және молекулалы сутегі қатысынсыз сұйық өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты антраценнің гидрогенизациясы осы жағдайларда жүргізілді.

Сутегі қатысынсыз антраценнің гидрленуі өте әлсіз жүреді: гидроантрацен және нафталиннің (антраценнің терең гидрокрекингісінің өнімдері) шығымы өте аз, антраценнің гидрленуінің өнімі — гидроантраценнің (сутегінің ішкі қорының болуынан деп жобаланады) түзілуі байқалады (1-кесте). Төмен қысымды жағдайларда полиароматты қосылыстардың гидрленуі қиындалады, ол антраценнің жоғары шығымы (71,78 %) мен гидроантраценнің аз шығымымен дәлелденеді. Шикізаттың конверсия дәрежесі аталған жағдайларда өте аз (2-сур.).



1 — катализаторсыз; 2 — сутексіз; 3 — Cu — 1,0 %; 4 — β -FeOОН — 1,0 %; 5 — Fe — 1,0 %; 6 — Fe — 1,5 %; 7 — Fe — 2,0 %; 8 — Ni_{сф} — 1,0 %; 9 — Fe_{сф} — 1,0 %

2-сурет. Антраценнің конверсия дәрежесіне катализатордың әсері

Хромато-масс-спектрометрия әдісі арқылы газды фазаның құрамы анықталды, оның ішінде басым көпшілігі CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ болып келеді. Жеңіл көмірсутекті компоненттер крекинг барысында түзіледі. Газды фазадағы CO₂ бар болуы спирттердің деструкциясы барысында түзілетін CO және H₂O әсерлесуінен пайда болады деп жобаланды.

Антраценнің гидрогенизациясына темір негізіндегі катализаторлардың үлесін атап кету қажет (1,0 %). Катализдік әсері аз пайыздермен өлшенеді (2-сур.), ол гидрогенизация үрдісін төмен молекулалы спирттер қатысында және катализатор қатысынсыз жүргізуге мүмкіндік береді, яғни этил спирті қос байланыстарды гидрлейді. Барлық зерттелген катализаторлар үшін бірдей мөлшерде фенантреннің түзілуі байқалады (1-кесте), ол изомеризация салдарынан пайда болады, ал алынған нәтижелер аталған катализаторлардың бірдей изомерлену қабілетіне байланысты деп айтуға болады.

Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі β -FeOОН — 1,0 % катализаторын қолдану барысында байқалады, яғни ол кездегі гидрлену өнімі (31,91 %) мен гидрогенолиздің (34,87 %) жоғары шығымы алынады, бұл басқа катализаторлардың 1,0 % шамасында немесе катализатор қатысынсыз алынған нәтижелерден жоғары болып келеді (2-кесте). Ең нашар нәтижелер спирттердің дегидрленуі барысында белсенділік көрсететін Cu — 1,0 % катализаторы қатысында байқалады: конверсияның төмен дәрежесі, гидрлеу (21,55 %) және гидрогенолиз (17,37 %) барысындағы өнімінің төмен шығымы байқалады.

Гидрлену (26,19 және 31,91 % сәйкесінше) және гидрогенолиз (33,29 және 34,87 % сәйкесінше) барысында алынған бірдей мөлшердегі өнімдер Fe — 1,0 % және β -FeOОН — 1,0 % катализаторлары үшін алынды. β -FeOОН — 1,0 % және Fe — 2,0 % катализаторлар жақын каталитикалық белсенділік көрсететін бірдей шикізаттың конверсия дәрежесімен сипатталады (2-сур.). Катализдің бірдей нәтижелерін көмірдің микросферасына жағылған (Fe — 1,0 %) және Fe_{сф.} — 1,0 % наноұнтақты темір береді.

2 - к е с т е

Гидрогенизаттың топтық құрамына катализатордың әсері

Катализатор	Компоненттер, %				Гидрлеу өнімдері, %	Гидрогенол өнімдері, %	Анықталынбаған өнімдер, %
	Нафталиндер	Гидро-антрацендер	Антрацен	Дифенилдар			
Кат-сыз	12,02	29,69	22,67	19,49	29,69	36,62	10,42
H ₂ -сіз	3,55	12,94	71,78	3,54	12,94	8,42	6,25
Fe — 1,0 %	12,05	26,19	24,88	17,28	26,19	33,29	13,60
Cu — 1,0 %	6,15	21,22	49,65	10,0	21,55	17,37	9,92
β -FeOОН	12,59	31,63	18,42	18,47	31,91	34,87	13,70
Fe — 1,5 %	17,4	43,78	7,96	18,68	43,77	44,18	2,27
Fe — 2,0 %	11,61	33,13	18,0	19,35	33,17	35,20	11,32
Ni _{сф.} — 1,0 %	6,05	26,38	39,91	11,32	26,38	19,63	12,87
Fe _{сф.} — 1,0 %	11,82	27,34	25,67	17,9	26,79	33,13	11,50

Ni_{сф.} — 1,0 % катализаторы өзінің белсенділігі бойынша мыстың наноұнтағына (1,0 %) жақын (2-сур.). Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі Fe — 1,5 % (92 %) катализаторын енгізу барысында байқалады, яғни гидрлену (43,77 %) және гидрогенолиз (44,18 %) өнімдерінің шығымы жоғары болғанда орындалады. Мыс катализаторының қатысында (1,0 %), керісінше, антраценнің конверсия дәрежесі төмендейді.

Антраценнің гидрлену барысындағы катализаторлардың белсенділігі келесі қатар бойынша жоғарлайды: Cu — 1,0 % < Ni_{сф.} — 1,0 % < Fe_{сф.} — 1,0 % < Fe — 1,0 % < β -FeOОН < Fe — 2,0 % < Fe — 1,5 %.

Қорытынды

Каталитикалық әсер енгізілетін катализатор мөлшеріне байланысты. Темір негізіндегі катализаторды (1,0 %) енгізу барысында едәуір тиімділік байқалады. Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі 1,5 % мөлшерде наноөлшемді темір катализаторын енгізу барысында байқалады. β -FeOОН және Fe — 1,0 % катализаторлары аталған үрдісте бірдей каталитикалық белсенділік көрсетеді. Сұйық өнімдердің сапалық құрамы аз мөлшерде өзгертіндігі анықталды.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде этанолдың Н-донорлық функциясы көрсетілді. Гидрленудің газтәрізді өнімдері спирттің деструкциясы барысында алынатын СО және Н₂О әсерлесуі кезінде түзілетін көміртегі диоксидінен тұрады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ибишев С.К., Каргина Н.А., Югай Н.В. т.б. // Научное и творческое наследие академика Е.А. Букетова: Халықарал. конф. материалдары. — Қарағанды: ҚарМУ баспасы, 2005. — 208-б.
- 2 Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. — М.: Химия, 1973. — 336 с.
- 3 Тегай Ф., Алиулина В.В., Пловский Е.Я. т.б. // ХТТ. — 1983. — № 5. — С. 92.
- 4 Губин С.П., Меньшов В.И., Кирилец В.М. т.б. // КСРО ФА Хабаровшысы. Хим. сер. — 1983. — № 12. — 2835-б.

М.И. Байкенов, З.С. Халикова, Е.В. Кочегина,
З.Б. Абсат, А.Б. Каримова, Н.Ж. Рахимжанова

Каталитическая гидрогенизация антрацена в среде этанола

В статье приведены результаты гидрогенизации антрацена в среде этанола. В качестве катализатора были использованы нанокатализаторы — железо и никель, которые были введены в микросферу угля. В качестве сравнительного катализатора применен высокодисперсный гидроксид железа — гетит β -FeOOH. Опыты были проведены в реакторе высокого давления. Степень конверсии оценивали по остаточному антрацену. Небольшой каталитический эффект наблюдался при введении 1,5 наночастиц железа.

Ключевые слова: антрацен, железные микросферы, гидрогенизация, каталитическое воздействие, нанопорошки железа, сравнительный катализатор.

M.I. Baikenov, Z.S. Khalikova, E.V. Kochegina,
Z.B. Absat, A.B. Karimova, N.Zh. Rakhimzhanova

Catalytic hydrogenation of anthracene in ethanol medium

The article presents the results of the hydrogenation of anthracene in ethanol medium. As a catalyst nanocatalytic agents used were iron and nickel, which were introduced in microspheres of coal. The benchmark of catalyst used was highly dispersed iron hydroxide — getit β -FeOOH. Experiments were conducted in high pressure reactor. The degree of conversion was estimated by residual anthracene. A small catalytic effect is observed with the introduction of 1,5 nanoparticles of iron.

Keywords: anthracene, iron microspheres, hydrogenation, catalytic effect, iron nanopowders, benchmark catalyst.

References

- 1 Ibishev S.K., Kargina N.A., Yugay N.V. et al. *The scientific and creative heritage of academician E.A. Buketov*: Proc. of the internat. conf., Karaganda: KSU Publ., 2005, p. 208.
- 2 Kalechits I.V. *Chemistry of hydrogenation processes in the processing of fuels*, Moscow: Khimiya, 1973, 336 p.
- 3 Tegai F., Aliulina V.V., Plopsy E.Ya. et al. *Solid Fuel Chem.*, 1983, 5, p. 92.
- 4 Gubin S.P., Menchov V.I., Kirilets V.M et al. *Bull. of the Academy of Sciences of the USSR. Chem. ser.*, 1983, 12, p. 2835.