

RESUME

Water pollution is considered one of the key and global environmental problems. Heavy metal ions are the main water pollutants. The article considers the possibilities of using new sorption materials for water purification. Experimental data on the sorption properties of the developed material are presented. It is shown that siliceous microporous sedimentary rock (flask) of the Taskalinsky deposit of the West Kazakhstan region purifies water from heavy metal ions. The degree of purification is 30 %.

ӘОЖ 542.941.8:542

Білім алушы: Каиргазиева А.Б., Бейімбетова А.Б., магистранттар

Ғылыми жетекші: Сатаева С.С., жетекші

«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал қ.

ТАБИҒИ ЦЕОЛИТ НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ АЛКИЛДЕУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

АННОТАЦИЯ

Абсорбциялық әдіспен табиғи цеолит негізіндегі катализатор алынды. Катализатор қатысында толуолдың бутиленмен алкилдену процесі зерттелді. Процесс шарттары катализатордың активтілігі, селективтілігі және ұзақтығы бойынша ерекшеленеді. Катализатордың қышқылдық орындары OH^- топтарын тікелей анықтау және ИҚ спектроскопиясы арқылы зерттелді.

Қосқұдық сазының минералды және химиялық құрамы рентгендік дифракциялық талдау әдісі арқылы анықталды.

Каолинитті саздың құрамында 5 фаза бар екені анықталды: α -кварц- SiO_2 , кальцит CaCO_3 , слюда $\text{R}_1\text{R}_{2-3} [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, $\text{R}_1=\text{K}, \text{Na}$; $\text{R}_2=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$; минералды және хлоридті қоспалардың аралас қабаты.

Кілт сөздер: табиғи цеолит, катализатор, саз, толуол, бутилен.

Алюмосиликаттардың қатысуымен мұнай өнімдерін каталитикалық өңдеу қазіргі химиялық өндірісте жетекші орын алады [1, 2]. Мұнай өңдеу өнеркәсібіндегі негізгі бағыттардың бірі табиғи ресурстарды жүйелі пайдалану кезінде өнімнің сапасын арттыратын тиімді катализатор өндірісі болып табылады. Қазақстан үшін қорлар есебінен мұнай өңдеуде табиғи цеолит негізіндегі алюмосиликатты катализаторларын өндіру өзекті мәселе ретінде қарастырылады. Ароматты көмірсутектердің, бензолдың, алкендердің, күкірттің құрамын, қаныққан бу қысымын, сондай-ақ бензиннің қайнау температурасын төмендету үшін алкилаттардың сапасы мен өндіріс көлемін арттыру қажет [3-5]. Бұл ретте алкилдеу процесінің өнімі оттек құрамды қосылыстарсыз бензин сапасын арттырудың шешімі болып табылады.

Алкилдеу процесі кезінде негізгі өнім болып жоғары октанды, аз күкіртті, құрамында алкендер мен ароматты көмірсутектер қоспасы жоқ, зерттеу әдістері бойынша октан саны 90-94 кем емес сапалы бензин алынады. Алкилат әлемдік спецификацияда мотор отындарының компаундирленген бензин компоненті ретінде жоғары мәнге ие [6, 7].

Қышқылды катализаторлар қатысындағы алкилдеу процесінің бірнеше кемшіліктері бар: мақсатты өнімді тазалау қиындығы, полиалкилароматты туындының айтарлықтай шығыны, ароматты көмірсутекті азеотропты кептіру қондырғысының қажеттілігі, көп көлемде ағынды судың жиналуы, қондырғының коррозиясы, сонымен қатар катализатордың регенерациялануына және ароматты көмірсутектерді алкилдеу процесінің қалдықсыз өндірісті даярлауға мейлінше кедергі келтіреді. Процестің төмен экологиялық

көрсеткіші болып процесті жүргізуге қажетті катализаторларды қолданылуымен байланысты [8, 9]. Ол өз кезегінде $AlCl_3$ негізіндегі сияқты және сонымен бірге гетерогенді катализаторлар: цеолиттер, алюмосиликаттар, сазбалшықтар, катиониттер негізіндегі жаңа каталитикалық жүйені іздеуге мүмкіндік береді, айтылған катализаторлар қатары бірнеше артықшылықтарымен – өндірістің экологиялық қауіпсіздігі, мақсатты өнім бойынша жоғары селективтілік және жеңіл бөліну процестерімен ерекшеленеді [10].

Дайындалған катализаторлардың каталитикалық қасиеттері және алкилдеу процесі тұрақты катализатор қабаты бар зертханалық қондырғыда, атмосфералық қысымда зерттелді. Реакциялық орта ретінде реактор қолданылады. Каталитикалық реактор реометр арқылы газометрмен жалғанды. Жұмыс алдында жүйенің герметикалығы тексеріледі. Алкилдеуді цеолитқұрамды катализаторларда жүргізу процесі зертханалық қондырғыда катализатордың жылжымайтын қабатында $80-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада, сығылған мұнай газының жіберу жылдамдығы $0,08-0,13\text{ сағ}^{-1}$ атмосфералық қысымда жүргізілді. Оны бақылау ретінде реометр қолданылды. Катализатор ұзындығы, ішкі диаметрі 25 мм болат катализаторда араластырылды. Катализатор массасы 75 г, қабат биіктігі – 115 мм. Тәжірибе жасамастан бұрын катализатор $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 5 сағат бойы активтеледі.

Бастапқы Семейтау цеолитінің көп бөлігі ромбылық тордан құралған мордениттен Ca , Na , $K_2Al_2Si_{10}O_{24}\cdot 7H_2O$ тұрады, параметрлері: $a = 18,11\text{ Å}$, $b = 20,55\text{ Å}$, $c = 7,53\text{ Å}$. Цеолиттің құрамында сондай-ақ аз мөлшерде клиноптилолит те кездеседі. Екі фазаның жалпы саны 60 % құрайды. Қалған құрамы: кварц – 15 %, кристаллоболит – 15 % және альбит-анортитті қатты ерітінді – 10 %. Семейтау цеолитін термоөңдеу оның құрылымы мен қасиетін бейнелейді. Цеолиттің рентгенографиялық анализі құрамындағы судың жоғалуы кристалдық тордың азғана сығылуына әкелетін құрылымдық деформациясының өзгеруін көрсетеді. Катион мен оттегі қаңқасынан су молекуласының байланысын үзетін дегидратация цеолит құрылысының реттілігін бұзады және сол себепті катиондардың алмасуы жүреді. Бұл құрылымдық өзгерулер a , b және c торларында шамалар өзгерісі болатынын көрсетеді. Тордағы неғұрлым күшті сығылу b осінде көбірек кездеседі: $a = 18,10\text{ Å}$, $b = 20,50\text{ Å}$, $c = 7,51\text{ Å}$.

Табиғи алюмосиликаттың фазалық құрамын зерттеу бастапқы минералдың құрамдас компоненттерін толық көрсетпейді, сондықтан оның химиялық құрамы зерттелді.

Бастапқы және активтелген Семейтау цеолитінің алюмосиликатты құрамы бойынша химиялық талдау нәтижелері 1-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Бастапқы және декатионделген Семейтау цеолитінің химиялық құрамы

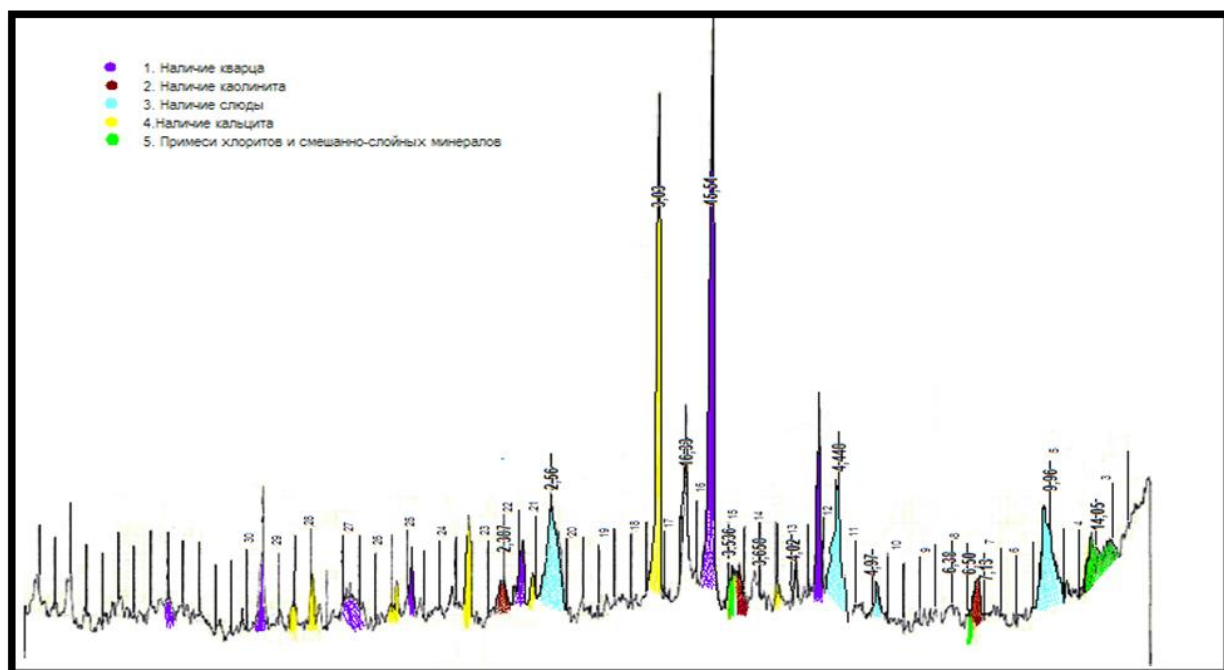
Үлгі	Негізгі оксидтердің құрамы, масс %						
	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3
Бастапқы цеолит	10,63	72,80	1,18	5,04	1,61	0,35	1,50
Декатионделген цеолит	10,52	74,70	0,12	5,34	3,85	0,05	2,01

ИК-спектроскопия табиғаттағы беттік және әртүрлі қосылыстардың адсорбциялық формалар туралы тікелей ақпарат беруі мүмкін. Сонымен қатар, алынған мәліметтер цеолит бетінің сол немесе бастапқы заттар туралы ғана емес, ол жеке молекулаларға немесе атом топтарына да сипаттама беруге мүмкіндік береді. Спектроскопиялық әдіс табиғаттағы беттік аралық өнім ретінде сипаттауға, оның қасиетінің әртүрлі реакцияда өзгерісіне сипаттауға мүмкіндік береді және де әрекеттесу кезінде қандай құрылымдық беттік топтар қатысатынын анықтайды. Бастапқы Семейтау цеолитінің құрамында ионалмастырғыш катиондар бар екені анықталды: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} және Fe^{3+} . $1M\text{ }NH_4Cl$ -мен үш рет өңдеу цеолит құрамындағы иондардың мөлшерін азайтады. SiO_2/Al_2O_3 қатынасы 6,8-ке тең.

Саздар каолинит, гидрослюд, монтмориллонит және т.б. сазды материалдардан тұратын, диаметрі 0,01 мм-ден артық емес жыныстар түрі. Сазды жыныстың негізгі химиялық құрамы SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O -дан құралады. Саздың адсорбциялық қабілеті – сазды материалдың иондар мен молекулаларды өз бетіне адсорбциялау қасиеті болып табылады. Аморфты құрылым қатты дененің физикалық жағдайларының бірі, екі ерекшелік бойынша сипатталады. Біріншіден, қалыпты жағдайларда осындай заттардың қасиеттері таңдалған бағытқа тәуелсіз, яғни изотропты. Екіншіден, температураны арттыру кезінде аморфты заттардың жұмсаруы және сұйық күйге ақырындап көшуі жүреді. Нақты балқу температурасы қабылданбаған.

Мұнайхимиялық және мұнай өңдеу өндірісінде сазды жыныстар ерекше мәнге ие. Мұнайхимиялық өнеркәсіпте саздар тасымалдағыш ретінде маңызы зор. Берілген жұмыста саз ретінде отандық Қосқұдық аморфты жынысты сазы пайдаланылады.

Қосқұдық аморфты жынысты сазының рентгенофазалық талдау әдісі арқылы жасалған анализі суретте көрсетілген.



Сурет 1 – Қосқұдық аморфты жынысты сазының рентгенофазалық анализі

Қосқұдық аморфты жынысты сазының минералдық және химиялық құрамын анықтау үшін рентгенофазалық және рентгеноқұрылымдық анализ жасалды.

Зерттелінген каолинитті саздың рентгенофазалық анализінің нәтижесі бойынша 5 фаза анықталды: α -кварц - SiO_2 , кальцит CaCO_3 , слюда $\text{R}_1\text{R}_{2-3} [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, $\text{R}_1=\text{K}, \text{Na}$; $\text{R}_2=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li}$; аралас қабатты минералды және хлоритті қоспалар. Бұл минералдың негізі $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 79 % құрамды каолинит болып табылады. 2-ші кестеде каолинитті саздың рентгеноқұрылымдық анализі көрсетілген.

Кесте 2 – Қосқұдық аморфты жынысты сазының химиялық құрамы

Компонент құрамы, %									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	т.б.	Барлығы
30	13	6	15	4	2,3	4,3	24	1,4	100

Әр түрлі процестерде катализатордың активтілігін бағалауда жалпы геометриялық бет емес, реагирлеуші молекуланың ішкі беті маңызды роль атқарады. Қатты дене бетінде макро-, мезо- және микрокеуектіліктің болуы кееуктілікке тәуелді жүйенің адсорбционды, диффузионды, механикалық, капиллярлық және т.б. қасиеттеріне әсер етеді, сонымен қатар каталитикалық және адсорбционды процесстердің жүру ерекшеліктерін анықтайды. Көрсетілген процестерде қатты денедегі «молекулалы елеуіш» ретінде болатын микрокеуектілік негізгі мәнге ие. Катализаторларда микрокеуектіліктің болуы каталитикалық жүйе компоненттерінің бәсеңдеуіне әкеледі. Беттің мүмкінділік дәрежесін анықтау үшін катализатордағы кеуек өлшемінің шамасы болуы қажет.

Қазіргі өнеркәсіптік алкилдеу процесіндегі катализаторлардың сұйық қышқылды катализаторлардан айырмашылығы жоқ. Бұл катализаторлардың негізгі кемшілігі ретінде жоғары меншікті шығын, улылығы мен коррозиялық активтілігі, алынған өнімнен катализаторды бөліп алу қиындығы болып есептеледі. Сұйық қышқылды алкилдеу процесінің тұрақты түрде жетілуіне қарамастан өнеркәсіптік ұйым қолданыстағы қондырғының тиімділігі мен жұмыс қауіпсіздігін үлкен қиындықпен үнемі ұстап тұрады [11]. Қазіргі таңда бар үміт индустриалды алкилдеудің алға жылжуында, яғни сұйық катализатордың орнына жоғарыда көрсетілген мәселелерді шешетін және экономикалық, технологиялық артықшылықтары бар қатты катализаторларды қолданумен байланысты [12-15].

Аталған кемшіліктерді жоюға бағытталып, отандық шикізат негізінде Семейтау цеолитіне негізделген катализатор дайындалды. Табиғи цеолит негізіндегі катализатор алкилдеу процесін тиімді жүргізеді, экологиялық таза және реакцияның жүру жағдайын жақсартады.

Толуолды бутиленмен алкилдеу процесі үшін дайындалып зерттелген каталитикалық жүйелер қатысында бензиннің октан санын жоғарылатушы алкилаттың түзілетіндігі анықталды:

- цеолитқұрамды катализаторлардың оңтайлы құрамы жасалып, қасиеттері анықталды;
- толуолды бутенмен алкилдеу процесінде активті және селективті катализаторлар дайындалды, физика-химиялық қасиеттері зерттелді, дайындалған цеолитқұрамды катализаторлар түзілуі бойынша белсенділік көрсетті;
- ароматты көмірсутекті олефинмен алкилдеу процесінің келесідей сипаттамалары: жіберу жылдамдығы, процестің әртүрлі температурасы, процестің ұзақтылығы зерттеліп принципіалды сұлбасы ұсынылды.

Семейтау цеолиті мен Қосқұдық аморфты жынысты сазының химиялық құрамы мен құрылысы жасалды және ароматты көмірсутекті олефинмен алкилдеу процесі үшін тиімді катализаторларды дайындауда қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Elsil J.E. et al. Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. Pergamon, 2005. Vol. 69, № 5. - P. 1349–1357.
2. Ejka J. et al. Alkylation and disproportionation of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier, 2001. - Vol. 44-45. - P. 499–507.
3. Liu Y. et al. Effects of aromatics on ionic liquids for C4 alkylation reaction: Insights from scale-up experiment and molecular dynamics simulation // *Chem. Eng. J.* Elsevier, 2020. - Vol. 402. - P. 126252.
4. Wu G. et al. Role of aromatics in isobutane alkylation of chloroaluminate ionic liquids: Insights from aromatic – ion interaction // *J. Catal. Academic Press*, 2021. Vol. 396. P. 54-64.
5. Sugi Y. et al. Shape-selective alkylation and related reactions of mononuclear aromatic hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolites modified with lanthanum and cerium oxides // *Appl. Catal. A Gen.* Elsevier, 2006. Vol. 299, № 1–2. - P. 157–166.

6. Singhal S. et al. Ionic liquids: Green catalysts for alkene-isoalkane alkylation // J. Mol. Liq. Elsevier, 2019. - Vol. 285. - P. 299–313.
7. Shah J., Jan M.R., Mabood F. Catalytic conversion of waste tyres into valuable hydrocarbons // J. Polym. Environ. 2007. - Vol. 15. - № 3. - P. 207–211.
8. Kim J.Y. et al. Conversion of phenol intermediates into aromatic hydrocarbons over various zeolites during lignin pyrolysis // Fuel. Elsevier, 2020. - Vol. 279. - P. 118484.
9. Perego C. et al. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier, 1999. - Vol. 27. - № 2–3. - P. 345–354.
10. Liu Y. et al. Alkylation of lignin-derived aromatic oxygenates with cyclic alcohols on acidic zeolites // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2021. - Vol. 281. - P. 119-124.
11. Cheng M. et al. Promoting effect of copper oxide on CsX zeolite catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier, 2021. - Vol. 311. - P. 110732.
12. Bi J., Guo X., Liu M., Wang X. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts // Catalysis Today. 2010. - V. 149. - № 1-2. - P. 143-147.
13. Casapu, M., Kröcher, O., Elsener, M., Screening of doped MnO_x-CeO₂ catalysts for low-temperature NO-SCR // Appl. Catal. B. - 2009. - V. 88. - P. 413-419.
14. Shen, X., Liu, M., Song F., X. Meng, Structural evolution and magnetic properties of Sr Fe₂ O₇ nanofibers by electrospinning // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2010. - V. 53. - P. 448-453.
15. Thongtem, T., Tipcompor, N., Phuruangrat, A., Thongtem, S. Characterization of SrCO₃ and BaCO₃ nanoparticles synthesized by sonochemical method // Mater. Lett. - 2010. - V. 64. - P. 510-512.

РЕЗЮМЕ

Получен катализатор на основе природного цеолита абсорбционным методом. Изучен процесс алкилирования толуола бутиленом в присутствии катализатора. Условия процесса различаются активностью, селективностью и продолжительностью работы катализатора.

Кислотные центры катализатора исследованы методами прямой регистрации ОН-групп и ИК-спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа определены минеральный и химический составы глины Коскудука. Установлено, что в составе каолинитовой глины имеются 5 фаз: α-кварц- SiO₂, кальцит CaCO₃, слюда R₁R₂₋₃ [AlSi₃O₁₀](OH, F)₂, R₁=K, Na; R₂=Al, Mg, Fe, Li; смешанный-слой минеральных и хлоридных примесей.

RESUME

A catalyst based on natural zeolite was obtained by the absorption method. The process of alkylation of toluene with butylene was studied in the presence of a catalyst. The process conditions differ in activity, selectivity and duration of the catalyst.

The acid sites of the catalyst were studied by direct detection of OH⁺ groups and IR spectroscopy. The mineral and chemical compositions of Koskuduk clay were determined using X-ray diffraction analysis. It has been established that kaolinite clay contains 5 phases: α-quartz-SiO₂, calcite CaCO₃, mica R₁R₂₋₃ [AlSi₃O₁₀](OH, F)₂, R₁=K, Na; R₂=Al, Mg, Fe, Li; mixed layer of mineral and chloride impurities.