

UOT 542.941.8:547.59

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ TƏBİİ KLİNOPTİLOLİT SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ BUXAR FAZADA TSİKLOHEKSANIN SELEKTİV OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ

A.M.Əliyev, Ü.M.Nəcəf-Quliyev, S.M.Məcidova, Z.A.Şabanova, G.Ə.Əli-zadə, Ə.Ə.Sarıcanov

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,29 ; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Müxtəlif keçid elementlərinin kationları ilə modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində buxar fazada tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, CuZnCoCr-klinoptilolit katalizatoru tədqiq olunan reaksiyada yüksək aktivlik göstərir. Katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı və reaksiyanın optimal şəraiti seçilmişdir.

Açar sözlər: seolit; modifikasiya; oksidləşdirici dehidrogenləşmə; naftenlər; 1,3 tsikloheksadien

Neft və onun fraksiyalarından mümkün olan üzvi sintezlərdə xammal kimi istifadə olunması iqtisadi cəhətdən çox səmərəli və vacib məsələlərdən hesab olunur. Bakı neftinin müxtəlif fraksiyalarının tərkibində naften karbohidrogenlərinin miqdarının çox olması, bu karbohidrogenlərin müasir neft-kimyəvi sintezin əsas monomerlərindən olan alitsiklik dien karbohidrogenlərinin sintezində xammal qismində geniş tətbiq edilməsinə obyektiv zəmin yaradır. Alitsiklik dien karbohidrogenləri müxtəlif sinif polifunksional birləşmələrin sintezi üçün əsas ilkin maddələr hesab olunur. Bu birləşmələrin funksional törəmələri aktiv ikiqat rabitələri hesabına xüsusi təyinatlı polimer və kompozisiya materiallarının, fizoloji aktiv maddələrin və eyni zamanda təbii birləşmələrin analoqlarının və dərman preparatlarının məqsədyönlü alınması üçün xiral sintonların sintezində istifadə olunur [1-3].

Naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ilə alitsiklik dien karbohidrogenlərinin alınması reaksiyaları praktiki olaraq tədqiq olunmamışdır.

Son illərdə naften karbohidrogenlərinin katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərinin effektiv həyata keçirilməsi məqsədilə yüksək aktiv və selektiv

katalizatorların alınmasında seolit katalizatorlarının tətbiqi böyük maraq doğurur. Ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, tsikloheksan seolitlər üzərində əsas etibarilə karbohidrogen fraksiyasının aromatləşməsi, yəni benzolun alınması istiqamətində çevrilir [4,5]. Lakin ədəbiyyatda seolit əsaslı katalizatorlar üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası vasitəsilə 1,3-tsikloheksadienin alınması haqqında məlumatlar yox dərəcəsidir. Digər tərəfdən isə Azərbaycan Respublikasının ərazisi yüksək termiki və kimyəvi davamlılığa malik olan təbii seolitlərin zəngin yataqlarına malik olduğundan, onlar əsasında tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası üçün yüksək aktiv və selektiv katalizatorun sintezi elmi-praktiki və iqtisadi cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Təqdim olunan işin məqsədi təbii klinoptilolit seoliti əsasında tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün müxtəlif elementlərin kationları ilə modifikasiya olunmuş yüksək aktiv və selektiv seolit katalizatorunun sintezindən və bu katalizator üzərində reaksiyanın getmə qanunauyğunluqlarının öyrənilməsindən ibarətdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tərkibində qəfəsin mənfi yükünü neytrallaşdıran keçid elementlərinin kationlarını saxlayan seolitlər kataliz üçün xüsusi

maraq kəsb edir. Belə ki, keçid elementlərinin kationlarının öz oksidləşmə dərəcəsinə dəyişə bilmək qabiliyyəti bu kationlarla modifikasiya

olunmuş seolitlər əsasında karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyaları üçün aktiv katalitik sistemlərin sintezinə imkan verir. İşdə Azərbaycan Respublikasının Aydağ yatağının təbii klinoptilolit seolitindən ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$) və onun müxtəlif elementlərin kationları (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} və.s.) ilə modifikasiya olunmuş formalarından istifadə olunmuşdur. Kationların modifikasiyası uyğun elementin xlorid duzu məhlulunda ion mübadiləsi üsulu ilə həyata keçirilmişdir. İon mübadiləsindən əvvəl kənar qarışıqlardan təmizlənməsi üçün seolit 0.1 N HCl məhlulu ilə işlənmişdir. Daxil edilmiş kationların miqdarı seolitinin ümumi kütləsinin 0.1-2%-ni təşkil etmişdir. Seolitinin tərkibinə daxil edilmiş metal kationlarının miqdarı ionspektral analiz metodu vasitəsilə ICP-MS Agilent 7700 cihazında müəyyən edilmişdir. İon mübadiləsindən sonra nümunələr yuyulmuş, qurudulmuş ($80-120^\circ\text{C}$) və 400°C temperaturda havada közərdilmişdir. Bütün formalar həb formasına salınmış və sonra isə 0.25-0.63 mm ölçüsündə fraksiyalara ayrılmışdır. Təcrübələr bilavasitə analitik hissə ilə birləşmiş axın tipli laboratoriya təcrübə

qurğusunda atmosfer təzyiqində aparılmışdır. Reaktor temperaturu mikroelektron termotənzimləyici ilə tənzimlənən hava elektrik sobasına yerləşdirilmişdir. Reaktora 2 m^3 katalizator nümunəsi doldurulmuş, azot axınında 400°C -də 3 saat ərzində aktivləşdirilmişdir. Tsikloheksan buxarları saturatordan azotla birlikdə termostatik şkafta yerləşdirilmiş qarışdırıcıda hava ilə qarışaraq reaktora daxil olmuşdur. Reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi qaz-xromatoqrafiya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Reaksiya qarışığının bütün komponentlərinin ayrılması uzunluğu 3 m olan Porapak-T ilə doldurulmuş kolonkada temperaturun 50 -dən 200°C -yə qədər xətti proqramlaşdırılmış artımı şəraitində aparılmışdır. Qaz daşıyıcı kimi H₂-dan istifadə olunmuşdur. Reaksiya məhsullarının analizi Agilent 5975 kütlə detektorlu Agilent 7890 GC xromatoqrafında aparılmışdır. Təcrübələr atmosfer təzyiqində geniş temperatur ($280-390^\circ\text{C}$), həcmi sürət ($1000-3000\text{ saat}^{-1}$) və reagentlərin mol nisbəti ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:(0.24-1.0):5.3$) intervalında aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş katalizator nümunələrinin tədqiq olunan reaksiyada katalitik aktivliyi seolitinin tərkibinə daxil edilmiş kationların təbiətindən, ion mübadilə dərəcəsiindən və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır.

Tsikloheksanın modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqinin

təcrübə nəticələri 1-ci cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi, tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi (tsikloheksan, 1,3-tsikloheksadien, benzol) reaksiyası parsial oksidləşmə (tsikloheksanol, tsikloheksanon), dərin oksidləşmə (karbondioksit) və destruktiv dehidrogenləşmə (heksen) reaksiyaları ilə müşayiət olunur.

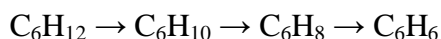
Cədvəl 1. Tsikloheksanın modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqinin təcrübə nəticələri. ($T=380^\circ\text{C}$, $V=2000\text{ m}^3$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5.3$).

№	Seolitinin tərkibi, kütlə %	X, %	S, %	Çıxım, %					
				C_6H_{10}	C_6H_8	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	CO_2
1	İlkin klinoptilolit	23.5	19.5	15.8	4.6	1.7	0.3	0.8	0.3
1	Zn (0.2)	14.3	2.8	0.7	0.4	0.3	-(12.1*)	-	0.8
2	Cr (0.1)	49.3	9.5	8.8	4.7	15.5	7.9	10.5	1.9
3	Cu (0.5)	49.7	5.8	3.6	2.9	12.5	10.5	17.7	2.5
4	Co (0.1)	41.6	9.4	6.9	3.9	9.8	6.5	10.6	3.9
5	CoCr (0.1:0.1)	44.1	18.6	5.4	8.2	9.9	10.8	5.5	4.1
6	CuCoCr (0.5:0.1:0.1)	62.1	20.8	2.8	12.9	11.6	13.7	14.5	6.6
7	ZnCoCr (0.2:0.1:0.1)	33.2	26.2	0.8	8.7	5.6	6.9	7.3	3.9
8	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	35.8	65.1	-	23.3	0.5	7.1	-	4.9

X-tsikloheksanın konversiyası; S-prosesin 1,3-tsikloheksadienə görə selektivliyi; *-heksenin çıxımı;

İlk olaraq ilkin klinoptilolit seolitinin tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu katalizator üzərində 380⁰C temperaturda 2000 saat⁻¹ həcmi sürətdə, tsikloheksan:O₂=1:1 mol

nisbətində 67.2% selektivliklə 15.8 % tsikloheksan alınır ki, məhz bu istiqamət 1,3 tsikloheksadienin alınması baxımında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, 1,3 tsikloheksadien tsikloheksandan aşağıdakı sxem üzrə alınır:



Müəyyən olunmuşdur ki, ion mübadilə üsulu ilə seolit (klinoptilolit) tərkibinə daxil edilmiş metal kationlarının (Co, Cr, Zn, Cu) təsir xarakteri eyni deyil və ayrı-ayrılıqda bu kationlar proses zamanı məqsədli məhsula görə aşağı aktivlik göstərilir.

Aparılmış təcrübi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində Cu²⁺-0.5%; Zn²⁺-0.2%; Co²⁺-0.1%; Cr³⁺-1% kationları saxlayan CuZnCoCr-klinoptilolit katalizatoru tsikloheksanın 1,3-tsikloheksa-

diene selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir.

Sonrakı tədqiqatlarda bu katalizator üzərində reaksiya qarışığının həcmi sürətinin, reaksiyanın aparılma temperaturunun və reagentlərin mol nisbətlərinin reaksiya məhsullarının çıxımına, tsikloheksanın konversiyasına və prosesin 1,3-tsikloheksadiene görə selektivliyinə təsiri öyrənilmiş və alınmış təcrübi nəticələr 2-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2. CuZnCoCr-klinoptilolit katalizatoru üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqatının təcrübi nəticələri

№	C ₆ H ₁₂ :O ₂ :N ₂ mol nisbəti	T, °C	V, saat ⁻¹	X, %	Çıxım, %					S, %
					C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₁ OH	CO ₂	
1	1:0.24:6.11	320	500	14.1	2.7	1.8	8.8	-	0.8	12.7
		360	500	20.9	0.3	5.9	13.2	-	1.5	28.2
		380	500	22.7	0.2	7.9	12.3	-	2.1	34.8
		380	1000	22.1	0.8	8.5	11.5	-	1.3	38.4
		380	2000	21.7	1.9	9.3	9.6	-	0.9	42.8
		380	3000	20.2	3.6	9.6	6.5	-	0.5	47.5
2	1:0.64:5.3	320	500	16.3	3.9	5.8	5.1	0.4	1.1	35.5
		340	500	20.7	2.3	9.1	6.9	0.8	1.6	43.9
		360	500	24.8	1.7	12.5	7.1	1.2	2.3	50.4
		380	500	28.9	1.3	14.9	8.4	1.5	2.8	51.5
		340	2000	20.2	3.3	13.1	2.4	0.6	0.8	64.8
		360	2000	21.9	2.1	14.3	3.3	1.0	1.1	65.3
		380	2000	25.7	1.9	16.8	3.9	1.2	1.9	65.4
		390	2000	25.7	-	17.1	4.6	1.4	2.6	66.5
8	1:1:5.3	300	500	10.7	-	-	5.2	3.6	1.9	-
		320	500	18.9	-	1.8	5.9	7.5	3.7	9.5
		380	500	40.9	1.4	17.5	6.7	8.8	3.5	42.7
		360	2000	30.5	1.9	14.9	1.2	6.2	3.9	63.6
		380	2000	35.8	-	23.3	0.5	7.1	4.9	65.1
		360	2500	27.8	2.5	15.6	0.8	5.8	3.1	56.1
9	380	2500	39.1	0.8	23.6	3.9	6.6	4.2	60.3	
10	1:1:6.62	360	2000	20.2	-	14.3	0.8	3.9	1.2	70.7

Müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə tsikloheksadienin alınması yalnız 320⁰C-dən sonra müşahidə olunur və reaksiyanın temperaturu 320⁰C-dən 380⁰C-ə qaldırıldıqda məqsədli məhsulun çıxımının kifayət qədər artması baş verir, 380⁰C-dən yüksək

temperaturda (390⁰C) isə praktiki dəyişiklik müşahidə olunmur. Bütün tədqiqat olunan temperatur intervalında temperaturun artması ilə benzolun çıxımı artır. Bu onunla əlaqədardır ki, tsikloheksadienin yüksək

reaksiya qabiliyyəti onun asanlıqla benzola çevrilməsinə səbəb olur.

Reaksiya zamanı sistemdə oksigenin qatılığının artması tsikloheksanın konversiyasının və 1,3 tsikloheksadienin çıxımı artmasına səbəb olur. Belə ki, 380°C temperaturda, 2000 saat⁻¹ həcmi sürətdə O₂:C₆H₁₂ nisbətindən 0.24-dən 1-ə qədər artırıqda bu göstəricilər uyğun olaraq 21.7 və 9.3%-dən 39.1 və 23.6%-ə qədər artır.

Reaksiya qarışığının həcmi sürətinin 1000 saat⁻¹-dən 3000 saat⁻¹-ə qədər artırıqda 1,3 tsikloheksadienin və tsikloheksenin çıxımları artır, benzolun çıxımı isə azalır. Bu

onunla əlaqədardır ki, yüksək həcmi sürətlərdə təmas müddətinin azalması hesabına tsikloheksanın dərin çevrilməsi baş vermir.

Belliklə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində təbii klinoptilolit seolitini müxtəlif keçid elementlərinin kationları ilə modifikasiya etməklə tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün effektiv katalizator sintez olunmuşdur. Katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı (Cu²⁺-0.5%; Zn²⁺-0.2%; Co²⁺-0.1%; Cr³⁺-0.1%) və reaksiyanın optimal şəraiti (T=380°C, V=2000 ç⁻¹, C₆H₁₂:O₂:N₂=1:1:5.3) seçilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Дрюк В.Г., Карцев В.Г. Механизм направляющего влияния функциональных групп и геометрии молекул реагентов на пероксидное эпоксидирование алкенов. // Успехи химии. 1999. Том 68. Вып.3. С.206.
2. http://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0b65625b3ac68b5c53a89521206d27_0.html>Функциональные замещенные алициклических и ароматических соединений.
3. Миронов В.А., Федорович А.Д., Ахрем А.А. Синтетические методы в ряду циклогексадиенов-1,3. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 1. С.104.
4. Миначев Х.М., Тагиев Д.Б., Зульфугаров З.Г., Харламов В.В. Окислительное дегидрирование циклогексана на катионных формах цеолитов. // Кинетика и катализ.1979. Т.XX. Вып.2. С.399.
5. В.Coughlan, М.А.Keane. Catalytic oxidative dehydrogenation over Cu²⁺ exchanged NaY and KY zeolites. // Catalysis letters. 1990. №4. P.223.

ПАРОФАЗНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

А.М.Алиев, У.М.Наджаф-Кулиев, С.М.Меджидова, З.А.Шабанова, Г.А.Али-заде, А.А.Сарыджанов

Исследовано парофазное селективное окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексадиен-1,3 на природном клиноптилолите, модифицированном катионами различных переходных элементов. Установлено, что катализатор CuZnCoCr-клиноптилолит проявляет высокую каталитическую активность в исследуемой реакции. Были подобраны оптимальный состав катализатора и оптимальные условия проведения реакции.

Ключевые слова: цеолит, модифицирование, окислительное дегидрирование, нафтенy, 1,3-циклогексадиен.

**VAPOR-PHASE SELECTIVE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF CYCLOHEXANE
OVER MODIFIED NATURAL CLINOPTILOLITE**

*A.M.Aliev, U.M.Najaf-Guliyev, S.M.Mejidova, Z.A.Shabanova
G.A.Ali-zadeh, A.A.Sarijanov*

Vapor-phase selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane into cyclohexadiene 1, 3 on natural clinoptilolite modified by cations of various transitive metals have been examined. It established that the catalyst CuZnCoCr-clinoptilolite exhibits high catalytic activity in the reaction under consideration. Optimal composition of the catalyst and optimal reaction conditions have been chosen.

Keywords: *zeolite; modification; oxidative dehydrogenation; naphthene; cyclohexadiene 1,3.*

Redaksiyaya daxil olub 14.11.2012.