

UOT 541.128.34:549.67:541.64:547:313

İZOBUTENİN SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏSİ ZAMANI SƏTHDƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN SIXLAŞMA MƏHSULLARININ TƏBİƏTİ**F.A.Həşimov, İ.C.Əhmədova, Z.A.Talıbova, C.İ.Mirzai**

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: ihm@adna.baku.az

Məqalə yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində izobutenin müxtəlif temperaturalarda çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiətinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin çevrilmə prosesində seolit katalizatorunun aktivliyi, yalnız prosesin başlanğıc anından ~25 dəqiqə müddətində səthdə 5-8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Diferensial-termiki və qravimetrik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 300-450°C temperaturalarda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulu iki müxtəlif termostabilliyə malik olan fazalardan ibarətdir. Əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının regenerasiyası müxtəlif temperaturalarda azotun və oksigenin verilməsi ilə gedir.

Açar sözlər: seolit, izobuten, kataliz, koks

Karbohidrogenlərin heterogen katalitik çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının (SM) təbiəti temperaturdan, katalizatorun fiziki-kimyəvi xassələrindən və reagentlərin xassələrindən aslıdır [1,2,3]. Sıxlaşma məhsulları katalizatorun aktivliyinə müxtəlif cür təsir edir. Bir sıra tədqiqat işlərində karbohidrogenlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in onun aktivliyinə əks təsir etməməsi göstərilmişdir [4-7]. Bununla yanaşı məlumdur ki, sıxlaşma məhsulları katalizatorun turşu mərkəzlərində əmələ gəlir və onların miqdarına və gücünə təsir edə bilər [8].

Olefinlərin çevrilmə prosesinə bir sıra tədqiqat işləri həsr edilsədə, səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti və onun prosesdə rolu praktiki olaraq nəzərə alınmamışdır [9-11].

Deyilənləri nəzərə alsaq olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının rolunun və təbiətinin öyrənilməsi çox aktual məsələdir.

Təqdim olunan işdə izobutenin yüksək silisiumlu seolit H-forması üzərində çevrilmə prosesi, səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının toplanma kinetikasi, regenerasiya xüsusiyyətləri və onun səthdə olan turşu mərkəzlərinin miqdarına təsiri öyrənilmişdir

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Reaksiya üçün istifadə olunan izobuten təmizlik dərəcəsi 99% olan üçlübutil spirtinin ~350°C-də Al_2O_3 katalizatoru üzərində dehidratasiyasından alınmışdır. İzobutenin çevrilmə prosesi geniş temperatur intervalında (100-500°C) 2sm^3 katalizator layına malik olan axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir. Tədqiqat obyektini kimi ZnO ilə modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit H-formasından (HYSS, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$, $\text{Na}_2\text{O}<0.1\%$) istifadə olunmuşdur. Müvafiq

temperaturda tədqiqat aparılmamışdan qabaq katalizator axınlı laboratoriya qurğusunda hava axınında 3-5 saat regenerasiya olunmuşdur. Sonra sistemdə olan O_2 azot axını ilə qovumuşdur.

Reaksiya məhsullarında qaz və maye məhsulun analizi LXM-8MD xromatoqrafı vasitəsi ilə aparılmışdır. Qaz fazanın analizi üzərinə 15% vazelin hopturulmuş İH3-600 adsorbenti doldurulmuş, diametri 3mm, uzunluğu 6m olan kalonkada aparılmışdır.

Maye məhsulda karbohidrogenlərin analizi üzərinə 15% dinonilftalat hopdurulmuş dinoxrom adsorbenti doldurulmuş, diametri 3mm, uzunluğu 3m olan kalonkadan istifadə olunmuşdur. Proses zamanı əmələ gələn ksilolların analizi üçün üzərinə 15% polietilenqlikol adipinat hopdurulmuş İH3-600 adsorbentindən istifadə olunmuşdur. Maye məhsulların analizi həm də ΦT-02 spektrofotometri vasitəsilə aparılmışdır. Proses zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma

məhsulların kütləsi həssas kvarts spiralla təchiz olunmuş Mak-Ben axınlı qravimetrik laboratoriya qurğusunda müəyyən olunmuşdur [12]. Katalizatorun turşu xassəsi zond molekul NH_3 -ın adsorbsiyası vasitəsilə aparılmışdır. Müxtəlif temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunəsinin diferensial-termiki analizi E.Paulik, R.Paulik, Q.Erdey firma "MOM" sistemli derivatoqrafi vasitəsilə aparılmışdır.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

İzobutenin yüksək silisiumlu seolit H-forması üzərində çevrilməsi 200°C temperaturda müşahidə olunur. Bu zaman izobutenin dimer və trimeri əmələ gəlir. Bu temperaturda 300, 500, 1000 saat⁻¹ həcmi sürətlərdə izobutenin çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 40%, 38.5%, 36.8% təşkil edir və qaz halında olan maddələrin əmələ gəlməsi müşahidə olunmamışdır. Reaksiya temperaturunun artması ilə izobutenin çevrilmə dərəcəsinin ədədi qiyməti artır və $400-450^\circ\text{C}$ -də 96-98% təşkil edir. İzobutenin oliqomerləşməsi ilə yanaşı onun çevrilməsi zamanı əmələ gələn aralıq məhsullar dehidrogenləşmə, izomerləşmə, krekinq və dehidrotsikilləşmə reaksiyalarına məruz qalır. 300°C -də maye məhsulun tərkibi əsasən alifatik və az miqdarda aromatik karbohidrogenlərdən – benzol, toluol, ksilollardan və 2% müəyyənləşdirilməmiş karbohidrogenlərdən ibarətdir. Bu temperaturda maye məhsulların çıxımı 300, 500 və 1000 saat⁻¹ həcmi sürətlərdə müvafiq olaraq 67.5%, 55% və 49.8% təşkil edir.

İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində 400°C temperaturda 10 saat müddətində

işləmiş katalizator nümunəsinin differensial-termiki analizinə əsasən DTA əyrisində 480 və 560°C temperaturlarda sıxlaşma məhsulların qovulması ilə əlaqədar iki maksimum müşahidə olunur. Bu fazaların 1-ci hissəsi azot axını ilə 2-ci hissəsi isə havanın verilməsi ilə oksidləşdirilməklə katalizatorun səthindən kənarlaşdırılır [13]. DTA əyrisində 2 müxtəlif maksimumun olması sıxlaşma məhsullarını iki müxtəlif termostabil fazadan ibarət olmasına dəlalət edir.

Qravimetrik analizə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan bütün temperaturlarda başlanğıc anından 10-15 dəqiqə müddətində izobutenin çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində 6-8.5% SM toplanır və yalnız bundan sonra maye və qaz maddələrinin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Bununla katalizatorun səthi sanki "modifikasiya" olunur.

İzobutenin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-ın kütləsi və regenerasiyası cədvəldə verilmişdir

İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsulların toplanması və regenerasiyası

Nö	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, $^\circ\text{C}$	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı, %	Sıxlaşma məhsulların regenerasiya temperaturu, $^\circ\text{C}$	Sıxlaşma məhsulların N_2 -axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə regenerasiya olunan hissəsi, %

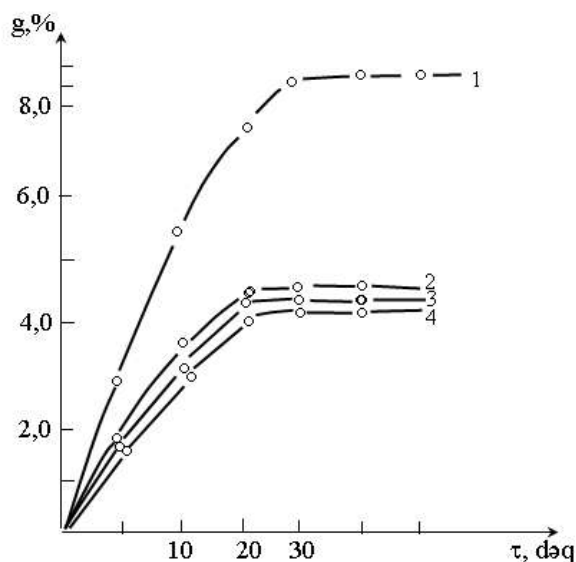
1	20	6.1	300	100	—
2	100	6.1	400	100	—
3	150	7	450	97	3
4	200	7.3	450	74.3	25.7
5	250	7.5	450	67.7	32.3
6	300	8	500-520	59.4	40.6
7	350	8.2	500-520	54.4	45.6
8	400	6.6	550-580	45.7	54.3
9	450	6.1	550-650	43.8	56.2

Göründüyü kimi SM-in maksimal miqdarı 350°C temperaturda 8.2% qiymətini alır. Qeyd etmək lazımdır ki, maye məsulların maksimal çıxımının ədədi qiyməti məhz bu temperaturda müşahidə olunur [13]. Prosesin temperaturunun sonrakı artırılması ilə sıxlaşma məhsulların qiyməti nisbətən azalır və 450°C-də 6.1% təşkil edir. Bu onu göstərir ki, temperaturdan aslı olaraq səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının kimyəvi tərkibi dəyişir.

Cədvəl 1-də təsvir olunmuş daha maraqlı məsələ SM-in birinci hissəsi azot axını, digər hissəsinin isə hava axının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə səthdən kənarlaşdırılmasıdır. Alınmış bu nəticələr

səthdə əmələ gələn SM-nın mürəkkəb tərkibə malik olmasını təstiq edir. Göründüyü kimi cədvəldə göstərilən nəticələr DTA analizindən alınmış nəticələrlə üst-üstə düşür.

Olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsini turşu mərkəzlərində getdiyini nəzərə alsaq [8], səthdə əmələ gələn SM-nın da turşu mərkəzlərində toplandığını qəbul etmək olar. Aydınır ki, proses zamanı əmələ gələn SM katalizatorun səthində ilkin halında olan turşu mərkəzinin miqdarına və gücünə təsir etməyə bilməz. Bunun üçün ilkin və müxtəlif temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunəsinin, NH_3 -in adsorbsiyası ilə turşuluq xassəsi öyrənilmişdir (şəkil).



İlkin və 300, 350, 450°C temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunələrində otaq temperaturunda NH_3 -in adsorbsiyası:
1-ilkin; 2-300°C; 3-350 °C; 4- 450°C.

İlkin halda seolit katalizatoru 8.6% NH_3 adsorbsiya etdiyi halda 300, 350, 450°C temperaturalarda koklaşmış katalizator nümunələri otaq temperaturunda müvafiq olaraq 4.3 ; 4.2 ; 4.1% NH_3 adsorbsiya edir. Alınmış bu təcrübi nəticələr göstərir ki, koklaşmış katalizator nümunəsində turşu

mərkəzlərinin miqdarı ilkin halla müqaisədə 45-50% azalır və yalnız belə vəziyyətdə katalizator aktivliyə malik olur.

Alınmış bu təcrübi nəticələr izobutenin seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin mexanizminə yenidən baxılmasına əsas verə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120 с.
2. Руденко А.П. // Автореф. докт. дис. М., 1971. 51с.
3. Козлов В.В. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Сибирского отделения РАН, институт химии нефти. Томск, 2008, 20 с.
4. Prater, C.D. and Lago, R.M. Kinetics of the Cracking of Cumene. // Advances in Catalysis. 1956. V. 8 . P. 234.
5. Шуйкин Н.И., Нарышкина Г.И. Дегидрирование пяти- и шестичленных цикланов в присутствии активированного угля.// ДАН СССР. 1961. Т. 136. № 4. С. 849-851
6. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. // Бакинская Мждунар. нефтехим. конф., посв. юбилею Д.И. Менделеева. 1996. С. 184.
7. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. // Изв. Высш. техн. учеб. заведений Азербайджана. Баку. 2001. №2/12. С. 31-37.
8. Кустов Л.М. Автореф. дис. ... канд. наук. М. 1982. 23 с.
9. Бондаренко Т.Н. Автореф. дис....канд. наук. М. 1987. 24 с.
10. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводов на цеолитах.// Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М., 1990. Т. 23. С. 3-90.
11. Дергачев А.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 1995. 59 с.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. // Под ред. А.В. Киселева и В.П. Дервинга М.: МГУ. 1973. с. 446.
13. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Дж. и др. Продукты уплотнения изобутена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. // Химическая промышленность. Санкт-Петербург. 2012. С.100.

ПРИРОДА ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТЕНА

Ф.А.Гашимов, И.Дж.Ахмедова, З.А.Талыбова, Дж.И.Мирзаи

Статья посвящена изучению образующихся на высококремнеземном катализаторе продуктов уплотнения в процессе превращения изобутена при различных температурах. Показано, что при всех изученных температурах на цеолитном катализаторе в течение ~25 мин от начала процесса происходит отложение продуктов уплотнения (~5-8%) и только после этого катализатор проявляет высокую активность. На основании результатов дифференциально-термического и гравиметрического анализов было установлено, что в температурном интервале 300-400°C образующиеся продукты уплотнения состоят из двух термостабильно устойчивых фаз. Изучен процесс регенерации образующихся продуктов уплотнения при различных температурах с помощью азота и кислорода.

Ключевые слова: цеолит, изобутен, катализ, кокс.

**NATURE OF CONDENSATION PRODUCTS ON THE SURFACE OF ZEOLITE
CATALYST IN THE COURSE OF ISOBUTENE CONVERSION**

F.A.Gashimov, I.J.Ahmedova, Z.A.Talybova, J.I.Mirzai

The article deals with research into condensation products that arise on high-silicon catalyst in the course of conversion of isobutene at different temperatures. It revealed that at all temperatures applied on zeolite catalyst within - 25 minutes from the start of the process there is deposition of condensation products ~ 5-8 %, and only after that the catalyst exhibits high activity. The results of differential-thermal and gravimetric analysis made it possible to infer that in the temperature interval of 300-400°C the condensation products include two thermo-stable phases. The process of condensation product regeneration has been studied at different temperatures with the help of nitrogen and oxygen.

Keywords: zeolite, isobutene, catalysis, coke.

Redaksiyaya daxil olub 26.11.2013.