

## BUTİLENLƏRİN YÜKSƏK SİLİSİUMLU SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏSİ ZAMANI SƏTHDƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN SIXLAŞMA MƏHSULLARININ KATALİZATORUN TURŞULUQ XASSƏSİNƏ TƏSİRİ

P.A. Nadirov

*Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*

*Məqalə butilenlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının katalizatorun aktivliyinə təsirinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Müxtəlif temperaturlarda aparılmış təcrübələr nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları iki fazadan ibarətdir. Eyni zamanda müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları onun turşu mərkəzlərinin gücünün və miqdarının azalmasına səbəb olur.*

Məlumdur ki, karbohidrogenlərin heterogen-katalitik çevrilmə prosesləri zamanı temperaturdan, katalizatorun və reagentlərin təbiətindən asılı olaraq katalizatorun səthində onun fiziki-kimyəvi xassələrinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edə bilən, müxtəlif qurluşa malik sıxlaşma məhsullarının (SM) əmələ gəlməsi müşahidə olunu [1-3].

Olefinlərin seolit tərkibli katalizatorlar üzərində çevrilməsi həm brensted və həm də lüis turşu mərkəzlərində baş verir [4]. Bunu nəzərə alsaq, heç şübhə yoxdur ki, karbohidrogenlərin çevrilməsi zamanı koklaşma prosesi də məhz bu turşu mərkəzlərində baş verir. Katalizatorun səthində çıxışma məhsullarının əmələ gəlməsi əksər hallarda onun aktivliyinin azalmasına və

bəzi hallarda isə artmasına səbəb olur [5-7]. Son onilliklərdə olefinlərin seolit katalizatorları üzərində oliqomerləşməsi və aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesləri tədqiq olunarkən səthdə SM-nin əmələ gəlməsi praktiki olaraq nəzərə alınmamışdır. Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alsaq kiçik molekul çəkili olefinlərin çevrilmə prosesi tədqiq olunarkən katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nin prosesdə rolu və onun təbiətinin tədqiq olunması çox aktual məsələdir.

Təqdim olunan işdə butilenlərin yüksəksilisiumlu seolit katalizatoru üzərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesi və bu zaman səthdə əmələ gələn SM-nin təbiəti və rolu öyrənilmişdir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat işində istifadə olunan butilenlər axınlı qurğuda butanol-1-in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru üzərində dehidratasiyasından alınmışdır. Bu zaman əmələ gələn buten-1 izomerləşməyə məruz qalaraq reaktordan butilenlərdən ibarət qarışıq şəklində çıxır: buten-1-27,58%; trans-buten-2-38,27%; sis-buten-2-34,15%.

Tədqiqat obyektini kimi yüksəksilisiumlu seolitinin 8% ZnO ilə modifikasiya olunmuş H-formasından (HYSS) istifadə olunmuşdur. Katalizatorun aktivliyi 1 sm<sup>3</sup> katalizator layı yerləşdirilmiş reaktora malik olan axınlı

laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir. Nümunələrin turşuluq xassəsi və sıxlaşma məhsullarının miqdarı Mak-Ben tərəzisi ilə təchiz olunmuş qravimetrik qurğuda müəyyən olunmuşdur. Katalizator nümunələrinin turşuluq xassəsi isə zond molekul - ammoniyakın adsorbsiyası ilə təyin olunmuşdur.

Alınmış maddələrin analizi müvafiq adsorbentlərlə təchiz olunmuş LXM-9MD xromatoqrafi və UR-20 spektrometri vasitəsi ilə aparılmışdır.

### ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

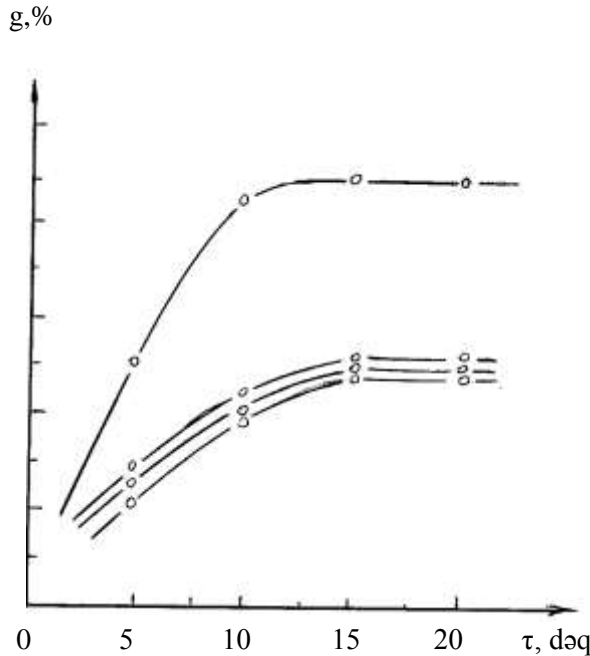
Butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun əmələ gəlməsi 175°C temperaturda müşahidə olunur və temperaturun sonrakı artırılması ilə həm konversiya və həm də maye məhsulun çıxımı artır [8].

Prosesdə maye məhsulun çıxımı maksimal həddə 300°C temperaturda çatır və ~91% təşkil edir. Reaksiyanın 175-260°C temperatur intervalında maye məhsul əsasən alifatik karbohid-

rogenlərdən, 300-450°C temperaturlarda isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Təcrübi nəticələr əsasında müəyyən olunmuşdur ki, maye məhsulun əmələ gəldiyi bütün temperaturlarda (175-500°C) prosesin ilk anından ~20 dəqiqə müddətində katalizatorun

səthində 5-7,6% SM əmələ gəldikdən sonra onun aktivliyi müşahidə olunur. Bunu əsas götürərək HYSS katalizatorunun ilkin halda və müxtəlif temperaturlarda SM ilə «modifikasiya» olunmuş katalizator nümunələrinin zond molekul  $\text{NH}_3$  vasitəsi ilə turşuluq xassəsinin dəyişilməsi tədqiq olunmuşdur (şəkl. 1).



**Şəkil 1.** Otaq temperaturunda ilkin (1) və 300 (2), 350 (3), 400°C (4) temperaturlarda kokslanmış HYSS katalizator nümunələri üzərində ammonyakın adsorbsiyası.

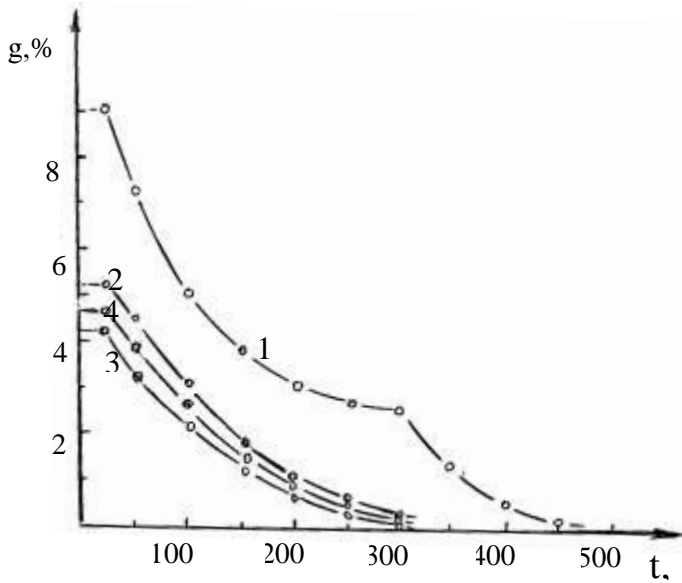
Şəkildən görüldüyü kimi ilkin halda seolit katalizatoru 8,5%  $\text{NH}_3$  adsorbsiya edir. Lakin bundan fərqli olaraq 350, 400 və 450°C temperaturlarda sıxlaşma məhsulları ilə «modifikasiya» HYSS nümunələri müvafiq olaraq 5,2; 5,0 və 4,9% ammonyak adsorbsiya edir. Maraqlı haldır ki, göstərilən temperaturlarda proses zamanı katalizator nümunələrinin səthindəki turşu mərkəzlərinin miqdarının kəskin azalması müşahidə olunur. Belə ki, HYSS katalizatoru ilkin halda 8,5% ammonyak adsorbsiya etdiyi halda, 350-400°C temperaturda işlənmiş seolit katalizatoru ~5% ammonyak adsorbsiya edir. Nümunələr üzərində adsorbsiya olunmuş ammonyakın desorbsiyasının aparılması ilə katalizatorun səthindəki turşu mərkəzlərinin gücünün necə dəyişdiyini dolayı yolla müəyyən etmək olar.

Şəkil 2-də ilkin halda və 350, 400, 450°C işlənmiş HYSS katalizatoru nümunələri səthindən ammonyakın desorbsiyasının temperaturdan asılılığı verilmişdir. Ammonyakın desorbsiya əyrisinin pilləvari formaya malik olması ilkin HYSS katalizatoru nümunəsində iki müxtəlif gücə malik olan turşu mərkəzlərinin olmasına dəlalət edir (şəkl. 2; 1). Maraqlı haldır ki, 350, 400 və 450°C temperaturlarda buti-

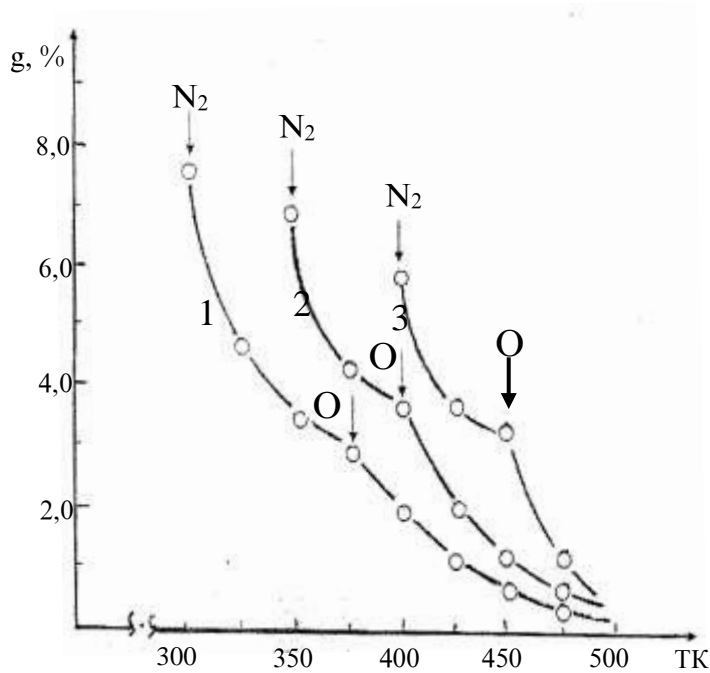
lenlərin verilməsi ilə kokslanmış katalizator nümunələrində adsorbsiya olunmuş ammonyak molekullarının desorbsiyası 300-320°C temperaturlarda birpilləli formada baş verir (şəkl. 2, əy 2, 3, 4). Görüldüyü kimi proses zamanı kokslanmış katalizator nümunələri ilkin seolit katalizator nümunəsi ilə müqayisədə daha az aktivləşmə enerjisinə malik olan turşu mərkəzlərinə malikdir. Məhz katalizator nümunələri göstərilən prosesdə, yalnız bu vəziyyətdə yüksək aktivliyə malikdir.

Aydınır ki, butilenlərin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı əmələ gələn SM-nin təbiətini müəyyən etmək üçün onun regenerasiya xüsusiyyətini öyrənmək vacib məsələdir.

Şəkil 3-də 300, 350, 400°C temperaturlarda butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı kokslanmış katalizatorun regenerasiya asılılıqları verilmişdir. Görüldüyü kimi hər üç halda proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM iki fazadan ibarətdir. SM-nin bir hissəsi azot axını ilə qızdırılmaqla katalizatorun səthindən kənarlaşdırılsa da, qalan hissəsi hava axınının verilməsi ilə yalnız yandırılmaqla kənarlaşdırılır.



**Şəkil 2.** İlk və 300, 350 və 400°C temperaturlarda koklaşmış HYSS katalizator nümunələrindən ammonyakın desorbsiyasının temperaturdan asılılığı: 1- ilkin; 2-300; 3-350; 4-400°C.



**Şəkil 3.** 300, 350 və 400°C temperaturlarda işlənmiş katalizator nümunələrinin regenerasiyası. 1- 300; 2-350; 3-400°C.

Aparılmış tədqiqat işlərinin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM onun turşu-əhəsi xassəsinə kəskin formada təsir edir.

Bu zaman katalizatorun səthində olan turşu mərkəzlərinin həm miqdarı və həm də gücü azalır. Alınmış bu nəticələr olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesinin mexanizmi verildikdə nəzərə alın bilər.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Руденко А.П. //Журн. Орг. Химии. 1967. т.3. №10. С. 1724-1729.
2. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120 с.
3. Козлов В.В. Автореферат дисс... к.х.н. Сибирское отделение РАН, Институт химии нефти. Томск. 2008. 20 с.

4. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Том 23. Москва. 1990. 141 с.
5. Баландин А.А., Котельников Н.З. //ЖФХ. 1942. 15, 3, 139.
6. Стол Н.Дж., Керналди П.Х., Ньютон А.С. Влияние дезактивирующих факторов на характеристику алюмосиликатных катализаторов крекинга. В Кн.: Технология переработки нефти и сланцев Т.4. М.: Гостоптехиздат. 1956. С.251-264.
7. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитных катализаторах. II Бакинская Межд. Нефтехим. конф., 1996. С.184.
8. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Мирзаи Дж.И. // Химические проблемы № 4. 2008. С.705-708.

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ НА КИСЛОТНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА  
ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ БУТИЛЕНОВ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ  
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

*П.А.Надиров*

*Статья посвящена исследованию влияния продуктов уплотнения на активность высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе превращения бутиленов при различных температурах. Результаты показывают, что образовавшиеся на поверхности катализатора продукты уплотнения состоят из двух фаз. Экспериментальными исследованиями установлено, что образовавшиеся на поверхности катализатора продукты уплотнения являются причиной уменьшения количества и силы кислотных центров катализатора.*

**INFLUENCE OF COMPACTION PRODUCTS ON ACIDITY OF CATALYST AT  
CONVERSION OF BUTYLENES ON HIGH-SILICA  
ZEOLIT CATALYST**

*P.A.Nadirov*

*The paper deals with studying the influence of compaction productions on the activity of high-silica zeolite catalyst in the conversion process of butylenes at different temperatures. Results show that compaction products formed on catalyst consist of two phases. By experimental researches it revealed, that compaction products result in the decrease of quantity and power of acidic centers of catalyst.*