

UOT: 541.128.34:549.67:541.64:547:313

ETİLENİN SEOLİT TƏRKİBLİ KATALİZATOR ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏ PROSESİNİN BƏZİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

F.A.Həşimov

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

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

Təqdim olunan məqalə yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində etilenin çevrilmə prosesi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların rolunun və onların katalizatorun turşuluq xassəsinə təsirinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, etilenin müxtəlif temperaturlarda (250-450°C) çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi yalnız səthdə 5.5-7.5% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Proses zamanı katalizatorun səthində ilkin halla müqayisədə, səthdə mövcud olan turşu mərkəzlərinin miqdarının nəzərə çarpancaq dərəcədə azalması müşahidə olunur.

Açar sözlər: seolit, etilen, kataliz, oligomerləşmə, koks

Məlum olduğu kimi heterogen katalizin qarşısında duran əsas problemlərdən biri istifadə olunan katalizatorun aktivliyinin uzun müddət saxlanılmasıdır. Karbohidrogenlərin çevrilmə proseslərində istifadə olunan katalizatorların aktivliyinin qısa bir müddətdə itirilməsinin başlıca səbəblərindən biri səthdə sıxlaşma məhsulların əmələ gəlməsidir. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, bir sıra proseslərdə katalizatorun səthinin kokslaşması onun aktivliyinə mənfi təsir göstərmir [1-3].

Olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesinin öyrənilməsinə çoxsaylı tədqiqat işləri həsr edilmişdir, proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları əksər hallarda nəzərə alınmamışdır [4-7].

Ümumiyyətlə karbohidrogenlərin heterogen katalitik çevrilmə prosesində səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təsirinə aid fikirlər ziddiyyətli xarakterə malikdir.

Olefinlərin oliqomerləşmə prosesi yüksək silisiumlu seolit katalizatorun səthində olan həm Brensted və həm də Lyüis turşu mərkəzlərində gedir [5]. Bunu nəzərə alsaq kiçik molekul çəkili olefinlərin seolit katalizatorun səthində kokslaşmasının da həmin mərkəzlərdə getdiyini qəbul etmək olar.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alsaq olefinlərin çevrilməsi zamanı seolit katalizatorunun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulunun prosesdə rolunu və onun katalizatorun turşuluq xassəsinə təsirinin öyrənilməsi aktual məsələ hesab oluna bilər.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Etilenin müxtəlif temperaturlarda çevrilmə reaksiyası 1 sm³ katalizator layı yerləşdirilmiş reaktora malik olan laboratoriya axınlı qurğusunda, atmosfer təzyiqi altında geniş temperatur intervalında (200-500°C) öyrənilmişdir. Reaksiyaya verilən etilen etanolun -Al₂O₃ katalizatoru üzərində ~350°C temperaturda dehidratasiyasından alınmışdır.

Tədqiqat obyektini kimi yüksək silisiumlu seolit H-formasından (SiO₂/Al₂O₃=60) istifadə edilmişdir. Təcrübə aparılmamışdan əvvəl katalizator layı hava axını ilə 3 saat müddətində 500-550°C temperatur intervalında regenerasiya olunmuş və sistemdəki oksigen azot axını ilə qovulduqdan sonra temperatur lazım olan qiymətə qədər soyudulmuşdur.

Proses zamanı əmələ gələn sıxlaşma məhsulların (SM) miqdarı və müxtəlif temperaturlarda kokslaşmış yüksək silisiumlu seolit (HYSS) katalizator nümunələrinin turşuluq xassəsi Mak-Ben qurğusunda müəyyən olunmuşdur [8]. Nümunələrin turşuluq xassəsi zond molekul NH₃-ün adsorbsiyası ilə tədqiq olunmuşdur [9].

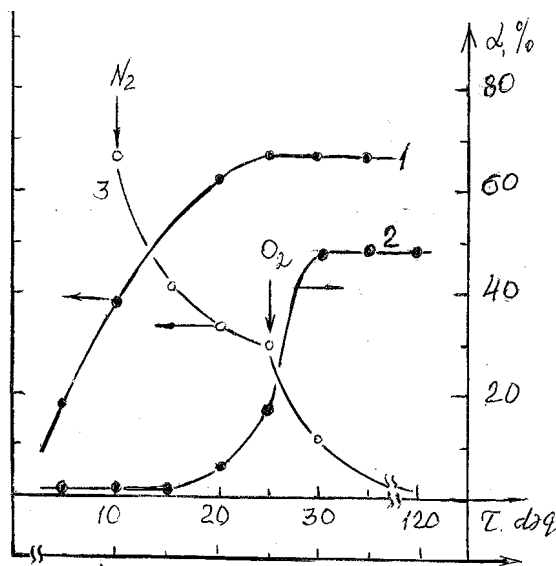
Reaksiya məhsullarının analizi LXM-8MD xromatoqrafi və UR-20 spektrofotometri vasitəsi ilə aparılmışdır. Qaz halında alınan maddələrin xromatoqrafik analiz zamanı seçilmiş adsorbent C₂ – C₄ karbohidrogenlərin tamamilə ayrılmasına imkan vermişdir.

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Etilenin müxtəlif temperaturalarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi 225°C-də müşahidə olunur. Reaksiya temperaturunun artırılması ilə alınan məhsulların çıxımı artır. Maye məhsulların maksimal çıxımı isə həmi sürət $W=300 \text{ s}^{-1}$ və temperatur 350°C olduqda müşahidə olunur.

Reaksiyanın 400-450°C temperatur intervalında maye məhsulun əsas hissəsi aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Şəkil 1-də 400°C temperaturda etilenin HYSS katalizatoru üzərində etilenin çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın toplanmasının (1), maye məhsulun çıxımının (2) zamandan və katalizatorun regenerasiyasının temperaturdan (3) asılılığı verilmişdir.



Şəkil 1. Etilenin 400°C temperaturda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın toplanmasının (1), maye məhsulun çıxımının (2) zamandan və katalizatorun regenerasiyasının temperaturdan (3) asılılığı

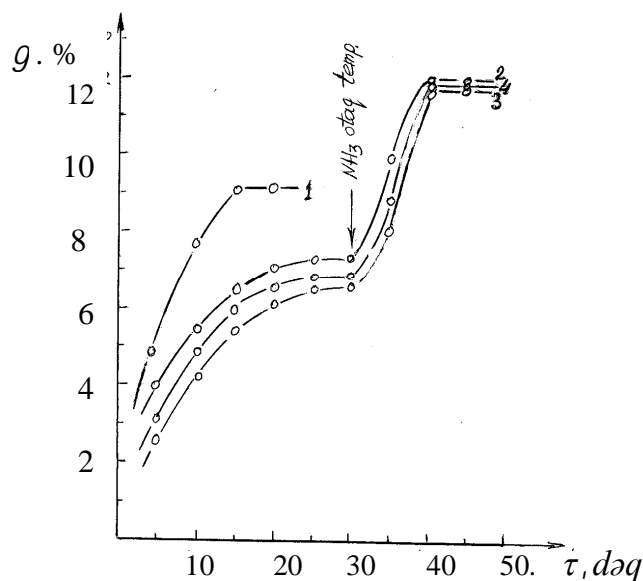
Tədqiq olunan prosesin əsas xüsusiyyətlərindən biri odur ki, 400°C temperaturda etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı prosesin başlanğıc anından 20-30 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində 6.6% SM əmələ gəldikdən sonra onun aktivliyi müşahidə olunur. Bu temperaturda maye məhsulun çıxımı 48% təşkil edir (şəkil 1, əyri 2).

Buna oxşar nəticələr 250, 300, 350 və 450° temperaturalarda da müşahidə olunmuşdur. Belə ki, göstərilən temperaturalarda prosesin ilk anından 20-30 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində müvafiq olaraq 6.4; 7.1; 7.3 və 6.8% SM əmələ gəldikdən sonra onun aktivliyi müşahidə olunur. Bu prosesdə koklaşmış katalizatorun regenerasiyası mürəkkəb xarakterə malikdir. Belə ki, katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in bir hissəsi azot axını ilə qızdırılmaqla kənarlaşdırılsa da qalan hissəsi isə yalnız

oksigenin verilməsi ilə yandırmaqla regenerasiya olunur (şəkil 1, əyri 3).

Alınmış bu təcrübə nəticəyə əsasən demək olar ki, müxtəlif temperaturalarda prosesin ilk anından 20-30 dəqiqə müddətində səthdə əmələ gələn SM katalizatorun turşu-əsasi xassəsinə təsir etməyə bilməz. Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün tədqiq olunan katalizatorun ilkin halı və müxtəlif temperaturalarda etilenin çevrilmə prosesində koklaşmış nümunələrin turşuluq xassəsi ammoniyakın adsorbsiyası ilə tədqiq olunmuşdur.

Şəkil 2-də ilkin və 350, 400 və 450°C temperaturalarda proses zamanı koklaşmış katalizator nümunələri üzərində NH_3 - ün adsorbsiyasının zamandan asılılığı verilmişdir. İlkin katalizator nümunəsi 8.6% ammoniyak udduğu (şəkil 2. əyri 1) halda 350, 400 və 450°C temperaturalarda koklaşmış katalizator nümunələri müvafiq olaraq 4.7; 5.0; 5.1% NH_3 adsorbsiya edir (şəkil 2: əyri 2,3,4).



Şək.2. Otaq temperaturunda ilkin HYSS (1) və etilenin 350, 499 və 450°C temperaturlarda (2,3,4) çevrilmə prosesində koklaşmış seolit katalizatoru nümunələri üzərində ammoniyakın adsorbsiya miqdarının zamandan asılılığı

Göründüyü kimi ilkin HYSS katalizator nümunəsi ilə müqayisədə 350, 400 və 450°C temperaturlarda etilenin çevrilmə prosesində koklaşmış katalizator nümunələri turşu mərkəzlərinin miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Müxtəlif temperaturlarda prosesin ilk anından 20-30 dəqiqə müddətində əmələ gələn SM ilə katalizatorun səthi

modifikasiya olunduqdan sonra tədqiq olunan prosesdə aktivliyə malik olur.

Alınmış bu təcrübi nəticələrə əsasən demək olar ki, olefinlərin seolit tərkibli katalizatorlar üzərində gedən prosesin mexanizmi verilərkən səthdə əmələ gələn SM-nə nəzərə alınması məqsəduyğun olardı.

ƏDƏBİYYAT

1. Prater C.D., Laço R.M. // *Advances in Catalysis*. 1956. 8. 234.
2. Шуйкин Н.Н., Нарышкин Р.Н. // *Докл. АН СССР*. 1961. т.136. №4. С.849.
3. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитном катализаторе. / *Бакинская Межд. Нефтехим. конф.*, 1996. С.184.
4. Бондаренко Т.Н. Автореф. канд. дис. М., 1987. 24 с.
5. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. *Итоги науки и техники*. // *Кинетика и катализ*. М., 1990. т.23. 141 с.
6. Дергачев А.А. Автореф. докт. дис. М., 1995. 59 с.
7. Ngo Thi Thuan, Tran Nhu Moi, Ngu Yen Tien Tho. Реакция конверсии бутена на цеолите ZSM-5. // *Tar Choa Hoc*. 2000. №4. p.21-24.
8. // *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии*. / Под ред. А.В.Киселева и В.Р.Дервинга. М.: МГУ. 1973.446 с.
9. Танабе К. Твердые кислоты и основания М.: Мир. 1973. 183 с.

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ****Ф.А.Гашимов**

В представленной работе в широком температурном интервале (200-450° С) изучено превращение этилена на высоко-кремнеземном цеолитном катализаторе. Показано, что в изученном процессе катализатор проявляет высокую активность только после накопления на поверхности 5.5-7.5 % продуктов уплотнения (ПУ) приблизительно через 20 минут от начала процесса. Путем адсорбции молекулы аммиака было показано, что накопление ПУ на поверхности катализатора приводит к уменьшению общего числа кислотных центров.

Ключевые слова: цеолит, этилен, катализ, олигомеризация, кокс

**SOME PECULIARITIES OF ETHYLENE TRANSFORMATION PROSESS
ON ZEOLITE CATALYST****F.A.Hashimov**

The work retraces ethylene transformation on high-silicious zeolite catalyst in a wide temperature interval (200-450⁰C). It revealed that the catalyst shows higher activity only after accumulation on the surface 5.5-7.5% product of compaction (PC) in 20 minutes from the start of the process. Through absorption of ammonia molecule it found that PC accumulation on the surface on the catalyst leads to the reduction of total number of acid centers.

Key words: zeolite, ethylene, catalysis, oligomerization, coke.