

UOT 541.128.34:549.67:541.64:547:313

İZOBUTENİN PENTASIL TIPLİ SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ ÇEVRİLMƏ PROSESİNİN QANUNAUYGUNLUĞU

C.İ.Mirzai, F.A.Həşimov, İ.C.Əhmədova, Z.A.Talıbova

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: mirzacabravil@gmail.com

Təqdim olunan işdə yüksək silisiumlu seolitin H-forması (HYSS) üzərində izobutenin geniş temperatur intervalında çevrilmə prosesi öyrənilmişdir. Bu prosesdə maye məhsulun çıxımı 150 °C temperaturdan sonra başlayır. Reaksiyanın 150-250 °C temperaturlarında maye məhsul, izobutenin dimer- və trimerindən ibarətdir və bu halda (250 °C, W=300 saat⁻¹) konversiya 61.2% təşkil edir. Temperaturun artırılması ilə maye məhsulun çıxımı və çevrilmə dərəcəsi artır və 300 °C-də müvafiq olaraq 67.5 və 85.2% (300 saat⁻¹) təşkil edir. Bu prosesin əsas qanunauyğunluğu ondan ibarətdir ki, maye məhsulun əmələ gəlməsi səthdə müvafiq miqdarda sıxlaşma məhsullarının (SM) əmələ gəlməsindən sonra baş verir. Proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in təbiəti qravimetrik və diferensial-termiki analizlər vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 300 °C-dən başlayaraq proses zamanı səthdə əmələ gələn SM iki müxtəlif termostabil fazalardan ibarətdir. Prosesin temperaturunun artırılması ilə DTA əyrisindəki maksimumlar nisbətən yüksək temperatur tərəfə sürüşür. Bu SM-da C/H nisbətinin dəyişməsi ilə əlaqələndirilə bilər. SM ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunəsi praktiki olaraq öz aktivliyini itirmir.

Açar sözlər: izobuten, kataliz, koks.

Karbohidrogenlərin alyumooksid və seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları onun aktivliyinə müxtəlif cür təsir edə bilər. Proses zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının (SM) təbiəti temperaturdan, reaksiyada iştirak edən reagentlərin və katalizatorun fiziki-kimyəvi xassələrindən aslıdır [1-3]. Son illərdə aparılan tədqiqat işlərindən alınan nəticələr göstərir ki, proses zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları katalizatorun aktivliyinə əks təsir göstərmir [4,5].

C₂-C₄ olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi yalnız prosesin

başlanğıc anından 20-25 dəqiqə müddətində səthdə 6-8% sıxlaşma məhsulları (SM) əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur [5-9]. Alınmış bu nəticəni kiçik molekul kütləli olefinlərin çevrilmə prosesinin əsas qanunauyğunluğu kimi qəbul etmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, kiçik molekul kütləli alkenlərin çevrilmə prosesinə bir sıra tədqiqat işləri həsr edilsə də səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının katalizatorun aktivliyinə təsiri praktiki olaraq nəzərə alınmamışdır [10]. Təqdim olunan işdə izobutenin yüksək silisiumlu seolitin H-forması üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti və onun prosesdə rolu öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Prosesdə istifadə olunan izobuten, üçlü butil spirtinin 350°C γ -Al₂O₃ katalizatoru üzərində dehidratasiyasından alınmışdır. Tədqiqat obyekti kimi yüksək silisiumlu seolit katalizatorunun H-formasından (SiO₂/Al₂O₃=60, Na₂O<0.1%) istifadə olunmuşdur. İzobutenin çevrilmə prosesi

içərisində 2sm³ katalizator layı yerləşdirilmiş reaktora malik olan axınlı laboratoriya qurğusunda, geniş temperatur intervalında (100-500°C) tədqiq olunmuşdur. Reaksiyanın qaz və maye məhsulların analizi JIXM-8MД xromatoqrafı və ФТ-02 spektometri vasitəsi ilə aparılmışdır.

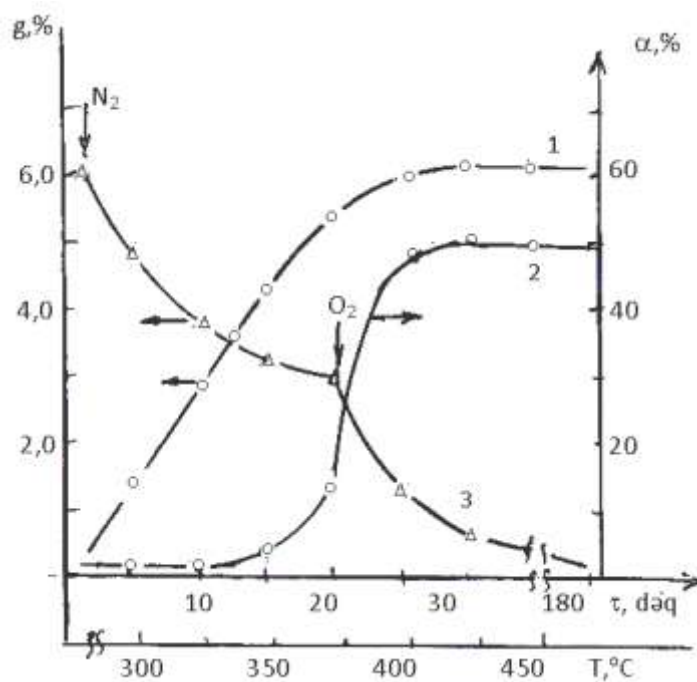
Qaz fazanın analizini aparmaq üçün üzərinə 15% vazelin hopdurulmuş İH3-600 adsorbenti doldurulmuş, diametri 3mm, uzunluğu 6m olan kalonkadan istifadə olunmuşdur. Maye fazanın analizi isə üzərinə 15% polietilenqlukol-adipinat hopdurulmuş İH3-600 adsorbentindən istifadə olunmuşdur.

Proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının kütləsi və regenerasiyası Mak-Ben tərəzisi ilə təchiz olunmuş qravimetrik qurğuda öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturlarda kokslaşmış katalizator nümunəsinin diferensial-termiki analizi E.Paulik, R.Paulik, G.Erdey (MOM firması) sistemli derivatoqrafı vasitəsilə aparılmışdır.

Bu prosedə katalizatorun aktivliyi (maye məhsulun çıxımı) 150°C temperaturdan başlayaraq müşahidə olunur. Prosesin temperaturunun 300 °C-də və 300 saat⁻¹ həcmi sürətdə çevirmə dərəcəsinin ədədi qiyməti və maye məhsulların çıxımı müvafiq olaraq 85.2

və 67.5% təşkil edir. Etilen və buten-1-in seolit katalizatoru üzərində çevirmə prosesində olduğu kimi [7,8] izobutenin çevirmə prosesində də maye məhsulun çıxımı başlanğıc anından 20-25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthi SM ilə modifikasiya olunduqdan sonra müşahidə olunur.

Şəkil 1-də 450°C temperaturda izobutenin HYSS katalizator üzərində çevirməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in(1) və maye məhsulun çıxımının (2) zamandan və katalizatorun regenerasiyasının temperaturdan (3) asılılığı verilmişdir. Bu temperaturda başlanğıc anından 25 dəqiqə müddətində sıxlaşma məhsullarının intensiv toplanması baş verir (şək.1, əyri 1). Bu temperaturda SM kütləsinin maksimal qiyməti 6.1% təşkil edir. Katalizatorun səthi SM ilə modifikasiya olunduqdan sonra maye məhsulların çıxımı 48.9% təşkil edir (şək.1, əyri 2).



Şək.1. İzobutenin 450°C temperaturda HYSS katalizatoru üzərində çevirməsi zamanı SM-in (1) və maye məhsulun (2) zamandan və katalizatorun regenerasiyasının temperaturdan asılılığı: $W=300\text{saat}^{-1}$

Qravimetrik tədqiqat nəticəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 300-450°C temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn SM mürəkkəb tərkibə malikdir. Belə ki, onun bir hissəsi azot axınının verilməsi ilə qızdırılmaqla desorbsiya olunsada, yerdə

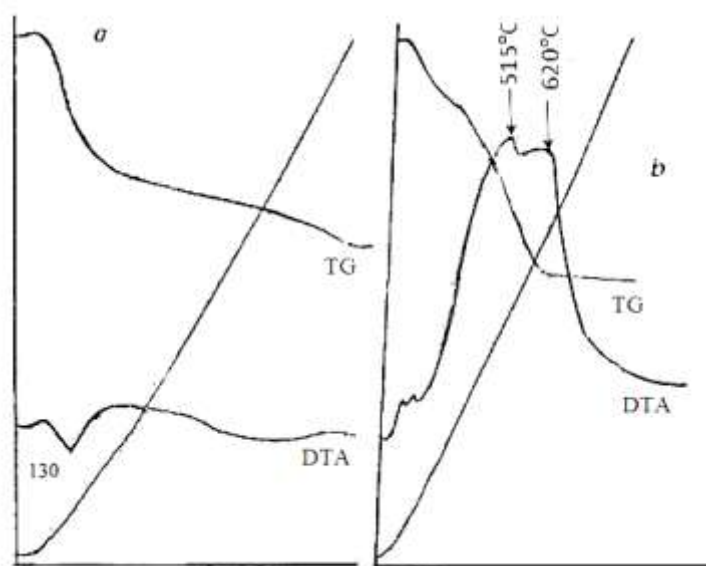
qalan hissəsi isə hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə kənarlaşdırılır. Buna oxşar nəticələr prosesin 300°C temperaturunda da alınmışdır [9]. Prosesin temperaturunu 200; 250; 300; 350 və 450°C saxladıqda səthdə

əmələ gələn SM kütləsi müvafiq olaraq 7.3; 7.5; 8.0; 6.1% təşkil edir.

Prosesin yuxarıda göstərilən qanuna uyğunluğu, axınlı laboratoriya qurğusunda katalizatorun aktivliyinin təyin olunmasına paralel olaraq Mak-Ben tərəzisi ilə təchiz olunmuş qravmetrik qurğuda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının kütləsinin təyin edilməsi ilə alınmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, 150-300°C temperaturda alınmış maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 400-450°C

temperaturalarda isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Proses zamanı 450°C temperaturda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təbiəti diferensial-termiki analiz vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Şəkil 2-də 450°C temperaturda 8-10 saat işləmiş HYSS katalizatorun diferensial-termiki analizinin nəticələri verilmişdir. İlkin seolitın DTA əyrisində 130°C-də müşahidə olunan effekt seolit suyunun dehidratasiyası ilə əlaqədardır (şəkil 2, a).



Şəkil.2. Yüksək silisiumlu seolitinin ilkin (a) və 450°C-də 10 saat müddətində izobutenin çevrilmə prosesində işləmiş (b) katalizatorun diferensial-termiki analizi

Göründüyü kimi prosesdə 450°C temperaturda ~8 saat işləmiş katalizatorun DTA əyrisi ilkin haldan kəskin şəkildə fərqlənir. Bu temperaturda işləmiş katalizatorun DTA əyrisində 515 və 620°C temperaturalarda müşahidə olunan ekzotermik effektlər səthdə əmələ gələn SM-in -ləşdirilməsi ilə əlaqədardır. 450°C temperaturda işləmiş nümunənin DTA əyrisindəki maksimumlar nisbətən kiçik temperaturalarda (300, 400°C) işlənmiş [9] nümunələrin DTA əyrisindəki maksimumlar nisbətən yüksək

temperatur tərəfə sürüşür (şəkil.2, b). Bu prosesin temperaturunun 300°C-dən 450°C qədər artırılması ilə sıxlaşma məhsullarında C/H-in dəyişməsi ilə əlaqədardır. Göstərilən temperaturda sıxlaşma məhsulları ilə modifikasiya olunmuş seolit nümunəsi praktiki olaraq öz aktivliyini itirmir. 450°C temperaturda maye məhsulun əsas hissəsinin aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olmasını həm də SM-in dehidrogenləşdirici xassəyə malik olması ilə əlaqələndirmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120с.
//Бууанов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 120с.
- 2.Руденко А.П. // Автореф. Докт.дис. М., 1971. 51с.
//Руденко А.П. // Автореф. Докт.дис. М., 1971. 51с.
- 3.Козлов В.В. //Автореферат дисс. канд.хим.наук. Сибирское отделение РАН, Институт химии нефти. Томск. 2008. 20с.
//Козлов В.В. //Автореферат дисс. канд.хим.наук. Сибирское отделение РАН, Институт химии нефти. Томск. 2008. 20с.
4. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитном катализаторе. // II Бакинская Международная 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 Международная Нефтехим. Конф., посв. юбилею Ю.Г.Мамедалиева. 1996. С.184.
5. Мирзай Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите. // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. 2001. №2/12. с.31-37.
//Мирзай Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите. // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. 2001. №2/12. с.31-37.
6. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Мирзай Дж.И. Коксообразование на высококремнеземном цеолитном катализаторе при превращении пропилена. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». РФ., Иванов. 2008. т.51. №11. С.13-17.
//Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Мирзай Дж.И. Коксообразование на высококремнеземном цеолитном катализаторе при превращении пропилена. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». РФ., Иванов. 2008. т.51. №11. С.13-17.
7. Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. // Журнал прикладной химии. Россия, Санкт-Петербург. 2009. т.82. вып.5. С.850-855.
//Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. // Журнал прикладной химии. Россия, Санкт-Петербург. 2009. т.82. вып.5. С.850-855.
8. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., А.И.Кожаров, Дж.И.Мирзай. Влияние коксообразования на процесс превращения бутиленов на цеолитном катализаторе. // Журнал физической химии. Россия, Москва. 2010. т.84. №8. С.1468-1472.
//Гашимов Ф.А., Надиров П.А., А.И.Кожаров, Дж.И.Мирзай. Влияние коксообразования на процесс превращения бутиленов на цеолитном катализаторе. // Журнал физической химии. Россия, Москва. 2010. т.84. №8. С.1468-1472.
9. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Д. и др. Превращение пропилена и изобутилена на цеолитном катализаторе. В кн. Фундаментальные и прикладные проблемы науки. т.2. // Материалы VI Международного симпозиума. Сборник статей РАН. Москва. 2011. С.270-280.
//Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Д. и др. Превращение пропилена и изобутилена на цеолитном катализаторе. В кн. Фундаментальные и прикладные проблемы науки. т.2. // Материалы VI Международного симпозиума. Сборник статей РАН. Москва. 2011. С.270-280.
10. Миначев Х.Н., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. кинетика и катализ. 1990. т.23. С.3-90.
//Миначев Х.Н., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. кинетика и катализ. 1990. т.23. С.3-90.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТЕНА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА ПЕНТАСИЛ

Дж.И.Мирзай, Ф.А.Гашимов, И.Дж.Ахмедова, З.А.Талыбова

В представленной работе изучен процесс превращения изобутена на H-форме высококремнеземных цеолитов (НВЦК) в широком интервале температур (100-450 °С). При температуре 150-250 °С жидкие продукты реакции состоят из димер- и тримера изобутилена и в этом случае (250 °С; $W=300\text{ч}^{-1}$) конверсия составляет 61.2%. С увеличением температуры степень превращения и выход жидкого продукта увеличиваются и при температуре 300 °С составляют 85.2 и 67.5 % соответственно. Основная закономерность данного процесса состоит в том, что выход жидких продуктов реакций наблюдается только после накопления соответствующего количества продуктов уплотнения (ПУ), отлагающихся на поверхности катализатора. Гравиметрическим и дифференциально-термическим методами анализа была изучена природа продуктов уплотнения. Установлено, что при температуре 300 °С ПУ состоят из двух различных термостабильных фаз. С увеличением температуры максимумы на кривой ДТА смещаются в сторону относительно высоких температур. По-видимому, это связано с изменением отношения C/H в продуктах уплотнения, образующихся на поверхности катализатора. Модифицированные продуктами уплотнения образцы катализатора практически не теряют активность.

Ключевые слова: изобутен, катализ, кокс.

REGULARITIES OF ISOBUTENE CONVERSION PROCESS ON PENTASIL-TYPE ZEOLITE CATALYST

J.I.Mirzai, F.A.Hashimov, I.J.Ahmedova, Z.A.Talibova

The research work deals with process of converting isobutene on H-form high-silica zeolites (HHSZ) in a wide range of temperatures (100-450°C). At a temperature of 150-250°C, liquid reaction products consist of dimer and trimer of isobutylene, and in this case (250°C; $W=300\text{h}^{-1}$) the conversion makes up 61.2%. As temperature rises, the degree of conversion and yield of liquid products increases, and at a temperature 300°C it comprises 85.2 and 67.5 % respectively. The principal regularity of the process is that the yield of liquid products of the reactions is observed only after an accumulation of an appropriate amount of condensation products (CP) deposited over catalyst surface. By means of gravimetric and differential thermal analysis the researchers examined the nature of condensation products. It established that at 300°C CP consist of two different thermo stable phases. As temperature rises, maximums on the DTA curve shift toward relatively higher temperatures. Apparently, this is due to changes in the relation C/N in condensation products formed on the surface of the catalyst.

Condensation product-modified catalyst patterns lose no their activity.

Keywords: isobutene, catalysis, coke

Redaksiyaya daxil olub 12.06.2014.