

UOT 665.656.621.384

İZOMERLƏŞMƏ PROSESİNİN MÜXTƏLİF SEOLİTTƏRKİBLİ KATALİZATORLARININ İQ-SPEKTRLƏRİ

E.T.Zeynalov*, M.N.Əsgərova*, S.E.Yusubova*, N.T.Əliyeva**

*ADNA, "Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ

**Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20 ; e-mail: zeto@box.az

Mövcud tədqiqat işində n-heksanın izomerləşmə prosesində istifadə olunan müxtəlif seolittərkibli katalizatorların İQ-spektrlərinin tədqiqi həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun izomerləşmə aktivliyi ilə strukturu arasında asılılıq mövcuddur.

Açar sözlər: izomerləşmə, seolittərkibli katalizator, nikel, İQ-spektroskopiya.

Mühərrik yanacaqlarının oktan ədədini artırmaq üçün lazım olan izoalkanlar normal alkanların bifunksional katalizatorlar üzərində izomerləşməsindən alınır. Onların içərisində metalseolit sistemlər xüsusi yer tutur. Seolit katalizatoru matrisası kimi istifadə etmək üçün ən perspektivli material gil hesab olunur. Neft-kimya və neft emalı sənaye proseslərində, əsas etibarilə, karbohidrogenlərin çevrilməsi reaksiyalarında katalizator kimi seolitlər geniş tətbiq tapmışlar [1-4].

İnfracırmızı spektroskopiya (İQ) üzvi birləşmələrin əsas analiz üsullarından biri hesab edilir. Müasir İQ-spektroskopiya üzvi maddələrin struktur xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi üçün ən sürətli üsuldur. İQ-spektroskopiyanın köməyiylə müxtəlif funk-

sional qruplar: karbonil, hidrosil, amid, amin, sian və s., həmçinin müxtəlif doymamış fraqmentlər: ikili və üçlü karbon-karbon rabitələri, aromatik və ya heteroaromatik sistemləri tez və asan eyniləşdirilir. İQ-spektroskopiya üsulu ilə molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsir, məsələn, hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsini öyrənmək olar. Oduncaq kimyası və təbii birləşmələr kimyasında İQ-spektroskopiyanın köməyiylə karbohidratların, liqinlərin, amin turşuların, terpenlərin, sterodilərin və bir çox başqa maddələrin strukturu tədqiq edilir [5].

Mövcud tədqiqat işinin məqsədi – n-heksanın izomerləşmə prosesində istifadə olunan müxtəlif seolittərkibli katalizatorların İQ-spektrlərinin tədqiqidir.

EKSPERİMENTİN METODİKASI

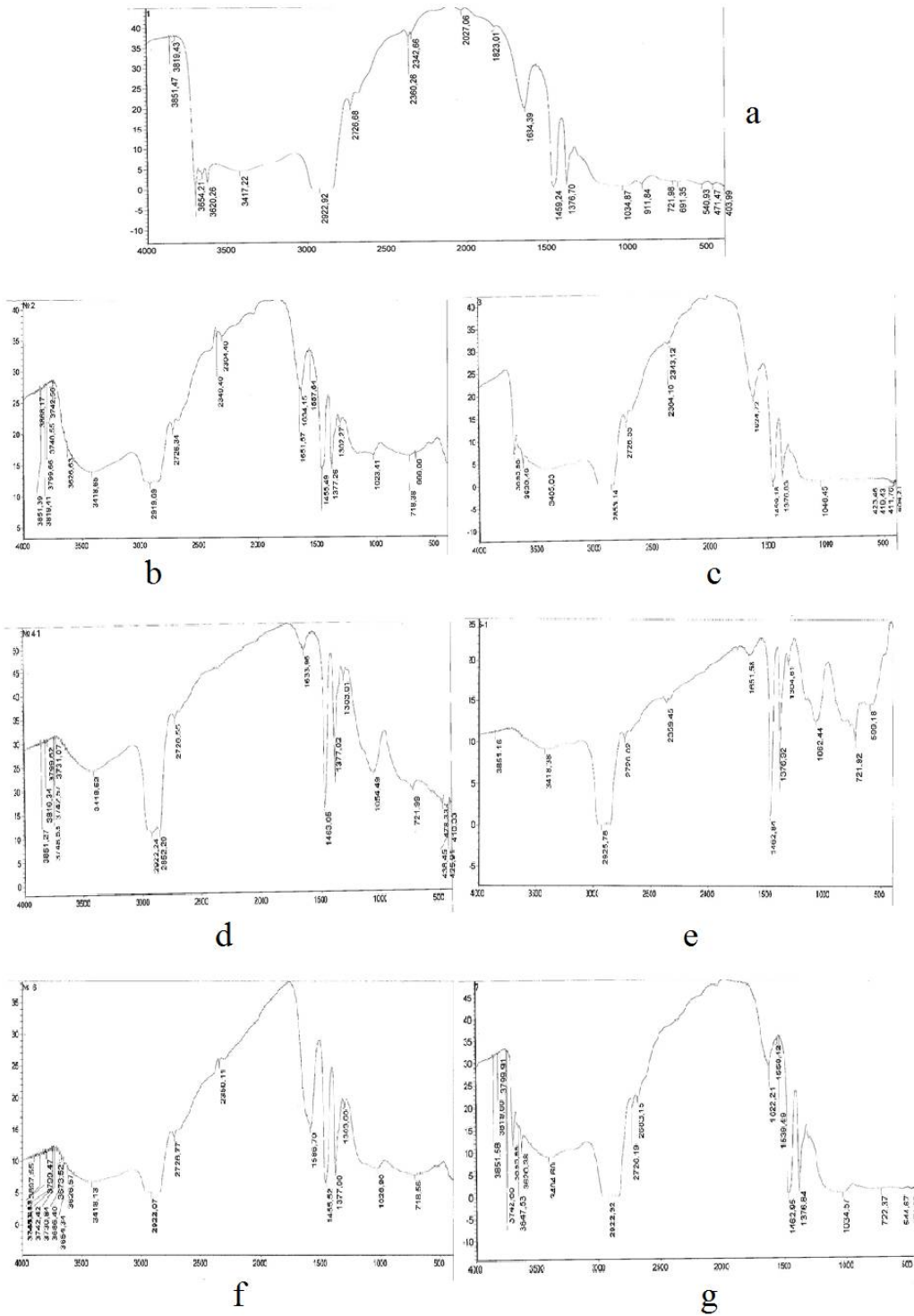
Tədqiqat obyektini kimi müxtəlif seolittərkibli katalizatorlar: OMNİCAT 210P, katalizdən əvvəl və sonra H-OMNİCAT, H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ (hopdurma və ionmübadilə üsulu ilə alınmış) nümunələri istifadə edilmişdir. Nümunələrin İQ-spektrləri

"Thermo Fisher Scientific" (ABŞ) şirkətinin Nicolet iS10 modeli furie-spektrometri [6] vasitəsilə çəkilmişdir. Nümunələr vazelin yağında həll edilmiş və spektrlər 4000-400 sm⁻¹ hədlərində çəkilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

n-Heksanın izomerləşmə prosesi üçün daşıyıcı kimi katalitik krekinq prosesində katalizator kimi işlədilən OMNİCAT 210P

istifadə edilmişdir. Ona görə də, ilk növbədə, ilkin OMNİCAT 210P katalizatorunun İQ-spektri çəkilmişdir (şəkil 1, a.)



Şəkil 1. Müxtəlif seolittərkibli katalizatorların İQ-spektrləri:
 a – OMNİCAT 210P katalizatoru; b,c – uyğun olaraq, katalizdən əvvəl və sonra H-OMNİCAT; d,e – uyğun olaraq, katalizdən əvvəl və sonra H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ hopdurma üsulu ilə; f,g – uyğun olaraq, katalizdən əvvəl və sonra H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ ionmübadilə üsulu ilə.

Şəkildən görüldüyü kimi, 3700-3500 sm^{-1} intervalında udulma zolaqları OH qrupunun valent rəqslərinə aiddir. 3417, 1634 və 691 sm^{-1} udulma zolaqları nümunənin tərkibində suyun mövcudluğunu göstərir. Nümunələr vazelin yağında həll edildiyi üçün 2922, 1459 və 721 sm^{-1} udulma zolaqları vazelin yağına uyğun gəlir. Bildiyimiz kimi, OMNİCAT katalizatoru alümosilikat tərkibliyədir. Ona görə də onlar üçün 1100-900 sm^{-1} sahəsində çox intensiv udulma zolaqları tapılmışdır. Bu zolaqların həm sayı, həm də vəziyyəti bir mineraldan digərinə keçid zamanı xeyli dəyişir. Bununla yanaşı, valent Si – O rabitəsinin udulma zolaqlarını 500-300 sm^{-1} sahəsində görmək olar [7].

Sonrakı tədqiqatlarda OMNİCAT 210P hidrogen formaya çevrilmişdir. H-OMNİCAT katalizatorunu hazırlamaq üçün sənaye OMNİCAT-210P katalizatoru ilə 2N NH_4NO_3 məhlulu ilə emal edilmişdir. Alınmış nümunənin həm katalizdən əvvəl (şəkil 1,b), həm də katalizdən sonra (şəkil 1,c) İQ-spektrləri çəkilmişdir.

Şəkillərdən görünür ki, əvvəlki nümunədə olduğu kimi, 3800-3600 sm^{-1} sahəsindəki udulma zolaqları OH qrupa; 3418, 3405, 1634, 1624 sm^{-1} udulma zolaqları nümunələrin tərkibində suyun mövcudluğunu; 2919, 2853, 1459, 1455, sm^{-1} udulma zolaqları isə nümunələrin həll edildiyi vazelinə uyğun gəlir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, H-OMNİCAT hazırlamaq üçün sənaye OMNİCAT katalizatoru NH_4NO_3 məhlulu ilə işlənmişdir. Ona görə də 1380-1350 sm^{-1} intervalında aşkar edilmiş xarakteristik udulma zolaqları nitratların mövcudluğunu göstərir. N-heksanın izomerləşmə prosesi hidrogen mühitində aparıldığı üçün bu nitrobirləşmələrin bir hissəsi hidrogenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq aminlərə çevrilir ki, 1650-1590 sm^{-1} sahəsindəki udulma zolaqları birli aminlərin və 1650-1550 sm^{-1} sahəsindəki zolaqlar isə ikili aminlərin mövcudluğunu göstərir. Həmçinin hər iki nümunədə silikatlar üçün xarakterik olan udulma zolaqları da (1100-900 sm^{-1}) aşkar edilmişdir. Şəkil 1,b-dan görüldüyü kimi, 931-692 sm^{-1} sahəsindəki udulma zolağı NaNO_3 -ə uyğun gəlir. Bu onunla izah olunur ki, H-OMNİCAT daşıyıcısı hazırlanan zaman məhlulun tərkibində az

miqdarda Na metalı qalmışdır və ammonium-nitratla işlənildiyi zaman onunla qarşılıqlı təsirdə olaraq natrium-nitratə çevrilmişdir.

Bundan sonra, n-heksanın izomerləşməsi üçün tərəfimizdən aktiv daşıyıcı üzərində müxtəlif üsullarla katalizatorlar sintez edilmişdir [8-9]. Əvvəlcə H-OMNİCAT daşıyıcısı hidrogen-flüorid və nitrat turşusu ilə işlənmişdir. Alınmış daşıyıcıya iki üsulla: hopdurma və ionmübadilə üsulu ilə promotorlu aktiv komponent hopdurulur. Promotor duzu kimi nikel-tərkibli duzlardan: nikel nitrat, nikel karbonat və nikel formiatdan istifadə edilmişdir. Hopdurma üsulunda məhlul: daşıyıcı nisbəti 1:1 nisbətində götürülmüşdür. Hər iki üsulla alınmış katalizatorların aktivliyi yoxlanılmışdır. Alınmış nəticələrdən müəyyən edilmişdir ki, hər iki üsulla alınmış H-OMNİCAT/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nümunəsi daha çox aktivlik göstərmişdir. Bununla əlaqədar olaraq, hopdurma üsulu ilə alınmış H-OMNİCAT/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ katalizatorunun katalizdən əvvəl (şəkil 1,d) və sonrakı (şəkil 1,e) İQ-spektrləri çəkilmişdir.

Şəkillərdən görünür ki, 1110-1000 sm^{-1} sahəsindəki intensiv udulma zolaqları C-F rabitəsinə uyğun gəlir. Bundan başqa, ~ 725 sm^{-1} sahəsindəki orta intensivlikli udulma zolaqları SiF_6^{2-} birləşmələrinə aiddir [10-11]. Katalizdən əvvəlki nümunədə (şəkil 1,d) 480-410 sm^{-1} sahəsindəki udulma zolaqları nümunənin tərkibində nikel birləşmələrinin olduğunu göstərir. Belə ki, ~ 475 sm^{-1} -də NiO , ~ 420 sm^{-1} -də NiCl_2 udulma zolaqları aşkar edilmişdir. Katalizdən sonra həmin udulma zolaqlarının olmaması hidrogen şəraitində bu birləşmələrin metallik nikelə qədər reduksiyası ilə əlaqələndirilir. Əvvəlki nümunələrdə olduğu kimi, bu nümunələrdə də 3418, 1651, 1633 sm^{-1} sahələrdə udulma zolaqları suyun; 2925, 2922, 2852, 1463 sm^{-1} udulma zolaqları vazelinin mövcudluğunu göstərir. Bundan başqa, 1380-1350 və 1300-1255 sm^{-1} sahələrdə nitrobirləşmələrin (R-O-NO_2), 1650-1590 sm^{-1} sahəsindəki udulma zolaqları birli aminlərin və 1650-1550 sm^{-1} sahəsindəki zolaqlar isə ikili aminlərin mövcudluğunu göstərir.

İonmübadilə zamanı məhlul: daşıyıcı = 2:1 nisbətində qarışdırılmışdır. Analoji qaydada bu üsulla alınmış ən aktiv nümunənin

(H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂) katalizdən əvvəl (şəkil 1,f) və katalizdən sonrakı (şəkil 1,g) İQ-spektrləri çəkilmişdir. İonmübadilə üsulu ilə alınmış nümunələrin İQ-spektrləri hopdurma üsulu ilə alınmış nümunələrin İQ-spektrləri ilə oxşardır (su, vazelin, nitrobirləşmələrin, aminlərin mövcudluğuna görə). Prinsipial fərq ondan ibarətdir ki, hopdurma üsulundan fərqli olaraq, burada nikel birləşmələrin udulma zolaqlarının sayı və intensivliyi aşağıdır. Belə ki, katalizdən əvvəlki nümunədə (şəkil 1,f) 471 sm⁻¹ sahəsindəki udulma zolağı NiO-in mövcudluğunu göstərir. Prosesdən sonra bu

zolağın olmaması onunla əlaqədardır ki, proses hidrogen mühitində aparılır və bu zaman NiO hidrogenlə reduksiya olunaraq metallik nikelə çevrilir. Bundan başqa, ~ 725 sm⁻¹ sahəsindəki orta intensivlikli udulma zolaqları SiF₆²⁻ birləşmələrinə aiddir [10-11].

Beləliklə, katalizatorların tərkibi barədə aparılmış nəzəri fikirlər İQ-spektroskopiya tədqiqatları nəticəsində öz sübutunu tapmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun izomerləşmə aktivliyi ilə strukturu arasında asılılıq mövcuddur.

ƏDƏBİYYAT

1. Мачинская М.Е., Брещенко Е.М., Ремизов В.Г. Влияние химического состава матрицы на свойства цеолитсодержащих катализаторов крекинга. // В сб.: Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. Труды ГрозНИИ. Вып. 27. Ч. 1. Грозный, 1974. (Machinskaja M.E., Breshhenko E.M., Remizov V.G. Vlijanie himicheskogo sostava matricy na svojstva ceolitsoderzhashhih katalizatorov krekinga. // V sb.: Ceolity i ceolitsoderzhashhie katalizatory. Trudy GrozNII. Vyp. 27. Ch. 1. Groznyj, 1974.)
2. Закарина Н.А., Цхе Л.А., Фазлид - динова Н.Б. Матрица для цеолитсодержащих катализаторов нефтепереработки. // В сб.: Новости науки Казахстана. Вып. 4. Нефтехимия, катализ, электрохимия. Алматы, 1998. (Zakarina N.A., Che L.A., Fazliddinova N.B. Matrica dlja ceolitsoderzhashhih katalizatorov neftepererabotki. // V sb.: Novosti nauki Kazahstana. Vyp. 4. Neftehimija, kataliz, jelektrohimija. Almaty, 1998.)
3. Применение цеолитов в катализе. Под ред. акад. Борескова Г.К., чл-корр. Миначева Х.М. Новосибирск: "Наука", 1977, 192 с. (Primenenie ceolitov v katalize. Pod red. akad. Boreskova G.K., chl-korp. Minacheva H.M. Novosibirsk: "Nauka", 1977, 192 s.)
4. Пигузова Л.И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977, 77 с. (Piguzova L.I. Novye sverhvysokokremnezemnye ceolity i ih primenenie v neftepererabotke. M.: CNIIT Jeneftehim, 1977, 77 s.)
5. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Учебное пособие, СПб: СПбГЛТА, Санкт-Петербург, 2007, 54 с. (Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Shhukin A.O., Fedulina T.G. Infrakrasnaja spektroskopija organicheskix i prirodnyh soedinenij. Uchebnoe posobie, SPb: SPbGLTA, Sankt-Peterburg, 2007, 54 s.)
6. US.C.31.001.A № 43854
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Перевод с английского, Под ред. Пентина Ю.А., Изд-во Иностранной литературы, М. 1963, 590 с. (Bellami L. Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul. Perevod s anglijskogo, Pod red. Pentina Ju.A., Izd-vo Inostrannoj literatury, M. 1963, 590 s.)
8. Zeynalov E.T., Hüseynova E.Ə., Əcəmov K.Y. "Seolittərkibli nikel katalizatorları üzərində heksanın hidroizomerləşməsi". Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki Konfransının materialları, II cild, Bakı, 2-3 dekabr 2014, səh. 144-147.

9. Zeynalov E.T., Əsgərova M.N., Əcəmov K.Y. "Xüsusi səthin katalizatorun izomerləşmə aktivliyinə təsiri". "XƏZƏRNEFTQAZYATAQ" - 2014 elmi-təcrübi konfrans, Bakı, 24-25 dekabr, 2014, səh. 243-245.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, М. 2012, 54 с.
- (Tarasevich B.N. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, М. 2012, 54 с.)
11. Колесник И.В., Саполетова Н.А. Инфракрасная спектроскопия. Методическая разработка, М. 2011, 88 с. (Kolesnik I.V., Sapoletova N.A. Infrakrasnaja spektroskopija. Metodicheskaja razrabotka, М. 2011, 88 с.)

ИК-СПЕКТРЫ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Э.Т.Зейналов, М.Н.Аскерова, С.Э.Юсубова, К.Ю.Аджамов

* Азербайджанская государственная нефтяная академия,
** НИИ "Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия"
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: zeto@box.az

В работе представлены результаты исследования ИК-спектров различных цеолитсодержащих катализаторов, которые используются в процессе изомеризации n-гексана. Установлено, что существует зависимость между изомеризирующей активностью и структурой катализатора.
Ключевые слова: изомеризация, цеолитсодержащий катализатор, никель, ИК-спектроскопия

IR-SPECTRA OF VARIOUS ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS OF ISOMERIZATION PROCESSES

E.T.Zeynalov, M.N.Asgarova, S.E.Yusubova, K.Y.Adjamov

Azerbaijan State Oil Academy,
Research Institute "Geotechnological problems of oil, gas and chemistry"
20 Azadlig Ave., Baku AZ 1010, Azerbaijan Republic; e-mail: zeto@box.az

The provides results of IR-spectra research into various zeolite-contains catalysts which are used in the isomerization of n-hexane. It has been established that there is dependence between the structure of catalyst and isomerization activity.

Keywords: isomerization, zeolite-contains catalyst, nickel, IR-spectroscopy.

Redaksiyaya daxil olub 05.03.2015.