

ALÜMİNİUM HİDROKSİDİN HAZIRLANMA ÜSULU VƏ KRİSTAL QURULUŞUNUN ALÜMİNİUM OKSIDİN KATALİTİK FƏALLIĞINA TƏSİRİ

Q.N.Hacıyev, V.Y.Şeynин, *İ.N.Hacıyev

AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

**Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*

C₁-C₄ spirtlərin dehidratlaşma reaksiyasında alüminium oksidin katalitik fəallığına onun hazırlanma üsulunun, kristal quruluşunun və közərmə temperaturunun təsiri tədqiq olunub. Müəyyən edilib ki, alüminium oksidin γ-, η-, δ- və θ-formalarının ümumi katalitik fəallığı heterogen dispers sistem daxilində təmas səthinin sahəsinin ölçüləri ilə düz mütənasibdir, xüsusi katalitik fəallığı isə kontaktın hazırlanma üsulundan, reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşundan və közərtmə temperaturundan asılı deyil, sabitdir.

Son yarım əsrda hazırlanma və termiki emal üsullarının alüminium oksidin katalitik xüsusiyyətlərinə təsiri müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən öyrənilib. Əldə olan elmi ədəbiyyatın araşdırılmasından belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, uzun illər sistematik tədqiqat işlərinin aparılmasına baxmayaraq, təqiqatçıların yekdil fikri yoxdur [1–18].

Bəzi tədqiqatçıların rəyinə əsasən etanolun dehidratlaşma reaksiyasında alüminium oksidin ümumi katalitik xüsusiyyətləri onun hazırlanma üsulundan birbaşa asılıdır. Digər tərəfdən dehidratlaşma prosesini kinetik sahədə həyata keçirdikdə katalitik sistemin kontakt səthinin vahid sahəsinə uyğun galən fəallığı (xüsusi fəallıq) ilə hazırlanma üsulu, reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşu, közərtmə temperaturu və rejimi ilə əlaqəli qanuna uygunluqlar müəyyənləşməyib. Əgər alüminium oksidin bütün formadəyişmələrinin dehidratlaşma prosesində katalitik fəallığı və seçiciliyində müəyyən uyğunluq müşahidə edilirsə, α-formasının fəallılığı kəskin (təxminən 40 dəfə) aşağı həddədir [19–23].

Bunun əksinə olaraq digər tədqiqatçılar öz araşdırımlarında, propanol-2-nin dehidratlaşma reaksiyasında alüminium oksidin katalitik fəallığının kontakt səthinin sahəsində asılı olmadığını təsdiq etməyə çalışıblar [24–26].

Bəzi müəlliflər alüminium oksid iştirakında butanolların dehidratlaşma prosesində izomer butenlərin (sis- və trans-buten-2) əmələ gəlməsinə katalizatorun sintezi üsulunun və şəraitinin katalitik fəallığına təsirini araşdırıblar. Bu araşdırımlar nəticəsində müəyyənləşib ki, spirtdən asılı olmayıaraq (butanol-1 və butanol-2) ilk çevrilmə məhsulu həmişə buten-1-dir və katalizatorun hazırlanma texnologiyasının alüminium oksidin həm katalitik fəallığına, həm də məqsədli məhsula görə seçiciliyinə nəzərə

çarpacaq dərəcədə təsiri mövcuddur. Katalitik sistemin sintez üsulunu və şəraitini dəyişməklə dehidratlaşma prosesində ya yüksək dərəcədə çıxımla hər hansı fərdi buteni (buten-1; sis-buten-2; trans-buten-2), ya da onların qarışığını əldə etmək mümkündür [27–32].

Təqdim olunan araşdırımda kiçik molekullu biratomlu spirtlərin (etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, butanol-2) dehidratlaşma reaksiyasında alüminium oksidin katalitik fəallığı və seçiciliyinə onun hazırlanma üsulunun, ilkin reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşunun, közərtmə temperaturu və rejiminin təsiri tədqiq olunub.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Alüminium oksidin nümunələri ilkin reagent kimi alüminium hidroksidin bəmit, psevdobemid və bayerit quruluşlu nümunələrini termiki emal etməklə sintez edildi [3-6]. İlkin reagent alüminium hidroksid iki seriyada əldə olundu. Birinci seriyada (A seriyası) nümunələr artıq məlum texnologiya üzrə hazırlanı. Alüminium hidroksidin bayerit forması otaq şəraitində, 293°K temperaturda, qələvi mühitdə (pH=10÷11), alüminium nitratın suda məhlulundan, ammonium hidroksid iştirakında müstərək çökdürməklə əldə edildi. Psevdobemid qızdırılmaqla, sabit 343°K temperaturda, qələvi mühitdə (pH=9÷10), alüminium nitratın suda məhluluna natrium hidroksidin təsirindən müstərək çökdürləndi. Hər iki halda sintez prosesi 0.25 saat müddətinə başa çatdı. Bemid forması psevdobemid şəkildəyişməsi kimi eyni üsulla sintez olundu, lakin 10 saat zaman müddətində, sabit 323°K temperatur şəraitində hidrotermal emala məruz qaldı.

Cədvəl 1. Alüminium oksidin keçid formalarının sintez şəraitü.

Alüminium hidroksid	Termiki dehidratlaşmanın şərtləri		Oksid forması	Xüsusi səth, m ² /q		
	Temperatur, °K	Zaman, saat		Seriya		
				A	B	
Bayerit	773	12	η	300	244	
	1173	24	θ	85	69	
	1373	48	θ	70	50	
Psevdobemit	773	12	γ	240	211	
	1173	24	δ	100	84	
	1373	48	θ	70	63	
Bemit	773	12	γ	140	111	
	1173	24	δ	65	56	
	1373	48	θ	50	42	

İkinci seriyada (B seriyası) alüminium hidroksidin nümunələri eyni qayda və şəraitdə sintez olundu, lakin birgə çökəmə nəticəsində əmələ gələn suzpenziya nitrat turşusu vasitəsi ilə neytral mühit əmələ gələnə kimi neytrallaşdırıldı. Alüminium oksidin xüsusi səthi (q/m^2) arqonun adsorbsiyasına əsasən qazoxromatoqrafik üsulla müəyyənləşdirildi (bir arqon atomunun tutduğu sahə $14.6 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$). Termiki dehidratlaşma nəticəsində əldə olunan alüminium oksidlərin müxtəlif formaları və onların hazırlanmasının bəzi göstəriciləri cədvəldə verilib (Cədvəl 1.). Alkanolların uyğun alkenlərə dehidratlaşma reaksiyası vibroqaynar katalizator laylı, qradiensiz reaktora malik, axın tipli mikrokatalitik qurğuda aparıldı. Katalizator stasionar hala gəldikdən sonra tədqiqatın nəticələri (ölçmə işləri) əldə olundu.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

İlk öncə etanol, propanol-1 və propanol-2 spirtlərinin dehidratlaşma reaksiyasında alüminium oksid nümunələrinin katalitik fəallığına ilkin reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşunun, oksid sistemin hazırlanma üsulu və rejiminin təsiri tədqiq olundu. Əldə olunmuş nəticələrin ilkin araşdırılmasından belə qənaətə gəlmək olar ki, alüminium hidroksidin kristall quruluşundan, alüminium oksidin sintez usulu və közərtmə rejimindən asılı olaraq katalitik sistemin ümumi fəallığının (konversiya) minimal və maksimal göstəriciləri arasında təxmininən 6 dəfə fərq mövcuddur. Müqayisədə alüminium oksidin γ - və η -formaları yüksək, θ - və δ -formaları isə aşağı ümumi katalitik fəallığa malikdirlər. Digər tərəfdən reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşundan asılı olaraq,

eyni közərtmə temperaturunda dehidratlaşmaya məruz qalmış nümunələrin xüsusi katalitik fəallığı təxminən bir-birinə bərabərdir və onlar arasında fərq təcrübənin xətası daxilindədir. Nisbətən aşağı temperaturda termiki dehidratlaşmış nümunələrin xüsusi katalitik fəallığı daha yüksək temperaturda termiki işlənməyə məruz qalmış nümunələrin xüsusi katalitik fəallığından təxminin 1.5 dəfə çoxdur. Hesab edirik ki, bu fərq nəzərə çarpacaq dərəcədə deyil və bu göstəriciyə görə alüminium oksidin təbiətinin dəyişməsi haqqında nəticə çıxarmaq əsassızdır.

Butanol-1 və butanol-2-nin dehidratlaşması prosesində reaksiya məhsullarının tərkibində alkenlərin, buten-1 və buten-2-nin qarışığı mövcuddur. Əgər butanol-2-nin dehidratlaşma məhsullarında əsas komponent buten-2-dirse (çıxım 80%-dən yuxarı), butanol-1-in çevrilmə məhsullarında geniş intervalda buten-1 buten-2 qarışığı mövcuddur. Alüminium oksidin səthində mövcud olan fəal mərkəzlərin tərkibi və quruluşunun reaksiya məhsullarının tərkibində buten-1:buten-2 nisbətinə təsirinin tədqiqi xüsusi araşdırmanın mövzusudur. Alken qarışığının əmələ gəlmə yollarını araşdırmaq üçün əlavə olaraq butanol-2-nin dehidratlaşma prosesində çevrilmə dərəcəsinin məqsədli məhsula görə seçiciliyi (selektivlik) təsiri tədqiq olundu. Bunun üçün müxtəlif xirdalanma dərəcələrinə (disperslik) malik alüminium oksid nümunələri sıraqlanırdı. Məlum oldu ki, reaksiya məhsullarının keyfiyyət tərkibi və onların nisbəti reagent spirtin ümumi çevrilmə və katalizatorun xirdalanma dərəcəsindən asılıdır. Spirtin çevrilmə dərəcəsi artıraqca reaksiya məhsullarının tərkibində buten-1-in nisbi miqdarı azalır.

Cədvəl 2. Buten-1-in dehidratlaşma reaksiyasının katalitik fəallığı (çevrilmə dərəcəsi 50%)

Alüminium hidroksid	Oksid forması	Xüsusi fəallıq, $10^7 \text{ mol / (m}^2 \cdot \text{san})^{-1}$		Seçicilik, %	
		Seriya			
		A	B	A	B
Bayerit	η	7.43	8.03	94.3	92.8
	θ	6.37	6.16	91.7	95.2
	θ	6.25	7.31	95.2	94.7
Psevdobemit	γ	9.31	6.84	95.5	92.3
	δ	9.86	7.56	94.8	95.5
	θ	8.15	9.02	94.6	95.2
Bemit	γ	6.98	7.21	92.9	94.9
	δ	7.05	6.87	93.2	94.7
	θ	8.53	9.33	95.3	93.1

Çevrilmə dərəcəsinin 1% həddində reaksiya məhsullarının tərkibində buten-1-in maddə miqdari 98% bərabərdirsə, reagent spirtin 100% çevrilmə dərəcəsində bu göstərici 82% həddindədir. Prosesi kinetik sahədə apardıqda buten-1-in miqdarı reaksiya məhsullarının tərkibində nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Əksinə, dehidratlaşma reaksiyası daxili diffuziya sahəsində həyata keçdiqdə buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə dərəcəsi yüksəlir. Digər tərəfdən ilkin reagent spirtin dehidratlaşma prosesində ümumi çevrilmə dərəcəsinin dəyişməsi reaksiyanın ümumi sürətini və məqsədli məhsula görə seçiciliyi dəyişmir. Bu səbəbdən dehidratlaşma reaksiyasında spirtin 50% çevrilməsinə uyğun gələn katalitik dəllillərin müqayisə olunmasına qərar verildi (cədvəl-2).

Əldə olunmuş nəticələrdən belə qənaətə cəlmək olar ki, alüminium oksidin fazasının η -və γ -formalarının ümumi və xüsusi fəallığına katalizatorun hazırlanma şəraitini, termiki emal rejimi və ilkin reagent alüminium hidroksidin kristal quruluşu nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir etmir. Alüminium oksidin fazasının δ -və θ -formalarının əmələ gəlməsi ümumi kimyəvi fəllığı 3 dəfə azaltsa da, xüsusi fəallığ demək olar ki, dəyişmir. Eyni çevrilmə dərəcəsində tədqiq olunan katalitik sistemlərin məqsədli məhsula görə seçiciliyinin də alüminium oksidin hazırlanma şəraitindən və reagent alüminium hidroksidin struktur quruluşundan asılılığı müşahidə edilmədi. Mövcud göstəricilərdə fərq müxtəlifliyi təcrübələrin xətası daxilindədir.

Onu da qeyd etmək yerinə düşərdi ki, eyni temperaturda propanol-1 və butanol-1-də ümumi fəallıq və məqsədli məhsula görə seçicilik propanol-2 və butanol-2-yə nisbətən aşağı olmasını alüminium oksidin kontakt səthində, fəal mərkəzlərdə formalasan aralıq reaksiya məhsullarının (səth komplekslərinin) stereomüxtəlifliyi ilə izah etmək mümkündür. Bu isə ayrıca tədqiqatın mövzusudur.

Beləliklə, qələvi mühitdə sintez olunan alüminium oksid nümunələrinin C₁-C₄

alkanolların dehidratlaşması reaksiyasında kinetik sahədə fəallığı katalizatorun səthinin sahəsinin ölçüləri ilə müəyyənləşir. Butanol-1 və butanol-2-nin dehidratlaşma reaksiyasında kinetik sahədən diffuziya sahəsinə və əksinə keçdiqdə məqsədli məhsula görə seçicilik dəyişir, buten-1-in izomerləşməsi dərəcəsi yüksəlir. Kimyəvi reaksiyanın kinetik sahədə həyata keçməsi reaksiya məhsullarının tərkibində aralıq məhsul olan buten-1-in miqdarnı artırır. Diffuziya sahəsində baş verən dehidratlaşma reaksiyasında isə buten-2-yə görə seçicilik üstünlük təşkil edir.

Demək etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, butanol-2-nin alüminium oksidin səthində dehidratlaşması prosesində katalizatorun xüsusi fəallığı kontaktın hazırlanması üçün götürülən ilkin reagentlərdən, sintezin üsulundan və rejimindən asılı deyil. Elmi-texniki ədəbiyyatda ki araşdırılarda mövcud olan uyğun-suzluq, qeyri-dəqiqlik, fikir müxtəlifliyi ancaq onunla izah oluna bilər ki, həmin araşdırılarda dehidratlaşma prosesləri diffuziya sahəsində tədqiq olunub və ya katalitik fəallıq alkanolların müxtəlif çevrilmə dərəcələrində müqayisə edilib.

ƏDƏBİYYAT

- Дзисько В.А. В сб. Гетерогенный катализ. Госхимиздат. 1955. 430 с.
- Боресков Г.К. и др. // Ж. Физ. Химии. 1952. № 2. С. 492.
- Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. В кн. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов./ под. ред. Линсена Б.Г. М.: Мир. 1973. С. 191.
- Комаров В.С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника. 1988. 288 с.
- Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука. 1978. 384 с.

6. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия катализитических процессов. М.: Мир. 1981. 307 с.
7. Жданов Г.С., Котов В.П., Любарский Г.Д. В сб. Проблемы кинетики и катализа. Методы изучения катализаторов. 1948. № 5. С. 25.
8. Imelik B., Mathieu M., Prette M., Teichner S. J. // Chem. Phys. 1954. № 11-12. P. 651.
9. Torkar K., Krischner H. // Monatshefte Chem. 1960. bd. 91. № 4. P. 757.
10. Torkar K., Krischner H. // Monatshefte Chem. 1960. bd. 91. № 4. P. 764.
11. Ginsberg H., Hutting W., Stiel H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1961. bd. 309. № 5-6. P. 233.
12. Bye G.G., Robinson J.G. // Kolloid Z. und Z. Polym. 1964. bd. 198. № 1-2. P. 53.
13. Andryushkova O.V. and et. al. // Stud. Surf. Sci. and Catal. 1998. № 120. P. 587.
14. Kryukova G. N. and et. al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2000. № 20. P.587.
15. Иванова А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2000. № 1. С. 137.
16. Кулько Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 2004. № 5. С. 754.
17. Кулько Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 2005. № 1. С. 141.
18. Романова Р.Г., Петрова Е.В. // Кинетика и катализ. 2006. № 1. С. 141.
19. Рубинштейн А.М. и др. // Изв. АН СССР, Отд. Хим. Наук. 1961. С. 31.
20. Рубинштейн А.М., Вассерберг В.Э. // Докл. АН СССР. 1951. С. 263.
21. Рубинштейн А.М. и др. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1951. С. 323.
22. Brey W.C., Krieger. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. № 12. P. 3637.
23. Добычин Д.П., Целлинская Т.Ф. // Ж. физ. химии. 1959. № 12. С. 2498.
24. Wencke K., Rienacker G. // Chem. Techn. 1954. № 3. P. 577.
25. Wencke K., Rienacker G. // Angew. Chem. 1954. № 4. P. 749.
26. Simon A. and et. al. // Z. Anorg. Chem. 1962. № 1. P. 61.
27. Pines H., Haag W.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. № 9. P. 2471.
28. Pines H., Haag W.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. № 11. P. 2847.
29. Баландин А.А. и др. // Изв. АН СССР, Отд. Хим. Наук. 1961. С. 1863.
30. Мусаев М.Р., Зизин В.Г. // Ж. прикл. хим. 1956. № 4. С. 803.
31. Письман А.А., Касьянов В.В., Далин М.А. // Азерб. хим. ж. 1963. № 5. С. 85.
32. Письман А.А. и др. // Азерб. хим. ж. 1962. № 3. С. 49.

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РЕАГЕНТНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.Н.Гаджиев, А.Е.Шейнин, И.Н.Гаджиев

Исследовано влияние способа приготовления, кристаллической структуры исходного реагентного гидроксида алюминия и температуры его прокаливания на каталитическую активность и избирательность полученного оксида алюминия в реакциях дегидратации низкомолекулярных алканолов (этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2). Каталитическая активность образцов γ -, η -, δ - и θ -форм оксидов алюминия в отношении дегидратации алканолов пропорциональна величине поверхности. Удельная активность приблизительно постоянна, независимо от способа приготовления, кристаллической структуры исходного гидроксида алюминия и температуры его прокаливания. Состав продуктов дегидратации бутанола-1 зависит от глубины превращения спирта. Выявлено, что только в кинетической области при одинаковой глубине превращения алканолов удельная активность и избирательность не зависят от технологии приготовления и структуры оксида алюминия.

ON INFLUENCE OF PREPARATION METHOD AND CRYSTAL STRUCTURE OF HYDROXIDE OF ALUMINIUM ON CATALYTIC ACTIVITY OF ALUMINIUM OXIDE

G.N.Hajiyev, A.Y.Sheyinin, I.N.Hajiyev

Influence of preparation method and crystal structure of initial reagent of hydroxide of aluminium and its temperature incineration on catalytic activity and selectivity of aluminium oxide in the reactions dehydration of low-molecular alkanols (ethanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1 and butanol-2) has been investigated. Catalytic activity of samples γ -, η -, δ - and θ -forms of aluminium oxides in dehydration of alkanols is proportional to the area of the surface. Specific activity is approximately constant irrespective of the method of preparation, crystal structure of initial hydroxide of aluminium and its incineration temperature. The composition of butanol-1 dehydration products depends on the depth of alcohol transformation. It was revealed that only in the kinetic area at identical depth of transformation of alkanols specific activity and selectivity do not depend on technology of preparation and the structure of aluminium oxide.