

PROPANOLUN La- VƏ Pd- TƏRKİBLİ NaX SEOLİT KATALİZATORLARI İŞTİRAKINDA OKSİDLƏŞMƏ PROSESİNİN TƏDQIQI

Ə.D.Vəliyeva¹, P.A.Nadirov², C.İ.Mirzai³

¹ Qərbi Kaspi Universiteti, Bakı, Azərbaycan

² Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

³ Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

¹ müəllim, esmer_elesgerli@mail.ru

² dosent, parvizn1971@mail.ru

⁴ professor, mirzacabrail@gmail.com

XÜLASƏ

İon-mübadilə metodundan istifadə olunmaqla NaX seoliti və La, Pd metalları əsasında katalizator nümunələri sintez olunmuş və onların aktivliyi 423-723K temperatur intervalında n-propanolun oksidləşməsi prosesində tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin NaX nümunəsinə nisbətən modifikasiya olunmuş nümunələr üzərində spirtin çevrilmə dərəcəsi və reaksiya məhsullarının çıxımı xeyli artır. Aparılmış tədqiqatlara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən kiçik temperaturlarda spirtin molekul daxili və molekullararası dehidratlaşması reaksiyaları üstünlük təşkil etdiyi halda, temperaturun yüksək qiymətlərində onun parsial və tam oksidləşməsi reaksiyaları sürətlənir. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin NaX seolitinin modifikasiya üsulu sintez olunmuş katalizatorun faza tərkibini və aktiv komponentin ölçüsünü optimallaşdırmağa imkan verir ki, bu da əsas reaksiya məhsullarının çıxımını tənzimləməyə və reaksiyanın temperatur həddini aşağı salmağa imkan verir.

Açar sözlər: kataliz, seolit, spirt, oksidləşmə.

Giriş

Seolitlərin müxtəlif keçid metalları ilə modifikasiya olunması nəticəsində qiymətli katalizatorların alınması müasir katalizdə aktual məsələlərdən biridir. Seolitlərin qəfəsində qələvi və ya qələvi-torpaq metalın keçid metalı ilə əvəz olunması nəticəsində onun katalitik xüsusiyyətləri, o cümlədən, o cümlədən, oksidləşdirici-reduksiyaedici xüsusiyyətləri kəskin artır. Məlum olduğu kimi, son zamanlar nano ölçülü katalitik sistemlər iştirakında baş verən proseslərə maraq çox artmışdır. Bu istiqamətdə aparılan işlərin əsasını nanoquruluşlu hissəciklərə malik katalitik sistemlərin sintezi metodlarının işlənilməsi, onların quruluş və morfoloqiyasının müəyyən olunması, katalizatorun əsas xüsusiyyətlərini dəyişməyə imkan verən üsulların müəyyən olunması təşkil edir [1-3].

Praktikada spirtlərin konversiyasını müxtəlif katalizatorlar üzərində aparmaq olar. Bu prosesin ənənəvi katalizatorları seolitlər hesab olunurlar. Qeyd olunan prosesdə seolitlərin tətbiqi halında tədqiqatçının katalizatorun quruluş tipini və məsələnin ölçüsünü irəlicədən seçmək və bununla da prosesi arzuolunan istiqamətə yönəltmək imkanı var. Spirtlərin, o cümlədən etanol, n-propanol kimi kiçik molekul kütləli biratomlu spirtlərin seolitlər üzə-

rində çevrilməsi ümumilikdə mürəkkəb proses kimi şəraitdən asılı olaraq bir neçə mərhələdə gedir. Bu prosesin xüsusiyyətlərinin araşdırılması bu gün neft-kimya sənayesi kompleksinin aktual məsələlərindən biridir [4-6].

Təcrübi hissə

İlkin NaX seolitindən ion – mübadilə yolu ilə müxtəlif tərkibli NaLaX katalizatoru nümunələri alınmışdır. İon - mübadilə prosesi LaCl_2 duzunun 0,1N məhlulunu NaX üzərinə əlavə edilib, 80°C temperaturda fasiləsiz olaraq qarışdırılmaqla həyata keçirilmişdir. Proses məhlulun 6 saatdan bir dəyişdirilməsilə aparılmışdır. Sonra məhlul süzülmüş və ayrılan kütlə 120°C temperaturda qurudulmuşdur. Sonda alınmış kütlə 1-2 mm ölçüyə malik dənəvər formada xırdalanmış və 600°C temperaturda 5 saat müddətində közərdilmişdir. Bu metodla tərkibində 1,0; 5,0 və 10,0 % La olan katalizator nümunələri alınmışdır.

NaPdX tərkibli katalizatorları hazırlamaq üçün də ion – mübadilə metodundan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə PdCl_2 duzunun 0,1N məhlulunu NaX üzərinə əlavə etməklə və 80°C temperaturda fasiləsiz olaraq qarışdırılmaqla həyata keçirilmişdir. Proses məhlul 6 saatdan bir dəyişdirilməklə aparılmışdır. Sonra məhlul süzülmüş və ayrılan kütlə 120°C temperaturda qurudulmuşdur. Sonda alınmış kütlə 1-2 mm ölçülü dənəciklər şəklində salınmış və 600°C temperaturda 5 saat müddətində közərdilmişdir. Daha sonra alınmış kütlə 573K temperaturda H_2 qazı axınından keçirdilərək seolit qəfəsinə daxil olan Pd^{+2} ionu neytral hala (Pd^0) keçirilmişdir. Bu metodla tərkibində 0,1; 0,5 və 1,0 % Pd olan NaPdX katalizator nümunələri alınmışdır.

Sintez olunmuş katalizatorların aktivliyinin tədqiqi n-propanolun hava oksigeni mühitində çevrilməsi prosesində aparılmışdır. Proses 423-773 K temperatur intervalında boru formalı reaktorla təmin olunmuş axınlı qurğuda reallaşdırılmışdır. Tədqiqat üçün götürülən katalizatorun həcmi 5 ml, ilkin reaksiya qarışığının reaktora verilmə sürəti isə 2400 saat^{-1} olmuşdur. Spirit:hava qarışığı reaktora 1:10 nisbətində verilmişdir. İlkin maddələrin və reaksiya məhsullarının analizi üçün xromatografik metoddan istifadə olunmuşdur [7,8].

Alınmış nəticələr və onların müzakirəsi

İon-mübadilə metodu ilə NaX seolitinin La metalı ilə modifikasiya olunmuş formaları üzərində etanolun çevrilmə prosesi tədqiq olunmuşdur. Tədqiqatlarda istifadə olunmuş katalizator nümunəsində La kationunun miqdarı 1,0; 5,0 və 10,0 % təşkil etmişdir. Reaksiya məhsullarının temperaturdan asılı olaraq paylanması cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldəki nəticələrdən görüldüyü kimi temperaturun artması ilə spirtin konversiyası artır və NaLaX (10,0 % La) katalizatorunda öz maksimal qiymətini alaraq 89,8 % təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən aşağı temperaturlarda spirtin molekul daxili və molekullararası dehidratlaşması baş verdiyindən reaksiya məhsulu əsasən etiləndən və dietil efirindən ibarət olur. Lakin temperaturun artması ilə spirtin oksidləşmə reaksiyası nisbətən sürətlənir. Bunun nəticəsi olaraq reaksiya məhsulunda asetaldehidin və karbon 4-oksidin çıxımı artır. Ancaq buna baxmayaraq, ən yüksək temperaturda belə CO_2 və asetaldehidin çıxımı böyük qiymət almır və uyğun olaraq 7,2 və 7,4 % təşkil edir.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlara əsasən müəyyən olunmuşdur ki, verilmiş La tərkibli katalizator nümunələri üzərində etanolun əsasən dehidratlaşması baş verir. Digər tərəfdən reaksiya məhsullarında dietil efirinin çıxımının daha yüksək olması onu sübut edir ki, etanolun əsasən molekullararası dehidratlaşması baş verir.

Cədvəl 2-də etanolun NaPdX katalizator nümunələri üzərində çevrilməsindən alınmış nəticələr verilmişdir. Alınmış nəticələrdən görüldüyü kimi etanolun Pd tərkibli NaX katalizatoru

üzərində çevrilməsi prosesində metalın miqdarının artması ilə spirtin konversiyası artır. Təbiidir ki, spirtin çevrilmə dərəcəsi temperaturla düz mütənasib olaraq artır. Belə ki, spirtin konversiyasının maksimal qiyməti 723 K temperaturda NaPdX (1,0 % Pd) nümunəsinə uyğun gəlir və 98,0 % təşkil edir. Cədvəldə verilmiş nəticələr onu deməyə əsas verir ki, təxminən 473 K temperatura qədər əsasən spirtin dehidratlaşması baş verir. Belə ki, 473 K temperaturda NaPdX (1,0 % Pd) nümunəsi üzərində etanolun çevrilməsi zamanı etilenin çıxımı 14,5 %, dietil efirinin çıxımı isə 40,0 % təşkil edir.

Cədvəl 1. Etanolun NaLaX katalizatoru üzərində çevrilməsi nəticələri

Katalizator	Temperatur, K	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Spirtin konversiyası, %
		CO ₂	C ₂ H ₄	Dietil efiri	Asetaldehid	
NaLaX (1,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,0	2,0	33,0	1,2	38,2
	523	2,6	3,4	36,8	1,8	44,6
	573	3,4	4,3	41,2	2,3	51,2
	623	3,6	10,1	44,3	3,2	61,2
	673	4,1	13,4	46,7	4,5	66,5
	723	5,2	14,2	48,6	5,6	73,6
NaLaX (5,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,6	3,0	34,6	1,6	41,8
	523	2,9	3,4	37,6	2,2	46,1
	573	3,6	4,8	44,4	2,8	55,6
	623	4,2	11,8	47,6	3,6	67,2
	673	5,8	12,2	49,3	5,2	72,5
	723	6,2	14,5	54,8	6,4	81,9
NaLaX (10,0% La)	423	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	473	2,8	3,5	39,1	2,1	47,5
	523	3,4	3,8	39,4	2,8	49,4
	573	4,2	13,0	46,1	3,6	66,9
	623	4,8	14,2	50,0	4,6	73,6
	673	5,4	16,2	51,9	6,1	79,6
	723	7,2	18,4	56,8	7,4	89,8

Cədvəl 2. Etanolun NaPdX katalizatoru üzərində çevrilməsinin nəticələri

Katalizator	Temperatur, K	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %				Spirtin konversiyası, %
		CO ₂	C ₂ H ₄	Dietil efiri	Asetaldehid	
NaPdX (0,1%Pd)	423	0,0	2,0	4,3	0,0	6,3
	473	5,2	12,8	42,4	2,1	62,5
	523	38,1	1,2	3,9	41,2	84,5
	573	62,5	0,8	2,2	20,0	88,5
	623	76,6	0,4	1,2	18,1	92,4
	673	76,6	0,4	1,1	18,0	96,1
	723	77,5	0,3	1,0	18,0	96,8
NaPdX (0,5%Pd)	423	0,0	3,0	5,1	0,0	8,1
	473	6,4	13,2	43,3	2,8	86,5
	523	39,3	1,1	4,2	44,7	89,3
	573	69,3	0,7	0,6	20,6	91,2
	623	75,2	0,5	0,2	18,2	94,1

	673	77,2	0,4	0,1	18,1	95,8
	723	79,2	0,3	0,0	18,1	97,6
NaPdX (1,0%Pd)	423	0,0	4,0	5,4	0,0	9,4
	473	9,8	14,5	40,0	1,2	65,5
	523	48,5	1,1	3,1	37,1	89,8
	573	71,2	1,0	2,8	17,9	92,9
	623	77,2	0,9	1,1	17,0	96,7
	673	78,4	0,8	1,0	17,0	97,8
	723	83,2	0,6	0,2	14,0	98,0

Yuxarıda verilmiş nəticələrdən alınır ki, nisbətən aşağı temperaturlarda Pd və La tərkibli NaX katalizator nümunələri üzərində etanolun çevrilməsi xaraktercə demək olar ki bir-birindən fərqlənmir. Ancaq 523 K temperaturdan başlayaraq Pd tərkibli katalizator nümunələri üzərində karbon qazının və asetaldehidin çıxımı kəskin artır. Asetaldehidin maksimal çıxımı NaPdX (0,5 %) nümunəsinə uyğun gəlir və 523 K temperaturda 44,7 % təşkil edir. Bütün nümunələr üzərində qeyd olunan temperaturda efinin miqdarı isə kəskin azalır. Karbon qazının maksimal çıxımı isə NaPdX (1,0 %) nümunəsinə uyğun gəlir və 723 K temperaturda 83,2 % təşkil edir. Buradan alınır ki, təxminən 473 K- dən yüksək temperaturlarda efinin karbon qazına oksidləşmə reaksiyası və eyni zamanda spirtin asetaldehidə oksidləşmə reaksiyası sürətlənir. 523 K temperaturdan yüksək temperaturlarda isə asetaldehidin tam oksidləşməsi sürətlənir.

References

- Gaigneaux, E.M., De Vos, D. E., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Ruiz, P., Poncelet, G., & Grange, P. (2002).
- Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Elsevier, 354. Henry, C. R. (2007).
- Catalysis by nanoparticles. In Nanocatalysis (pp. 245-268). Springer, Berlin, Heidelberg. Khalaji, A.D. (2013). Preparation and characterization of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition of nickel (II) Schiff base complexes [Ni (salophen)] and [Ni (Mesalophen)]. Journal of Cluster Science, 24(1), 209-215.
- Korobitsyna, L.L., Velichkina, L.M., Vosmerikov, A.V., Radomskaya, V.I., Astapova, E.S., Ryabova, N.V., & Agapaytova, O.A. (2008). Ultra-high-silica ZSM-5 zeolites: Synthesis and properties. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 53(2), 169-173. Murphy, D.M. (2008).
- EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectroscopy of polycrystalline oxide systems. Metal Oxide Catalysis, 1-50. Purnomo, C.W., Salim, C., & Hinode, H. (2012). Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. Microporous and Mesoporous Materials, 162, 6-13. Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., & Yan, X. (2009).
- Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. Journal of Nanomaterials, 2009. Suryanarayana, C., Grant, N.J.N.Y. (1998). A Practical Approach Plenum Press. New York.
- Min, H. K.; Kim, Y. W.; Kim, C.; Ibrahim, I. A. M.; Han, J. W.; Suh, Y. W.; Jung, K. D.; Park, M. B.; Shin, C. H. Phase Transformation of ZrO₂ by Si Incorporation and Catalytic Activity for Isopropyl Alcohol Dehydration and Dehydrogenation. Chem. Eng. J. 2022, 428, 131766 DOI: 10.1016/j.cej.2021.131766
- Almashhadani H, Samarasinghe N, Fernando S. Dehydration of n-propanol and methanol to produce etherified fuel additives. AIMS Energy. 2017;5(2):149-162.

STUDY OF THE OXIDATION PROCESS OF PROPANOL INVOLVING La- AND Pd- CONTAINING NaX ZEOLITE CATALYSTS

A.D. Valiyeva¹, P.A. Nadirov², C.I. Mirzai³

¹ West Caspian University, Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

³ Baku State University, Baku, Azerbaijan

¹ teacher, esmer_elesgerli@mail.ru

² docents, parvizn1971@mail.ru

⁴ professor, mirzacabrail@gmail.com

ABSTRACT

Catalyst samples based on NaX zeolite and La, Pd metals were synthesized using the ion-exchange method and their activity was studied in the process of n-propanol oxidation in the temperature range of 423-723K. It was determined that the degree of conversion of alcohol and the yield of reaction products on the modified samples are significantly increased compared to the original NaX sample. According to the conducted studies, it was determined that at relatively low temperatures, the intramolecular and intermolecular dehydration reactions of alcohol prevail, while at high temperatures, its partial and complete oxidation reactions accelerate. It was determined that the method of modification of primary NaX zeolite allows to optimize the phase composition of the synthesized catalyst and the size of the active component, which allows to adjust the yield of the main reaction products and lower the temperature limit of the reaction.

Key words: catalysis, zeolite, alcohol, oxidation.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНОЛА С УЧАСТИЕМ LA- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ NaX ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Валиева А.Д.¹, Надиров П.А.², Мирзай С.И.³

¹ Западно-Каспийский университет, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

³ Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

¹ преподаватель, esmer_elesgerli@mail.ru

² доцента, parvizn1971@mail.ru

⁴ профессор, mirzacabrail@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Методом ионного обмена синтезированы образцы катализаторов на основе цеолита NaX и металлов La, Pd и изучена их активность в процессе окисления n-пропанола в интервале температур 423-723K. Установлено, что степень конверсии спирта и выход продуктов реакции на модифицированных образцах значительно увеличиваются по сравнению с исходным образцом NaX. По данным проведенных исследований установлено, что при относительно низких температурах преобладают реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации спирта, а при высоких температурах ускоряются реакции

его частичного и полного окисления. Установлено, что метод модификации первичного цеолита NaX позволяет оптимизировать фазовый состав синтезируемого катализатора и размер активного компонента, что позволяет регулировать выход основных продуктов реакции и снизить температурный предел реакции.

Ключев: катализ, цеолит, спирт, окисление.