

UOT 66.092.573:546.74

NİKEL KİZELQUR KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ SIXLAŞMA MƏHSULUNUN TƏDQIQI

F.Ç.Müseyyibova, E.Ə.Hüseynova, F.Z.Abuzərli, E.T.Zeynalov

*Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
e-mail: ihm@adna.baku.az*

Termoqravimetrik və kinetik üsullarla Ni/kizelqur katalizatoru səthində sıxlaşma məhsullarının yaranması müəyyən edilmişdir. Sıxlaşma məhsullarının maksimum miqdarı 360°C temperaturda və Lyuis mərkəzlərində yaranır.

Açar sözlər: nikel kizelqur katalizatoru, alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi, koks, benzinin çıxımı, olefinlərin turşu və ketonlara çevrilməsi.

Dövrü ədəbiyyatdan məlumdur ki, bir qayda olaraq bəzi katalitik proseslərdə katalizatorun səthində əmələ gələn koks məhsulun çıxımının azalmasına səbəb olur və ilkin aktivliyinin bərpası üçün katalizator regenerasiya olunur [1-7]. Bununla yanaşı, bir sıra katalitik proseslərdə kontakt kütlənin səthində yaranan sıxlaşma məhsulları prosesin sürətini artırır. Katalitik krekinq prosesində katalizator səthində toplaşan koks, benzinin çıxımına mənfi, alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi, olefinlərin turşu və ketonlara çevrilməsi

proseslərində isə məhsulun çıxımına müsbət təsir göstərildiyi müəyyən olunmuşdur [8-9].

Aşağı molekullu spirtlərin oksid və metallik katalizatorlar üzərində ketonlara çevrilməsi müəyyən olunmuşdur. Son illərdə aparılmış tədqiqatlar əsasında məlum olmuşdur ki, sənaye Ni tərkibli katalizatorlar üzərində izopropil və ikili butil spirtlərindən yüksək çıxımla ketonlar alınır [10-11].

Bu məqalədə əsas məqsəd kinetik və fiziki-kimyəvi metodların köməyi ilə Ni/kizelqur katalizatoru üzərində sıxlaşma məhsulunun tədqiqidir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

İzopropil spirtindən asetonun alınması prosesində istifadə olunan Ni/kizelqur katalizatorunun aktivliyi geniş temperatur intervalında (150-350°C), atmosfer təzyiqində laboratoriya qurğusunda tədqiq olunmuşdur.

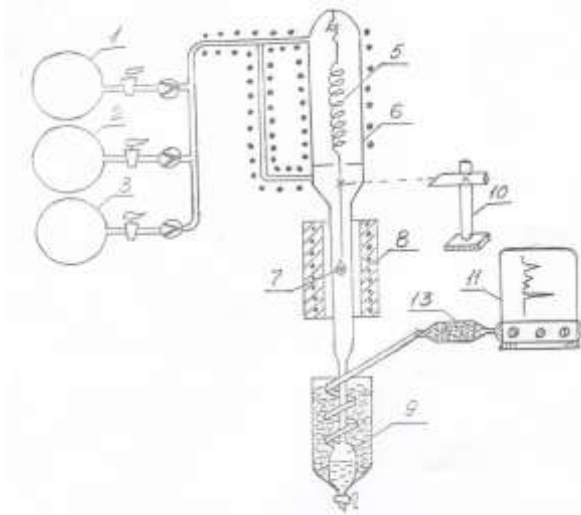
Nümunələrin termiki analizi Derivatograph Q 1050 markalı cihazda atmosfer təzyiqində 10 dər/dəq sürətlə qızdırmaqla aparılıb.

Xammalın və reaksiya məhsullarının analizi xromatoqrafik üsulla aparılmışdır. Bu məqsədlə üzərinə 17%-li polietilenqlikol hopdurulmuş selit-22 sorbenti doldurulmuş kalonka ilə təchiz olunmuş, hərərətli-

ionlaşdırıcı detektoru olan "CHROM-5" xromatoqrafından istifadə olunur.

Reaksiya zamanı alınan qaz məhsullarını istilikkeçirici detektorla təchiz olunmuş "CHROM-5" xromatoqrafında analiz edirlər. Sorbent kimi inzen kərpici (İNZ-600) üzərinə hopdurulmuş dietilenqlikol ilə n-yağ turşusunun eferindən istifadə olunmuşdur.

Nikel kizelqur katalizatorunun səthində izopropil spirtinin çevrilməsi prosesi zamanı sıxlaşma məhsullarının əmələ gəlməsini və oksigenin və hidrogenin katalizator səthinə təsiri 200-300°C temperaturda kvarts yaylı reaktorla təchiz edilmiş Maq-Ben tərəzində öyrənilmişdir.

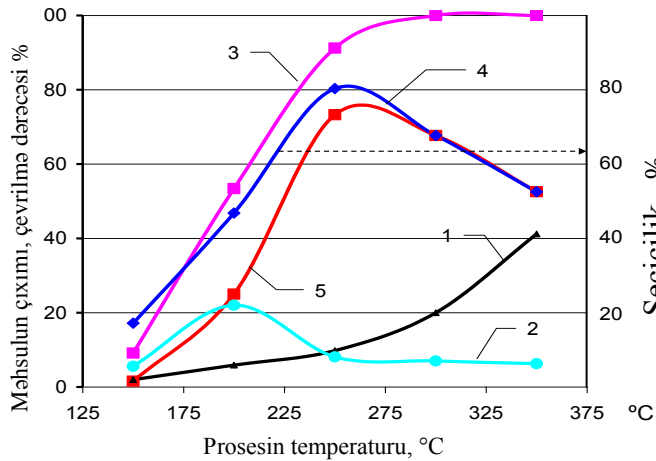


Şəkil 1. Termoqravimetrik qurğunun sxemi. 1-xammal tutumu; 2-hidrogen tutumu; 3-oksigen tutumu; 4-kran; 5-kvars yay; 6-reaktor; 7-kvars zənbil; 8-soba; 9-soyuducu; 10-katetometr; 11-xromatoqraf; 12-sərf tənzimləyici; 13-quruducu

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Aparılmış tədqiqatlar əsasında istifadə edilmiş Ni/kizelqur katalizatoru üzərində 150-350⁰C temperatur intervalında izopropil spirtindən dehidrogenləşmə prosesində aseton,

efir, su və H₂ alınır. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi prosesin optimal temperaturu 250⁰C-dir və bu şəraitdə asetonun maksimal çıxımı spirtin tam konversiyasında 82% təşkil edir.

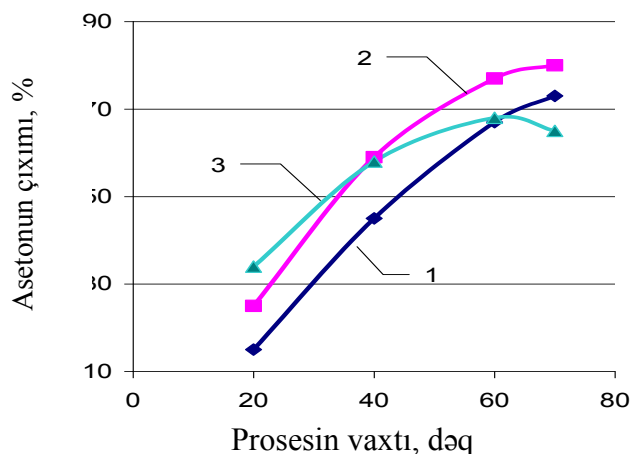


Şəkil 2. Nikel kizelqur katalizatoru iştirakında izo-propanolun katalitik çevrilməsi prosesinin göstəricilərinə temperaturun təsiri. 1-propilenin çıxımı; 2-dipropil efinin çıxımı; 3-izo-propanolun konversiyası; 4-ketona görə seçicilik; 5-asetonun çıxımı.

Məlumdur ki, çox proseslərdə katalizatorların stasionar hala çatması üçün bir saniyədən bir neçə günə qədər vaxt sərf olunması müəyyən olunmuşdur. Tədqiq olunan katalizator üzərində də izopropil spirtinin asetona çevrilməsi üçün müəyyən vaxt tələb olunur (şəkil 3).

Buradan görünür ki, prosesin ilkin mərhələsində asetonun çıxımının dəyişməsi temperaturdan asılı olaraq müəyyən vaxtdan

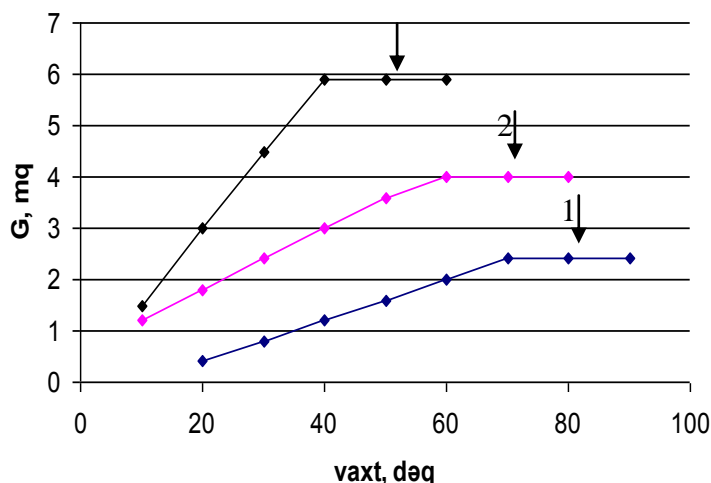
sonra stabilləşir və ya azalır. Prosesin ilkin mərhələsində katalizatorun səthində yaranan reaksiya məhsulları katalizatorun aktivliyinə müəyyən təsir göstərir. 300⁰C temperaturda isə asetonun çıxımının dəyişməsi katalizator səthində sıxlaşma məhsulunun əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olduğu fərz olunur. Sıxlaşma məhsulları əsasən turşuluğu yüksək olan aktiv mərkəzlərdə, yəni Lyuis mərkəzlərində əmələ gəlir.



Şəkil 3. Müxtəlif temperaturalarda asetonun çıxımının kinetik dəyişikliyi. 1-200°C; 2-250°C; 3-300°C.

Termoqravimetrik tədqiqatlar göstərir ki, Ni/kizelqur katalizatorunun səthində sıxlaşma məhsulunun əmələ gəlməsi zamandan və temperaturdan asılıdır. Şəkil 4-dən görünür ki, sıxlaşma məhsulunun

maksimum əmələ gəlməsi 300°C temperaturda müşahidə olunur. 300°C-də stasionar hal 40 dəqiqədən, 250 °C 60 dəqiqədən, 200 °C temperaturda isə 70 dəqiqədən sonra müşahidə olunur.



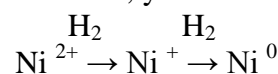
Şəkil 4. İzopropil spirtinin 200, 250, 300°C temperaturalarda çevrilməsi zamanı Ni/kizelqur katalizatoru üzərində toplanan sıxlaşma məhsullarının kinetik ayrılıqları. 1-200°C; 2-250°C; 3-300°C.

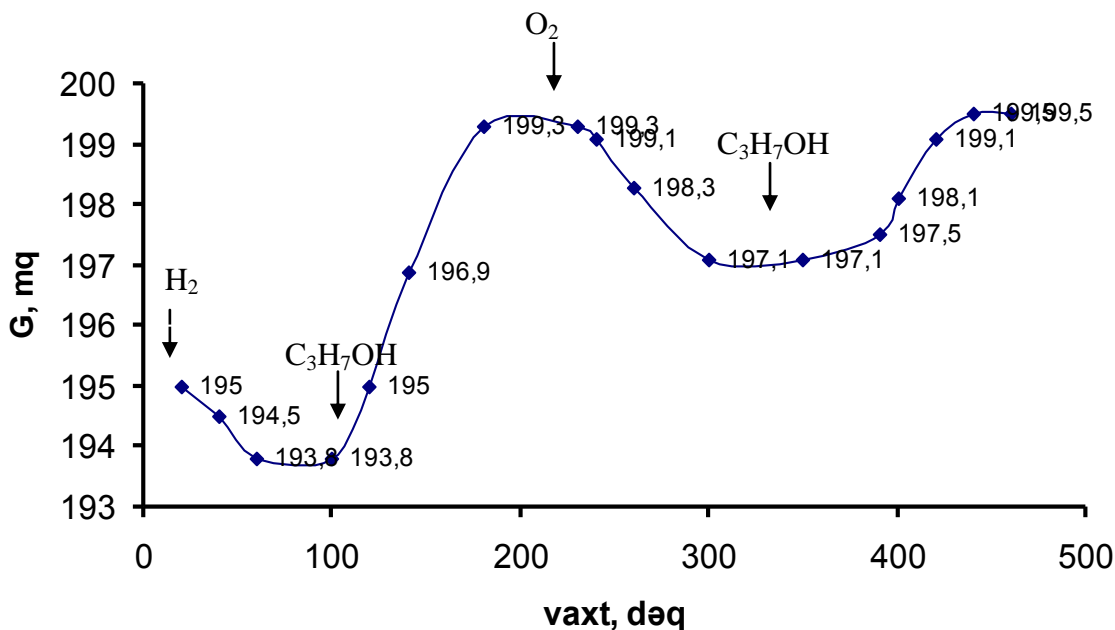
Şəkil 5-də isə H₂ və havanın O₂-ni mühitində Ni/kizelqur katalizatoru üzərində 280°C temperaturda izopropil spirtinin çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsulunun əmələ gəlməsinin zamandan asılılığı göstərilmişdir.

G_{kat}=195.5 mq; ↓ H₂; ↓ O₂; ↓ C₃H₇OH – uyğun olaraq hidrogen, oksigen və spirtin verildiyi andır.

Məlumdur ki, sənaye Ni/kizelqur katalizatoru oksigenə qarşı çox həssasdır və

fərz olunur ki, oksigen iştirakında Ni → NiO çevrilməsi baş verir. Termoqravimetrik tədqiqatlar əsasında müəyyən olunmuşdur ki, 250-300°C temperatur intervalında H₂ mühitində katalizə cavabdeh olan nikel, oksid formasından metal formasına keçərək katalizator kütləsinin müəyyən qədər azalmasına səbəb olur, yəni



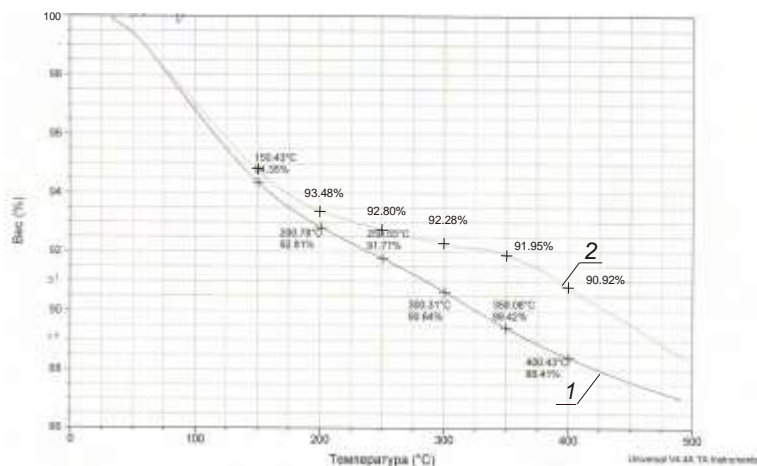


Şəkil 5. 250-300⁰C temperaturda ardıcıl olaraq H₂-nin və O₂-nin iştirakında Ni/kizelqur katalizatoru səthində izopropil spirtinin çevrilməsi nəticəsində sıxlaşma məhsulunun miqdarının vaxtdan asılılığı.

Ardıcıl olaraq izopropil spirtinin iştirakında sıxlaşma məhsulunun əmələ gəlməsi nəticəsində katalizator kütləsinin təkrar artması baş verir. Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, sıxlaşma məhsulu 60 dəqiqə ərzində artır və sonradan stasionar vəziyyətə çatır. 60 dəqiqə ərzində sıxlaşma məhsulunun miqdarı 5.5 mç təşkil edir. Katalizatorun səthində sıxlaşma məhsulunun müəyyən həddə qədər artması və sonradan stabilləşməsinin baş verməsi ilə belə fərz etmək olar ki, sıxlaşma məhsulu ancaq müəyyən aktiv mərkəzlərdə monomolekulyar adsorbsiya olunur və səth

tamam tutulduqdan sonra adsorbsiya prosesi baş vermir. O₂ mühitində isə katalizator kütləsində baş verən azalma, səthdə olan sıxlaşma məhsullarının yanması ilə əlaqədardır.

Ni/kizelqur katalizatoru səthində sıxlaşma məhsulunun əmələ gəlməsi termoqravimetrik (TQA) analizinin göstəriciləri ilə təsdiq olunur (şəkil 6). Katalizatorun termoqravimetrik tədqiqatlarının müqayisəli nəticələri 0-500⁰C temperatur intervalında, azot mühitində katalizdən əvvəl (1) və sonra (2) aparılmışdır.



Şəkil 6. Katalizdən əvvəl (1) və sonra (2) Ni/kizelqur katalizatorunun TQA göstəriciləri.

50-150⁰C temperatur intervalında kütlənin kifayət qədər azalması (5.65 %), ilkin katalizator nümunəsi səthində adsorbsiya olunmuş su molekullarının buxarlanması ilə əlaqəli olması ehtimal olunur. Belə ki, dehidrogenləşmə prosesində iştirak edən nümunədə bu göstərici bir qədər azdır, bu da suyun müəyyən hissəsinin reaksiya mühitində qaldığı müddətdə buxarlanması ilə əlaqədardır.

Şəkildən görüldüyü kimi TQA tədqiqatlarında temperaturun artması ilə ilkin katalizator kütləsinin azalması (100⁰C

temperaturda təxminən 3%), nümunədən karbohidrogen qarışıqlarının buxarlanması ilə əlaqəli olması güman olunur. Bununla yanaşı, işlənmiş katalizator nümunəsindən alınmış enli piklərdən onun səthində müxtəlif təbiətli sıxlaşma məhsullarının iştirakı ehtimal olunur.

Artıq 400⁰C-dən yuxarı temperaturda katalizator kütləsinin azalması zəif kondensləşmiş koks qalıqlarından ibarət sıxlaşma məhsullarının parçalanması nəticəsində baş verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. // Кинетика и катализ. 1976. т. 17. в.2. С. 434-439.
2. Т.Г.Алхазов, А.Е.Лисовский, С.А.Мамедова. III Советско-Японский семинар по катализу. Алма-Ата. 1975. С. 16.
3. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы М. Мир. 1973. с. 286.
4. А.Н.Шақун, Ю.П.Ясьян, С.М.Литвинова. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 2. С. 39.
5. П.Ю.Сериков, Г.Д.Чукин. // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 5. С. 19.
6. Р.Р.Алиев, М.И.Лупина. // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 5. С. 21.
7. П.Ю.Сериков, Г.Д.Чукин. // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 4. С. 37.
8. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е., Мамедова С.А. // Кинетика и катализ. 1975. т.16. вып.5. С.1254.
9. Müller N., Moos R., Jess A. // Chemical Engineering Technology. 2010. №1. P.103-112.
10. Mammadkhanova S., Adjamov K. // Kimya problemləri. 2005. №1. S. 44.
11. Мехтиева Н.Т., Поладов Ф.М., Аджамов А.К. // IV Republican Conference on Chemistry. Tbilisi. 2004. P. 75.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА Ni/KИЗЕЛЬГУР

Ф.Ч.Мусеибова, Э.А.Гусейнова, Ф.З.Абузарли, Э.Т.Зейналов

Кинетическим и термогравиметрическим методами установлено образование продуктов уплотнения на поверхности катализатора Ni/кизельгур. Максимальное количество продуктов уплотнения образуется на Льюисовских центрах при 360⁰C.

STUDY OF COMPACTION PRODUCTS ON THE SURFACE OF Ni/KIZELGUR CATALYST

F.C.Museibova, E.A.Huseynova, F.Z.Abuzarli, E.T.Zeynalov

Using thermogravimetric and kinetic methods formation the compaction of products on the surface if Ni/kizelgur catalyst established. The maximum quantity of compaction products has been observed on the Lewis centres at 360⁰C.