

УДК 541.128:542.943.7

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАК КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ**И.Н. Нурлыбаев, Г.Л. Есназарова****Актюбинский государственный педагогический институт,
Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова, г.Актобе, galiya_laiyk@mail.ru**

В работе представлены результаты исследования каталитического действия нанесенных катализаторов на основе ГПС 12-го ряда Mo и W в процессах неполного окислительного превращения низших предельных углеводородов (СН₄, С₂Н₆)

Существенным отличием в поверхностных свойствах гетерополисоединений (ГПС) шестивалентного молибдена и вольфрама является высокая бренстедовская кислотность поверхности и окислительно-восстановительные переходы компонентов под воздействием среды вследствие взаимного влияния элементов в составе ГПС. Путем изменения состава гетерополисоединений можно изменять окислительно-восстановительные свойства, что дает возможность применять их в качестве катализаторов реакций полного и неполного окисления. ГПК и их соли используются в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов для неполного окисления углеводородов и в качестве гетерогенных катализаторов для полного окисления СО.

Процессы селективного окислительного превращения низших предельных углеводородов (СН₄, С₂Н₆, С₃Н₈) являются перспективными для получения ценных органических соединений. Проводились систематические исследования по влиянию природы катализаторов из гетерополисоединений на процесс окислительного превращения углеводородов.

Исследована активность и селективность действия нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединений молибдена в реакции неполного окисления СН₄ в формальдегид и окислительной димеризации в этилен и этан. Показано, что замещение протона в исходной гетерополиокислоте на щелочные металлы (К, Na, Li) приводит к увеличению; на щелочноземельные – к снижению выхода формальдегида. Существенное влияние на выход СН₂О оказывает природа центрального атома (Si, P), а также частичное замещение молибдена на катионы других элементов (W, V).

Установлены ряды катализаторов по эффективности действия и селективности образования формальдегида от типа применяемого носителя и исходного гетерополисоединения. Отмечается узкий температурный интервал реакции (773-923 К), в котором на указанных катализаторах наблюдается конверсия СН₄ преимущественно с образованием продуктов неполного окисления (СН₂О) и окислительной димеризации, при T≥923 К в значительной степени образуются СО и СО₂.

В работе [1] приводятся результаты исследований по влиянию катализаторов из (ГПС) на процесс окислительного превращения этана. Проведенные испытания показали, что катализаторы гетерополиокислотного типа, нанесенные на алюмосиликат, ведут процесс в сторону окислительного дегидрирования. Приводятся данные по окислительному дегидрированию этана на H₄SiMo₁₂O₄₀/Al·Si в различных условиях. В интервале температур 600-750°С основным продуктом является этилен. Селективность по С₂Н₄ составляет 62-90%. С повышением температуры реакции выход С₂Н₄ увеличивается, в то время как выходы СО и СО₂ уменьшаются. Установлено, что добавление паров воды к реакционной смеси понижает глубину окисления, повышает скорость реакции, влияет на селективность основного направления процесса – увеличивает выход этилена до ~43% и затормаживает процессы глубокого окисления. Известно, что пары воды, выступая в роли доноров водорода, могут в то же время передавать катализатору и окисляемому веществу гидроксильные группы, т.е. выполнять функции окислителя. С другой стороны, вода является структурным элементом ГПС. Это позволяет предположить, что в окислении С₂Н₆ вода играет двойную роль: для регулирования селективности окисления и для повышения термической стабильности катализатора.

В целях дальнейшего повышения стабильности катализаторов и введения элементов, способных направленно вести процесс в сторону дегидрирования, в качестве катализаторов использованы ГПС, в которых атом водорода замещен на элементы: Li, Na, К, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Bi, Pb. Наивысшую активность показала Pb–Si–Mo–ГПС, где выход С₂Н₄ составил ~530 г/м³ С₂Н₆, причем селективность выше 73% уже начиная с 550°С. Проведенные испытания показали, что

гетерополиоксокомплексные катализаторы могут использоваться в процессе окислительного дегидрирования этана, где получены довольно высокие результаты.

Проводились исследования /2/ каталитического действия нанесенных катализаторов на основе ГПС 12 ряда вольфрама (центральный атом Si или P) в процессах неполного окислительного превращения метана. Работа выполнена в установке проточного типа в кварцевом трубчатом реакторе при использовании газовых смесей различного соотношения, содержащих CH_4 , O_2 , в отсутствие или присутствии аргона, паров воды. Показано, что ГПК 12 ряда W, нанесенные на носитель, проявляют активность в области $T_{\text{реак}} > 600^\circ\text{C}$ в процессах окисления метана в CH_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_2 с преимущественным образованием C_2H_4 . В качестве побочных продуктов образуются H_2 , CO , CO_2 . Кривые выхода основных продуктов от $T_{\text{реак}}$ имеют экстремальный характер. При более низких температурах образуется C_2H_6 , и по мере спада его образования резко возрастает выход C_2H_4 . Это позволяет предположить, что окислительная конденсация CH_4 в C_2H_4 протекает через стадию образования C_2H_6 . CH_2O , C_2H_2 , C_3H_8 образуются в незначительных количествах (0,5-2% в расчете на пропущенный CH_4), продукты CO , CO_2 , H_2 появляются при высоких $T_{\text{реак}}$. На активность катализаторов в образовании непредельных углеводородов оказывает влияние природа носителя. Выход углеводородов возрастает в ряду катализаторов на носителях: $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{кордиерит} < \text{SiO}_2 < \text{MgO} < \text{TiO}_2$ по мере увеличения их основности. При этом, оптимальные выходы C_2H_4 достигаются в случае носителей MgO и TiO_2 при температуре реакции на $50-100^\circ\text{C}$ более низких со сравнением с катализаторами, нанесенными на Al_2O_3 и SiO_2 . В этом же ряду нанесенных катализаторов возрастает значение отношения $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в продуктах (от 0,03 до 10).

На примере катализаторов на основе (SiW) ГПК, нанесенных на алюмосиликат, оценено влияние состава реакционной смеси ($\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) на выход продуктов окислительной конденсации. Выход непредельных углеводородов (при преимущественном образовании C_2H_4) растет по мере увеличения концентрации CH_4 в реакционной смеси, а соотношение $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ резко зависит от концентрации кислорода в смеси. При этом выход C_2 углеводородов растет с уменьшением времени контакта до 0,1 с. Катализаторы SiW/алюмосиликат работают без изменения активности при $750 - 800^\circ\text{C}$ в течение 25 – 35 ч; введение в состав реакционной смеси паров воды не оказывает влияния на выход основных продуктов и термоустойчивость катализаторов. Полученные результаты позволяют предположить, что в условиях высокотемпературной эксплуатации каталитическим действием обладают продукты частичной деструкции ГПК, либо соединения ГПК-носитель.

Приведенные экспериментальные данные позволили, таким образом, показать, что существенными факторами, определяющими активность ГПК 12 ряда W в синтезе из CH_4 C_2 углеводородов являются природа носителя, ГПК, состав реакционной смеси и время контакта.

Исследование каталитического действия гетерополиоксо 12 ряда Mo и W на носителях указывает на их определенную активность в процессах окислительного превращения CH_4 в CH_2O и C_2 -углеводороды (C_2H_4 , C_2H_6). При этом установлено, что в идентичных условиях катализаторы на основе ГПК 12 ряда Mo проявляют более высокую активность в образовании CH_2O и менее активны в получении непредельных углеводородов по сравнению с ГПК 12 ряда W. Исследование влияния содержания ГПК на носителе (алюмосиликат) на выход и производительность катализаторов по основным продуктам показало, что эти зависимости имеют экстремальный характер: по CH_2O оптимальны на низкопроцентных катализаторах на основе ГПС 12 ряда Mo. Выход C_2H_4 и C_2H_6 изменяется однотипно от процента нанесения ГПК, при этом максимальной активностью обладают 0,5 – 0,2% и 5 -7% Si(P)W/алюмосиликат катализаторы.

Нами также исследованы реакционная способность кислорода структур ГПС на носителе методом ТПВ (смесь $\text{Ar} + \text{H}_2$) и окислительно-восстановительные свойства поверхности методом ЭПР по адсорбции молекул-индикаторов, имеющих определенный потенциал ионизации (бензол – 9,24 эВ, нафталин – 8,12 эВ, антрацен – 7,4 эВ). Исследование катализаторов методом ТПВ указывает на наличие двух, трех типов реакционноспособного кислорода в $[\text{SiW}_{12}]$ и $[\text{SiMo}_{12}]$ – катализаторах на носителе, взаимодействие которых с H_2 происходит в интервале $550 - 1150^\circ\text{C}$. При этом, для $[\text{SiW}_{12}]$ /алюмосиликат катализаторов характерно наличие более прочносвязанных и реакционноспособных при более высоких температурах форм решеточного кислорода.

Сравнение изменения окислительно-восстановительных свойств ГПК на Al-Si от процента нанесения $[\text{SiMo}_{12}]$ и производительности катализаторов по CH_2O указывает, что имеется определенная корреляция между производительностью и концентрацией активных центров.

Литература

1. Тунгатарова С.А., Жданова С.А., Савельева Г.А., Нурлыбаев И.Н.//Труды научной конференции молодых ученых института органическо катализа и электрохимии АН КазССР, посвященной 80-летию Сокольского Д.В. Алматы, 1990.
2. Тунгатарова С.А., Шингисбаев Б.М., Сасс А.С., Савельева Г.А., Нурлыбаев И.Н. //Труды научной конференции молодых ученых института органическо катализа и электрохимии АН КазССР, посвященной 80-летию Сокольского Д.В. Алматы, 1990.

МОЛИБДЕН МЕН ВОЛЬФРАМНЫҢ ГЕТЕРОПОЛИҚОСЫЛЫСТАРЫН КАТАЛИЗАТОР КОМПОНЕНТТЕРІ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ

И.Н. Нурлыбаев, Г.Л. Есназарова

Бұл жұмыста Мо және W 12-ші қатарлы ГПҚ негізінде жасалған катализаторлардың төменгі қаныққан көмірсутектердің толық емес тотығу процестеріндегі катализдік әсерлерін зерттеу нәтижелері берілген.

APPLICATION OF HETEROPOLYCOMPOUNDS OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN AS COMPONENTS OF CATALYSTS

I.N. Nurlybaev, G.L. Esnazarova

The results of research of catalytic action of the inflicted catalysts on the basis of HPC 12 th row Mo and W in the processes of partial oxidation of lower saturated hydrocarbons (CH_4 , C_2H_6) are presented.

ӘОЖ 543 Н 85

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВТИҢ ПЕРИОДТЫҚ ЗАҢЫНЫҢ ТҰЖЫРЫМДАМАСЫН ҚОРЫТУ

И.Н. Нурлыбаев, Б.С. Иманғалиева

**Ақтөбе мемлекеттік педагогикалық институты, Қазақстан
030000, Ақтөбе қаласы, Ә. Молдағұлова даңғылы, 34, nur_b_70@mail.ru**

Бұл мақалада Д.И. Менделеевтің периодтық заңының тұжырымдамасы қарастырылады

1869 жылы ашылған Д.И. Менделеевтің периодтық заңы - жаратылыстану ғылымының негізгі заңдарының бірі. Ол барлық элементтерді бір жүйеге топтастыратын элементтердің бір-біріне байланыстылығын көрсететін материя әлемінің бірлігі болып табылады.

Д.И. Менделеев бұл заңды былай тұжырымдады: «**Элементтердің, олардың жай және күрделі қосылыстарының қасиеттері атомдық массаға периодты тәуелділікте болады**» /1,516/.

Д.И. Менделеевтің осы периодтық заңы химиялық элементтерді классификациялауға негіз болады; осы заңның кестеге келтірілген түрін периодтық жүйе деп атаймыз.

Период бойынша элемент атомдарының атомдық массасының, яғни салыстырмалы атомдық массаның жоғарылауы бойынша орналастырылғандықтан элементтердің қасиеттері де өзгереді. Осыған сәйкес калий және аргон элементтерін салыстыратын болсақ, калийдің салыстырмалы атомдық массасы 39,10; ал аргонның салыстырмалы атомдық массасы 39,95 тең. Калийдің салыстырмалы атомдық массасы аргоннан төмен, сондықтан периодтық жүйеде калий инертті газдар топшасында, ал аргон сілтілік металдар топшасында орналасуы қажет. Сол сияқты келіспеушілік келесі 3 жұп элементтерінде де кездеседі. Олар: кобальт және никель, теллур және иод, протактиний және торий.

Ағылшын ғалымы Г. Мозли (1914 ж.) эксперимент қорытындыларына сүйене отырып, мынадай заң ашқан: «**Толқын ұзындығының кері мәндерінің квадрат түбірі элементтердің периодтық жүйедегі рет нөміріне сызықтық тәуелділікте болады**». Бұл заңға сүйенетін болсақ, калий атомының ядро заряды (+19), ал аргон атомының ядро заряды (+18) тең, яғни бұл тұрғыда периодтық жүйеде элементтердің орналасуы дұрыс екендігі дәлелденді. Аргонның салыстырмалы