

UOT 541.128.34:549.67:541.64:547:313

HEKSEN-1-İN PENTASIL TIPLİ SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏSİ ZAMANI ƏMƏLƏ GƏLƏN SIXLAŞMA MƏHSULLARIN TƏBİƏTİ

C.İ.Mirzai, F.A.Həşimov, İ.C.Əhmədova, N.S.Həsənova

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010 Bakı, Azadlıq prospekti,20; e-mail: mirzacabrayil@gmail.com

Təqdim olunan məqalədə heksen-1-in geniş temperatur intervalında (200-450 °C) yüksək silisiumlu seolit H-forması (HYSS) üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulunun (SM) təbiəti öyrənilmişdir. DTA və qravimetrik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, proses zamanı səthdə əmələ gələn SM iki müxtəlif termostabilliyə malik olan fazalardan ibarətdir. Proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-nin bir hissəsi azot axınının verilməsi ilə, qalan hissəsi isə hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunur. Səthdə əmələ gələn SM katalizatorun aktivliyinə əks təsir etmir və fərdi katalitik aktivliyə malikdir.

Açar sözlər: seolit, heksen-1, kataliz, koks.

Məlumdur ki, karbohidrogenlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı səthdə müxtəlif tərkibə malik olan sıxlaşma məhsulları əmələ gələ bilər [1,2]. Proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları onun aktivliyinə müxtəlif cür təsir edə bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, C₂-C₄ karbohidrogenlərin heterogen-katalitik çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının rolu əksər hallarda praktiki olaraq nəzərə alınmamışdır [3,4]. Lakin bununla yanaşı son on illiklərdə C₂-C₄

olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları onun aktivliyinə əks təsir göstərmir. Bütün bunları nəzərə alsaq heksen-1-in pentasil tipli yüksək silisiumlu seolit katalizatorları üzərində müxtəlif temperaturlarda çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiətinin və prosesdə rolunun öyrənilməsi aktual məsələ hesab oluna bilər.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat obyektini kimi 8% ZnO ilə modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit H-formasından (HYSS, SiO₂/Al₂O₃=60, Na₂O<0.1%) istifadə olunmuşdur. Təcrübənin aparılması üçün 99% təmizlik dərəcəsində olan "r" markalı heksen-1-dən istifadə olunmuşdur. Heksen-1-in çevrilmə prosesində pentasil tipli seolit katalizatorun aktivliyi içərisində 2÷5 sm³ katalizator layı yerləşdirilən bilən reaktora malik olan axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir.

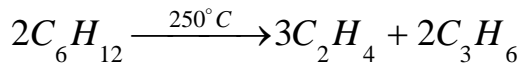
Proses zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları (SM) və katalizatorun turşuluq xassəsi həssas kvarts spirala malik olan axınlı qravimetrik qurğuda təyin olunmuşdur [5]. İlkin və müxtəlif

temperaturlarda kokslaşmış katalizator nümunələrinin turşuluq xassəsi zond molekulları – NH₃-ün adsorbsiyası vasitəsi ilə təyin olunmuşdur.

Reaksiyanın qaz və maye məhsullarının analizi LXM-8MD xromatografı vasitəsi ilə aparılmışdır. Qaz məhsullarının analizi üçün üzərinə 15% vazelin hopdurulmuş İH3-600 adsorbentlə doldurulmuş, diametri 3 mm, uzunluğu 6m olan kalonkadan istifadə olunmuşdur. Maye məhsulun analizi üçün üzərinə 15% dinonilftalat hopdurulmuş dinoxrom adsorbenti doldurulmuş, diametri 3 mm, uzunluğu 3m olan kalonkadan istifadə olunmuşdur. Maye məhsulun analizi həm də ФТ-02 spektrofotometri vasitəsi ilə aparılmışdır.

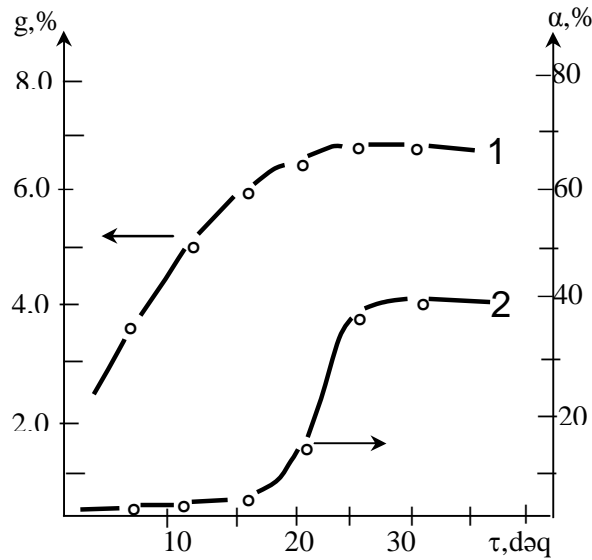
ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Məlumdur ki, nisbətən aşağı temperaturlarda (150-250°C) C₂-C₄ olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı ilkin müşahidə olunan proses izomerləşmə və oliqomerləşmə reaksiyalarıdır. Lakin heksen-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı ilk halda bu müşahidə olunmur və proses zamanı 250°C temperaturda onun aşağıda göstəriləyi sxem üzrə parçalanması baş verir:



Bundan sonra reaksiya iki olefinin qarışığında gedir. Məhz, maye məhsulun əmələ gəlməsi də bu temperaturdan sonra baş verir. Prosesdə katalizatorun aktivliyinin axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilməsinə paralel olaraq

səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi həssas kvars spirala malik olan qravimetrik Mak-Ben qurğusunda təyin olunmuşdur. Reaksiya temperaturunun artırılması ilə həm maye məhsulun çıxımı və həm də katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in kütləsi artmağa başlayır. Belə ki, 300°C temperaturda proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi artaraq 8.2%, maye məhsulun çıxımı isə ~63% təşkil edir. Reaksiya temperaturunun sonrakı artırılması ilə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in kütləsi nisbətən azalaraq 400°C temperaturda 6.45% qiymətini alır. Bu temperaturda maye məhsulun çıxımı 39.8% təşkil edir (şək.1). Buna oxşar nəticələr reaksiyanın 200°C, 250°C, 300°C, 450°C temperaturlarında da alınmışdır.



Şək.1. Heksen-1-in 400°C temperaturda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in (1) toplanmasının və maye məhsulun (2) çıxımının zamandan asılılığı: $W=260\text{saat}^{-1}$.

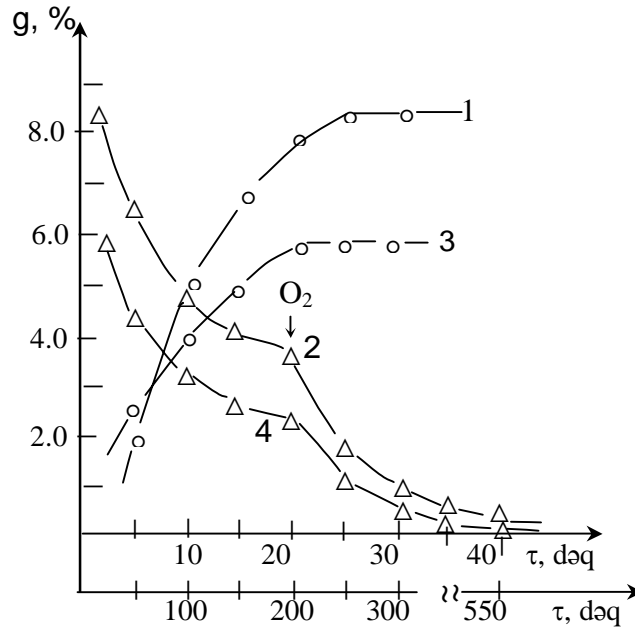
Aparılmış təcrübi nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, göstərilən həcmi sürətdə heksen-1-in 400°C temperaturda çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımı prosesin başlanğıc anından 20-25 dəqiqə keçdikdən sonra müşahidə olunur (şək.1, əyri 2). Bu müddət ərzində katalizatorun səthində 6.45% sıxlaşma məhsulları toplanır. Bununla katalizatorun səthi sanki, SM ilə “modifikasiya” olunur. Qeyd etmək lazımdır

ki, alınmış bu təcrübi nəticə heksen-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin başlıca qanunauyğunluqlarından biri kimi qəbul oluna bilər. Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqindən alınmış bu nəticə göstərir ki, səthdə yan məhsul kimi əmələ gələn sıxlaşma məhsulları katalizatorun yüksək aktivlik göstərməsində modifikasiyaedici rola malikdir. Buna görə də müxtəlif

temperaturda proses zamanı seolit katalizatorunun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının regenerasiya xüsusiyyətlərinin və təbiətinin öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Şək.2-də 300 və 450°C temperaturlarda heksen-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-ın toplanma kinetikasi və

regenerasiya asılılıqları verilmişdir. Göründüyü kimi 300°C temperaturda seolit katalizatorun səthində 8.25% SM toplanır. Bunun desorbsiyası isə hava axınının verilməsi ilə 400-550°C temperaturlara qədər qızdırmaqla başa çatır. Prosesin temperaturunu 450°C-ə qədər artırıqda səthdə əmələ gələn SM-ın kütləsi azalaraq 5.8% qiymətini alır.

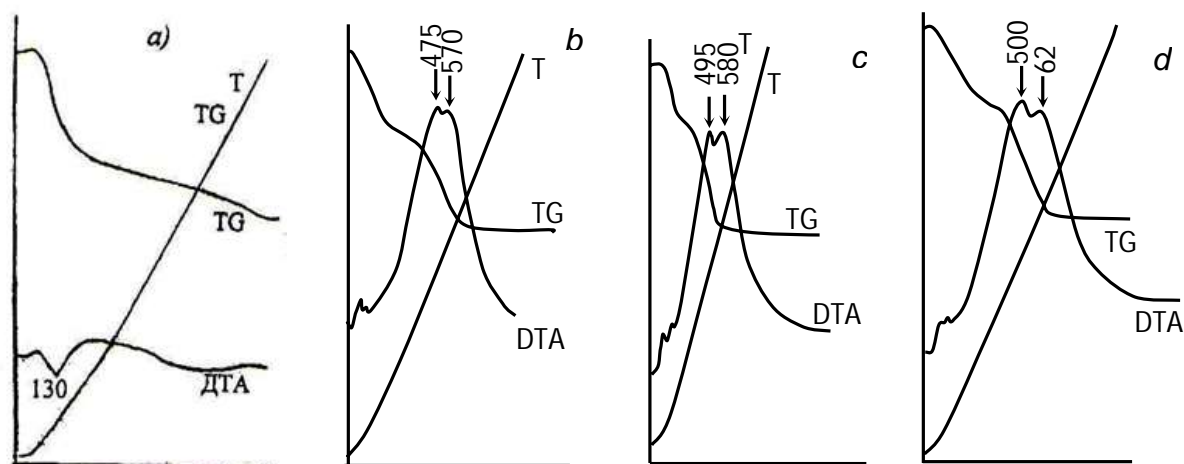


Şək.2. Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM toplanmasının zamandan (1,3) və regenerasiyasının (2,4) temperaturdan asılılığı: 1,2 - 300; 3,4, - 450°C

Göründüyü kimi prosesin temperaturunu artırıqda SM kütləsi nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Bunu SM-da C/H nisbətinin dəyişməsi ilə əlaqələndirmək olar. Bu temperaturlarda proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM-ın regenerasiya əyriləri pilləli formaya malikdirlər (şək.2; 2 və 4). Bu SM-ın tərkibinin iki müxtəlif termostabil fazalardan ibarət olmasına dəlalət edir. Belə ki, proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM-ın bir hissəsi azot axınının verilməsi ilə desorbsiya olunsada,

qalan hissəsi isə yalnız hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə səthdən kənarlaşır. Bu nəticələr heksen-1-in çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-ın təbiəti haqqında fikir söyləməyə imkan verir.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən belə qənaətə gəlmək olar ki, 250-450°C temperaturlarda proses zamanı seolit katalizatorun səthində əmələ gəlmiş SM mürəkkəb tərkibə və xarakterə malikdir. Bunu nəzərə alaraq heksenin müxtəlif temperaturlarda çevrilməsi zamanı işlənmiş katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi aparılmışdır (şək.3).



Şək.3.HYSS katalizatorununun ilkin (a) və 300°C(b); 400°C (c) və 450°C(d) temperaturlarda heksen-1-in çevrilməsi zamanı 8-10 saat işləmiş nümunələrinin diferensial-termiki analizi.

Qeyd etmək lazımdır ki, C₂-C₄ olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi səthdə olan turşu mərkəzlərində gedir [3,6]. Bunu nəzərə alsaq proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-da həmin mərkəzlərdə toplanır. Aydınır ki, bu ilkin seolit katalizatorunda olan turşu mərkəzlərin həm miqdarına və həm gücünə təsir etməyə bilməz.

Qeyd etmək lazımdır ki, heksen-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı işlənmiş nümunələrin diferensial-termiki analizi ilk dəfə aparılmışdır.

İlkin nümunənin DTA əyrisində 130°C temperaturda müşahidə olunan endotermiki effekti seolit suyunun dehidratasiyasına aid etmək olar (şək.3; a). 300, 400 və 450°C temperaturlarda işləmiş katalizator nümunələrinin DTA əyrilərində iki ekzotermiki maksimumlar müşahidə olunur. Bu göstərilən temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in iki müxtəlif termostabiliyyə malik olan fazalardan ibarət olmasına dəlalət edir. 300°C temperaturunda DTA əyrisində 475 və 570°C-də maksimumlar müşahidə olunur (şək.3; b). Prosesin temperaturunu 300°C-dən 450°C-ə qədər artırırdıqda DTA əyrisində müşahidə olunan maksimumlar nisbətən yüksək temperatur tərəfə sürüşür. Temperaturun artırılması ilə müşahidə olunan ekzotermiki effektlərin

yüksək temperatur tərəfə sürüşməsinə, əmələ gələn SM-in kimyəvi tərkibinin dəyişməsi ilə izah etmək olar. Belə qəbul etmək olar ki, DTA əyrilərində nisbətən kiçik temperaturlarda müşahidə olunan ekzotermiki effektlər (475, 495 və 500°C) SM-nın hidrogenlə daha zəngin olan hissəsi, yüksək temperaturlarda (570, 580 və 620°C) oksisidləşən hissəsi isə hidrogenlə nisbətən az zəngin olan hissəsidir.

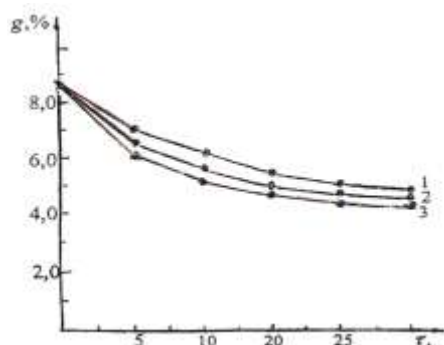
Diferensial-termiki analizdə SM-in iki müxtəlif termostabil fazalardan ibarət olmasını TG əyrilərinin pilləli formaya malik olması da təsdiq edir (şək.3; b,c,d). Marafılı haldır ki, proses zamanı seolit katalizatorun səthində SM əmələ gəldikdən sonra onun yüksək katalitik aktivliyi saxlanılır.

Buna oxşar nəticələr etilen və buten-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunarkən də alınmışdır [7,8,9].

Qeyd etmək lazımdır ki, C₂-C₄ olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi səthdə olan turşu mərkəzlərində gedir. Bunu nəzərə alsaq proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-da həmin mərkəzlərdə toplanır. Aydınır ki, bu ilkin seolit katalizatorunda olan turşu mərkəzlərin həm miqdarına və həm gücünə təsir etməyə bilməz.

İşlənmiş katalizatorun rəngi qara olduğu üçün turşuluq xassə zond molekul – NH₃-ün

adsorbsiyası ilə qravimetrik qurğuda öyrənilmişdir. Dehidratasiya olunmuş ilkin katalizator 8.6% NH_3 adsorbsiya edir (şək.4).



Şək.4. Heksen-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı koklaşma dərəcəsindən asılı olaraq NH_3 -ün adsorbsiyası: 1 – 300; 2 – 400; 3 - 450°C

Şəkildən görüldüyü kimi 300, 400 və 450°C temperaturalarda heksen-1-in çevrilmə prosesində koklaşmış katalizator nümunələrdə koklaşma müddətindən asılı olaraq adsorbsiya olunan ammoniyakın miqdarı nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır. Bu azalma 300, 400 və 450°C temperaturda (şək.4;1,2,3) ilk 10 dəqiqə işləmiş nümunələrdə müvafiq olaraq 6.2; 5.6 və 5.2% təşkil edir. Lakin ~25 dəqiqə keçdikdən sonra həmin temperaturalarda işləmiş katalizator nümunələri müvafiq olaraq 4.8; 4.56 və 4.35% NH_3 adsorbsiya edir və bundan sonra katalizator nümunələri stasionar vəziyyətə gəlir və yüksək aktivliyə malik olur. Bu onu deməyə əsas verir ki, 20-25 dəqiqə müddətində seolit katalizatorunun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları fərdi katalitik aktivliyə malikdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Руденко А.П. и др. //Журнал орг.химии, 1967, т.3., №10, с.1724-1729.
(Rudenko A.P. i dr. //Zhurnal org.himii, 1967, t.3., №10, s.1724-1729.)
2. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 120 с.
Bujanov R.A. Zakoksovanie katalizatorov. Novosibirsk: Nauka, 1983, 120 s.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М., 1990, т.23, с.3-90.
(Minachev H.M., Dergachev A.A. Prevrashheniya nizkomolekuljarnyh uglevodorodov na ceolitah. // Itogi nauki i tehniki. Kinetika i kataliz. M., 1990, t.23, s.3-90.)
4. Дергачев А.А. Автореф. дис. ... докт. хим.наук. М.: ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, 1995, 59с.
(Dergachev A.A. Avtoref. dis. ... dokt. him.nauk. M.: IOH im. N.D.Zelinskogo RAN, 1995, 59s.)
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. // Под ред. А.В.Киселева и В.П.Дервинга. М.: МГУ, 1973, с.446.
(Eksperimentalnye metody v adsorbicii i molekulyarnoj hromatografii. // Pod red. A.V.Kiseleva i V.P.Dervinga. M.: MGU, 1973, s.446.)
6. Кустов Л.М. Автореф. дисс.... канд. хим.наук. М.: ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, 1982, 23 с.
(Kustov L.M. Avtoref. diss.... kand. him.nauk. M.: IOH im. N.D.Zelinskogo RAN, 1982, 23 s.)
7. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите. //Изв. высш. техн. учеб. заведений Азербайджана. Баку, 2001, №2/12, с.31-37.
(Mirzai Dzh.I., Gashimov F.A., Adzhamov A.K. Osobennosti prevrashheniya propilena i butena-1 na modifitsirovannom vysokokremnezemnom ceolite. //Izv. vyssh. tehn. ucheb. zavedenij Azerbajdzhana. Baku, 2001, №2/12, s.31-37.)
8. Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. // Журнал прикл.химии, Россия, Санкт-Петербург, 2009, т.82, вып.5, с.850-855.
(Gashimov F.A. Produkty uplotneniya v processe prevrashheniya jetilena na vysokokremnezemnom ceolitnom katalizatore. // Zhurnal prikl.himii, Rossiya, Sankt-Peterburg, 2009, t.82, vyp.5, s.850-855.)
9. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Надиров П.А., Мирзаи Дж.И. Влияние коксообразования на процесс превращения бутенов на высококремнеземном цеолит-

ном катализаторе // Журнал физической химии (журналу 80 лет). 2010, август, т.84, №8, 1468-1472с.

(Gashimov F.A., Kozharov A.I., Nadirov P.A., Mirzai Dzh.I. Vlijanie koksoobrazovanija na

process prevrashhenija butilenov na vysokokremnezemnom ceolitnom katalizatore // Zhurnal fizicheskoj himii (zhurnalu 80 let). 2010, avgust, t.84, №8, 1468-1472s.).

ПРИРОДА ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ГЕКСЕНА-1 НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Дж.И.Мирзай, Ф.А.Гашимов, И.Дж.Ахмедова, Н.С.Гасанова

Азербайджанская государственная нефтяная академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: mirzacabravil@gmail.com

Представленная статья посвящена изучению природы продуктов уплотнения (ПУ), сформировавшихся в процессе превращения гексена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе H-формы (НВЦК), в широком температурном интервале (200-450 °С). На основании результатов дифференциально-термического и гравиметрического анализов установлено, что образующиеся продукты уплотнения (ПУ) состоят из двух различных термостабильных фаз. Первая фаза удаляется при нагревании в токе азота, а оставшаяся часть десорбируется при окислении с подачей воздуха. Накопленные продукты уплотнения в изученном процессе не оказывают отрицательного влияния на активность катализатора и обладают собственной каталитической активностью.

Ключевые слова: цеолит, гексен-1, катализ, кокс.

NATURE OF COMPACTION PRODUCTS FORMED DURING CONVERSION ON HEXENE-1 ON OVERPENTASIL TYPE ZEOLITE CATALYST

J.I Mirzai, F.A.Hashimov, I.C.Ahmedova, H.J.Hasanova

Azerbaijan State Oil Academy
20 Azadlig Ave., Baku AZ 1010, Azerbaijan Republic; e-mail: mirzacabravil@gmail.com

The article deals with the research into the nature of compaction products (CP) formed in the course of conversion of 1-hexene on H-form high silica zeolite catalyst (HSZC) in a wide temperature range (200-450⁰ C). Following the results of differential-thermal and gravimetric analysis it has been found that the forming compaction products (CP) consist of two different thermo-stable phases. The first phase is removed by heating with simultaneous nitrogen supply while the remaining part is desorbed through the oxidation with air supply only. Compaction products resulting from the said process have no negative effect on catalyst activity with their own catalytic activity.

Keywords: zeolite, hexene-1, catalysis, coke.

Redaksiyaya daxil olub 02.08.2014.