АЛЮМИНОСИЛИКАТЛИ КАТАЛИЗАТОРЛАРНИ ОЛЕФИНЛАРНИНГ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯСИГА ТАЪСИРИНИ ТАДҚИҚОТ ҚИЛИШ

Сафаров.Б.Ж

Бухоро Давлат техника университети

Аннотация. Ушбу мақолада никел сақлаган алюмосликатли катализаторларнинг гидроизомеризацияжараёнидаги активлиги ўрганилди. Олинган тажриба маълумотларга асосланиб янги катализатор (никел 8 массавий-%; олтингугурт 1,5 масавий.%) олинди ва нормал олефинларнинг юқори олтингугуртли, ҳамда олтингугурсиз хом ашёси билан изопарафинларга гидроизомеризацияланишига қўлланилди. Тадқиқот натижасига асосан, юқори селективликка ва барқарорликка эга фаол катализаторларни олиш мумкинлиги аниқланди.

Калит сўзлар: гидроизомеризация, олефин, углеводород, керосин, изопарафин, алюминосиликат катализатори, фаоллик, цеолит, сульфидлар, газ-суюқлик хроматографияси, термик крекинг, кокслаш, олтингугуртланган маҳсулотларни қайта ишлаш.

Аннотация. В данной работе исследовалась активность алюмосликатных катализаторов, содержащих никель, при изомеризации воды. На основании полученных экспериментальных данных был получен новый катализатор (никель 8 мас.%; сера 1,5 мас.%), который был применен для водоизомеризации обычных олефинов в изопарафины с высоким содержанием серы, а также в бессернистое сырье. На основании результатов исследования было установлено, что могут быть получены активные катализаторы с высокой селективностью и стабильностью. Ключевые слова: изомеризация воды, олефин, углеводород, керосин, изопарафин, алюмосиликатный катализатор, активность, цеолит, сульфиды, газожидкостная хроматография, термический крекинг, коксование, переработка сульфированных продуктов.

Annotation. This paper investigated the activity of nickel-conserved alumoslicate catalysts in waterisomerization. Based on the experimental data obtained, a new catalyst (nickel 8 mass-%; sulfur 1.5 mass.%) was obtained and applied to the waterisomerization of normal olefins to isoparaffins with high sulfur, as well as sulfur-free raw materials. Based on the results of the study, it was found that active catalysts with high selectivity and stability can be obtained. Keywords: waterisomerization, olefin, hydrocarbon, kerosene, isoparaffin, aluminosilicate catalyst, activity, ceolite, sulfides, gas-liquid chromatography, thermal cracking, coking, sulfurized product processing.

ISSN 3030-3907

Кириш

Республикамизда ва кўпгина хорижий давлатларда нафақат қимматбаҳо платина ва ренийли катализаторлар, балки анчагина арзонроқ бўлган цеолит сақлаган кристалл тузилишга эга бўлган алюминосиликатлар асосида олинган катализаторлар ҳам қўлланилиб келинмоқдалиги [1] адабиётда таъкидлаб ўтилган. Шу муносабатга асосан алоҳида олефин углеводородлари ва техник олефин ўз ичига олган фракцияларни гидроизомеризация қилиш учун юқори самарали ва арзон катализаторларни ишлаб чиқиш жиддий эътиборга лойиқлиги [2] таъкидлаб ўтилган.

Ушбу тадқиқот айнан шу муаммоларни ечимини топишга бағишлангандир. Замонавий экологик талабларга мувофиқ бензин таркибидаги ароматик углеводородлар миқдорининг пасайиши унинг октан сонининг камайишига олиб келади, углерод атомлари билан енгил парафинларнинг октан сонини кўпайтиришнинг энг муҳим усулларидан бири бу нормал тузилишга эга бўлган алканларни гидроизомеризация қилинганлиги [3].

Тадқиқот қисми. Гидроизомеризация катализаторларини тайёрлаш.

Саноат алюминосиликатининг фаоллиги, селектив танланувчанлиги ва барқарорлигини солиштириш учун, никел сақлаган гидроизомеризация катализаторларининг намунаси металл ва сулфид шаклида таёрланди (8 % масса ва 1,5% масса улушида).

Тажриба натижасида ҳисоблаб олинган никел оксиди бўлган кальцинацияланган алюмосликат 400 °С ҳароратда трубкали печда H_2+H_2S (H2S -10-30% ҳажмий) аралашмаси билан кимёвий қайтарилиш реакцияси натижасида сульфирланди ва -130 ^{0}С гача совутилган азот оқимида тушириб олинди.

Олинган маълумотларга асосланиб, ташувчи таркибига алюминосиликат модификаторларининг қўшилиши каталитик фаолликнинг ўзгаришга олиб келади деган хулосага келиш мумкин. Гидрирловчи компонентлар сифатида никел сулфидлари сақлаган намуналарда S/Ni-нинг атом нисбати 10% дан 5,3% гача оралиқда ўзгартирилган. Тайёрланган катализаторларнинг хусусиятлари 1-жадвалда келтирилган.

ISSN 3030-3907

1-жадвал

Гидрирловчи компонентлар сифатида никел сулфидлари сақлаган катализаторларнинг хусусиятлари ва тавсифлари

Катализ наму наси	Элементлар миқдори, масс. %		Атом нисбати S/Ni	Дона-дор ўлчам-лари	Катализ наму-наси	Элемент-лар миқори, масс. %		Атом нисбати S/Ni	Донадор ўлчамла-ри, *мм*
	Ni	**S**		*мм*		**Ni**	**S**		
1	1,0	0,1	10	0,5-1	9	5,0	0,9	5,56	2-3
2	1,5	0,2	7,5	0,5-1	10	5,5	1,0	5,5	2-3
3	2,0	0,3	6,6	0,5-1	11	6,5	1,1	5,9	2-3
4	2,5	0,4	6,25	0,5-1	12	7,0	1,2	5,8	3-4
5	3,0	0,5	6,0	1-2	13	7,5	1,3	5,76	3-4
6	3,5	0,6	5,83	1-2	14	8,0	1,4	5,71	3-4
7	4,0	0,7	5,71	1-2	15	8,5	1,5	5,66	4-5
8	4,5	0,8	5,3	1-2	-	-	-	-	-

Хом ашё ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш усуллари.

Гидроизомеризация хом ашёси ва маҳсулотлари капилляр колонкада (*50м×0,1 мм*) газ-суюқлик хроматографияси ёрдамида текширилди (ҳарорат 30-35 ^{0}C, водород сарфи эса 10 мл/мин тенг қилиб олинди). 3-метилпентан таркибини аниқлаш учун (сақлаш муддати айнан гексен-1га тўғри келади), маҳсулот қўшимча равишда хромотографик капиляр колонкада (*40,0м×4мм*) (иссиқлик ўтказувчанлик детектори, газ-ташувчи-гелий 50 ^{0}C) 20% полфенил эфири бўлган хромосорб штрихланган устунида таҳлил қилинди.

Тадқиқотни ўтказиш усуллари. Гидроизомеризацияни ўрганиш қурилмадаги оқим бирлигида 350-400 ^{0}C ҳароратда, 20-50 *ат* босим остида гексен-1 ва н-гексан аралашмасининг 1/2 нисбатда 0,5 соат давомида амалга оширилди, бунда водород/углеводородлар моль нисбати 5 га тенг қилиб олинди. Умумий тажрибанинг давомийлиги 2 соатни ташкил этди. 50 см^3 миқдоридаги катализатор зангламайдиган пўлатдан ясалган қувурли реакторга (ҳажми 250 см^3) юкланди. Водород ва углеводородларнинг буғ-газ аралашмасини яхшироқ тақсимлаш ва изотермик зонани яратиш учун катализатор зонаси кварц ойнаси бўлаклари билан тўлдирилди (80 см^3).

Кириш ва чиқиш жойларидаги ҳароратни ўлчаш, шунингдек реакция чуқурлик даражаси дифференциал усулда амалга оширилди.

Тадқиқотнинг асосий қисми 22% гексен-1 ва 78% н-гексан (гидроизомеризация шароитида тоза гексан) бўлган аралашма устида олиб борилди. Тадқиқот қилинадиган катализаторларда у гидрокрекинг маҳсулотларининг атиги 25 фоизини ташкил этди. Катализаторларнинг барқарорлигини ўрганаётганда гексен аралашмасига олтингугурт ва хом

ISSN 3030-3907

ашёсига мос келадиган миқдорда n-гексан билан углерод дисульфиди қўшилди, (0,1 % массавий улушда). Баъзан, тажрибаларда 96% гексан-1 ва 4% н-гексан бўлган аралашма ҳам ишлатилгани айтиб ўтилган.

Натижалар ва муҳокама. Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, синтетик алюминосиликат катализатори водород иштирокида 320-400^{0}C ҳароратда крекинг, термокаталитик гидрокрекинглаш ва изомеризация реакцияларини амалга оширишга қодир (2-жадвал).

2-жадвал

Гексен-1 ва n-гексан аралашмаларининг гидроизомеризация ўзгариши, маҳсулотларнинг унуми ва таркиби.

Катализатор	Дастлабки аралашма таркиби	Реакцияни ўтказиш шароитлари		Маҳсулотларга айланиши, *масс.* %					
				Чиқиш			Суюқ маҳсулотлар таркиби		
		Ҳарорат, ^{0}C	Босим, ат (доимий)	Газ	Суюқ маҳсулотлар	Кокс ва йўқотишлар	Гексанлар ва изо тузилиш даги УГ	*н*-гексан	Гидрокрекинг маҳсулотлари
1	28 % гексен-1+ 72 % *н*-гексан	330	30	8,0	85	7	19,5	76.3	4,2
2	29 % гексен-1+ 71 % н-гексан	335	30	6,2	92	6,8	20,0	73,2	6,8
3	30 % гексен-1+ 70 % н-гексан	340	30	8,4	90	1,6	19,7	77,6	2,7
4	31 % гексен-1+ 69 % н-гексан	345	30	9,9	89	2,1	22,3	73,0	4,7
5	32 % гексен-1+ 68 % *н*-гексан	350	30	10,3	87	2,7	19,2	75,6	5,2
6	33 % гексен-1+ 67 % *н*-гексан	355	30	10,6	87	2,4	17,9	74,6	7,5
7	34 % гексен-1+ 66 % *н*-гексан	360	30	9,7	88	5,0	18,6	73,0	8,4
8	35 % гексен-1+ 65 % *н*-гексан	365	30	9,9	87	3,1	17,8	73,2	9,0

Ўтказилган физик-кимёвий ва каталитик тадқиқотлар асосида цеолит ўз ичига олган металлосиликат катализаторларининг тузилиши ва каталитик хусусиятларини намоён қилишининг энг катта ўзгаришлари цеолит миқдорини ошириб борганда кузатилиши аниқланди.

Шуни ҳам таъкидлаш керак олефинлар билан аралаштирилган керосинли углеводородларнинг крекинглаш реакцияларини тармоқланиб кучайиши ҳисобига n-гексаннинг гидрокрекинг маҳсулотларининг унумдорлиги 5-6% массавий улушга ошди.

Хулоса сифатида шуни айтиш жоизки, катализатор таркибига никел

ISSN 3030-3907

алюминосиликат 5-8% массавий миқдорида қўшилганда крекинглаш жараёнида узун занжир углеводородлари ҳосил бўлишининг заифлашуви кузатилиб, (каталитик крекинглаш жараёнида қуйи гуруҳ олифинлари ҳосил бўлади), жараёнда гидроизомеризация реакцияларининг кескин ошиши (гидроизомеризация маҳсулотларининг унумдорлиги хомашё таркибидаги олефин углеводородида 87-91% га етади), натижасида катализаторнинг активлиги ва селективлиги сезиларли даражада ошиши кузатилди.

Парафин компонентига нисбатан никел сақлаган алюминосиликат катализаторларининг крекинлаш фаоллиги, дастлабки алюминосиликатга нисбтан бир неча марта юқори активликка эга эканлигини намоён қилди. Металл таркибининг кўпайиши билан гидрогенолитик таъсирнинг озгина ўсиши кузатилади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РУЙХАТИ:

1. Иванов В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медсодержащем катализаторе. Кинетика и катализ, 1985, т.26, № 2, с.349- 355.

2. Патент №2254922 Российская Федерация, МПК7 B01 J37/04, 23/78, 23/72, 23/745. Способ приготовления катализатора для среднетемпературной конверсии оксида углерода водяным паром/Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Кунин А.В.; заявл. №2004100464/04 от 05.01.2004; опубл. 27.06.2005.

3. А.И.Тимофеев, А.З.Дорогочинский, Г.Ю.Волкова, Я.В.Мирский, Л.Ф.Ручко. Технология переработки нефти и газа. Производство топлив, 22. «Химия», М., 1968, стр. 147.

ISSN 3030-3907