

UOT: 541.128.34:549.67:541.64:547:313

## PROPİLENİN YÜKSƏK SILİSIUMLU SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏSİ ZAMANI SƏTHDƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN SIXLAŞMA MƏHSULLARIN TƏBİƏTİ

F.A.Həşimov, İ.L.Həşimova, P.A.Nadirov, Z.A.Talıbova, C.İ.Mirzai

*Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*

*AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr.,20; e-mail:parviznadirov@rambler.ru*

*Təqdim olunan məqalə yüksək silisiumlu seolit katalizatoru ( $SiO_2/Al_2O_3=54$ ) üzərində propilenin müxtəlif temperaturlarda çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təbiətinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, propilenin çevrilmə prosesində seolit katalizatorun aktivliyi, yalnız prosesin başlanğıc anından ~25 dəqiqə müddətində səthində 5–8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Diferensial–termiki və qravimetrik analizin nəticəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 450 °C temperaturda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulu müxtəlif termostabiliyyə malik olan fazalardan ibarətdir. Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların regenerasiyası müxtəlif temperaturlarda oksigenin verilməsi ilə gedir. Eyni zamanda sıxlaşma məhsullarının tərkibində qrafit fazanın alınması aşkar olunmuşdur.*

**Açar sözlər:** seolit, propilen, kataliz, aromatikləşmə, koks

Olefinlərin müxtəlif quruluşlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin öyrənilməsinə çoxsaylı tədqiqat işləri həsr olunmuşdur [1–3]. Lakin bununla bərabər proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn və onun aktivliyinə müxtəlif formada təsir edə bilən sıxlaşma məhsulları praktiki olaraq nəzərə alınmamışdır. Karbohidrogenlərin seolit katalizatorlar üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının katalizatorun aktivliyinə təsiri haqqındakı ədəbiyyatda məlum olan

fikirlər ziddiyyətli xarakterə malikdir. Bu proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təbiəti verilən xammalın və katalizatorun fiziki–kimyəvi xassələrindən və həmçinin reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır [4–6].

Yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesinin və səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təbiətinin birgə öyrənilməsi aktual məsələ hesab oluna bilər.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat obyektini kimi yüksək silisiumlu seolit ( $SiO_2/Al_2O_3=54$ ) katalizatorun H–formasından (HYSS) istifadə olunmuşdur. İstifadə olunan propilen, ~99% təmizlik dərəcəsinə propanolun  $\gamma-Al_2O_3$  katalizatoru üzərində ~350 °C temperaturda dehidratasiyasından alınmışdır. Propilenin çevrilmə prosesi geniş temperatur intervalında (20–500 °C), 2 sm<sup>2</sup> katalizator layı yerləşdirilmiş reaktora malik olan axınlı laboratoriya qurğusunda tədqiq olunmuşdur. Təcrübə aparılmamışdan əvvəl katalizator layı hava axınının verilməsi ilə ~550 °C temperaturda 3 saat müddətində regenerasiya olunmuş və sonra sistemdəki O<sub>2</sub>, azot axını ilə qovularaq reaktorun temperaturu lazım olan qiymətə qədər azaldılmışdır.

Reaksiya məhsulların analizi LXM–8MD xromatoqrafı və ФТ–02 IQ–spektrometri vasitəsi ilə aparılmışdır. Proses zamanı müxtəlif temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulların (SM) kütləsi həssas kvarts spirala malik olan Mak–Ben qurğusunda müəyyən olunmuşdur [7].

İlkin və müxtəlif temperaturlarda işlənmiş katalizator nümunələrinin diferensial–termiki analizi E.Paulik, I.Paulik, H.Erdei firma “MOM”–derevatoqrafı vasitəsi ilə aparılmışdır. Etalon kimi təbləşdirilmiş  $\alpha-Al_2O_3$ –dən istifadə olunmuşdur. Təcrübə üçün nümunənin çəkisi 150–450 mq intervalında götürülmüşdür.

## ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi  $200^{\circ}\text{C}$  temperaturda müşahidə olunur. Reaksiya temperaturunun artırılması ilə maye məhsulun çıxımı artır və  $320^{\circ}\text{C}$  temperaturda maksimal həddə çataraq 76% təşkil edir ( $W=300^{-1}$  saat). Bu şəraitdə propilenin çevrilmə dərəcəsi 98% təşkil edir. Propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı qaz və maye halında olan maddələrin əmələ gəlməsi yalnız prosesin başlanğıc anından 20–25 dəqiqə müddətində səthdə 5–8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Bununla katalizatorun səthi sanki SM–ilə «modifikasiya» olunur. Reaksiyanın  $300^{\circ}\text{C}$  temperaturunda maye məhsulun əsas hissəsi alifatik və 5.7% aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Temperaturun artırılması ilə maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır. Belə ki,  $450^{\circ}\text{C}$  temperaturda maye məhsulun əsas hissəsi (~90%) aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olur.

Yuxarıda göstəriləyi kimi propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı reaksiyanın başlanğıc anında yan məhsul kimi katalizatorun səthində sıxlaşma məhsulları əmələ gəlir. Buna görə də bu işdə müxtəlif temperaturlarda əmələ gələn SM–in regenerasiya xüsusiyyətlərinin və təbiətinin öyrənilməsinə daha çox diqqət ayrılışdır.

Cədvəldə müxtəlif temperaturlarda propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı SM–in toplanması və regenerasiya xüsusiyyətləri təsvir olunmuşdur. Göründüyü kimi proses zamanı SM–in maksimal miqdarı, maye məhsulun maksimal çıxımının müşahidə olunduğu  $300^{\circ}\text{C}$  temperaturda, 7.8% təşkil edir. Prosesin temperaturunun bundan sonrakı artırılması ilə SM–in miqdarı azalaraq  $450^{\circ}\text{C}$ –də 5.5% təşkil edir. Reaksiyanın  $200$ – $450^{\circ}\text{C}$  temperaturlarda əmələ gələn SM–in regenerasiyasından alınmış nəticələr onun tərkibcə mürrəkəb olduğunu göstərir. Belə ki, bu temperatur intervalında səthdə əmələ gələn SM–in I hissəsinin  $N_2$  axınının verilməsi ilə, yerdə qalan digər hissəsi isə yalnız hava axınının verilməsi ilə, oksidləşdirilməklə regenerasiya oluna bilər. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, prosesin temperaturunun artırılması səthdə əmələ gələn SM–in yandırılmaqla regenerasiya olunan hissəsinin kütləsinin nisbətən artmasına səbəb olur. Belə ki,  $300^{\circ}\text{C}$  temperaturda səthdə əmələ gələn SM–in 33.5% oksidləşdirilməklə səthdən kənarlaşdırıldığı halda  $450^{\circ}\text{C}$  temperaturda əmələ gələn SM üçün bu rəqəm 59.4% təşkil edir. Bunu prosesin temperaturunun artırılması ilə sıxlaşma məhsullarında C/H nisbətinin dəyişməsi ilə əlaqələndirmək olar.

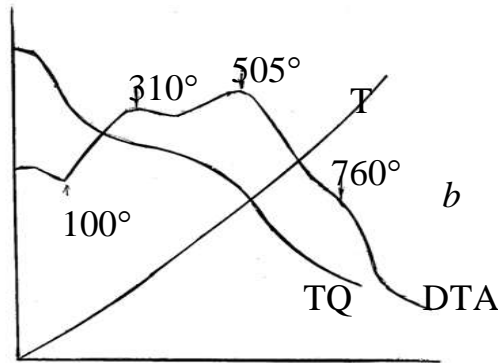
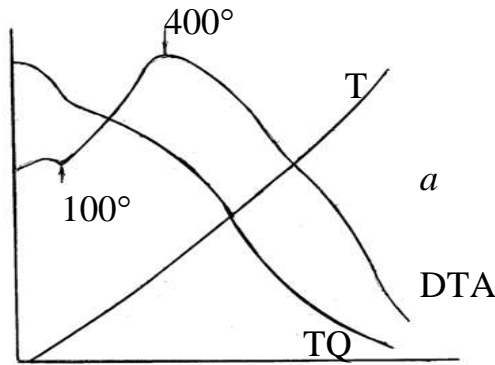
Propilenin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsulların toplanması və regenerasiyası

№	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı, %	Sıxlaşma məhsulların regenerasiya temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	Sıxlaşma məhsulların $N_2$ –axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə regenerasiya olunan hissə, %
1	20	6.54	300	100	-
2	100	6.86	400	100	-
3	150	7.0	400 – 450	96.0	4.0
4	200	7.3	500	72.4	27.6
5	250	7.4	500	66.5	33.5
6	300	7.8	500 – 520	58.25	41.75
7	350	7.0	500 – 520	52.8	47.2
8	400	5.8	550	43.7	56.3
9	450	5.5	550 – 650	40.6	59.4

Propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM–ın təbiətini öyrənmək üçün işlənmiş katalizator nümunəsinin diferensial–termiki analizi də aparılmışdır.

Şəkildə 300 və 450 °C temperaturlarda 15 saat müddətində propilenin çevrilmə prosesində işlənmiş katalizator nümunələrinin diferensial–termiki analizindən alınmış nəti-

cələr verilmişdir. Şəkildə DTA əyrisində 100 °C temperaturda kiçik intensivlikdə müşahidə olunan endoeffekti katalizatorun səthində adsorbsiya olunmuş karbohidrogenlərin desorbsiyasına aid etmək olar. 400 °C temperaturda müşahidə olunan geniş sahəyə malik olan ekzotermiki effekti isə (Şək., a) proses zamanı seolitın səthində əmələ gəlmiş SM – ın yanması ilə əlaqələndirmək olar.



300 °C (a) və 450 °C (b) temperaturlarda propilenin çevrilmə prosesində 15 saatdan çox müddətində işlənmiş katalizator nümunələrinin diferensial–termiki analizi.

Propilenin 450 °C temperaturda seolit katalizatoru üzərində 15 saat işlənmiş katalizator nümunəsinin diferensial–termiki analizinin DTA əyrisində (Şək., b) əvvəlki nümunədən fərqli olaraq 310 və 505 °C temperaturlarda maksimumlara malik olan iki ekzotermik effekt müşahidə olunur. Diferensial–termiki analizində TQ əyrisinin də pilləli formaya malik olması 450 °C temperaturda əmələ gələn SM–ın müxtəlif termostabilliyə malik olan fazalardan ibarət olmasını təsdiq edir. DTA əyrisinin sonunda nisbətən kiçik intensivliyə malik olan və

~760 °C temperaturda (Şək., b) müşahidə olunan ekzotermik effekt seolitın kanalında qrafit fazanın əmələ gəlməsi ilə izah oluna bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu şəraitdə koklaşmış katalizator nümunəsi prosesdə öz aktivliyini praktiki olaraq itirmir. Propilenin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqindən alınmış, cədvəldə və şəkildə təsvir olunmuş təcrübi nəticələr bir–birini təsdiq edir.

Propilenin çevrilmə prosesində işlənmiş seolit katalizator nümunəsi üzərində əmələ gələn SM–ın müxtəlif termostabilliyə malik

olan fazalardan ibarət olub, onun I hissəsi  $N_2$  axınının verilməsi ilə qovulduğu halda yerdə qalan hissəsi yalnız hava axınının verilməsi ilə  $\sim 550^\circ C$  temperatura qədər qızdırılıb oksidləşdirilməklə regenerasiya olunur. Buna oxşar nəticə etilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunarkən da alınmışdır [8].

Alınmış bu təcrübi nəticələr propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in təbiəti

haqqında müəyyən bir fikir söyləməyə imkan verir. Digər tərəfdən məlumdur ki, olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi turşu mərkəzlərində gedir [2, 9]. Bunu nəzərə alaraq demək olar ki, propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı başlanğıc andan  $\sim 20$  dəqiqə müddətində əmələ gələn SM da turşu mərkəzlərində toplanır. Deyilənlərə əsasən demək olar ki, prosesin başlanğıc anında əmələ gələn SM katalitik aktivliyə malikdir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Бондаренко Т.Н. Автореф. канд. дисс. М., 1987. 24 с.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М., 1990. Т. 23. 141с.
3. Дергачев А.А. Автореф. докт. дисс. М., 1995. 59 с.
4. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск. Наука. 1983. 120с.
5. Руденко А.П. Автореф. док. дисс. МГУ. 1971. 49 с.
6. Козлов В.В. Автореф. дисс. канд. хим. наук. РАН. Сибирский институт химии нефти. Томск. 2008. 20с.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А.В.Киселева и В.П.Дервинга. М: Мир.1973.183 с.
8. Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. //Журн. прикл. химии. Санкт-Петербург. 2009. т 82. вып. 5. С. 850–855.
9. Кистов Л.М. Автореф. дисс. к. хим. наук. М.: ИОХ им. Н.Д.Зелинского. 1983. 23с.

#### **ПРИРОДА ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА**

**Ф.А.Гашимов, И.Л.Гашимова, Р.А.Надилов, З.А.Талыбова, Дж.И.Мирзали**

*В широком температурном интервале ( $20-450^\circ C$ ) изучено превращение пропилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. Показано, что катализатор проявляет активность только после накопления на поверхности 5–8% продуктов уплотнения (ПУ) через  $\sim 20$  мин. от начала процесса. Показано также, что природа ПУ зависит как от температуры, так и от времени работы катализатора. На основании дифференциально-термического и гравиметрического анализов показано, что ПУ, накопленные при  $450^\circ C$ , в основном состоят из двух различных термостабильных фаз, подвергающихся окислительной регенерации при различных температурах. В составе ПУ обнаружено также наличие графитовой фазы.*

**Ключевые слова:** цеолит, пропилен, катализ, ароматизация, кокс.

***NATURE OF COMPACT PRODUCTS FORMED ON HIGH SILICA ZEOLYTE  
CATALYST IN PROPYLENE TRANSFORMATION REACTION***

***F.A.Gashimov, I.L.Gashimova, R.A.Nadirov, Z.A.Talybova, J.I.Mirzai***

*Conversion of propylene on high silica zeolite catalyst has been studied at a wide range of temperatures (20-450°C). It found that the catalyst is active only after 20 min from the beginning of accumulation on the surface of 5-8% of compact products. Also, it revealed that the nature of CP depends both on the temperature and the working time of the catalyst. On the basis of differential thermal and gravimetric analysis it showed that CP accumulated at 450°C mainly consist of two different thermally stable phases which undergo oxidative regeneration at different temperatures. The presence of graphite phase as part of CP has been detected.*

***Keywords:*** zeolite, propylene, catalysis, aromatization, coke.

*Redaksiyaya daxil olub 14.01.2013.*