

UOT: 541.128.3

## MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SİR KONİUM-MORDENİT İŞTİRAKI İLƏ 2-PROPANOLUN ÇEVRİLMƏSİ

F.F.Cavadova, İ.E.Qarayeva, Ə.Ə.Ağayev

Sumqayıt Dövlət Universiteti

AZ 5008, Sumqayıt, 43-ci məhəllə; e-mail: [fereh.cavadova@mail.ru](mailto:fereh.cavadova@mail.ru)

*Sirkonium tərkibli seolit və onun fosfat və sulfat anionları ilə modifikasiya olunmuş nümunələrin iştirakı ilə propilen və su əsasında diizopropil efirinin 2 mərhələli alınma üsulunun tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmiş reaksiya şəraitində diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi 93-95.5%, çıxım isə 17.5-18.8% təşkil edir.*

*Açar sözlər:* propilen, izopropil spirti, diizopropil efiri, katalizator, sirkonium, mordemit,

### GİRİŞ

Piroliz və katalitik krekinq proseslərindən alınan propilenin geniş xammal bazasına malik olduğu şübhə doğurmur. Ona görə də diizopropil efirinin istehsalı hər bir neft emalı və neft-kimya sintezi zavodunda təşkil oluna bilər. Məlumdur ki, diizopropil efiri metilüçlübutil efirinin perspektiv əvəzləyicisi olub, ondan aşağı uçuculuğu və təhlükəsizliyi ilə fərqlənir [1].

Məqalədə neft-kimya sənayesində qiymətli məhsul sayılan və eyni zamanda benzinlərin oktan ədədini qaldırmaq üçün qatqı kimi istifadə olunan diizopropil efirinin propilen tərkibli xammal və su yaxud da izopropil spirti əsasında katalitik alınma üsulunun tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Bir sıra şirkətlərin apardığı tədqiqatlar və bu məqsədlə istifadə olunan katalizatorlar müasir neft kimyasının və katalitik kimyanın tələbatlarını ödəyə bilmir.

Bu prosesdə istifadə olunan seolitlər, heteropoliturşular və oksidlər [2-4] lazımı nəticənin əldə edilməsinə kömək etməmişdir.

Diizopropil efirinin izopropanoldan alınmasında istifadə olunan katalizatorlar 200°C –yə qədər temperaturda aşağı fəallığa malikdirlər. Temperaturun 300°C-yə qaldırılması prosesin selektivliyini kəskin aşağı salır və reaksiyanın əsas məhsullarına propilen, su və koks aid olur. Belə ki, heteropoliturşuların Na və Zn duzları izopropanolu daha çox parçalayır və nəticədə propilen əmələ gəlir [5].  $\text{NaH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  katalizatoru iştirakı ilə 300°C temperaturda izopropil spirtindən diizopropil efirinin alınma reaksiyasında bu məhsulun çıxımı 5%, spirtin konversiyası isə 96.0 % təşkil edir. Neytral duzlar iştirakında isə ( $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) izopropil spirtindən ancaq propilen əmələ gəlir.

ABŞ patentində [6] diizopropil efirini propilen tərkibli xammaldan almaq üçün seolit və kationu əvəz edilmiş qətranlardan istifadə olunması təklif olunur. Bu zaman prosesi aşağıda göstərilmiş sxem üzrə aparmaq da məqsədəuyğun sayılır.



Prosesin kimyası mərhələli reaksiyalara əsaslanır. Əvvəlcə propilen izopropil spirtinə hidratasiya olunur. Sonra isə alınan aralıq məhsul olan spirt propilen ilə və ya izopropil spirtinin digər molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq diizopropil efirini

əmələ gətirir. Kationu əvəz olunmuş qətran və ya seolit katalizatoru iştirakında propilenin hidratasiya prosesi 4.0 MPa təzyiqdə və 200°C temperaturda, alınan spirt ilə propilenin efirləşmə reaksiyası isə 11.0 MPa təzyiqdə və 260°C temperaturda aparılır. Sulfoturşular və

kationu əvəz olunmuş qətranlar termiki qeyri sabit birləşmələr olduğundan onlar məhdud temperatur həddində ( $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ) istifadə olunurlar ki, bu da həmin katalitik sistemlərin çatışmayan cəhəti sayılır. Digər tərəfdən dezaktivasiyaya uğramış katalizatorları oksidləşdirici regenerasiyaya məruz etmək də mümkün deyil. Bundan başqa kationu əvəz olunmuş qətranlar həlledici mühitində,

seolitlər isə daha sərt şəraitdə ( $\geq 200^{\circ}\text{C}$  və  $P \geq 3.0\text{ MPa}$ ) istifadə edildikdə bəzi texnoloji çətinliklərə gətirib çıxarır. Bu nöqsanları aradan qaldırmaq, texnologiyayı sadələşdirmək və katalizatoru regenerasiyaya meyilli etmək üçün tədqiqatlar aparılmış və alınan nəticələr aşağıda verilmişdir.

### EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Propilen tərkibli xammalın su ilə hidratasiyası izopropil spirtinin diizopropil efirinə katalitik çevrilməsi  $180\text{-}300^{\circ}\text{C}$  temperaturda,  $0.1\text{-}3.0\text{ MPa}$  təzyiqdə iki mərhələ üzrə həyata keçirilmişdir. Birinci mərhələdə propilenin suya olan mol nisbəti 1-4, ikinci mərhələdə isə suyun miqdarı 2-10 mol% olmuşdur. Reaksiyanın gedişinə nəzarət xromatoqrafik yolla həyata keçirilmiş, alınan maye məhsulların nümunəsi hər 30 dəqiqədən bir qəbuledicidən şpris vasitəsilə götürülərək

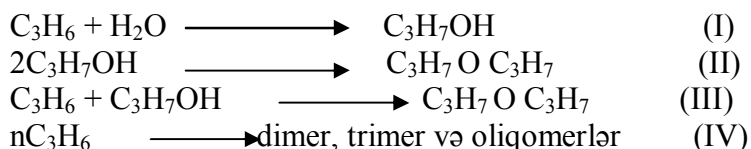
analiz edilmişdir. Xromatoqrafik analiz Xrom-5 cihazında (Çexiya) katarometrli detektorda aparılmış, maye faza kimi polisorb (PS-1) götürülərək  $2\text{ m} \times 3\text{ mm}$  ölçülü kalona doldurularaq istifadə edilmişdir.

Katalizator kimi sirkonium tərkibli kontaktlardan, o cümlədən, ZrH-mordenitdən və onun fosfor və sulfat ionları ilə modifikasiya olunmuş nümunələrindən istifadə olunmuşdur.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

ZrH-mordenit katalizatorun izopropanolun kondensləşmə reaksiyasında daha yüksək katalitik xassələr göstərməsi ilkin tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir. Belə ki, tədqiq edilmiş katalizatorların fəallığı izopropanolun konversiyasına görə qəbul edilərsə, onda o aşağıdakı sıra üzrə azalır: ZrH-mordenit > ZrCaY > ZrHZSM > Zr-silikagel. (ссылка)

Digər tərəfdən məqsədli məhsul olan diizopropil efirinin çıxımını artırmaq üçün birinci mərhələdə alınan tərkibi efirlə yanaşı su və izopropil spirtindən ibarət olan azeotrop reaksiya qarışığından suyun qovulması məqsəduyğundur. Daha sonra isə izopropil spirtinin ZrH-mordenit katalizatoru ilə qarşılıqlı təsirini həyata keçirmək lazımdır. Proses aşağıdakı mərhələlərin baş verməsi ilə gedir.

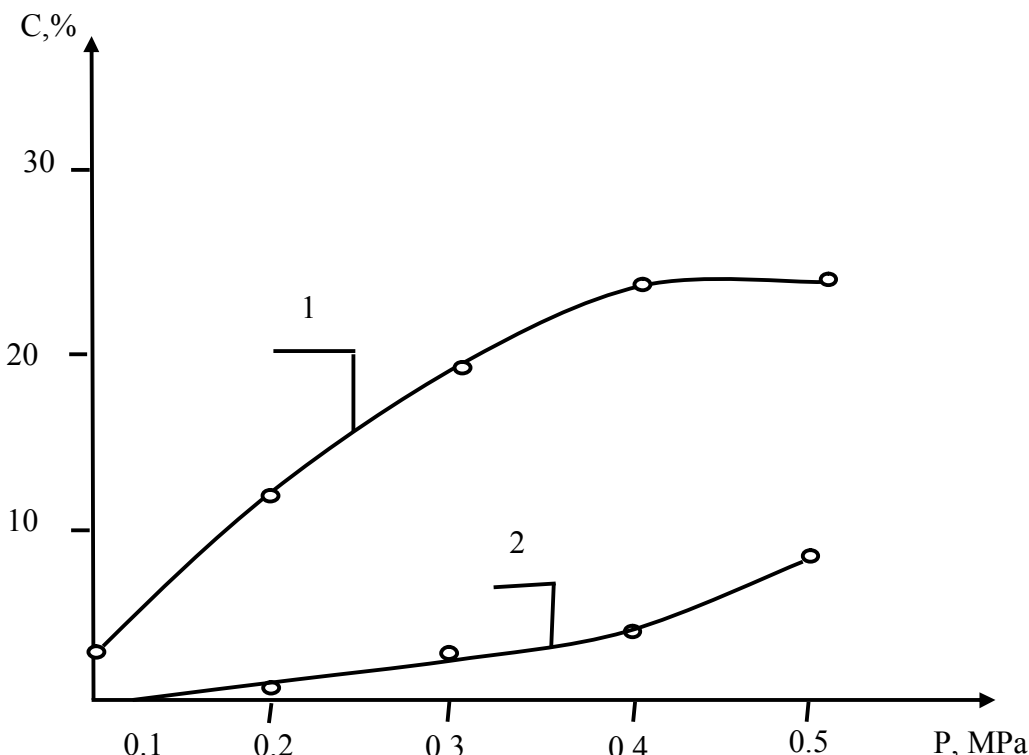


Propilenin su ilə qarşılıqlı təsiri  $110\text{-}180^{\circ}\text{C}$  temperaturda  $0.1\text{-}5.0\text{ MPa}$  təzyiqdə modifikasiya olunmuş Zr tərkibli mordenit katalizatoru iştirakında tədqiq edilmiş və bu zaman olefinin suya olan mol nisbəti geniş həddə ( $0.5\text{-}10$ ) dəyişdirilmişdir. Atmosfer təzyiqində əsasən (1) reaksiya baş verir və diizopropil efirinin qatılığı  $0.5\%$ -i keçmir.

Bu mərhələdə alınan spirtin çıxımı propilenin təzyiqinin artması ilə  $170^{\circ}\text{C}$  temperaturda və  $0.5\text{ MPa}$  təzyiqdə  $26.5\%$  olur (şəkil). Şəkildən görüldüyü kimi təzyiqin atmosferdən  $0.4\text{ MPa}$ -a qaldırılması əmələ gələn izopropil spirtinin çıxımını  $3.0\%$ -dən  $24.0\%$ -ə qaldırır. Təzyiqin sonrakı artımı bu göstəricini cəmi  $2.5\%$  artırır. Sərbəst suyun qatılığı  $5\%$  -dən çox olduqda və propilenin

qatılığının yüksək qiymətində belə propilen və sudan efirin əmələ gəlməsi məhdudlaşır. Diizopropil efirinin izopropil spirtindən alınma sürəti sistemə propilenin daxil edilməsi ilə artır, lakin təzyiqin artması ilə qeyri proporsional artır. Belə ki, 170<sup>0</sup>C temperaturda propilenin sistemə 0.4 MPa təzyiqdə daxil edilməsi efirin çıxımını 2.5 %-dən 5.0 %-ə

qədər artırır. Propilenin təzyiqinin 0.5 MPa – ya sonrakı artımı diizopropil efirinin çıxımını 9.5 % -ə qədər qaldırır. Bu şəraitdə reaksiya qarışığına suyun 5 % -i qatılıqla əlavə edilməsi alınan efirin çıxımına praktiki olaraq təsir etmir. Suyun qatılığının 6.0 %-dən çox olması isə propilendən və izopropanoldan diizopropil efirinin alınmasını kəskin azaldır (III).



**Şəkil.** Sirkonium tərkibli katalizator iştirakı ilə propilen və su əsasında izopropil spirtinin (1) və diizopropil efirinin (2) çıxımına təzyiqin təsiri (T-170<sup>0</sup>C).

Qeyd etmək lazımdır ki, I, II və III mərhələlər vasitəsilə diizopropil efirinin alınması bir reaktorda və eyni katalizator iştirakı ilə mümkün olmur. Ona görə ki, I mərhələdə suyun qatılığı kifayət qədər olmalıdır, çünki o reagentdir. Lakin I mərhələdə alınan izopropil spirtinin II və III kondensləşmə mərhələləri vasitəsilə diizopropil efirinə çevrilməsinə su mənfi təsir göstərir. Ona görə də diizopropil efirinin sintezini 2 reaktorlu sistemdə həyata keçirmək lazımdır. Birinci reaktorda prosesin I mərhələsi ikinci reaktorda isə II və III mərhələlər baş verir. Deməli, birinci mərhələdə əmələ gələn katalizatdan suyun qovulması və onun qatılığının mümkün qədər az olmasına nail olmaq lazımdır. Modifikasiya

olunmuş ZrH-mordenit katalizatoru iştirakı ilə izopropil spirtinin tərkibindəki suyun qatılığının onun katalitik çevrilməsinə təsiri cədvəldə göstərilmişdir. Sulfat ionları ilə modifikasiya edilmiş katalizator olan halda spirtəki suyun qatılığının 12 %-dən 2 %-ə qədər azaldılması izopropil spirtinin konversiyasını altı dəfədən çox artırır. Belə ki, spirtin konversiyası 3.2 %-dən 19.2 %-ə qədər qalxır. Düzdür, bu zaman diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi bir qədər (8.2%) azalır. İzopropil spirtindəki suyun orta qatılığında (4-6%) spirtin konversiyası 16.5-17.0%, alınan efirə görə selektivlik isə kifayət qədər (93.0-94.5%) olur. Deməli efirləşməyə məruz edilən izopropil spirtində suyun qatılığının optimal qiyməti 4-6 % olmalıdır.

Tədqiqatın maraqlı tərəflərindən biri fosfat ionları ilə modifikasiya olunmuş mordenit katalizatoru iştirakı ilə efirləşməyə məruz edilmiş spirtin tərkibindəki suyun əlverişli qatılığının da 4-6 % həddlərində dəyişməsi olmuşdur. Bu zaman əmələ gələn diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi 93-95.5 %, çıxımı isə 17.5-18.8 % təşkil edir.

Propilen və su əsasında diizopropil efirinin alınması təcrübəsinin gedişini sadə şəkildə aşağıdakı kimi şərh etmək olar.

Propilen və inert qaz (azot) 2.5 MPa təzyiqdə buxarlandırılmaya verilir, orada su layı ilə barbotaj olunan qaz  $C_3H_6/H_2O$  qarışığını (3:1 mol nisbətində) əmələ gətirir.

Reaksiya qarışığının optimal tərkibini almaq üçün buxarlandırıcının temperaturu  $110^{\circ}C$  saxlanılır, verilən propilenin həcmi sürəti isə  $10000 \text{ st}^{-1}$  olur. Birinci reaktorda  $170^{\circ}C$  temperaturda və 2.5 MPa təzyiqdə buxar maye fazada modifikasiya olunmuş süzgəc laylı ZrH-mordenit katalizatoru iştirakı ilə propilenin hidratasiyası baş verir.

Sulfat və fosfat ionları ilə modifikasiya olunmuş ZrH-mordenit katalizatoru iştirakı ilə izopropil spirtin tərkibindəki suyun onun kondensləşmə reaksiyasına təsiri  
T- $220^{\circ}C$ , P-0.1 MPa

Katalizatorun tərkibi və göstəriciləri	Suyun spirtdəki qatılığı, kütlə %					
	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0
ZrH-mordenit + $SO_4^{2-}$						
İzopropil spirtin konversiyası, %	19.2	17.0	16.5	11.5	6.2	3.2
Diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi, %	90.2	93.0	94.5	97.0	98.0	98.4
ZrH-mordenit + $PO_4^{3-}$						
İzopropil spirtin konversiyası, %	21.0	18.8	17.5	10.2	4.4	2.0
Diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi, %	91.0	93.0	95.5	97.5	98.0	98.0

Alınan  $C_3H_6-H_2O$  – izopropil spirti qarışığı artıq suyun soyuducuda kondensləşməsindən sonra (spirt qatılığında suyun qatılığı 5% olur) ikinci reaktora verilir. Burada  $180^{\circ}C$  temperaturda və 0.12 MPa –da izopropil spirtin efirləşməsi hesabına diizopropil efiri alınır.  $C_3H_6$  – izopropil spirti -  $H_2O$  – diizopropil efiri qarışığı  $0^{\circ}C$ -də soyudulur və analizə verilir. Maye məhsulun tərkibində 6.4% izopropil spirti və 8.1% diizopropil efiri olur. Maye məhsullardan 88.0 % diizopropil efiri, 4.7 % izopropil spirti və 7.3 % su olan azeotrop qovulur, o benzinlərə əlavə oluna bilər. Həmin azeotropdan suyun çıxarmaq üçün onu  $SiO_2$  üzərində qurudub

qovurlar və 83.7 % diizopropil efiri və 16.3 % izopropil spirti olan azeotropu ayırırlar.

Azeotrop qarışığından təmiz diizopropil efirini ayırmaq üçün vakuum distilləsindən istifadə olunur. 300-400 mm civə sütununda aparılmış rektifikasiya zamanı  $35-40^{\circ}C$ -də qaynayan efirin təmizliyi 98-99 % olur.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları iştirakı ilə propilen və su əsasında diizopropil efirinin iki mərhələ ilə alınması mümkün olmuşdur. 98-99.0 % təmizliklə alınan diizopropil efirinə görə reaksiyanın selektivliyi 93.0-95.5%, çıxımı isə 17.5-18.8 % təşkil edir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Емельянов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения. // Мир нефтепродуктов. 2010, №3, с.10-13.
2. Loper-Salinas E, Hernander Certer J.G., Navarette J. Formation of diisopropyl ether from 2-propanol using Kegging-type  $H_3PW_{12}O_4$  heteropoluasides supported on zirconia studies in surface. // Sciences and catalysis. 2000, № p. 2591-2596.
3. Abdel Ghaffar A., Ali Fawzia F., Abdallah Fikry M. Effect of cations introduced into L-2 molybdophosphoric acid on its catalytic properties in dehydration of 2-propanol. // Physical Sciences Section 1993, v. 36, № 12, p. 497-501.
4. Капустин В. М. Глубокая переработка углеводородного сырья в условиях финансового кризиса. // Мир нефтепродуктов. 2009, № 3, с. 8-10.
5. Козин В.С., Самедова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009, 328 с.
6. Патент 5744645 США. Способ получения диизопропилового эфира (Taylor R.J) опубликовано в РЖХим 1988, 194137.

## REFERENCES

1. Emelyanov V.U. Questions of production of domestic motor gasolines and ways to tackle it. *Mir nefteproduktov- World of Oil Products*. 2010, no.3, pp.10-13. (In Russian).
2. Loper-Salinas E, Hernander Certer J.G., Navarette J. Formation of diisopropyl ether from 2-propanol using Kegging-type  $H_3PW_{12}O_4$  heteropoluasides supported on zirconia studies in surface. *Sciences and catalysis*. 2000, pp. 2591-2596.
3. Abdel Ghaffar A., Ali Fawzia F., Abdallah Fikry M. Effect of cations introduced into L-2 molybdophosphoric acid on its catalytic properties in dehydration of 2-propanol. *Physical Sciences Section*. 1993, vol. 36, no. 12, pp. 497-501.
4. Kapustin V.M. In-depth processing of hydrocarbon raw material in terms of financial crisis. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*, 2009, no.3, pp. 8-10. (In Russian).
5. Kozin V.S., Samedova N.L., Bashkirceva N.Ju., Abdullin A.I. *Sovremennye tehnologii proizvodstva komponentov motornyh topliv* [Up-to-date technologies of motor fuel production components].Kazan, 2009, 328 p. (In Russian).
6. Taylor R.J. *Methods of diisopropyl ether production*. Patent 5744645 USA.

**CONVERSION OF 2-PROPANOL ON MODIFIED ZIRCONIUM MORDENITE**

**F.F.Javadova, I.E.Garayeva A.A.Agayev**

*Sumgait State University*

*43th square, AZ 5008, Sumgait city, Azerbaijan; e-mail: [fereh.cavadova@mail.ru](mailto:fereh.cavadova@mail.ru)*

*Below are cited results of the research into two-stage method of obtaining diisopropyl ether on the basis of propylene and water with the participation of zirconium-containing zeolite modified with phosphate and sulphate anions. Under these circumstances, the reaction of selectivity by diisopropyl ether makes up 93-95.5% while the yield was 17.5-18.8%.*

**Keywords:** *propylene, water, isopropyl alcohol, diisopropyl ether, catalyst*

**ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-ПРОПАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ  
ЦИРКОНИЙ-МОРДЕНИТЕ**

*А.А.Агаев, Ф.Ф.Джавадова, И.Э.Гараева*

*Сумгаитский государственный университет  
AZ 5008 Сумгаит, 43-й квартал: e-mail: [ferih.cavadova@mail.ru](mailto:ferih.cavadova@mail.ru)*

*Приводятся результаты исследования двухстадийного способа получения диизопропилового эфира на основе пропилена и воды в присутствии цирконийсодержащего цеолита, модифицированного фосфатными и сульфатными анионами. В найденных условиях реакции селективность реакции по диизопропиловому эфиру составляет 93-95.5 %, а выход равен 17.5-18.8 %.*

**Ключевые слова:** *пропилен, вода, изопропиловый спирт, диизопропиловый эфир, катализатор.*

*Redaksiyay daxil olub 24.12.2016.*