

UOT: 5H1.128.34:549.67:541.64:547:313

HEKSEN-1-İN SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏ PROSESİNDƏ SİXLƏŞMƏ MƏHSULLARIN ROLU

İ.C.Əhmədova

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: nigarahmadova91@gmail.com

Təqdim olunan məqalə geniş temperatur intervalında (20-450°C) heksen-1-in modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun aktivliyi yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində səthdə 6-8.5% sıxlaşma məhsulları (SM) əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Prosesin temperaturunu artırıqda səthdə əmələ gələn SM oksidləşdirilməklə desorbsiya olunan hissəsinin kütləsi artır. Bunu SM-da C/H nisbətənin artması ilə izah etmək olar. Proses zamanı 250-300°C temperaturlarda əmələ gələn maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 400-450°C-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Açar sözlər: seolit, heksen-1, kataliz, aromatik birləşmələr, koks

Məlumdur ki, piroliz prosesində alınan maye məhsulun yüngül fraksiyasının bir hissəsi C₆ karbohidrogenlərin payına düşür. Kiçik molekul kütləli olefinlərin (C₂-C₄) nisbətən aşağı temperaturlarda (200-300°C) seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi izomerləşmə, oliqomerləşmə və s. prosesləri ilə başlayır [1]. Bu baxımdan nisbətən yüksək molekul kütləli olefinlərin (C₅-C₆) seolit katalizatorları üzərində çevrilmə proseslərinin öyrənilməsi də aktual məsələ hesab oluna bilər. Bu prosesin reallaşdırılması həm polimer materialların sintez olunmasında istifadə oluna biləcək kiçik molekul kütləli olefinlərin və həm də üzvi sintezdə xammal kimi istifadə

oluna bilən toluol və ksilolların alınmasına imkan verə bilər.

Kiçik molekul kütləli olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesinin mexanizmi kifayət qədər öyrənilmişdir [1,2,3]. Bununla yanaşı karbohidrogenlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı yan məhsul kimi əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının katalizatorunun aktivliyinə təsiri ziddiyyətli xarakterə malikdir [4,5].

Təqdim olunan işdə heksen-1-in müxtəlif temperaturlarda çevrilmə prosesi və yan məhsul kimi katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının toplanma kinetikasi, regenerasiya xüsusiyyətləri və onun təbiəti öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat obyektini kimi 8.0% ZnO ilə modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit H-formasından (SiO₂/Al₂O₃=54; Na₂O<0.1%) istifadə olunmuşdur. Prosesdə təmizlik dərəcəsi ~99% olan "T" markalı heksen-1 reaktivindən istifadə olunmuşdur.

Katalizatorun aktivliyi geniş temperatur intervalında (20-450°C) 2-5 sm³ katalizator layı yerləşdirilə bilən reaktora malik olan axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir.

Proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının kütləsi

həssas kvarts spiralla təchiz olunmuş Mak-Ben qurğusunda təyin olunmuşdur [6].

Maye məhsulun analizi LXM-8MD xromatoqrafi və ФТ-02 spektrofotometri vasitəsi ilə aparılmışdır. Reaksiyanın qaz halında olan məhsulların xromatoqrafik analizi üçün uzunluğu 6 m, diametri 3 mm olan 15% vazelin yağı hopdurulmuş kalonkadan istifadə olunmuşdur. Bu C₂-C₃ və C₄ karbohidrogenlərin ayrılmasına imkan vermişdir. Maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin analizində 15% dinonilftalat hopdurulmuş dinoxrom adsorbenti doldurulmuş, diametri 3

mm, uzunluğu 3 m olan kalonkadan istifadə olunmuşdur.

Proses zamanı əmələ gələn maye məhsulunda ksilolların daha yaxşı təyin olunması üçün üzərinə 15% polietilen qlikol-adipinat hopdurulmuş İH3-600-dan da

istifadə olunmuşdur.

Müxtəlif temperaturalarda koklaşmış katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi "MOM" firmasının E.Paulik, R.Paulik, Q.Erdey sistemli derivatoqrafı vasitəsilə aparılmışdır.

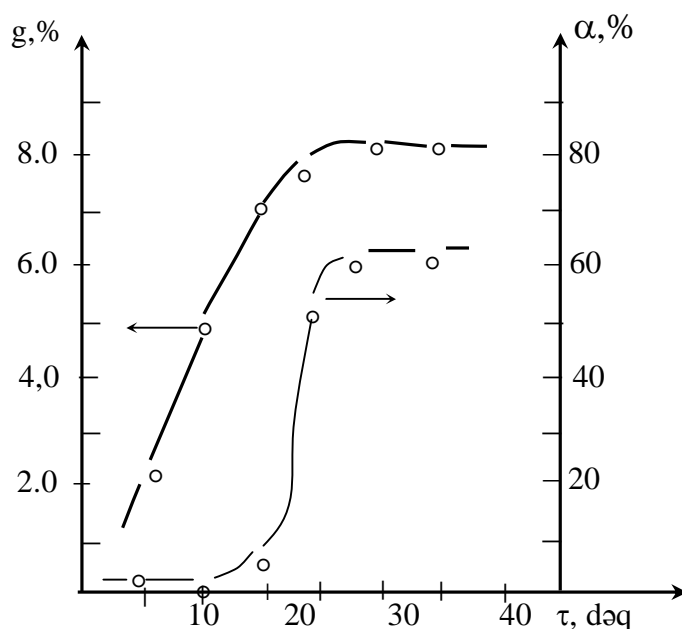
ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Məlumdur ki, olefinlər seolit katalizatorları üzərində müxtəlif çevrilmə proseslərinə məruz qala bilərlər: izomerləşmə, oliqomerləşmə, dehidrotsikilləşmə, alkülləşmə, parçalanma və s. Bu proseslər zamanı çoxsaylı qaz və maye halında olan karbohidrogenlər əmələ gəlir [1].

Heksen-1-in çevrilməsi mikroreaktora malik olan impulsu laboratoriya qurğusunda aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan katalizator üzərində çevrilmə prosesi 250°C temperaturda başlayır. Nisbətən kiçik molekullu olefinlərlə müqayisədə bu temperaturda heksen-1 etilen və propilenə parçalanır. Növbəti mərhələdə proses iki olefinin qarışığının çevrilməsi şəraitində gedir.

Buna oxşar nəticə penten-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı da müşahidə olunmuşdur [7]. Belə ki, penten-1-in çevrilməsi C₃ və C₄ olefinlərin əmələ gəlməsi ilə baş verir. Bu təcrübə nəticələri göstərir ki, olefinin karbohidrogen zəncirində karbon atomlarının sayı dördədən çox olduqda ilk müşahidə olunan reaksiya onun kiçik molekullu olefinlərə parçalanmasıdır.

Heksen-1-in modifikasiya olunmuş HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi zamanı C₂-C₄ olefinlərdə olduğu kimi [8,9] prosesin başlanğıc anında katalizatorun səthində sıxlaşma məhsullarının toplanması müşahidə olunur.

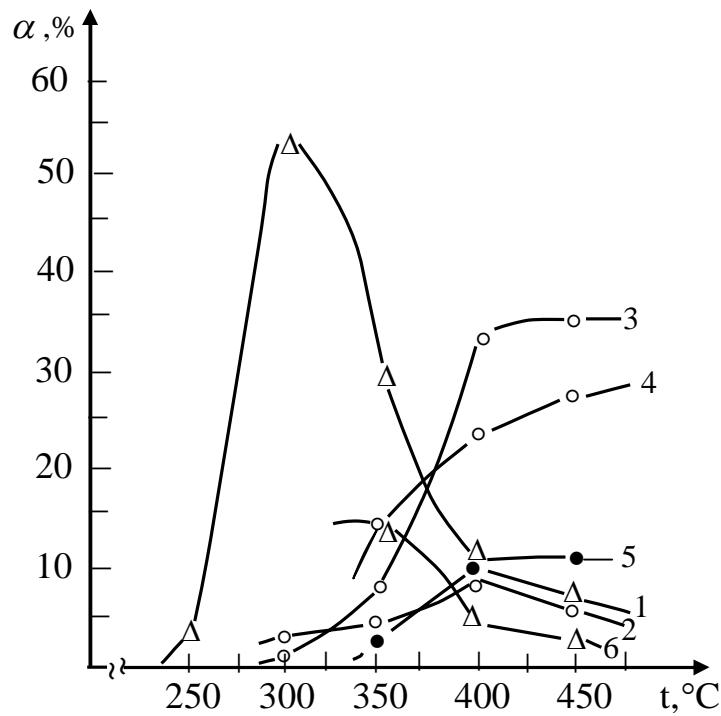


Şəkil 1. Heksen-1-i modifikasiya olunmuş HYSS üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in (1) və maye məhsulun çıxımının (2) zamandan asılılığı: $T=300^{\circ}\text{C}$, $W=182 \text{ saat}^{-1}$.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, 300°C temperaturda prosesin başlanğıc anından 20-25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində 8.0% SM əmələ gəlir (şək.1, əyri 1). Yalnız bundan sonra maye məhsulun çıxımında katalizatorun aktivliyi 63.3% qiymətini alır. Buna oxşar nəticələr reaksiyanın 250, 350, 400 və 450°C temperaturlarında da alınmışdır. Reaksiyanın qaz fazası C₂, C₃, C₄ və az miqdarda C₅ karbohidrogenlərindən ibarət olmuşdur.

Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımı 250°C temperaturda müşahidə olunur

və 6.9% təşkil edir (şək.2). Prosesin temperaturunun artırılması ilə alifatik karbohidrogenlərin çıxımı kəskin artmağa başlayır. 300°C temperaturda bu göstərici 54.93% təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunun sonrakı artırılması ilə alifatik karbohidrogenlərin çıxımı azalaraq 350, 400 və 450°C temperaturlarda müvafiq olaraq 29.88; 10.96; 7.52% təşkil edir. Xromatoqrafik və İQ-spektroskopik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, heksen-1-in tədqiq olunan bu katalizator üzərində çevrilməsi zamanı aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi artıq 300°C temperaturda müşahidə olunur.



Şək.2. Heksen-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı komponentlərin paylanması temperaturdan asılılığı: 1-alifatik karbohidrogenlərin; 2- benzol; 3-toluol; 4-m-, p- ksilollar; 5 – o-ksilol; 6-C₉-C₁₂ aromatik karbohidrogenlər.

Belə ki, 300°C temperaturda benzol və toluol maye məhsulun müvafiq olaraq 3.02 və 1.01%-ni təşkil edir. Prosesin temperaturunun 400°C-ə qədər artırılması ilə əvvəlcə benzolun çıxımı artsada (9.52%), bu göstərici 450°C temperaturla qədər nisbi stabil olaraq 9.82% qiymətini alır. Maye məhsulda alınan digər qiymətli maddə toluol hesab oluna bilər.

Reaksiya zamanı onun əmələ gəlməsi də 300°C temperaturda müşahidə olunur və bu temperaturda onun maye məhsulda miqdarı 1.01% həddində olur. Temperaturun 300°C-dən sonrakı artırılması ilə toluolun maye məhsulda miqdarı kəskin artaraq 400 və 450°C-də müvafiq olaraq 35.54 və 35.99% həddində saxlanılır.

Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı ksilolların əmələ gəlməsi 350°C temperaturda müşahidə olunur. Məlumdur ki, ksilollar praktiki əhəmiyyətə malik olduğu üçün onların sintez olunması da xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bu prosesdə m- və p- ksilolların maye məhsulda miqdarı 450°C temperaturda 28.74%, o-ksilolun miqdarı isə 11.72% təşkil edir. C₉-C₁₂ aromatik karbohidrogenlərin maye məhsulda

miqdarı 400 və 450°C temperaturlarda müvafiq olaraq 5.48 və 4.43% təşkil edir.

Yuxarıda göstəriləyi kimi, katalizatorun aktivliyinin müşahidə olunması yalnız reaksiyanın başlanğıc anından 20-25 dəqiqə müddətində səthdə 6-8.5% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Heksen-1-in müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM təbiəti bir-birindən kəskin dərəcədə fərqlidir (cədvəl).

Cədvəl . Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in adsorbsiyası və desorbsiyası

№	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, °C	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı, %	Sıxlaşma məhsulların regenerasiya temperaturu, °C	Sıxlaşma məhsulların N ₂ axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə regenerasiya olunan hissə, %
1	20	6.1	300	100	-
2	100	5.9	300	100	-
3	150	5.6	300	100	-
4	200	5.2	350	98.5	1.5
5	250	7.2	450	76.6	23.4
6	300	8.25	450	68.7	31.3
7	350	8.00	450-500	60.3	39.7
8	400	6.45	500-550	54.7	45.8
9	450	5.8	550-600	49.6	50.4

Cədvəldən görüldüyü kimi 20-200°C temperatur intervalında heksen-1-in tədqiq olunan seolit katalizatoru üzərində fiziki adsorbsiyası müşahidə olunur. Bu temperaturlarda adsorbsiya olunan heksen-1-in desorbsiyasını 300°C temperatura qədər qızdırmaqla, azot axınının verilməsi ilə, 2 saat müddətində başa çatdırmaq mümkündür. Prosesin temperaturunu 250°C-ə çatdırdıqda katalizatorun səthində əmələ gələn SM kütləsi artaraq 7.2% təşkil edir. Lakin izobutenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı isə heksen-1-dən fərqli olaraq SM-in kütləsinin artması artıq 150°C temperaturda müşahidə olunur [10].

Prosesin temperaturunun sonrakı artırılması ilə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in kütləsi artır. Belə ki, SM-in maksimal kütləsi 300 və 350°C temperaturlarda müvafiq olaraq 8.25 və 8.0% qiymətlərini alır. Heksen-1-in çevrilməsi

zamanı 250°C temperaturda səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi 20-200°C temperaturlarla müqayisədə nisbətən çoxdur (cədvəl 1). Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı ilkin müşahidə olunan reaksiya 250°C temperaturda onun etilenə və propilenə parçalanmasıdır. Məhz bu temperaturda maye məhsulun əmələ gəlməsi (~6.9%) müşahidə olunduğu üçün səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi nəzərə çarpacaq dərəcədə artaraq 7.2% təşkil edir.

Maraqlı haldır ki, proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in maksimal kütləsi maye məhsulun çıxımının maksimal miqdarının müşahidə olunduğu temperatur intervalında müşahidə olunur.

Təcrübi nəticələrə əsasən, alınmış digər maraqlı məsələ 250°C temperaturdan başlayaraq proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in iki müxtəlif fazadan ibarət olmasıdır. Belə ki, onun bir hissəsi azot axınının

verilməsi ilə qızdırılmaqla desorbsiya olunsa da, ikinci hissəsi hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunur. Bununla yanaşı heksen-1-in çevrilmə prosesinin temperaturunun artırılması ilə səthdə əmələ gələn SM-ın II hissəsinin – havanın verilməsi ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunan hissəsinin kütləsi artır. Belə ki, 250°C temperaturda səthdə əmələ gələn SM-ın oksidləşdirilməklə regenerasiya olunan hissəsinin kütləsi 23.4% olduğu halda, 400 və 450°C temperaturlarda bu parametrin kütləsinin ədədi qiyməti müvafiq olaraq 45.8 və 50.4% təşkil edir. Bununla yanaşı proses zamanı 400 və 450°C temperaturlarda əmələ gələn SM-ın ümumi kütləsi (götürülmüş

katalizatorun kütləsinə görə) müvafiq olaraq 6.45 və 5.8% təşkil edir (cədvəl).

Prosesin temperaturunun artırılması ilə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-ın kütləsinin azalmasını onun kimyəvi tərkibinin dəyişməsi ilə izah etmək olar.

Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün Korşunun pirolitik laboratoriya qurğusunda müxtəlif temperaturlarda (300, 350, 400 və 450°C) 8-10 saat işləmiş katalizator nümunələrində C və H-ın kütləsi təyin olunmuşdur. Alınmış təcrübə nəticələri göstərir ki, prosesin temperaturunun artırılması ilə işlənmiş katalizator nümunələrində C/H nisbətini ədədi qiyməti artaraq 450°C temperaturda ~95 qiymətini alır.

ƏDƏBİYYAT

1. 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.
// 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.
2. Бондаренко Т.Н. Автореф.дис... канд. наук. М., ИОХ им.Н.Д.Зелинского РАН. 1987. 24с.
//Бондаренко Т.Н. Автореф.дис... канд. наук. М., ИОХ им.Н.Д.Зелинского РАН. 1987. 24с
3. Дергачев А.А. Автореф.дис.докт. хим. наук. М.:ИОХ им.Н.Д.Зелинского РАН. 1995.59 с.
// Дергачев А.А. Автореф.дис.. докт. хим. наук. М.: ИОХ им.Н.Д.Зелинского РАН. 1995.59 с.
4. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120с.
//Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120с.
5. 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.
// 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.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. // Под ред. А.В.Киселева и В.П.Дервинга. М.: МГУ. 1973. с.446.
// Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. // Под ред. А.В.Киселева и В.П.Дервинга. М.: МГУ. 1973. с.446.
7. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Талыбова З.А. и др. Особенности процесса превращения пентена-1 на цеолитном катализаторе. // Химическая промышленность. Санкт-Петербург. 2013. №3. с.133-136.
// Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Талыбова З.А. и др. Особенности процесса превращения пентена-1 на цеолитном катализаторе. // Химическая промышленность. Санкт-Петербург. 2013. №3. с.133-136.
8. Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. // Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург. 2009. т.82. вып.5. с.850-855.

- //Gashimov F.A. Продукті уплотнення в процесі превращення етилена на висококремнеземном сеолитном катализаторе. // Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург. 2009. т.82. вып.5. с.850-855.
9. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Дж. и др. Продукты уплотнения и их роль в процессе конверсии изобутена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. //Химическая промышленность. Санкт-Петербург. 2012. №2. т.89. с.100-104.
// Gashimov F.A., Kozharov A.I., Akhmedova I.Dz. and dr. Produkti uplotneniya i ikh rol v prosesse konversii izobutena na visokokremnezemnom seolitnom katalizatore. //Khimicheskaya promishlennost. Санкт-Петербург. 2012. №2. т.89. с.100-104.
10. Həşimov F.A, Əhmədova İ.C., Talibova Z.A. İzobutenin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti. // Kimya problemləri, 2013. №4. s.469-473.
// Hashimov F.A, Ahmadova İ.C., Talibova Z.A. İzobutenin seolit katalizatoru uzerinde chevrilmesi zamanı səthde emele gelen sikhlaşma mehsullarının tebieti. // Kimya problemleri. 2013. №4. s.469-473.

РОЛЬ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕКСЕНА-1 НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

И.Дж.Ахмедова

Представленная статья посвящена исследованию процесса превращения гексена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолитном катализаторе в широком интервале температур (20-450 °С). Установлено, что катализатор проявляет активность только после накопления 6-8,5% продуктов уплотнения в течение 20-25 мин от начала процесса. При увеличении температуры процесса масса окисляемой части продуктов уплотнения увеличивается. Это объясняется тем, что в продуктах уплотнения увеличивается соотношение С/Н. Основная часть жидкого продукта, образованного в процессе при температурах 250-300 °С, состоит из алифатических, а при температурах 400-450 °С - из ароматических углеводородов.

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

ROLE OF COMPACTION PRODUCTS IN HEXENE-1 CONVERSION ON ZEOLITE CATALYST

I.C.AHMADOVA

The paper deals with hexane-1 conversion process on an updated high silica zeolites catalyst in a wide range of temperatures (20-450 °C). It found that the catalyst exhibits activity only after the accumulation of 6-8,5% compaction products within 20-25 minutes from the process start. By increasing the temperature of the process, the mass of an oxidized part of compaction products increases. This is explained as being due to the fact that C/H ratio in compaction product rises. A main part of the liquid product formed at temperatures of 250-300 °C consists of aliphatic hydrocarbons and at 400-450 °C temperatures of aromatic hydrocarbons.

Keywords: zeolites, heksen-1, catalyst, aromatic compounds, coke.

Redaksiyaya daxil olub 18.06.2014.

