

UOT: 541.128.34:549.67:541.64:547:313

PENTASİL TIPLİ SEOLİTİN BUTEN-1-in ÇEVRİLMƏ PROSESİNDƏ TURŞULUQ VƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİ

F.A.Həşimov, V.Q.Muradxanlı, N.N.Bağirova, C.İ.Mirzai

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
Bakı 1010, Azadlıq pr.,20; e-mail: mirzacabrail@gmail.ru

Buten 1-in geniş temperatur intervalında (100-450°C) pentasil tipli seolit üzərində çevrilmə prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, prosesin 300°C temperaturda əmələ gələn maye məhsul əsasən alifatik, 400°C-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Bu temperaturda katalizatorun aktivliyi yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində səthdə müvafiq olaraq 7,8 və 6.1% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Belə vəziyyətdə katalizator yüksək aktivliyə malik olur. KOH-ın 0.01% (kütlə) miqdarının katalizatora əlavə olunması ilə səthdə olan bütün turşu mərkəzləri neytrallaşır. Buten-1-in çevrilməsi zamanı sistemə NH₃ verilməsi ilə katalizatorun aktivliyinin sifirə qədər azalması prosesin hər iki turşu mərkəzində getməsinə göstərir.

Açar sözlər: seolit, pentasil, buten-1, kataliz, koks.

Karbohidrogenlərin heterogen-katalitik çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları onun aktivliyinə müxtəlif cür təsir edə bilər. Alkilaromatik karbohidrogenləri alyumooksid katalizatoru üzərində oksidləşdirici reagentlərin iştirakı ilə dehidrogenləşdirdikdə, olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsində, səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları katalizatorun aktivliyini hətta artırır [1-5].

Məlumdur ki, olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi turşu mərkəzlərində gedir [6]. Lakin olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsinin hansı turşu mərkəzlərində getməsi ziddiyyətli

xarakter daşıyır. Digər tərəfdən olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının prosesdə rolu, toplandığı turşu mərkəzi və onun təbiəti kifayət qədər öyrənilməmişdir [6,7]. Proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti, xammalın fiziki-kimyəvi xassələrindən və temperaturdan asılıdır. Təqdim olunan işdə buten 1-in yüksək silisiumlu seolit H-forması üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsullarının toplandığı mərkəzlərə aydınlıq gətirmək üçün qələvi və digər əsasi xassəyə malik olan reagentlərin katalizatorun səthinə təsiri öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqat obyektini kimi yüksək silisiumlu seolit H-formasından (HYSS, SiO₂/Al₂O₃=60, NaO<0.1%) istifadə olunmuşdur. Buten-1 butanol-1-in 350°C temperaturda γ -Al₂O₃ katalizatoru üzərində dehidratasiyasından alınmışdır. Buten-1-in çevrilmə prosesi axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir,

katalizatorun miqdarı 2 sm³ təşkil edirdi. Katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının (SM) kütləsi və onların turşuluq xassəsi zond molekulu olan NH₃-ün adsorbsiyası ilə Mak-Ben tərəzili qravimetrik qurğuda müəyyən olunmuşdur [8].

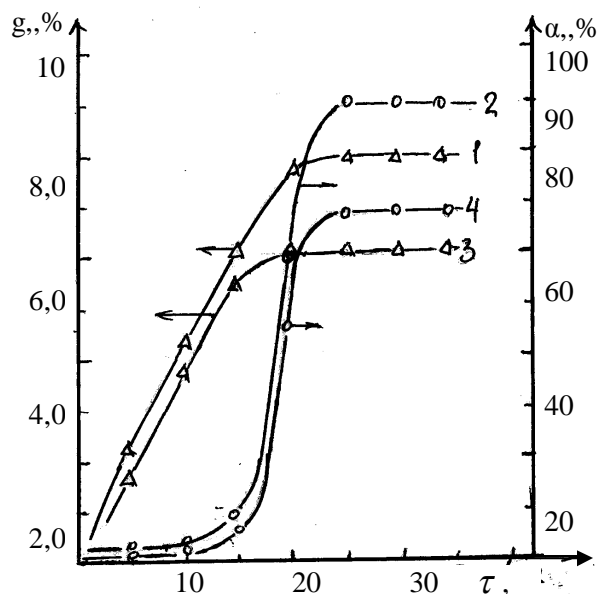
ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Buten-1-in yüksək silisiumlu seolit H-forması üzərində çevrilməsi 170°C temperaturdan sonra müşahidə olunur [4]. Reaksiya temperaturunun artırılması ilə maye

məhsulun çıxımı artır və 300°C-də maksimumdan keçərək azalmağa başlayır. 175-300°C temperatur intervalında maye məhsulun əsas hissəsi alifatik karbohidrogenlərdən

ibarətdir. Aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi isə 300°C temperaturdan sonra müşahidə olunur. Temperaturun artırılması ilə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır [3,4]. Prosesin $400-450^{\circ}\text{C}$ temperaturlarında maye məhsulun $\sim 95\%$ aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Müəyyən olunmuşdur ki, buten-1-in $175-500^{\circ}\text{C}$ -də HYSS üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi (maye məhsulun çıxımı) yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddə-

tində səthdə 6-8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Bununla sanki katalizatorun səthi sıxlaşma məhsulları ilə "modifikasiya" olunur. Bu qanunauyğunluq, katalizatorun aktivliyinin axınlı laboratoriya qurğusunda öyrənilməsilə yanaşı, eyni zamanda həssas kvardsdan hazırlanmış, Mak-Ben tərəzisi olan qravimetrik qurğuda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının kütləsinin təyin olunması ilə müəyyən olunmuşdur (şək.1).



Şək. 1. Buten-1-in 300 və 400°C temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in (1,3) və maye məhsulun çıxımını (2,4) zamandan asılılığı: $W=200\text{ s}^{-1}$; 1,2- 300°C ; 3,4- 400°C .

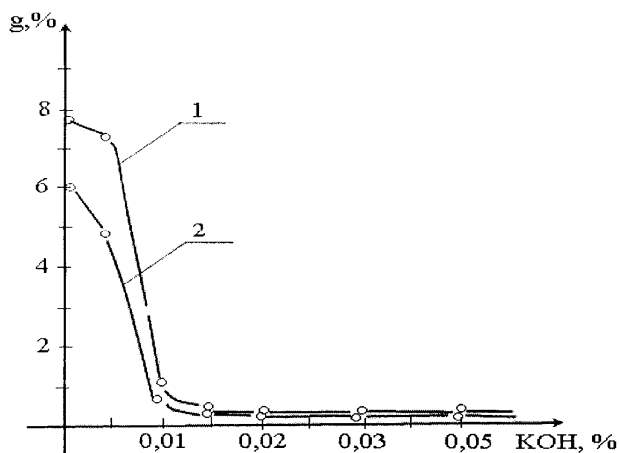
Göründüyü kimi 200 saat^{-1} həcmi sürətinə 300 və 400°C temperaturlarda 20-25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində müvafiq olaraq 7.8 və 6.0% SM toplanır və bundan sonra stasionar vəziyyət yaranır (şək.1; 1 və 3). Katalizatorun bu iki temperaturda maksimal aktivliyi (90 və 68%) məhz bundan sonra müşahidə olunur (şək. 1; 2 və 4).

Alınmış bu nəticələrə əsasən qeyd etmək lazımdır ki, buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM turşu mərkəzlərində toplanır və prosesin getməsinə əks təsir göstərmir.

Qələvilərin turşu mərkəzlərinə təsirini müəyyən etmək üçün tədqiq olunan ilkin katalizator nümunəsinə KOH-in müxtəlif miqdarı əlavə olunur. Şəkil 2-dən göründüyü kimi KOH-in əlavə olunmadığı halda 300 və 400°C temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsulların kütləsi müvafiq olaraq 7.8 və 6.0% təşkil edir. Bununla yanaşı hər iki temperaturda KOH-in kütləsinin 0.01%-dən artıq əlavə olunması ilə buten-1-in çevrilmə prosesində katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in kütləsi kəskin azalaraq sifirə yaxınlaşır (şək. 2). Beləliklə, 0.01-0.05% miqdarda əlavə olunmuş KOH katalizator nümunələrini səthində mövcud olan

turşu mərkəzlərin tamamilə neytrallaşdığına görə səthdə SM-in əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Bu onu göstərir ki, olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində müxtəlif temperaturlarda çevrilməsi zamanı prosesin

başlanğıc anından ~20 dəqiqə müddətində əmələ gələn sıxlaşma məhsulları seolit səthində olan hər iki növ turşu mərkəzlərində toplanır.



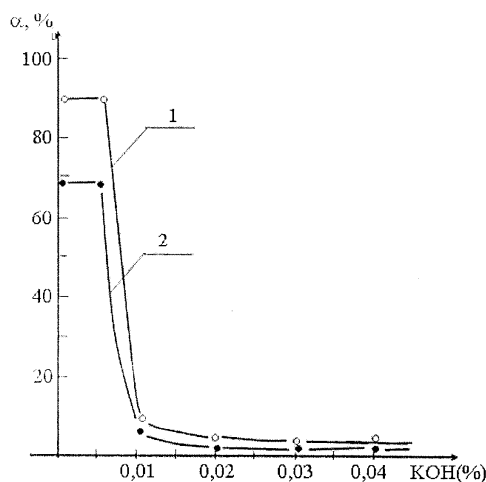
Şəkil 2. Buten-1-in HYSS katalizatorun səthində SM-in əmələ gəlməsinə KOH-in təsiri: 1-573; 2-673K.

Deyilənlərə aydınlıq gətirmək üçün buten 1-in çevrilmə prosesində KOH-la işlənmiş katalizator nümunələrin aktivliyinə təsiri də öyrənilmişdir.

Yuxarıda göstəriləndi kimi 300 və 400°C temperaturlarda HYSS katalizatorun aktivliyi, başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində səthdə 6-8% SM əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Lakin katalizatorun səthi KOH ilə işləndikdə maye məhsulun çıxımı hər iki temperaturda müşahidə olunmur (şəkil 3).

Katalizatorun aktivliyinin itirilməsi üçün KOH-in 0.01%-nin əlavə olunması kifayət

edir. Qələvinin bu miqdarının əlavə olunması, yuxarıda göstəriləndi kimi, katalizatorun səthində olan Brensted və Lyuis turşu mərkəzlərinin tamamilə sıradan çıxarılmasına səbəb olur. Alınmış bu təcrübə nəticələri onu təsdiq edir ki, kiçik molekul kütləli olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi Brensted və Lyuis turşu mərkəzlərində gedir. Belə ki, turşu mərkəzləri KOH-la neytrallaşdırıldıqdan sonra SM-in əmələ gəlməsi də müşahidə olunmur və katalizator öz aktivliyini birdəfəlik itirir.

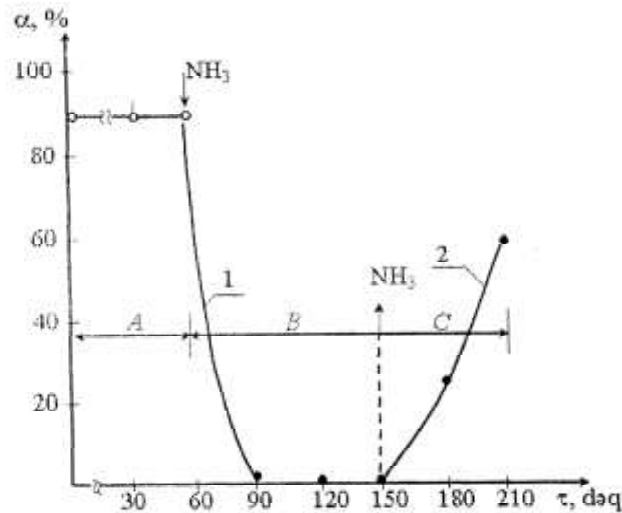


Şəkil 3. Buten-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımına KOH-in təsiri: W=200 s⁻¹; 1-573; 2-673K

Prosesin gedişi zamanı dönər desorbsiya olunmaq xüsusiyyətinə malik olan NH_3 -ün reaksiya qarışığına daxil edilməsi də maraqlı nəticənin alınmasına imkan vermişdir.

Şək.4-də buten-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində 573K temperaturda çevrilmə prosesində maye məhsulun çıxımına (katalizatorun aktivliyinə) NH_3 -ün təsiri təsvir olunmuşdur. Göstərilən stasionar şəraitdə maye məhsulun çıxımı 90% təşkil edir. Lakin ammonyakın reaksiya

qarışığına verilməsindən 30 dəqiqə sonra maye məhsulun çıxımı kəsilərək sifira bərabər olur. Bunu NH_3 molekulların katalizatorun səthində mövcud turşu mərkəzlərindən buten-1-in molekullarını kənarlaşdırıb həmin yeri tutması ilə əlaqələndirmək olar (şək.4, B). Bu zaman olefinin çevrilmə prosesi tamamilə dayandırılmış olur. NH_3 -ün verilməsi ilə katalizatorun aktivliyinin sifira qədər azalması prosesi hər iki mərkəzdə, yəni Brensted və Lyuis turşu mərkəzlərində getməsinə göstərir.



Şək.4. Buten-i-in çevrilmə prosesində NH_3 -ün reaksiya zonasına verilməsinin katalizatorun aktivliyinə təsiri: $W=200 \text{ s}^{-1}$; $t=573 \text{ K}$

NH_3 -ün reaksiya zonasına verilməsi kəsildikdən sonra (şək 4, C) katalizator öz aktivliyini bərpa etməyə başlayır. Bu zaman aktiv mərkəzlərdə adsorbsiya olunmuş NH_3 molekulları reaksiya qarışığının təsiri ilə tədricən desorbsiya olunmağa başlayır. Belə ki, NH_3 -ün verilməsi reaksiya zonasına kəsildikdən 60 dəqiqə sonra katalizator ilkin aktivliyinin 66.6%-ni bərpa edir. Alınmış bu təcrübi nəticələr propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunduqda da alınmışdır [5].

Yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı ilkin HYSS katalizatoru ilə müqayisədə proses zamanı müxtəlif temperaturlarda işləmiş katalizator nümunələrinin turşuluq xassələri arasında fərq müşahidə olunur. Başqa sözlə, buten-1-in çevrilməsi zamanı turşu mərkəzlərində sıxlaşma məhsullarının toplanması ilə

katalizatorun səthində olan turşu mərkəzlərinin miqdarı dəyişikliyə uğrayır.

Buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində 300, 400 və 450°C temperaturlarda səthdə müvafiq olaraq 7.8; 7.15 və 6.0% sıxlaşma məhsulları əmələ gəlir. Bu temperaturlarda, sıxlaşma məhsulları ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunələri üzərində müvafiq olaraq 5.2; 4.75 və 4.35% NH_3 adsorbsiya olunur. İlkin seolit katalizatoru isə 8.6% NH_3 adsorbsiya edir. Bu təcrübi nəticə onu göstərir ki, prosesin başlanğıcında səthdə sıxlaşma məhsullarının əmələ gəlməsi ilə turşu mərkəzlərinin miqdarı nisbətən azalır. Belə vəziyyətdə HYSS katalizatoru öz aktivliyini itirmir. Prosesin temperaturunun 300°C-dən 450°C-ə qədər artırılması ilə səthdə əmələ gələn SM-nin kütləsinin azalmasını onun tərkibində C/H nisbətinin dəyişməsi ilə əlaqələndirmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Мамедова С.А. Исследование реакций уплотнения в процессе окислительного дегидрирования этилбензола на алюмоокисном катализаторе. //Автореф. канд. дисс. Азинефтехим им. М.Азизбекова. Баку. 1975. 23 с. .

Мамедова С.А. Исследование реакций уплотнения в процессе окислительного дегидрирования этилбензола на алюмоокисном катализаторе. //Автореф. канд. дисс. Азинефтехим им. М.Азизбекова. Баку. 1975. 23 с.

2. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитном катализаторе. // II Бакинская. Междун. нефтехим. конф., посв. юбилею Ю.Г.Мамедалиева. 1996. С.184.

Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитном катализаторе. // II Бакинская Междун. нефтехим. конф., посв. Юбилею Ю.Г.Мамедалиева. 1996. С.184.

3. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите. // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. №2/12. Баку. 2001. С.31-35.

Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите. // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. №2/12. Баку. 2001. С.31-35.

4. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Надиров П.А. и др. Исследование активности высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе ароматизации бутиленов. // Kimya problemləri. Bakı. 2006. №1. S.138-140.

Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Надиров П.А. и др. Исследование активности высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе ароматизации бутиленов. // Kimya problemləri. Bakı. 2006. №1. S.138-140.

5. Гашимов Ф.А., Аджамов А.К., Абышов Н.А. Влияние щелочной обработки на активность ВЦК в реакции превращения пропилена. //IV Бакинская Международная Мамедалиевская Нефтехимическая конференция. Баку. 2000 сентябрь, 19-22. С.187.

Gashimov F.A., Adjamov A.K., Abishov N.A. Влияние щелочной обработки на активность VZK в реакции превращения пропилена. // IV Бакинская Международная Мамедалиевская Нефтехимическая конференция. Баку. 2000 сентябрь, 19-22. С.187.

6. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ М.: 1990. т.23. 141 с.

Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ М.: 1990. т.23. 141 с.

7. Дергачев А.А. Автореф. док. дис. М.: 1995. 59 с.

Дергачев А.А. Автореф. док. дис. М.: 1995. 59 с.

8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. А.В.Киселева и Дервинга В.Р. М.: МГУ. 1973. 446 с.

Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. А.В.Киселева и Дервинга В.Р. М.: МГУ. 1973. 446с.

КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ПЕНТАСИЛА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТЕНА-1

Ф.А.Гашимов, В.Г.Мурадханлы, Н.Н.Багирова, Дж.И.Мирзаи

Изучен процесс превращения бутена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе типа пентасил в широком интервале температур (100- 450°C). Установлено, что при 300°C жидкий

продукт реакции состоит, в основном из алифатических, а при 450°C - из ароматических углеводородов. Показано, что при этих температурах катализатор проявляет активность только спустя 25 минут от начала процесса, после накопления на поверхности 7.8 (300°C) и 6.1% (450°C) продуктов уплотнения. При этом катализатор обладает высокой активностью. Нанесение на поверхность катализатора до 0.01% (масс.) KOH приводит к нейтрализации всех кислотных центров. Добавление аммиака в реакционную смесь приводит к полному прекращению процесса превращения бутена-1. Это доказывает, что процесс превращения олефина происходит как на Бренстедовских, так и на Льюисовских кислотных центрах.

Ключевые слова: цеолит, пентасил, бутен-1, катализ, кокс.

ACID AND CATALYTIC PROPERTIES OF PENTASIL TYPE ZEOLITES IN THE COURSE OF 1-BUTENE CONVERSION

F.A.Hashimov, V.G.Muradkhanli, N.N.Bagirova, J.I.Mirzai

Conversion of buten-1 on highly siliceous zeolites catalyst of pentasil-type in a broader range of temperatures (100- 450°C) has been analyzed. It revealed that at 300°C the liquid reaction product consists mainly of aliphatic and at 450°C of aromatic hydrocarbons. At the temperatures above the catalyst is active 25 minutes from the start of the process following the accumulation of condensation products on surfaces 7.8 (300°C) and 6.1% (450°C). Under the circumstances the catalyst displays greater activity. Applying 0.01% (by weight) of KOH to the surface of the catalyst leads to neutralization of the all acid sites. Note that adding ammonia into the reaction mixture leads to complete termination of 1-butene conversion process. This proves that the olefin conversion process occurs both on Bronsted and Lewis acid sites.

Keywords: zeolite, pentasil, 1-butene, catalysis, coke.

Redaksiyaya daxil olub 16.02.2014.