

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың  
технологиялары кафедрасы

Әуелбеков Қазыбек Маратұлы

«Молибден оксиді ванадидің каталитикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу»  
тақырыбына

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

Мамандығы 5В070900 – Металлургия

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ


Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың технологиялары кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ:**

МПЖжАМТ кафедра  
меңгерушісі, Ph.D докторы,  
техн. ғыл. кандидаты,  
қауымдасқан профессор

 Чепуштанова Т.А.  
« 14 » 05 2019 ж.

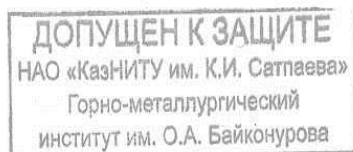
### ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Молибден оксиді ванадидің каталитикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу»

Мамандығы 5В070900 – Металлургия

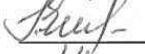
Орындаған:

Әуелбеков Қ.М.



Ғылыми жетекші

Т. ғ. к., сениор-лекторы

 Коныратбекова С.С.  
« 14 » маусым 2019 ж.

Алматы 2019

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

Металлургиялық процестер, жылу техникасы және арнайы материалдардың технологиялары кафедрасы

5В070900 – Металлургия

**БЕКІТЕМІН:**

МПЖжАМТ кафедра  
меңгерушісі, Ph.D докторы,  
техн. ғыл. кандидаты,  
қауымдас-ған профессор

Чепуштанова Т.А.

« 08 » 10 2018 ж.

**Дипломдық жұмысты орындауға  
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Әуелбеков Қазыбек Маратұлы

Тақырыбы: «Молибден оксиді ванадидің каталитикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу»

Университет Ректорының 2018 жылғы «08» қазан № 1113-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2019 жылғы « 15 » мамыр

Дипломдық жұмыстың бастапқы белестері: алюминий кені, гидрохимиялық әдіс, автоклавты сілтісіздендіру, натрий гидроалюминаты.

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

а) критикалық талдауда жұмыстың өзектілігі, оның тәжірибеде маңыздылығы қарастырылды, ванадий катализаторының каталитикалық қасиеттеріне молибден қоспасының әсерін зерттеу

б) эксперименталды бөлімінде ксилолдың парциалды тотығу реакциясындағы катализаторлардың каталитикалық белсенділігін зерттеу; әзірленген ванадий катализаторларының физикалық-химиялық сипаттамаларынан белсенділік заңдылықтарын анықтау; процестің тиімді технологиялық параметрлерін анықтау

в) жұмыстың экономикалық тиімділігін есептеу

г) еңбекті қорғау бөлімінде қауіпті және зиянды факторлар қарастырылды

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар дәл көрсетілуі тиіс)


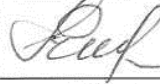

Сызба материалдарының 12 слайдта көрсетілген

Ұсынылған негізгі әдебиет 15 атаудан тұрады

**Дипломдық жұмысты (жобаны) дайындау  
КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен, кеңесшілерге көрсету мерзімі	Ескерту
Кіріспе	5.02.2019	
Критикалық талдау	19.02.2019	
Тәжірибелік бөлім	9.04.2019	
Экономикалық бөлім	27.04.2019	
Еңбекті қорғау	27.04.2019	
Қорытынды	23.04.2019	
Норма бақылау	16.05.2019	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының  
аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған  
**қолтаңбалары**

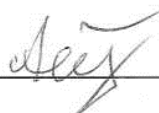
Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Экономика бөлімі	С.С. Коныратбекова т.ғ.к., сениор-лектор	14.05.2019	
Еңбекті қорғау бөлімі	С.С. Коныратбекова т.ғ.к., сениор-лектор	14.05.2019	
Норма бақылау	Көккөзов Д.Қ. техника және технология магистрі	16.05.2019	

Ғылыми жетекші \_\_\_\_\_



Коныратбекова С.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы \_\_\_\_\_



Әуелбеков Қ.М.

Күні «14» 02 2019 ж.

## АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыста 36 беттен, 4 кестеден, 12 суреттен, 15 қолданылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жүргізілген зерттеудің негізгі мақсаты молибден оксидінің ванадий оксидінің каталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеу және ксилолдың фтал ангидридке конверсиясындағы катализатордың белсенділігін зерттеу болып табылады.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  тасымалдағышта ванадий оксидінің (20 %) оптималды құрамын тәжірибе жолымен анықталды. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторында ксилолды конверсиялау кезінде мақсатты өнім фтал ангидридін шығуы 23 % құрайды.

20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың каталитикалық белсенділігіне молибден оксиді әсер етуі зерттелді. Ванадий катализаторының құрамындағы молибден оксидінің құрамының өзгеруі 2-ден 7 масса % дейін реттеліп отырды. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализатордың құрамына молибден оксидін енгізу кезінде ксилолдың фтал ангидридке және қышқылға дейінгі айналуының оңтайлы температурасы 673-тен 643К-ке төмендетеді.

Ванадикұрайтын катализатордың құрамына 2 - тен 7 % дейін  $\text{MoO}_3$  енгізу кезінде ксилолды парциалды тотықтыру реакциясында фтал ангидридін шығуы, реакцияның барлық температуралар жағдайында жоғарылайды молибден құрамының 5 масса % максимумы кезінде. Ванадий-молибден катализаторының оңтайлы құрамы эксперименталды түрде анықталды. Ең оңтайлы болып құрамы 5 %  $\text{MoO}_3$  модификацияланған 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализаторы табылады.

Экономикалық бөлімде дипломдық жұмысқа кеткен шығындарын және де оның тиімділігі есептелді.

Еңбек қорғау бөлімінде адамға әсер ететін қауіпті және зиянды факторлар берілген, қажетті есептеулерді есептеу және еңбек қорғау шаралары жасалған.

## АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе содержится 36 страниц, 4 таблиц, 12 рисунков, 15 использованных литератур.

Основной задачей проведенного исследования явилась исследование влияние оксида молибдена на каталитическую активность оксида ванадия и изучение активности катализатора в конверсии ксилола в фталевый ангидрид.

Экспериментальным путем определено оптимальное содержание оксида ванадия (20 масса %) на носителе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На катализаторе 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при конверсии ксилола выход целевого продукта фталевого ангидрида составляет 23 %.

Изучено влияние оксида молибдена на каталитическую активность 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора в конверсии ксилола в фталевый ангидрид. Изменение содержание оксида молибдена в составе ванадиевого катализатора варьировалось от 2 до 7 масса процент Установлено, что введение оксида молибдена в состав 20% $\text{V}_2\text{O}_5$  катализатора, снижает оптимальную температуру превращения ксилола в фталевый ангидрид и кислоту от 673 до 643К. С введением  $\text{MoO}_3$  от 2 % до 7 % в состав ванадий содержащего катализатора выход фталевого ангидрида в реакции парциального окисления ксилола возрастает при всех температурах реакции, с максимумом содержания молибдена 5 масса %.

Экспериментально определен оптимальный состав ванадий-молибденового катализатора. Наиболее оптимальным составом является 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализатор, модифицированный 5 %  $\text{MoO}_3$ .

В экономической части отображены затраты на выполнение дипломной работы и оценена ее эффективность.

По разделу охрана труда отражены вредные и опасные факторы, оказывающие воздействие на человека, разработать мероприятия по охране труда, произведены необходимые расчеты.

## ANNOTATION

In the given degree work 36 pages, 4 tables, 12 drawings, 15 used literatures contain.

For processing red slime by hydrochemical way it is defined optimum conditions desalination red slime which to provide the maximum exit oxide aluminium in a liquid phase, reception of hydroaluminate of sodium (Ghana) as an active priming for decomposition process.

In an economic part expenses for performance of degree work are displayed and its efficiency is estimated.

On section a labour safety the harmful and dangerous factors affecting the person are reflected, to develop actions for a labour safety and to make necessary calculations.

## МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Критикалық талдауы	11
2 Эксперименталды бөлімі	12
2.1 Тәжірибенің әдістемесі	14
2.1.1 Қолданылатын заттармен реактивтер	14
2.1.2 Ағынды құрылғыда ксилолды парциалды тотықтыру реакциясын зерттеу әдістемесі	14
2.1.2 Реакциялық қоспамен өнімдердің құрамын талдау	15
2.2 Материалдар және зерттеу әдістеі	19
2.2.1 Катализаторларды дайындау әдісі	19
2.2.2 Есептеулер	19
2.3 Катализаторларды физика-химиялық әдісімен зерттеу	20
2.3.1 БЭТ әдісімен катализаторлардың борпылдақтығын және меншікті беттік көлемін анықтау	20
2.3.2 Катализаторларды электронды-микроскопия әдісімен зерттеу	20
2.4 Нәтижелер және оларды талқылау	21
2.4.1 Ксилолдың 2 % $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализаторында тотығып айналуы	21
2.4.2 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализаторның белсенділігіне ванадий оксидінің құрамының әсер етуі	22
2.4.3 20 % $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализатордың белсенділігіне молибден оксидінің әсер етуі	23
2.5 Катализаторлардың фзика-химиялық қасиеттері	27
2.5.1 Катализаторлардың фзика-химиялық қасиеттері	27
2.5.2 Ванадий катализаторларын электронды-микроскопиялық зерттеу	28
2.5.3 Құрамында ванадий бар катализаторларды ИК-спектроскопиялық зерттеу	88
3 Экономикалық бөлім	29
3.1 Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу	31
3.2 Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелін есептеу	32
4 Еңбекті қорғау	32
4.1 Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі	32
Қорытынды	33
Қолданылған әдебиеттер тізімі	34



## КІРІСПЕ

**Проблеманың қазіргі жағдайы.** Ванадий оксиді негізіндегі катализаторлар химияның және химиялық технологияның әр түрлі салаларындағы мамандар үшін аса маңызды нысан болып табылады. Өнеркәсіптік қолданудың барлық кезеңінде ванадий катализаторларын синтездеу және пайдалану, Белсенді компоненттің химиялық табиғатның мәселелері бойынша мыңнан астам ғылыми жұмыстар жарияланды [1].

Ванадийлі катализаторлар әртүрлі реакцияларда жоғары белсенділік пен селективтілік танытатыны белгілі. Мысалы, орто-ксилолды фталді ангидридке парциалды тотықтыру реакция. Хош иісті көмірсутектерден органикалық заттар синтезінің белгілі катализаторларының арасында ауыспалы валенттілік элементтері өзгертілген ванадий катализаторлары болып табылады. Ванадийлі катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығын арттыру үшін көмірсутектердің парциалды тотығу реакциясында көбінесе модификаторлар ретінде  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  оксидтері қолданылады [3]. Өкінішке орай, ванадий оксидтерінің негізінде катализаторлардың белсенділігін қалыптастырудағы модификациялаушы қоспалар туралы деректер әлі де аз.

### **Тақырыптың өзектілігі.**

Органикалық және мұнай-химия синтезінің өнеркәсіптік өндірісінің 90 пайыздан астамы өз технологияларында каталитикалық процестерді пайдаланады.

Өнеркәсіптік процестердің тиімді катализаторларының бірі ванадий оксиді болып табылады.

Ванадийқұрамды катализаторды модификациялау арқылы және оны о-ксилолдың парциалды тотығу реакциясында қолдана отырып, фтал ангидрид сияқты маңызды өнеркәсіптік өнімді алуға болады.

Фталдық ангидрид фталдық қышқылдың түрлі туындылары: оның күрделі эфирлері, фталимиді, фталонитрил және т. б. алу үшін бастапқы реагент болып табылады. Фенолмен фтал ангидридінің конденсациясы әртүрлі бояғыштарды синтездейді, мысалы, фенолфталеин. Флуоресцеин, родамин және антрахинон туындылары, фталазол және фенилин сияқты дәрілік заттарды өндіру үшін фталазол ангидридін шикізаты болып табылады. Сондықтан фтал ангидридін алу үшін катализаторды әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты.** Ванадий катализаторының каталитикалық қасиетіне молибден оксидінің әсерін зерттеу. Ксилолдың тотығуы кезінде әзірленген катализатордың белсенділігін зерттеу.

Қойылған мақсат келесі негізгі міндеттерді шешуге болады:

– ванадий катализаторының каталитикалық қасиеттеріне молибден қоспасының әсерін зерттеу.

– ксилолдың парциалды тотығу реакциясындағы катализаторлардың каталитикалық белсенділігін зерттеу.

– процестің тиімді технологиялық параметрлерін анықтау

– әзірленген ванадий катализаторларының физикалық-химиялық сипаттамаларынан белсенділік заңдылықтарын анықтау.

**Ғылыми жаңалығы.**

– Мақсатты өнімнің шығуын арттыратын белсенді фазаның құрамы мен құрылымын мақсатты түрде реттеуге мүмкіндік беретін молибден тотығының әсері анықталды.

– Молибден оксидімен модификацияланған ванадий катализаторы ксилолдың парциалды тотығу реакциясында зерттелді;

Физикалық-химиялық әдістермен, ванадий құрылымымен катализатор белсенділігінің заңдылықтары анықталған

## 1 Критикалық талдауы

Парциалды тотығу процестері мұнай химияның іргелі ғылыми негіздерін әзірлеу тұрғысынан да, оларды өнеркәсіптік іске асыру жағынан да қызықты.

Ксилолдың жартылай тотығу проблемасына ғылыми-зерттеу жұмыстарының көпшілігі осы үдерістердің механизмін зерттеумен, катализаторларды іріктеу және жетілдіруге, жаңа реакциялық жүйелерді әзірлеуге арналған [4-8].

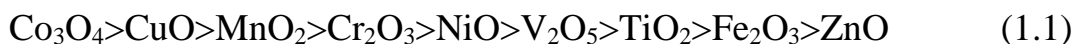
Ксилолдың парциалды тотығу процестерінің арасында фтал ангидридін мен қышқылды алу процестеріне үлкен қызығушылық тудырған.

Ксилолды тотығу реакциясында қарапайым металл оксидтерінің каталитикалық қасиеттерін көптеген зерттеу жұмыстары жүргізілді [10-12].

Ксилолдың тотығу реакциясында тұздар мен гидроксидтердің термиялық ыдырауы арқылы дайындалған IV кезеңдегі металл оксидтерінің  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  каталитикалық қасиеттері зерттелді.

Тәжірибе атмосфералық қысым кезінде және қоспадағы оттегі көп болғанда ағынды-циркуляциялық әдіспен жүргізілді. Су буының және көмірқышқыл газының концентрациясының ксилолдың тотығу реакциясының жылдамдығына әсері зерттелді

Ксилол тотығу реакциясындағы металл оксидтерінің каталитикалық белсенділігі келесідей қатарда азайды:



Көптеген оксидтер үшін көмірқышқыл газының реакция жылдамдығына әсері байқалмады. Реакцияның кейбір тежелуі мырыш және никель оксидтері болған жағдайда ғана орын алды.

Су буының реакциялық қоспасына енуі реакция жылдамдығының төмендеуіне алып келді, авторлар бұл судың полярлық қосылыс ретінде бензолдың жақсы катализатордың бетінде сорбцияланадыдығымен түсіндіреді, бұл реакцияның бақыланатын жылдамдығының төмендеуіне алып келеді.  $\text{V}_2\text{O}_5$ -тен басқа барлық катализаторлардағы реакцияның негізгі өнімдері көмірқышқыл газы мен су болды.

$\text{V}_2\text{O}_5$ -те ксилолдың жартылай тотығу реакциясының өнімдерімен негізінен фтал ангидрид, қышқыл, сондай-ақ  $\text{CO}_2$  болып табылады. [17-19] жұмыстарында ксилолды тотықтыру кезінде әр түрлі ванадий оксидтерінің белсенділігі. Жоғары деңгейде тотыққан ванадий оксиді, яғни  $\text{V}_2\text{O}_5$  эксперименттің бастапқы кезеңінде мүлдем белсенді емес болғанын көрсетті. Мұндай оксидтегі тотығуы эксперимент процесінде оны ішінара қалпына келтіргеннен кейін ғана басталды [20]. Сонымен қатар алдын ала өңделмеген аз тотыққан ванадий оксидтері катализдеу кезінде белсенді болды. Ең белсенді  $\text{V}_2\text{O}_4$  оксиді көрсетті.

Авторлар [25], ванадий катализаторларындағы фталъ ангидридіне ксилолдың тотығуын зерттей отырып, шикізат қоспасындағы оттегінің құрамы ұлғайған кезде  $O_2/C_6H_6$  10-ға дейін өзгермейтін селективтілік кезінде бензолдың өзгеру жылдамдығы өсетінің көрсетті. Осыдан, ксилолдың тотығуы үшін  $V^{5+}=O$  тобы қажеттіекенің көрсетті.

**Ванадий тотығының өзгеруі.** Жұмыстың [33-36] авторлары титан оксидіне еңгізілген вольфраммен модификацияланған ванадий оксиді зерттелді және модификацияланған катализатор  $V_2O_5/TiO_2$  қарағанда әлдеқайда белсенді екенін көрсетті.

Авторлар V, W оксидтерімен  $TiO_2$  тасымалдағыш арасында күшті электрондық өзара әрекеттесуі байқалады деп еспетейді. Вольфраммен модификацияланған катализатор  $V_2O_5/TiO_2$  түрлендірілмеген катализаторға қарағанда оңай қалпына келеді. Компоненттер арасындағы электрондық өзара әрекеттесуі катализатордың құрылымы бойынша оттегіні тиімді жүргізе алатын жылжымалы электрондарды қалыптастыруға алып әкеледі.

Хош иісті көмірсутектердің тотығуы үшін (толуол, бензол, о-ксилол)  $V_2O_5-MoO_3$  негізіндегі жүйелер үлкен қызығушылық тудырады, оған көптеген жұмыстар арналған [38-40], онда каталитикалық қасиеттердің құрамына, металл иондарының тотығу дәрежесіне тәуелділігі және осы параметрлердің катализаторлардың белсенділігіне және процестің селективтілігіне әсері сипатталады. Алайда V-Mo- жүйелердің белсенділігіне тасымалдағыштар мен еңгізілетін қоспалардың әсері нашар зерттелген.

Жұмыстарында [42-44] ағынды-циркуляциялық әдіспен компоненттердің әртүрлі қатынастағы  $V_2O_5 - MoO_3$  катализаторларында ксилолдың тотығуы зерттелді.  $V_2O_5$ -ке  $MoO_3$  аз мөлшерде қосылған кезде жиынтық процессінің жылдамдығы шамамен 30 % мол болғанда дейін артады да максимумға жетеді, содан кейін азаяды, ең аз белсенділік  $MoO_3$  көрсетеді. Фталді ангидридке айналу шамасы жалпы белсенділіктің симбатты түрде өзгереді.  $V_2O_5$ -ке  $MoO_3$  30 % дейін қосылған кезде  $V_2O_5$ -те  $MoO_3$  қатты ерітіндісі түзіледі.  $V_2O_5$ -тегі  $MoO_3$  ерігіш шегіне ең жоғары белсенділік сәйкес келеді.

Осыған ұқсасі [45-47] жұмыстарында ванадий-молибден катализаторларының каталитикалық қасиеттерінің құрамына тәуелділігін зерттеді. Реакция өнімдері малеин ангидрид, бензохинон және көміртегі оксиді болғанын көрсетті. Ең селективті катализатор болып, құрамында 62 % малеинді ангидрид бойынша селективтілігі бар 24,3 %  $MoO_3$  табылды.

Өнімдерде тағы 5 % - ға дейін бензохинон бар екені табылды. Ванадий катализаторындағы  $MoO_3$  құрамының ұлғаюы кезінде бензохинон бойынша селективтілігін төмендетеді. Реакция өнімдеріндегі CO және  $CO_2$  құрамы молибден оксидінің концентрациясының өсуімен және реакция температурасының ұлғаюымен азаяды. Жұмыста [48] әртүрлі құрамдағы молибденді катализаторларда бензол мен фенолдың ванадий оксидінде салыстырмалы тотығуы зерттелді.

Бензол мен фенолдың молекулалық оттегімен тотығуы  $V_2O_5 - MoO_3$  катализаторында келесідей молдық қатынаста жүргізілді 90:10 (9,4м<sup>2</sup>/г);

75:25 (16,3 м<sup>2</sup>/г); 45:55 (13,7 м<sup>2</sup>/г); 15:85 (11,0 м<sup>2</sup>/г). Реакциялар ағынды реакторда атмосфералық қысым кезінде 533-593 К температура аралығында жүргізілді. Реакциялық қоспаның мольдық құрамы-2,0 % оттегі, 0,5 % бензол (немесе 0,5 % фенол), қалғаны-гелий.

Барлық тәжірибелерде реакциялық қоспа ағынының жылдамдығы 3 л/сағ құрады. Барлық зерттелген катализаторларда фенол бензолдан әлдеқайда жылдам тотығатынын нәтижелерден байқауға болатынын көрсетті. Бұны авторлар фенолдың тотығуы кезінде шайыр тәрізді өнімдердің едәуір көп мөлшерде пайда болуымен байланыстырады. МА бойынша ең жоғары белсенділік пен селективтілікті 75 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 25 % MoO<sub>3</sub> құрамдағы катализатор көрсетеді.

Бұл нәтиже катализатордың бір белсенді орталықтарының бензол мен фенолдың тотығу реакцияларына қатысқанын көрсетеді. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - MoO<sub>3</sub>-те катализаторында бензол мен фенолдың бірге тотығуы кезінде реакциялық қоспаға еңгізілген фенол бензолдың тотығуына кедергі келтіретіні анықталды.

## **2 Тәжірибелік бөлім**

### **2.1 Тәжірибенің әдістемесі**

#### **2.1.1 Қолданылатын заттармен реактивтер**

Аммония метаванадаты ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), МЕСТ 9336-60.

Аммония парамолибдаты ( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), МЕСТ 3765-64.

Ксилол ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ), ГОСТ 941078.

Тотықтырғыш ретінде ауа оттегісі. Ауаның құрамы азот - 78 %, оттегі - 21 %, қалғаны газдар - 1 %.

Реакциялық қоспада газ-сұйылтқыш ретінде гелийді пайдаланды, және де хроматографиядағы газ-тасымалдағышты баллондардан алды.

#### **2.1.2 Ағынды құрылғыда ксилолды парциалды тотықтыру реакциясын зерттеу әдістемесі**

Ксилолды парциалды тотықтыру процестері ағынды құрылғыдағы стационарлы қабатта зерттелді.

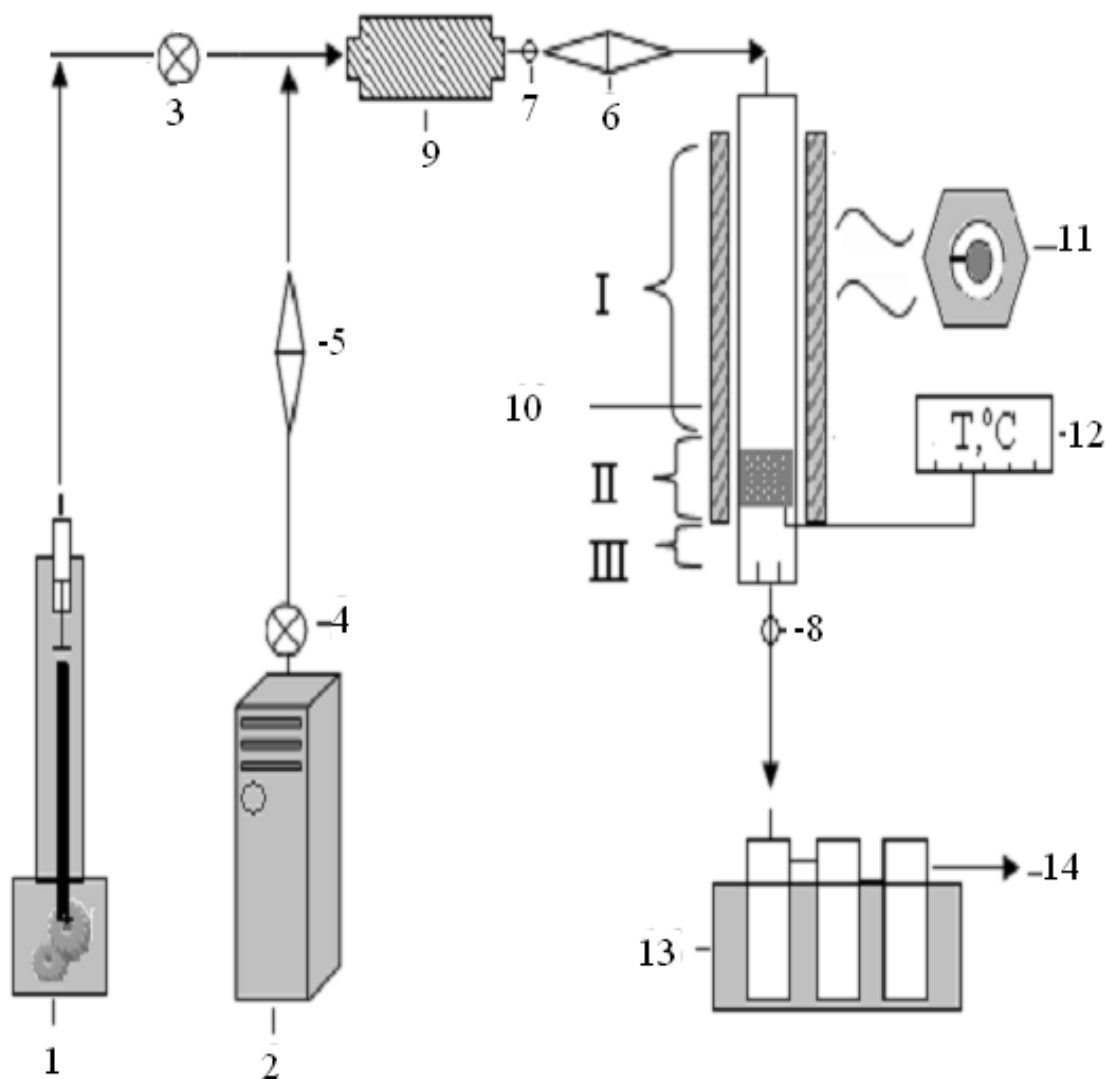
Ағынды құрылғының сұлбасы 1 – суретте келтірілген. Синтезделген катализаторлардың белсенділігін зерттеу үшін, реактордың арнайы аймағына 4 мл қаныққан көлемдегі катализатор порциясын орналастырды. Катализатордың беттігіне шикізаттың біртекті таралуы үшін, реактордың жоғарғы және төменгі бос бөліктеріне кварц бөлшектерін толтырады.

Катализаторды салып болған соң құрылғыны герметикаға жақсылап тексереді. Зерттеуді жүргізу кезінде бензол дозатордан (1) араластырғышқа (9) жіберіледі. Араластырғышқа ауа тотықтырғыш-оттегі ауа компрессорынан (2) жіберіледі.

Ксилолмен ауа қоспасын реакторға (ұзындығы 42 см, диаметрі 1,8 см) электрлік қыздырғышпен (10) бірге түсіріледі. Шикізат, сынақталатын катализатор қабаты арқылы өтіп өңдеуге жіберіледі, және реакция өнімдерінің бугазды қоспасы ретінде барботерларға (13) түсіп салқындатылады.

Реакцияның өнімдерін хроматография әдісі бойынша талдау жүргізді. Катализатор қабаты арқылы өтетін реактордың қалтасында орналасқан хромель-алюминий термопарасы көмегімен температураны өлшеп отырды. Температураны ұстап тұру дәлдігі  $\pm 5$  К құрайды. Реактордағы температураны реттеу КСП-3 (11) құрылғысымен жүргізілді. Сынақтарды бөліп алу катализатордың алдында және соңында жүргізілді.

Бензолдың айналу процесі 523-723 К, температура интервалында зерттеді және көлемнің жылдамдығын  $3500-20000 \text{ c}^{-1}$  кезінде ұстап тұрды. Өңделген катализатордың регенерациясын ауада тоқ арқылы 683 К кезінде (60 минут) жүргізілді.



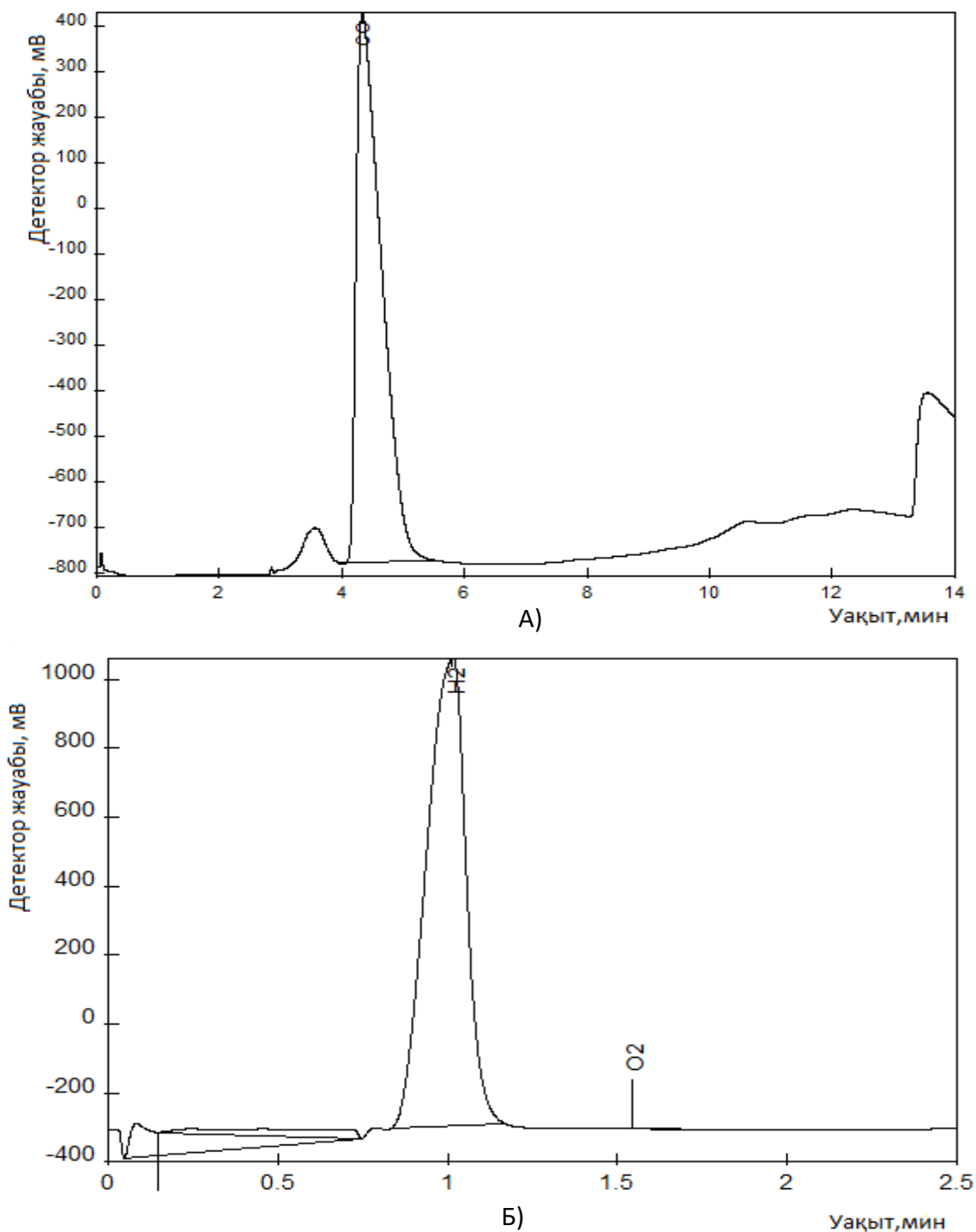
1-бензолды жіберіп тұратын дозатор; 2- ауа компрессоры; 3,4- крандар; 5,6 реометрлер; 7,8- пробоотборники; 9- араластырғыш; 10-электроқыздырғыш реакторы; 11- температура ретеуші; 12-температураны өлшеуге арналған құрылғы; 13- барботерлар; 14-газдарды шығарып тастау; I-қоспаны алдын-ала қыздыру аймағы; II-реакциялық аймақ; III-мұздатқыш.

2.1 Сурет – Ағынды құрылғыда бензолды парциалды тотықтыру сұлбасы

### 2.1.2 Реакциялық қоспамен өнімдердің құрамын талдау

Бастапқы шикізат пен реакция өнімдерін сандық және сапалық талдау хроматографиялық әдіс көмегімен «ХРОМОС-1000» газ хроматографында жүргізілді (2.2 сурет). Хроматографиялық колонка ретінде: толтырылған колонка, сорбент - CaA,  $d = 3 \text{ мм}$ ;  $l = 2 \text{ мм}$ ; толтырылған колонка, сорбент – көмір,

$d = 3$  мм;  $l = 2$  мм; толтырылған колонка, сорбент- HSEP,  $d = 3$  мм;  $l = 2$  мм  
тамшылы колонка, сорбент - XSEP,  $d = 0,32$  мм;  $l = 30$  м қолданылды.



2.2 Сурет – CO және  $N_2$  хроматографиялық спектрлері

Калибрлік қисықтарды құрастыру үшін абсолютті градуирлеу әдісі (ең кіші квадраттар бойынша) қолданылды. Абсолютті градуирлеу әдісі бойынша сандық талдауды орындау барысында үлгі мөлшерлерінің жаңғыртылуы мен дәлдігіне аса жоғары талаптар қойылады.



Келесі заттардың калибрлік қисықтары 2.2 суретте келтірілген: CO, H<sub>2</sub>. Осындай графиктер басқа да компоненттерге арналып құрастырылды - ароматты көмірсутектер (толуол, ксилолдар), спирттер (метанол, этанол, бутанол), олефиндер (этилен, пропилен, бутилен), алкандар (метан, этан, пропан және т.б.).

Калибрлеуді дайындау үшін газдардың қоспаларының жұмыс концентрациясының диапазонын дадайындайды, хроматографқа бір қоспасы енгізілді. Шыңның (пик) аудандарының саны үш еседен кемболмады. Хроматографиялық шыңы параметрлері «Хромос» бағдарламалық жасақтамасы арқылы жазылған. Бұл есептеу әдісінде калибрлеу үшін келесі есептеу формулалары пайдаланылды:

$$C=F(S)\cdot\text{ұйылыту(разведение)/көлем} \quad (2.1)$$

мұнда, C - компоненттің қажетті концентрациясы;

F (S) – бағалау функциясы;

S - құрамдас бөлік;

сұйылыту, көлем - өрістер хроматограмма паспортынан алынған.

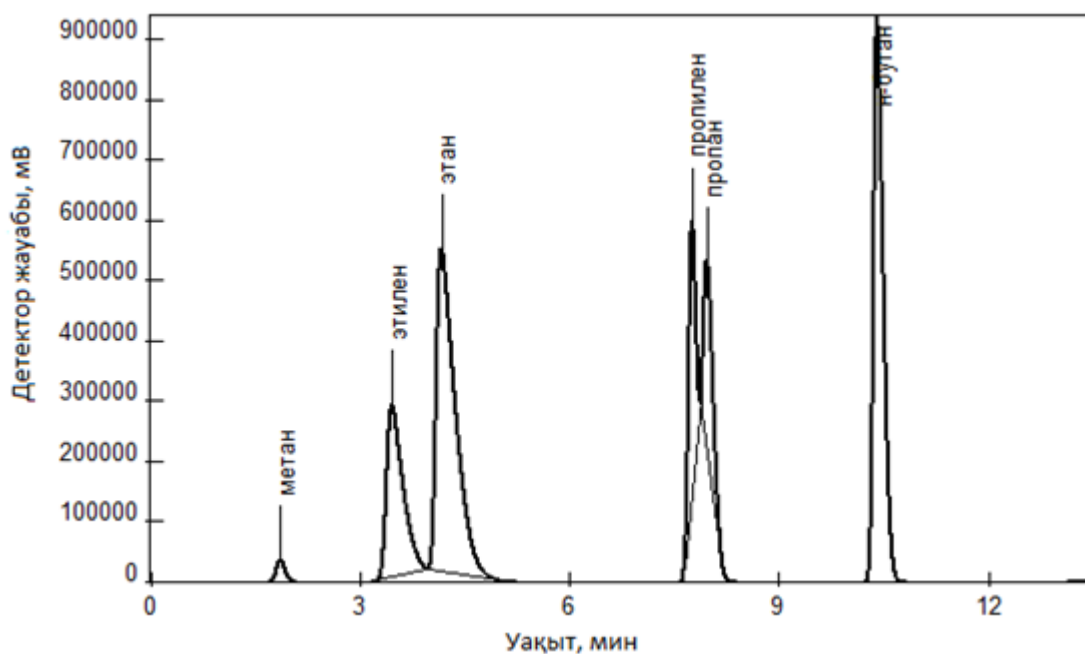
$$C_{гр} = F (S)\cdot\text{сұйылыту/көлем} \quad R = \sum (C_{гр} - C)^2 \quad (2.2)$$

мұндағы, C<sub>гр</sub> - жауапқа негізделген есептелген шоғырлану;

C - жіктеу қоспасындағы белгілі концентрация; R - жалпы шаршының ауытқу.

Бөлінген заттар хроматограммадағы шыңдар түрінде жазылған (2.3- сурет). Шыңның хроматограммадағы орналасуы сақтау уақытымен сипатталады. Компоненттің ұстап қалу уақыты - талданған үлгідегі бағанға шығу сәтіне дейін (шың максимум) дейінгі уақыт кезеңі. «Хромос ГС-1000» хроматографы жылу өткізгіш үш детектормен жабдықталған. Тасушы газдар ретінде аргон және гелий қолданылады. Екінші хроматографта екі капиллярлық баған және жалын иондалуы детекторы бар.

Пропан-бутан қоспасының парциалды тотығуы үрдісінің мониторингі (бастапқы қоспаның берілетін шығыны мен хроматографиялық талдау мәліметтері) компьютердің көмегімен жүзеге асырылады.



2.3 Сурет – Көмірсутектер хроматограммасы



2.4 Сурет – «ХРОМОС ГХ-1000» газ хроматографы

Хроматографиялық талдау мәліметтері көрсеткендей, пропан-бутан қоспасының бастапқы құрамы келесідей: 34,1 көлем пайызы н-бутан, 10,5 көлем пайызы изо-бутан, 41,5 көлем пайызы пропан, 6,05 көлем пайызы

этан, 4,2 көлем пайызы метан, 4,4 көлем пайызы азот және 0,5 көлем пайызы оттегі.

## 2.2 Материалдар және зерттеу әдістеі

### 2.2.1 Катализаторларды дайындау әдісі

V-, V-Mo/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,) бір-екі оксидті компонентті катализаторларды аммоний метованадат, метованадат және аммоний парамолибдат ерітінділерімен сәйкес қатынаста сіңіру әдісімен дайындалады. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) тасымалдағышына тұз ерітіндісімен сіңдіруді щавель қышқылының қатысуымен, кейіннен кептіру пешінде 383 К кептірумен және муфель пешінде 673 К (6 сағат ішінде) қыздыру арқылы жүргізеді (2.5 - сурет).



2.5 Сурет – Муфельді және кептіру пеші

### 2.2.2 Есептеулер

Сәйкес келетін өнімдер үшін тұрғызылған калибрлік қисық бойынша өнімдердің шығымын есептеді. Бұл үшін концентрациясы белгілі таза компоненттің немесе заттардың қоспасының санын дәлдеп өлшеп микрошприц (V-10 мКл) арқылы хроматографқа енгізілді. Ксилолдың парциалды тотығуы

кезінде алынатын өнімдердің шығымын есептеу жүргізілді.

келесі теңдеудің негізінде

$$\text{Бастапқы заттың конверсиясы, \%} = \frac{\text{реакцияға түскен(баст.з), г} \cdot 100\%}{\text{бастапқы концентрация, г}} \quad (2.2)$$

$$\text{Өнімнің шығымы, \%} = \frac{C_{\text{өнімнің}}(\text{г}) \cdot 100\%}{C_{\text{баст.зат}}} \quad (2.3)$$

$$S, \% = \frac{\text{өнімнің шығымы, \%} \cdot 100\%}{\text{конверсия (баст.зат), \%}} \quad (2.4)$$

### 2.3 Катализаторларды физика-химиялық әдісімен зерттеу

Синтезделген катализаторлар физика-химиялық әдістерімен – Брунауэра Эметта Тейлор (БЭТ), электронды микроскопия (ЭМ) зерттелді.

#### 2.3.1 БЭТ әдісімен катализаторлардың борпылдақтығын және меншікті беттік көлемін анықтау

Беттік мөлшері мен көлем тесіктерін өлшеу арнайы «Accusorb» қондырғыда БЭТ әдісімен төменгі температуралы азот адсорбциясы бойынша жүргізілді. Беттікті өлшеу үшін үлгінің навескасын стандартты ампулаға салды.

Зерттеуді жүргізу алдында катализатордың беттігін екі сағат бойы 473 К температура кезінде вакуумда тазартылды. Катализатордың беттігін өлшеу азот қысымының өзгеруі бойынша жүргізілді [20].

#### 2.3.2 Катализаторларды электронды-микроскопия әдісімен зерттеу

Катализаторлардың электронды-микроскопиялық және дифракционды сипаттамаларын «ЭВМ – 100АК» (120 000 жоғарлауы) микроскопында және «ДРОН-0.5» дифрактометрде рентгенфазалы талдаумен сәйкестіре отырып жүргізілді. Суспензия әдісін қолданар кезде зерттелетін материалды дистилденген суда суспендирлеп УЗДН-2Т құрылғысында диспергирледі. Содан соң зерттелетін үлгіні коллоидты қабықшаға жақты.

## 2.4 Нәтижелер және оларды талқылау

### 2.4.1 Ксилолдың 2 % $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализаторында тотығып айналуы

Ванадий оксиді әртүрлі көмірсутектердің парциалды тотығуының тиімді катализаторларының негізгі құрамдас бөлігі болып табылатынын әдебиеттер талдауы көрсетеді. Негізінде алюминий оксиді көптеген өнеркәсіптік каталитикалық процестердің катализаторларының тасымалдаушысы болып табылатындықтан алюминий оксидін тасымалдаушы ретінде таңдап алынды.

Эксперименттердің бастапқы сатысында 2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторында ксилолдың парциалды тотығуы зерттелді. 2.1 кестеде көрсетілгендей, реакцияның температурасын 523-тен 723-ке дейін ұлғайтқан кезде ксилолдың конверсиясы 6 - 17 % дейін өседі. Реакцияның температурасын 523-тен 673 К дейін көтерілген кезде, фталді ангидридін (ФА) шығуы 3-тен 6,5 % дейін артады, температураның одан әрі ұлғаюы ангидридтің шығуының 2 % дейін төмендеуіне әкеледі.

2.1 Кесте – 2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторында фталды ангидридін шығуына реакция температурасының әсер етуі

Катализатор	Т,К	$K_{C_6H_6},\%$	Шығуы, %			Селективтілігі, %		
			ФА	ФҚ	CO <sub>2</sub>	ФА	ФҚ	CO <sub>2</sub>
2 % $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$	523	6	3	0	3,3	18,4	-	77,1
	573	8	4	0,8	4,5	25,3	13,1	56,3
	623	11	5	1,0	4,6	26,3	10,8	57,5
	673	15	6,5	1,9	7,3	32,7	13,7	52,6
	723	17	2	2,3	11	13,4	9,4	72,3

Реакция өнімдерінде фтал қышқылы (ФҚ), сондай-ақ көміртегі диоксиді байқалады. Реакция температурасының ұлғаюымен CO<sub>2</sub> шығуының артады да ангидрид бойынша селективтілікті төмендетеді.

2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторда фтал ангидридін шығуына реакцияның көлемдік жылдамдығының әсері зерттелді.

Алынған нәтижелер 2.6 суретте көрсетілген. 1500-4500 сағ<sup>-1</sup> аралығында көлемдік жылдамдықтың әсері зерттелген, реакцияның шарты келесідей:  $C_{\text{ксилол}} = 38 \text{ г/м}^3$  және температура  $T=673 \text{ К}$ .

2.6 суретте көрсетілгендей, 2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторда көлемдік жылдамдықты 1500-3500 сағ<sup>-1</sup> дейін жоғарылатқан кезде фталдық ангидридтің шығуының өсуі, көлемдік жылдамдығын 3500 сағ<sup>-1</sup> жоғары болған кезде оның үлесінің төмендеуі байқалады.

Фталдық ангидридтің аз шығуы көлемдік жылдамдығы  $W = 1500 \text{ сағ}^{-1}$  болған кезде 3,2 % көрсетеді, ал ең үлкен шығуы  $W=3500 \text{ сағ}^{-1}$  кезінде (6,5 %) құрайды.

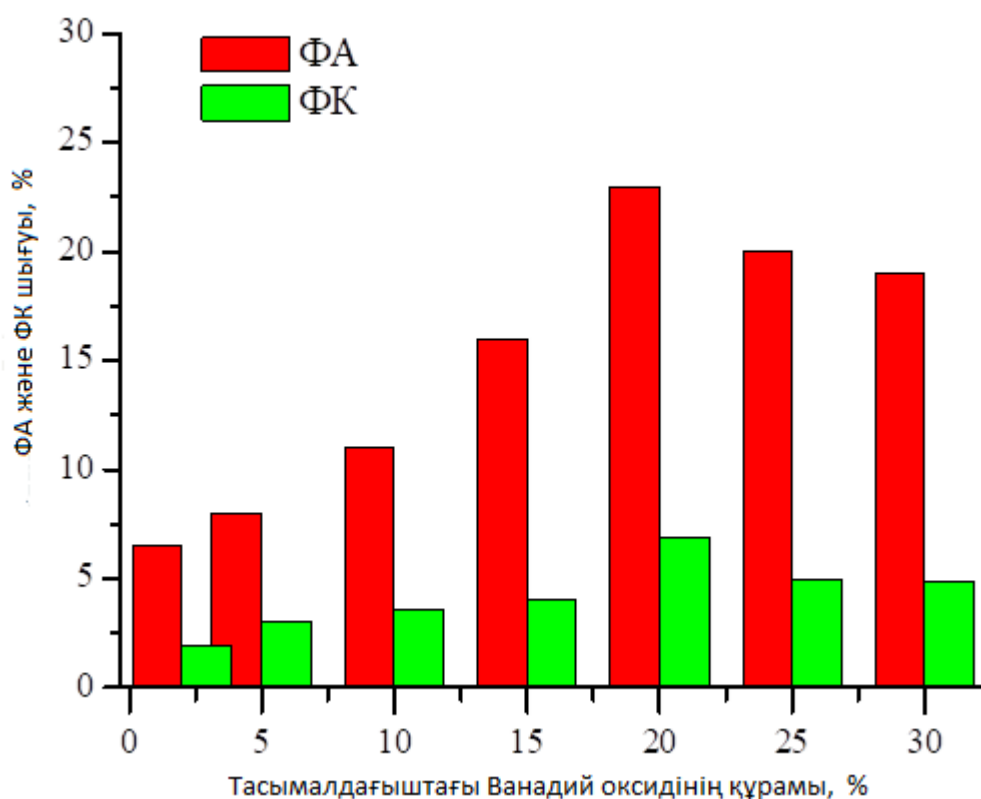
Осылайша, 2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторында ксилолдың фталъ ангидридіне айналдыру реакциясының оңтайлы параметрлері анықталды.  $W=3500 \text{ сағ}^{-1}$ ,  $C_{\text{ксилол}}=38 \text{ г/м}^3$  және  $T=673 \text{ К}$

#### 2.4.2 $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализаторның белсенділігіне ванадий оксидінің құрамының әсер етуі

Температура 673 К, реакцияның көлемдік жылдамдығы  $3500 \text{ сағ}^{-1}$  және  $C_{\text{ксилол}}=38 \text{ г/м}^3$  кезінде, құрамды  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализаторда фталді ангидридтің шығымына ванадий оксидінің құрамын әсер етуі.

Зерттеу нәтижелері 2.6 Суретте диаграмма түрінде ұсынылған.  $V_2O_5$  концентрациясының 2-ден 20 % дейін ұлғаюына қарай фтал ангидридін және қышқылдың шығуы бірқалыпты өседі (2.7 сурет).

$V_2O_5$  концентрациясының 20 % - дан жоғары артуы одан әрі негізгі өнімдердің шығуының төмендеуіне әкеледі. құрамында 20 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  ванадий оксиді бар катализаторында 23 % малеин ангидридін және 6,9 % қышқылының ең үлкен шығуы байқалады,



2.6 Сурет –  $T=673\text{К}$ ,  $W=3500\text{сағ}^{-1}$  және  $C_{\text{ксилол}}=38 \text{ г/м}^3$  кезінде ксилолды парциалды тотықтырудағы өнімдердің шығуына  $\gamma-Al_2O_3$  еңгізілген  $V_2O_5$  құрамының әсері

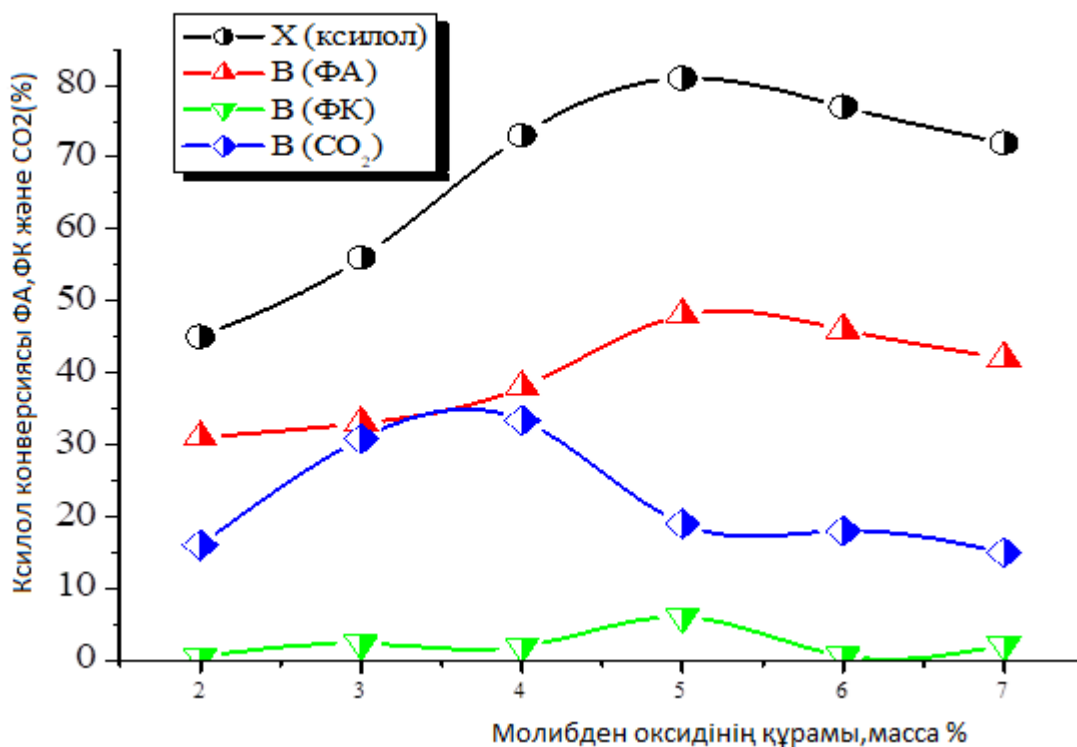
Ванадий катализаторындағы белсенді фазасының ең аз құрамы 2 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  болған кездегі ангидридтің ең аз шығуы - 6,5 % және

қышқылы - 1,9 % құрайды. Осылайша,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  тасымалдағыштағы ванадий оксидінің оңтайлы концентрациясының құрамы 20 масса % болып табылады. Бұл катализаторда процестің тиімді жағдайларында ( $T=673\text{ K}$ ,  $W=3500\text{ сағ}^{-1}$  және  $C_{\text{ксилол}}=38\text{ г/м}^3$ ) фтал ангидридтің мақсатты өнімінің шығуы 23 % құрайды.

### 2.4.3 20 % $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатордың белсенділігіне молибден оксидінің әсер етуі

7

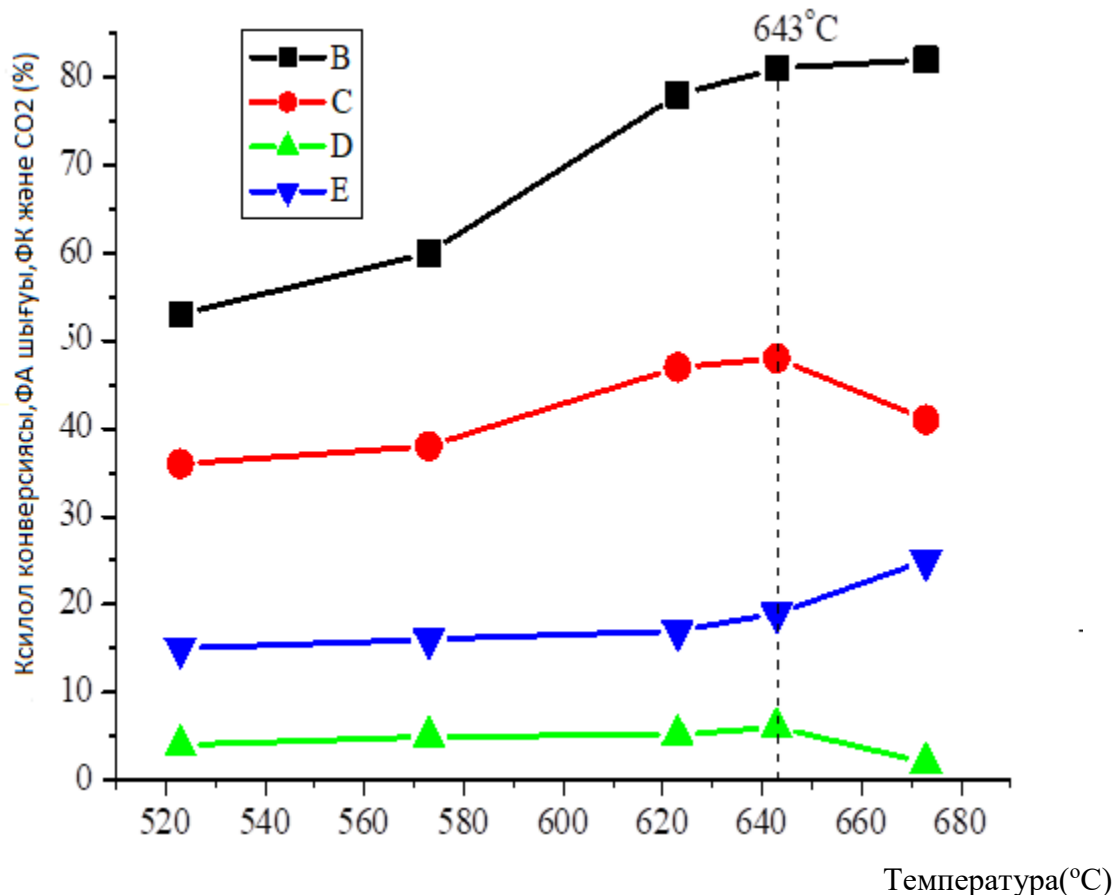
Өңделетін катализаторлардың белсенділігін арттыру мақсатында фтал ангидридін алудағы катализатордың 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  белсенділігіне молибден оксидінің әсері зерттелді. Молибден оксидінің құрамы 2-ден 7 масса пайыз аралығында зерттелді. 2.7 суретте  $T_p=643\text{ K}$ ,  $W=3500\text{ сағ}^{-1}$  және  $C_{\text{ксилол}}=38\text{ г/м}^3$  кезінде алынған нәтижелер келтірілген.



2.7 Сурет – Ксилолды конверсиялауға 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың белсенділігіне молибден концентрациясының әсері

20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың құрамына  $\text{MoO}_3$  -2-5 масса пайызын еңгізу кезінде ксилолдың порциалды тотығуы және одан арықарай терең тотығуы жүреді. Бұл реакция өнімдеріндегі көміртегі диоксидінің салыстырмалы жоғары концентрациясы туралы мәлімдейді. 33 % көміртегі диоксидінің ең көп шығуы құрамында 4 масса пайыз.

Молибден оксиді бар катализаторда байқалады. Катализатор құрамындағы Молибден оксидінің құрамын одан әрі артуы көміртегі диоксидінің шығуының төмендеуіне әкеледі, бұл ксилолдың фтал ангидридке және қышқылға парциалды тотығу реакциясының көп дәрежеде өтуін көрсетеді. 2.8 суретте ксилол конверсиясында молибденнің (20 %  $V_2O_5$ +5 %  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ ) оңтайлы құрамындағы ванадий катализаторының белсенділігіне реакция температурасының әсер ету нәтижелері көрсетілген.



2.8 Сурет – 20 %  $V_2O_5$ +5 %  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  катализатордың белсенділігіне реакция температурасының әсері

20 %  $V_2O_5$  катализатордың құрамына енгізілген молибден оксиді 673-тен 643К-ке дейін ксилолдың фтал ангидридке және қышқылға айналуының оңтайлы температурасын төмендететінін көрсетті. 20%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  құрамына енгізілген молибден оксиді зерттелетін реакцияның белсенділігін арттыртынын көрсетті.

Ванадий-молибден катализаторының оңтайлы құрамы эксперименталды түрде анықталды. 20 %  $V_2O_5$  катализатордың ең оңтайлы құрамы болып модификацияланған 5 %  $MoO_3$  табылады. 20 %  $V_2O_5$  + 5 %  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  катализаторында фтал ангидридтің айналуы кезінде ксилолдың тотығуының тиімді технологиялық режимдері анықталды.



Реакцияның шарты  $T=643\text{ K}$ ,  $W=3500\text{ сағ}^{-1}$  және  $S_{\text{ксилол}} = 38\text{ г/м}^3$  болған кезде фтал ангидридiнiң максатты өнiмiнiң шығуы 48 %, ал ксилолдың конверсиясы 81 % құрайды.

## 2.5 Катализаторлардың физика-химиялық қасиеттерi

Катализаторларды зерттеу олардың негiзгi тұтынушылық сипаттамаларын анықтауды қамтамасыз ететiн кешендi сипатта болуы тиiс. Бұған ең алдымен, жұмыстағы белсендiлiк, механикалық берiктiлiк және тұрақтылық жатады.

Катализаторлардың қасиеттерiн бекiтуге мүмкiндiк беретiн әдiстердiң үлкен жиынтығы бар. Бұл химиялық және фазалық құрамдарды анықтау. Оларды зерттеу кезiнде "дымқыл" химияның тәсiлдерi, рентгенофазды талдау, рентгендiк фотоэлектронды спектроскопия (РФЭС), электронды және месс - Бауэр спектроскопиясы, сондай-ақ ЭПР және ЯМР әдiстерi қолданылуы мүмкiн.

Гетерогендi процестердi жүргiзу кезiнде катализаторлардың қол жетiмдiлiгi мен бетiнiң ауданы сияқты сипаттамалар аса маңызды болғандықтан, оларды анықтау зерттеу әдiстерiнiң кең спектри ұсынылған. Бұл контактилi масса бетiнiң жиынтық ауданын, жағылған металдың бетiн және газдардың адсорбциясы бойынша тесiктерiнiң көлемiн өлшеу; сынапты порометрия әдiсi бойынша тесiктердiң таралуын анықтау және т.б. контактилi массалардың механикалық берiктiгiн зерттеу, сондай-ақ әртүрлi және гидродинамикалық реакциялық жағдайлармен анықталады. Егер фильтр қабаты болса, онда материалдың берiктiгi өлшенедi, егер қайнаған қабат болса, онда уатылу индексi анықталады [61].

Сондықтан модифицирленген ванадий катализаторларының белсендi орталықтарының құрылымы мен жай-күйiнiң олардың белсендiлiгi мен селективтiлiгi ксилолдың парциалды тотығу процесiнде өзара байланысын орнату үшін БЭТ, ЭМ және ИКС сияқты қазiргi заманғы әдiстердi қолдана отырып физика-химиялық сипаттамаларға зерттеу жүргiзiлдi.

### 2.5.1 Катализаторлардың меншiктi бетiн анықтау

Тотығу процестерiнде тасымалдағыштар мен катализаторлардың бетi маңызды рөл атқарады. Таза тасымалдағыштың және бiр компоненттi ванадий катализаторының, сондай-ақ молибден оксидiмен модификацияланған ванадий катализаторының текстуралық сипаттамалары 2.2 кестеде көрсетiлген.

2.2 Кесте – Пайдаланылған тасымалдағыштар мен катализаторлардың сипаттамасы

Тасымалдағыштар мен катализаторлар	S, м <sup>2</sup> /г
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170
20% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95
20% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5% MoO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114

2.2. кестеде көрініп тұрғандай Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -таза тасымалдаушының беттігі дамыған. 20 масса % ванадий оксидін еңгізу кезінде беттігінің үлесі 170-тен 95 м<sup>2</sup>/г-ға дейін төмендеуіне әкеледі. 20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын 5 масса пайыз молибден оксидімен модификациялау кезінде катализатордың меншікті бетін 95-тен 114 м<sup>2</sup>/г дейін арттырады.

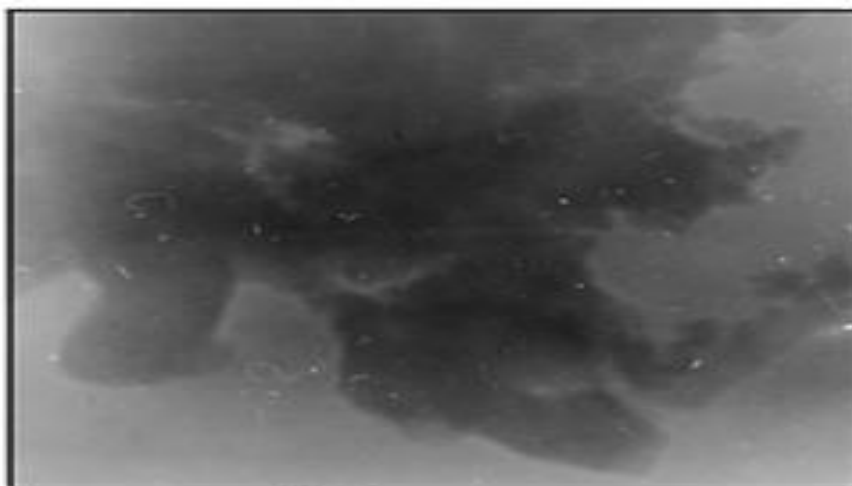
**2.5.2 Ванадий катализаторларын электронды-микроскопиялық зерттеу**

Әзірленген катализаторлар электрондық микроскопия әдістерімен зерттелді (2.3-кесте).

2.3 Кесте – Ванадий катализаторларының электрондық микроскопиясының деректері

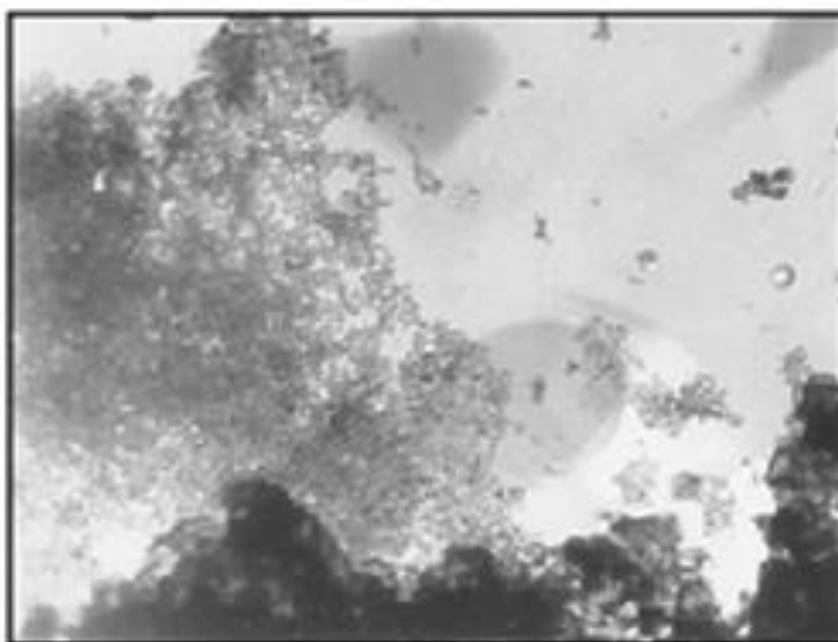
Катализаторлар	Мөлшері, нм	Фазалар
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100< 100-150 ~10-20	қоспа-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> және V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5% MoO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 15 ~10-20 10-15 15-20	Mo <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>25</sub> MoV <sub>2</sub> O <sub>7,5</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> қоспа- VOMoO <sub>4</sub> және V <sub>7</sub> O <sub>13</sub>

20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатордың зерттеу кезінде ванадий оксидтері V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> түрінде екенін көрсетті. Сақиналар бойынша орналасқан жекелеген рефлекстермен ұсынылған микродифракциялық суреті V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> және V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидтерінің қоспасына пластиналы типті жартылай мөлдір ірі бөлшектерден агрегат түрінде, сондай-ақ ірі тығыз кристалдан жасалған V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS,27-940) оксиді түрінде жатқызылуы мүмкін (2.9 сурет).



$V_2O_5$  и  $VO_2$

2.9 Сурет – Модификацияланған ванадий катализаторының электронды-микроскопиялық суреттері



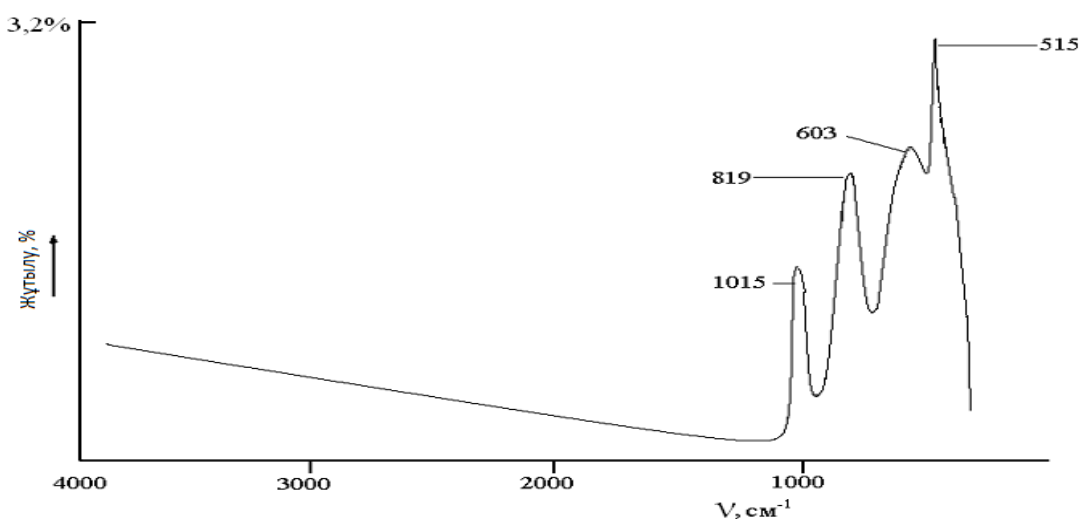
$Mo_4V_6O_{25}$

2.10 Сурет – Модификацияланған ванадий-молибден катализаторының электронды-микроскопиялық суреттері

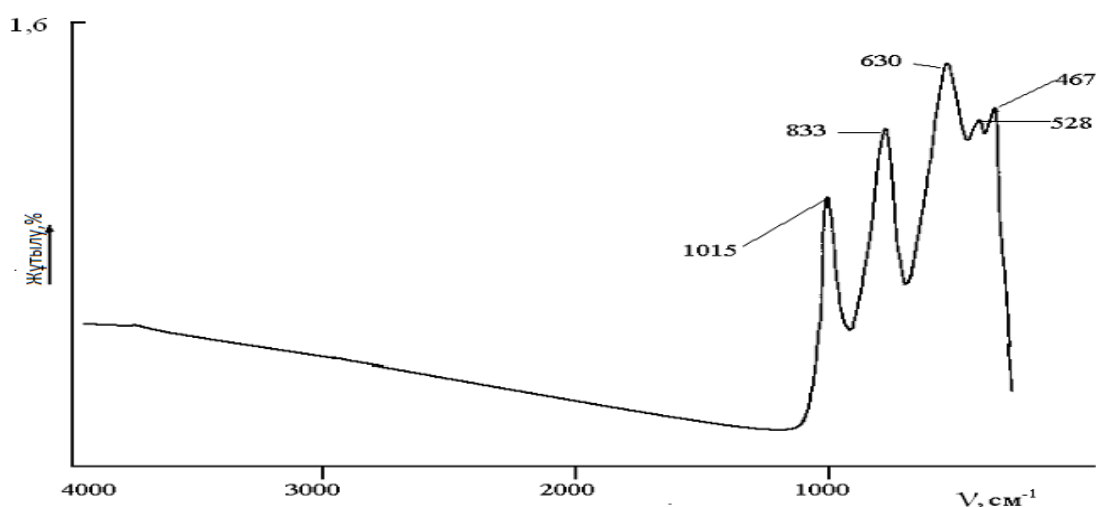
Осылайша, ЭМ әдісімен катализаторларды зерттеу 20 %  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  катализатордың құрамына молибден оксидін енгізу ванадий мен молибденің ванадий бойынша валенттілігі төмен жаңа фазалардың пайда болуына алып келеді.

### 2.5.3 Құрамында ванадий бар катализаторларды ИК-спектроскопиялық зерттеу

Катализаторлар ИК-спектроскопия әдісімен зерттелді. ИК-спектрлерде  $500-1050\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтары аймағында қарқындылықпен ерекшеленетін валентті және деформациялық тербелістер табылды. Ванадий-оттегі байланысы қарапайым және екі есе болуы мүмкін. ИК-спектрлерде қос байланыс  $1060 - 990\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолағында, ал жай -  $840-700\text{ см}^{-1}$  жұтылу аймағында көрінеді. 2.11 суретте 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторының ИК -спектрі көрсетілген.



2.11 Сурет – 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторының ИК-спектрі



2.12 Сурет – 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ -5 %  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторының ИК-спектрі

Көріп отырғандай, катализатордың ИК-спектрінде жұтылу жолақтары 1015, 819, 603 515  $\text{см}^{-1}$  бар екені көрініп тұр. Сәйкес [64], жұтылу жолағы 1015  $\text{см}^{-1}$   $\text{V}=\text{O}$  сәйкес келеді, ал 819  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолағы  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$  байланысқа жатады. 603 және 515  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары ванадий оксидінің деформациялық тербелісіне жатқызуға болады.

Біздің жағдайда  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың ИК-спектрінде 603 және 515  $\text{см}^{-1}$  жолақтары анықталады. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың құрамына молибденді енгізу (12-сурет) 819  $\text{см}^{-1}$  жолақтарының (20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  үшін) 833  $\text{см}^{-1}$  жолақтарына дейін аз жылжуына алып келеді, бұл көпірлік байланыстың қозған күйін сипаттайды. ИК-спектрде табылған 819 және 603  $\text{см}^{-1}$  сіңіру жолақтары 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  833 және 630  $\text{см}^{-1}$  дейін қозғалады, бұл молибденнің ванадий катализаторының құрылымдық жағдайының әсерін көрсетеді. 515  $\text{см}^{-1}$  сіңіру жолағы молибденді ванадий катализаторының құрамына енгізу кезінде екі тармаққа бөлінеді 528 және 467  $\text{см}^{-1}$  тармақтарымен, бұл кезде қарқындылығы айтарлықтай төмендейді.  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторға молибденді енгізу кезінде

ИК-спектріндегі жұтылу жолақтарының жалпы қарқындылығы шамамен 2 есе азаяды. Сонымен, ванадий-молибден катализаторларының ИК-спектроскопиялық зерттеуі 1015 және 819  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары валентті тербелістер аймағына жатады,  $\text{V}=\text{O}$  және  $\text{V}-\text{O}$  сәйкес, ал 647-630  $\text{см}^{-1}$  жұтылу жолақтары деформациялық валентті тербелістерге аймағына жататынын көрсетті.

### 3 Экономикалық бөлім

#### 3.1 Зерттеулер жүргізуге кеткен шығындарды есептеу

Тәжірибе кезінде қолданылған негізгі және қосымша материалдарға сонымен қатар химиялық талдауға кеткен шығындарды есептейміз.

Негізгі және көмекші материалдардың шығыны 14 тәжірибеге есептелінеді. Есептеулердің нәтижесі 3.1 кестеде келтірілген.

#### 3.1 Кесте – Негізгі және қосымша материалдардың шығыны

Материал атаулары	Материал шығыны	Бағасы, тг	Жалпы соммасы, тг
2 % $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ катализатор, кг	0,3	15000	4500
Молибден оксиді, кг	0,3	15000	4500
Күкірт қышқылы, кг	3	630	1890
Щавель қышқылы, кг	1,5	305	457,5
$Al_2O_3$ тасымалдағыш, кг	3,2	125	400
Пиролюзит, кг	1,9	490	931
тұз ерітіндісі, л	2	980	1960
Барлығы:			14638,5

Сонымен, екі айға негізгі және қосымша материалдардың шығындары 3761,2 тг құрайды.

#### 3.2 Зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігін және рентабелін есептеу

Рентабелі 10 % болғанда, экономикалық нәтижелігі мынаны құрау

$$\mathcal{E}_0 = (З + А) \cdot 0,1, \quad (3.1)$$

$$\mathcal{E}_0 = (48220,65 + 271041) \cdot 0,1 = 31926,165 \text{ тг.}$$

Жұмыс, бір ай жүргізілгендіктен уақыт бойынша экономикалық нәтижелігі, мынаған тең:

$$\Theta_1 = [3 + C_{\text{п}} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.2)$$

$$\Theta_1 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1221,730 \text{ тг.}$$

10 % рентабель кезіндегі ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі бірінші жыл нәтижелері бойынша:

$$27957,3 + 819,00 = 28776,3 \text{ тг.}$$

Екінші жылға ғылыми – зерттеу жұмысының экономикалық нәтижелігі мына формуламен анықт

$$\Theta_2 = [3 + C_{\text{п}} \cdot I \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12}, \quad (3.3)$$

$$\Theta_2 = [48220,65 + 250500 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{12} = 1303,72 \text{ тг.}$$

Ғылыми – зерттеу жұмысының 10 % кезінде екінші жылға рентабелі мынаған тең:

$$31926,165 + 1303,72 = 33229,89 \text{ тг.}$$

Өнім бірлігіндегі жобаның сатып алу мерзімі, мына формуламен есе

$$T = \frac{K}{U} \quad (3.4)$$

мұндағы  $K$  – бір уақыттағы шығындар;  
 $U$  - өзіндік құнның өзгеруі.

$$T = \frac{250500}{3634,72 \cdot 12} = 5,7 \text{ жыл.}$$

Сонымен, жобаның сатып алу мерзімі 1,4 жыл құрайды.

## 4 Еңбекті қорғау

### 4.1 Еңбекті қорғау заңдары мен зиянды және қауіпті өндірістік факторлардың анализі

Нақты тарау Қазақстан Республикасының Заңына сәйкес жазылған:

– 22.05.2007 жылдан Қазақстан Республикасының еңбек туралы Заңы, ҚР Еңбек кодексі;

– 22.05.2007 жылдан өрт қауіпсіздігі туралы Заң;

– «Қауіпті өндіріс объектілеріндегі өндірістік қауіпсіздігі туралы Заң», 15.05.2007 жылғы №251 – 3 – II ҚРЗ.

Еңбекті қорғау – еңбек кезіндегі адамның жұмыс істеу қабілеті мен денсаулық сақтау қауіпсіздігін қамтамасыз ететін заңды актілер, әлеуметтік-экономикалық, ұйымдастыру, техникалық, гигиеналық, емдік-профилактикалық іс-шаралар мен құралдар жүйесі.

Берілген жұмысты жүргізу кезінде техника қауіпсіздігін бұзылғанда, өндірістік жарақатталуы мүмкін, атап айтқанда:

- жөнделмеген электрқұралмен жұмыс істегенде электр тоғынан зақымдалу, сонымен қатар құрылғыға химиялық активті ортаның әсерлесу кезінде зақым алу;
- қышқыл, сілті ерітінділерімен, сонымен қатар, органикалық қосылыстармен жұмыс істегенде.

Іс жүзінде сынаптың өндіру процесстерінің барлық кезеңдерінде бірге аз, басқаға көбірек, аса үлкен өндірістік зияндық және жарақаттанушылықтың потенциалдық көздері бар.

Жалпы қауіп-қатерден тысқары организмнің өндірістік жарақаттар алуының себептері болып электр токтар, механикалық құрылымдар және т.б., химиялық жарақаттану қауіп-қатері кездеседі, олар химия өндірісіне тән заттар. Мысалы, мұндай жарақаттанулар және кәсіби ауруларды, ыстық концентрленген күкірт және азот қышқылы, азотты екі тотық, сусыз аммиак, тұтанғыш сутегілер, улы еріткіштер және басқа қауіпті заттар қатары салдарынан пайда болады.

Сынап өндірісі үшін атап өтуге болатын маңызды фторқұрамды заттарды атап өту керек: балқытқыш қышқылы, сусыз фтор сутегісі (булар) және элементарлы фтор (фтор газы).

Бұл атап өтілген заттардың қасиетін, сипаттамасын және олармен дұрыс жұмыс істеуді білмегендерге өте қауіпті, қорқынышты зат болып табылады. Дегенмен де сынап және оның қосылыстары зиянды улы заттар, тірі организм үшін тек қана күшті у болатын ең зиянды улы заттар болып табылады. Олардың зияндылығы жалпыға танымал мышьяк, фосфор, сынап, қорғасын, сүрме өндірісіндегі өнеркәсіптік улар зияндығымен мөлшерлес болып келеді.



## ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеудің негізгі мақсаты молибден оксиді ванадий оксидінің каталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеу және ксилолдың фтал ангидридке конверсиясындағы катализатордың белсенділігін зерттеу болып табылады.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  тасымалдағышта ванадий оксидінің (20 масса %) оптималды құрамын тәжірибе жолымен анықталды. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторында ксилолды конверсиялау кезінде мақсатты өнім фтал ангидридін шығуы 23 % құрайды. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың каталитикалық белсенділігіне молибден оксиді әсер етуі зерттелді.

Ванадий катализаторының құрамындағы молибден оксидінің құрамының өзгеруі 2-ден 7 масса % дейін реттеліп отырды. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализатордың құрамына молибден оксидін енгізу кезінде ксилолдың фтал ангидридке және қышқылға дейінгі айналуының оңтайлы температурасы 673-тен 643 К-ке төмендетеді. Ванадиқұрайтын катализатордың құрамына 2 % 7 % дейін  $\text{MoO}_3$  енгізу кезінде ксилолды парциалды тотықтыру реакциясында фтал ангидридін шығуы, реакцияның барлық температуралар жағдайында жоғарылайды молибден құрамының 5 масса % максимумы кезінде. Ванадий-молибден катализаторының оңтайлы құрамы эксперименталды түрде анықталды. Ең оңтайлы болып құрамы 5 %  $\text{MoO}_3$  модификацияланған 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  катализаторы табылады. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5+5$  %  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторда ксилолды фтал ангидридін тотықтырудың тиімді технологиялық режимдері анықталды.

Реакцияның шарты  $T=643$  К,  $W=3500$  сағ<sup>-1</sup> және  $C_{\text{ксилол}}=38$  г/м<sup>3</sup> кезінде фтал ангидридін шығуы 48 %, ксилолдың конверсиясы 81% құрайды. Ванадий катализаторын молибден оксидімен модификациялау кезінде катализатордың меншікті бетінің 95-тен 114 м<sup>2</sup>/г дейін ұлғаюына әкеледі. 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордың құрамына молибден оксидін енгізу кезінде ванадий мен молибден арасында ванадий бойынша валенттілігі төмен болатын жаңа фазалардың пайда болуына алып келетінін ЭМ әдісімен бекітілді.

20 %  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  құрамына молибденнің енуі  $\text{V}^{5+}$  ионы  $\text{V}^{4+}$  на дейін тотықсыздануына алып келеді, сонымен қатар  $\text{V}^{4+}$  ионының құрамының өсуіне алып келеді.  $\text{V}^{4+}$  ионы хош иісті көмірсутектердің айналуының белсенді орталығы болып табылады.

20 %  $\text{V}_2\text{O}_5-5$  %  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатордағы  $\text{V}^{4+}$  ионының өсуі сондай-ақ ИКС әдісімен расталғанын көрсетті. Барлық катализаторлардың ИК-спектрлерінде 1015 см<sup>-1</sup> жұтылу жолақтары  $\text{V}^{4+}=\text{O}$  тиесілі екенін көрсетеді, мұнда ванадий оттегімен қос байланыспен байланыста ( $\text{V}=\text{O}$ ) болады, ал 819 см<sup>-1</sup> жұтылу жолағы көпірлі байланыс арқылы оттегімен ванадийдің байланысты екен  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}$  – көрсетті.

## ПАЙДАЛАНЫЛГАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Раевская Л.И., Пятницкий Ю.И. Кинетика окисления толуола и его производных на пятиокиси ванадия. Кинетика и катализ. 1984.Т.25, вып.2, С.386-391.
2. Madhok K. L. Heterogeneous vapour phase oxidation of toluene over  $V_2O_5$ - $SnO_2$  catalyst // Reaction Kinetics Catalysis Letters. – 1984.-Vol. 25, N 1/2. – P. 159-164.
3. Диксон Дж. К., Лонгфилд Дж. Е. Окисление углеводородов. В кн.: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Гостоптехиздат, 1963, кн. 3, С.203-301.
4. Пятницкий Ю. И. Газофазное гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов. Успехи химии. 1976. Т.45. №8. С.1505-1532.
5. Пятницкий Ю. И., Воротынцев В.М., Голодец Г.И. О механизме селективного газофазного окисления о-ксилола на окисных катализаторах. React. Kinet. And Catal. Lett. 1974. Т.1. №2. P. 23159-164.
6. Боресков Г.К. Механизм реакций каталитического окисления на твердых окисных катализаторах. Кинетика и катализ.1973. Т.14. Вып.1.С 7-23.
7. Раевская Л.И., Пятницкий Ю.И. о кинетической модели окисления ароматических соединений на окисных катализаторах. //Теоретич. и эксперим. химия. 1983. Т.19. №1. С.96.
8. Ниwa М., Андо Х., Мурамаки Ю. Механизм окислительного аммонолиза толуола на катализаторе  $V_2O_5$  // Shokubai (Catalyst). 1976. Vol. 18. №4. P.110 – 113.
9. Murakami Y., Niwa M., Hattori T., Osawa S., Igushi., Ando I. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. I. Kinetic studies of reaction steps by pulse and flow techniques// J. Catal. 1977. Vol. 49. №1. P.83-91.
10. Niwa M., Ando H. Murakami Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. II. Identification of reaction intermediate adsorbed on  $V_2O_5/Al_2O_3$  by infrared spectroscopy // J. Catal. 1977. Vol. 49. №1. P.92-96.
11. Niwa M., Ando H. Murakami Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. III. Bifunctional activity of  $V_2O_5$  supported on  $Al_2O_3$  catalysts // J. Catal. 1981. Vol. 67. №2. P.472-474.
12. Niwa M., Murakami Y. Reaction mechanism of ammoxidation of toluene. IV. Oxidation state of vanadium oxide and its reactivity for toluene oxidation. // J. Catal. 1982. Vol. 76. №1. P.9-16.
13. Cavani F., Foresti E., Trifiro F., Busca G. Nature of active species in the ammoxidation of toluene over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts prepared by flash-grying// J. Catal. 1987. Vol. 106. №1. P.251-262.
14. Cavani F., Parrinello F., Trifiro F. Synthesis of aromatic nitriles by vapor phase catalytic ammoxidation // J. Catal. 1987. Vol. 43. №1. P.117-125.
15. Busca G., Cavani F., Trifiro F. Oxidation and ammoxidation of toluene over vanadium-titanium oxide catalysts. A Fourier transform infrared and flow reactor study // J. Catal. 1987. Vol. 106. №2. P.471-482.