

Alkillaşma prosesində seolitərkibli katalizatorlar

G.A. Hüseynova, t.e.d.,

G.S. Muxtarova, t.e.d.,

S.Y. Rəşidova, t.e.n., G.Ə. Qasımova

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: seolitərkibli katalizatorlar, strukturlar, seolitın növləri, alkillaşma, benzin və yağ fraksiyaları, olefin və parafin karbohidrogenləri.

DOI.10.37474/0365-8554/2022-10-41-46

e-mail: gulerqasimova78@gmail.com

Цеолитсодержащие катализаторы в процессах алкилирования

Г.А. Гусейнова, д.т.н., Г.С. Мухтарова, д.т.н.,

С.Ю. Рашидова, к.т.н., Г.А. Гасимова

Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, структуры, типы цеолитов, алкилирование, бензиновые и масляные фракции, олефиновые и парафиновые углеводороды.

Приведен обзор цеолитсодержащих катализаторов, применяющихся в процессах алкилирования бензола и толуола олефинами, изобутана бутенами и бутан-бутеновыми фракциями, бензиновых и масляных фракций олефинами, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями каталитического крекинга. Цеолиты представлены структурами различного типа BEA, MFI, MWW, FAU и др., отличающимися размером пор, количеством и расположением каналов. Высококремнистые цеолиты характеризуются большим объемом пор, высокой кислотностью, хорошей гидротермальной стабильностью, а также молекулярно-ситовыми свойствами, обеспечивающими высокую селективность в процессах алкилирования.

Zeolite-containing catalysts in alkylation processes

G.A. Huseynova, Dr. in Tech. Sc., G.S. Mukhtarova, Dr. in Tech. Sc., S.Y. Rashidova, Cand. in Tech. Sc., G.A. Gasimova
Institute for Petrochemical Processes

Keywords: zeolite-containing catalysts, structures, zeolite types, alkylation, gasoline and oil fractions, olefine and paraffin hydrocarbons.

The paper reviews the zeolite-containing catalysts applied in alkylation processes of benzole and toluene with olefines, isobutene with butenes and butane-butene fractions, gasoline and oil fractions with olefins, propane-propylene and butane-butylene fractions of catalytic cracking as well. The zeolites are presented with the structures of BEA, MFI, MWW, FAU etc. types differing with pore size, with quantity and location of the channels. High-silica zeolites are characterized with high volume of pores, high acidity, hydrothermal stability, as well as with shape-selective properties providing high selectiveness in alkylation processes.

Neft-kimya sənayesinin strateji inkişafındakı müasir tendensiyalar, xammalın emal dəriniyyəsinin artması, yeni proseslərin və texnologiyaların istifadəsi, həmçinin proseslərin seçiciliyinin artması ilə əlaqədardır. Buna görə də katalizatorlar, xüsusən də seolitərkibli katalizatorlar, neft-kimya və neft emalı proseslərində mühüm rol oynayır.

Seolitərkibli katalizatorlar inkişaf etmiş səthə malikdir. Onlar daxili boşluqların və müəyyən ölçülü giriş pəncərələrinin olması ilə xarakterizə edilir. Seçiciliyinə görə həm qaz, həm də maye fazalarda molekulları adsorbsiya edə və ölçülərinə uyğun olaraq keçməsinə təmin edə bilirlər. Seo-

litlə tərkibində digər metallarla əvəz edilə bilən qələvi və qələvi torpaq metallarından ibarət olan hidro alüminosilikatlardır.

İon mübadiləsi yolu ilə seolitlərə daxil edilən bir, iki və üçvalentli kationlar donor-akseptor və ya oksidləşmə-reduksiya qarşılıqlı təsirinə mərkəzləridir [1]. Proton verən mərkəzlər seolit çərçivəsinin kationsuz elementlərində yaranır. İki funksiyalı katalizatorlar turşu və hidrogenləşdirmə funksiyasına malikdir (molekulyar ələk effekti istisna olmaqla). Hidrogenləşmə funksiyası katalizatorun metal komponenti ilə, turşu funksiyası isə seolitlə müəyyən edilir. Əvəzetmə dərəcəsinə

asılı olaraq, seolitlər müəyyən silikat modulu (Si/Al nisbəti) və müxtəlif metalların tərkibi ilə xarakterizə olunur. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ionlarının digər metalların ionlarına dəyişməsindən asılı olaraq seolitlərin məsamələrinin ölçüləri dəyişdirilə bilər.

Seolitərkibli katalizatorlar izomerləşmə, alkillaşma, katalitik krekinq, hidrokrekinq, hidro-təmizləmə, aromatisasiya – parafin və aromatik karbohidrogenlərin olefinlərlə alkillaşması proseslərində istifadə olunur. Onlar yüksək seçicilik və bərpə qabiliyyətini göstərən yüksəkkeyfiyyətli alkilatlar əldə etmək üçün kifayət qədər aktivliyə malikdirlər. Prosesin məqsədi və karbohidrogen xammalının tərkibindən asılı olaraq müxtəlif turşuluğa malik mono və ya iki funksiyalı katalizatorlar seçilir.

Son zamanlar, tərkibində seolitlərin miqdarı 60–80 % arasında olan seolitərkibli katalizatorlardan geniş istifadə edilir. Aktiv komponent kimi ZSM-5, ZSM-11, MCM-22, MCM-49 tipli seolitlərdən istifadə olunur [2–4]. Matris Al_2O_3 , SiO_2 , amorf alüminosilikat və ya bu maddələrin qarışığından ibarət ola bilər. Bütün komponentləri qarışdırıldıqdan sonra müəyyən bir ölçüdə qranullardan meydana gələn kütlə müxtəlif yollarla qurudulur və közdərlənməklə termik emal edilir.

Seolitlərin məsamə ölçüsünə, kanalların sayına və yerləşməsinə görə fərqlənən BEA, MFI, MWW, FAU və s. müxtəlif tipli strukturlardan ibarət olur [5–7]. Onlar Beta (BEA) və MFI (ZSM-5) geniş məsaməli yüksək silisiumlu seolitlərdir. BEA seolithi halqanın on iki üzvlü kanalları ilə çarpazlaşan (keçən) üçölçülü sistemə malikdir. MFI-in strukturu dörd, beş və altı üzvlü halqaya birləşən xətti zəncirlərdən ibarətdir [7]. Bu seolitlərdən alkillaşma, izomerləşmə, oliqomerləşmə və s. proseslərdə istifadə edilir.

1990-cı ildə Mobil şirkəti tərəfindən kəşf edilmiş MWW tipli seolit (MCM-22), böyük məsaməli həcmi, yüksək turşuluğu, yaxşı hidrotermal dayanıqlığı və yüksək seçicilikli molekulyar ələk xüsusiyyətlərlə xarakterizə olunan sintetik yüksək silisiumlu seolitdir.

Bu xassələrinə görə MCM-22 alkillaşma, izomerləşmə, hidroizomerləşmə, krekinq proseslərində geniş istifadə olunur [6]. Seolit quruluşu iki növ məsamələrdən ibarətdir. Birincisi – on üzvlü silika-oksigen halqaları ilə məhdudlaşan və 0.55 nm ölçülü ziqzaq kanallarından təşkil edilib.

Bu halda, aromatik karbohidrogenlərin alkillaşması xarici səthdə, yarım boşluqlarda yerləşən turş mərkəzlərdə baş verir. Seolit MCM-22-nin aktivliyi benzolun etilen və propilenlə, toluolun

metanolla və fenolun tretbutanolla alkillaşdırılması ətrafında öyrənilmişdir [6]. Benzolun və toluolun doymamış birləşmələrlə alkillaşmasında mikroməsaməli seolitlərdən (FAU, BEA, MOR, MFI) və mikro-5, orta, makroməsaməli seolitlərdən H-Ymmm (FAU) və H-ZSM-5 (MFI) istifadə edilmişdir [6].

Benzolun etilen və etan-etilen fraksiyasının pirolizlə alkillaşması üçün turş H^+ -formasında, bağlayıcı maddələr olmayan seolit Y tərkibli katalizatorlar təklif edilir [3]. HY-BC katalizatorun alınmasında NaY – BC tərkibli 5.5 mol SiO_2/Al_2O_3 istifadə olunur. Müəliflər təmiz etilenin polimerləşməsində daha çox pirolizin etan-etilen fraksiyasına üstünlük verirlər. Hazırda etanın seolitərin güclü turşu mərkəzlərini tutması əlavə məhsulların alınmasına və etilenin tətbiqinə mane olur.

BEA, MFI və MWW kimi seolitləri kümlə əldə etmək üçün benzolun propilenlə alkillaşmasında katalitik aktivlik nümayiş etdirir [5]. BEA quruluşu seolitərin daha aktiv olduğu müəyyən edilirdi, lakin onun katalitik aktivliyi benzolun müəyyən nisbətində sabitdir (benzol/propilen molyar nisbəti 6–8). MWW strukturu bir qədər az aktivdir, lakin benzol/propilen mol nisbəti 3–4 olduqda katalitik xüsusiyyətlərini saxlayır, bu da benzolun təkrar emalı və hədəf məhsulun ayrılması üçün enerji sərfiyyatını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır.

Ən çox istifadə edilən seolitlər A, X, Y yüksək seolitli ZSM-5 və mordenitdir. Seolitlər U, ZSM-5 və mordenit universal xüsusiyyətlərə malikdir və bir çox proseslərdə istifadə olunur. Tərkibində az silisium olan seolitlər aşağı turşuluğa malikdir və yüksək kation mübadiləsi qabiliyyəti nümayiş etdirir, bunun nəticəsində onlar adsorbsiya və ion mübadiləsi proseslərində istifadə olunur. Yüksək silisiumlu seolitlər, əksinə, yüksək turşuluğa və aşağı kation mübadiləsi xüsusiyyətlərinə malikdir və poliar olmayan birləşmələrin adsorbentləri kimi istifadə olunur.

Mobil-Badger (ZSM-5), UOP və Lummus (geniş məsaməli U tipli seolit), Chevron, Polimeri Europe və Mobil (seolitlər β və MCM-22) şirkətləri tərəfindən sənayedə seolitərkibli katalizatorlarla benzolun etilenlə qaz və maye fazada alkillaşması prosesləri tətbiq edilmişdir. Tərkibində seolit olan katalizatorların əksəriyyəti sürətlə aktivliklərini itirir ki, bu da məsaməli strukturu və səthi aktiv sahələrini bloklayan yüksək molekullu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Ona görə də benzolun etilenlə alkillaşması prosesində ən yaxşı xüsusiyyətlərə Y, β və ya mordenit

tipli iriməməməli seolitlər, xüsusilə H^+ şəklində olan seolit β malikdir.

Müxtəlif struktur tipli mikroməməməli seolitlərin (FAU, BEA, MOR, MFI), mikro, mezo, makroməməməli seolitərin (H-Ymmm) və mezoməməməli alüminosilikat H-ZSM-5-in xolin, piridin və xloralkilənlərin sintezində katalitik xüsusiyyətləri tətbiq edilmişdir [8, 9]. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya yüksək anilin çevrilməsi ilə gedir (seolitlər üçün 90–99 % və ASM alüminosilikat üçün 71 %). Ən çox seçilən məhsulların H-Beta və H-Ymmm katalizatorları üzərində meydana gələn təsbit edilmişdir. Termoproqramlaşdırılmış ammoniyak desorbsiyasına görə, turş sahələrinin ümumi konsentrasiyası mikroməməməli seolitlərin seriyasında aşağıdakı kimi azalır: $H-Y > H-MOR > H-Beta > H-ZSM-5$.

Əksər seolitlərin mikroməməməli sisteminin inkişafı yüksək molekullu üzvi reagentlərin iştirakı ilə seolitlərin katalitik etdiyi reaksiyaların sürətinə əhəmiyyətli dərəcədə diffuziya məhdudluqları qoyur. Seolit katalizatorunun aktiv səthindən daha səmərəli istifadə etmək üçün onda verilmiş ölçüdə daha böyük məməmələrdən ibarət mikro-mezo-makroməməməli iyerarxik sistemi adlanan əlavə sistem yaradılır. Son 10-15 ilin tədqiqat məlumatlarına görə, iyerarxik seolitlər alkillaşma, izomerləşmə, estemərləşmə, eləcə də üzvi maddələrin oksidləşməsi reaksiyalarında, neft-kimyəvi sintezlərdə ənənəvi mikroməməməli katalizatorlardan daha aktivdir.

Neft emalı zavodlarında alkillaşma prosesi ən böyük iqtisadi səmərəliyə malikdir, çünki o, qaz halında emal olunmuş məhsulların keyfiyyətli istifadəsinə, neft-kimyəvi sintezinin strateji əhəmiyyətli məhsullarını əldə etməyə və benzinin keyfiyyətini yaxşılaşdırmağa imkan verir. Məlumdur ki, izobutanın olefinlərlə alkillaşması prosesində alınan alkilat əsasən izoparafin karbohidrogenlərdən ibarətdir və onların oktan ədədini artırır ki, bu da ekoloji cəhətdən təmiz mühərrik yanacaqlarının tərkib hissəsidir.

Alkillaşdırıcı agent kimi, əsasən etilen, propilen, butenlər, propan-propilen və butan-butilen katalitik krekinq fraksiyaları istifadə olunur. Ayrı-ayrı aromatik karbohidrogenlərdən benzol, toluol, p-kilol, psevdokumol, eləcə də karbohidrogenlərin qarışıqları – aşağıoktanlı katalitik krekinq benzinləri kimi neft emalı məhsulları alkillaşdırılır. Parafin karbohidrogenlərindən ən çox diqqət izobutanın alkillaşmasına verilir.

Ənənəvi və ifrat kritik şəraitdə izobutanın butenlərlə alkillaşması prosesi H-formasında olan Y

tipli seolitlərdə ekoloji cəhətdən təmiz benzinlərin komponentlərini əldə etmək üçün aparılmışdır. Alkillaşma reaksiyasının ifrat kritik şəraitdə aparılması, çökən məhsulların ifrat kritik həlledicilərdə həll edilməsi və katalizator səthindən çıxarılması hesabına katalizatorların işləmə müddətini artırmağa imkan verir. İfrat kritik şərtlərdə, butenlərin 100 % çevrilməsi də saxlanılır. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya məhsullarının tərkibi reaksiya qarışığının faza tərkibi, reaksiya müddəti və C_4 olefinlərin çevrilmə səviyyəsi ilə təyin olunur. İfrat kritik şəraitdə alkillaşma zamanı C_8 karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsinin seçiciliyi 30–40 %-dir. Alkillaşma ilə yanaşı C_5 – C_7 və C_9 karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsinə səbəb olan paralel oliqomerləşmə və krekinq prosesləri də meydana gəlir. Reaksiya müddətinin 180-dən 240 dəqiqəyə qədər artırılması 90 %-i olefin olan C_8 məhsullarının (seçicilik 85 %) meydana gəlməsinə nəticələnən oliqomerləşmə reaksiyalarının üstünlük təşkil etməsinə səbəb olur.

AlkyClean alkillaşdırma prosesi ABB Lummus Global, Albemarle Catalysts və Neste Oil şirkətləri tərəfindən Albemarle Catalyze seolit katalizatorunda 50–90 °C temperaturda maye fazalı rejimdə həyata keçirilir [10, 11]. Qurğunun reaktor bloku üç reaktordan ibarətdir ki, onlardan ikisi alkillaşma və yumşaq regenerasiya, üçüncüsü isə sərt regenerasiya üçün nəzərdə tutulub. Alkillaşma üçün katalizatorlar, Ni, Pt, Pd metalları ilə modifikasiya olunan nümunələr istifadə edilir. Ca^{2+} , Ln^{3+} , Ce və s. kationları ilə də dəyişdirilmiş katalizatorlar da məlumdur. Yüksək çıxımla alınan alkilat (70 %) Na-Ca-Ln-Y seolitində aktivliyini 70 saat saxlaya bilər. Alkillaşma zamanı seçiciliyin təmin edilməsi optimal şəraitdə lantana həlledici əhəmiyyət kəsb edir: temperatur 90–110 °C, karbohidrogen xammalının həcm sürəti 1.0–1.2 saat⁻¹, izobutan: butenlər nisbəti – 12.5:13.

Izobutanın butenlərlə və ya butan-buten fraksiyasının modifikasiyalı Y seolitində alkillaşması zamanı (Na_2O – 0.1; CaO – 0.98; Re_2O_3 – 11.8; $Al_2O_3 + SiO_2$ – 100 %-ə qədər, kütlə SiO_2/Al_2O_3 – 22) maksimum miqdarda trimetilpentan izomerlə alınır [10].

C_3 - C_5 olefinlərinin izobutanla nadir torpaq elementlərlə modifikasiya olunmuş (0.36–13.5 % kütlə) Y tipli seolitlər üzərində $SiO_2/Al_2O_3 = 4.6$ molyar nisbətində alkillaşma reaksiyasının stabilliyi tətbiq edilmişdir [11]. Bu cür katalizatorların aktivliyi Na^+ kationlarının, məsələn H^+ və Ln^{3+} kationlarına mübadiləsi zamanı əmələ gələn turşu mərkəzlərinin olması ilə əlaqədardır. Təcrübələr

25–100 °C temperaturda və reaksiya temperaturunun buxar təzyiqinə bərabər olan bir təzyiqdə avtoklavda aparılmışdır.

Reaksiya qabiliyyətinə görə olefinlər aşağıdakı ardıcılıqla düzülmüşdür: izobuten > buten > propilen > etilen. Müxtəlif olefinlərin ikincili alkilləşmə nisbəti ardıcıl olaraq artır: propilen > izobuten > penten-1. İkinci dərəcəli əlavə məhsulların miqdarı artdıqca yüksək tsiklik karbohidrogenlərin əmələgəlmə sürəti yüksəlir, katalizator işə aktivliyini itirir. Ən yaxşı katalizator fəaliyyəti üçün optimal şərtlər: 60 °C temperatur, izobutan / buten nisbəti = 7. Alkillaşma üçün optimal şərtlər 70 °C temperatur, reagentlərin molyar nisbəti 5:1 və seolit işləmə müddətinin 2 saat olmasıdır.

Izobutanın olefinlərlə alkillaşması prosesində seolit qəfəsindəki alüminium atomlarının sayının, SiO₂/Al₂O₃ nisbətinin və elementar (sadə) dəliklərin ölçüsünün aktivlik göstəricilərinə təsiri öyrənilmişdir. Karbohidrogenlərin çıxımının katalizatorun kristal qəfəsindəki alüminium atomlarının sayından asılılığı müəyyən edilmişdir. Bu vəziyyətdə, silisium atomlarının alüminium atomlarının sayından çox olması, məqsədli C₈ məhsullarının çıxımının artmasına səbəb olur.

Müəlliflər qeyd edirlər ki, katalizatorun (fauzait) turşuluğunun artması alkillaşma reaksiyasının üstünlük təşkil etməsinə və yan proseslərin azalmasına səbəb olur. NaY seolitinin modifikasiyası (kationsuzlaşma və alüminiumsuzlaşma) məqsədli məhsulların – C₈ izomerlərinin çıxımının artmasına, oliqomerləşmə və koks əmələgəlmə reaksiyalarının yatırılmasına gətirib çıxarır.

Izobutanın butilenlərlə alkillaşma reaksiyasında NaX seolitinin yüksək katalitik aktivliyi natrium kationlarının kalsium, sonra isə lantan kationlarına mübadiləsilə əldə edilmişdir [12].

Seolitərkibli katalizator aşağı, yüksək α-olefinlərin və olefin fraksiyalarının oliqomerləşməsi proseslərində də geniş istifadə olunur. Əsasən, proses benzin və dizel fraksiyalarının və aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə baş verir.

Son zamanlar yağ fraksiyalarının olefin karbohidrogenləri ilə seolitərkibli katalizatorlar üzərində olefinik karbohidrogenlərlə alkillaşdırılma prosesində yağların özlülük-temperaturu xassələrinin yaxşılaşdırılmasına yönəlməli tədqiqatlarla diqqət yetirilir. İzoparafin karbohidrogenlərlə zəngin yağ fraksiyaları onların reoloji xassələrini yaxşılaşdırır, uçuculuğu azaldır, termooksidləşmə dayanıqlığını (stabilliyini), həmçinin bir sıra istismar göstəricilərini artırır. Buna görə də alkillaşma normal parafinləri izoparafinlərə çevirməklə izoparafin

karbohidrogenləri artırmaq və eləcə də aromatik karbohidrogenlərin alkillaşdırılmasına yönəlməli üsullardan biridir.

ЦЕОКАР-2 və ЦЕОКАР-600 katalizatorlarında turbin yağı fraksiyasının desen-1 və heksen-1 ilə alkillaşdırılmadan alınan alkilatdan ayrılan fraksiyasının özlülük indeksinin 8–12 vahid artmasına səbəb olur [13]. Eyni zamanda bu fraksiyanın donma temperaturu dəyişir, lakin ilkin turbin yağı səviyyəsində qalır (mənfii 40 °C).

Turbin yağı distillatının katalitik krekinqin mayeşdirilmiş qazları ilə alkillaşdırılması prosesi ЦЕОКАР-600 və ОМНИКАТ-210П katalizatorlarında aparılmışdır [14–16]. Prosesin ЦЕОКАР-600 katalizatorunda 50 °C-də, 0.6 MPa təzyiqdə və yağ: qaz nisbəti 1: 1-də aparılması turbin yağı distillatının özlülük indeksinin 32-dən 80–81-ə qədər artmasına səbəb olur. ОМНИКАТ-210П katalizatorunda alkillaşma özlülük indeksinə daha az təsir göstərir (32-dən 66-ya qədər). Müəyyən edilmişdir ki, alkillaşma prosesində yağ fraksiyalarının distillatlarının kinematik özlülük-ləri və özlülük indeksi göstəriciləri artır [17–19]. Bu, katalitik krekinq qazlarından olefin karbohidrogenlərinin propilen və butilen zəncirlərinin birləşməsi yolu ilə aromatik karbohidrogenlərdə alkil əvəzedicilərinin uzunluğunun və sayının artması hesabına baş verir.

ЦЕОКАР-600 katalizatorunda sənaye yağ distillatının (I-8A) katalitik krekinq qazları (propan-propilen və butan-butilen fraksiyaları) ilə alkillaşdırılması prosesi distillatın özlülük indeksini 79-dan 146-ya qaldırmağa imkan verir [19].

Alkillaşma reaksiyasında müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən krekinq, oliqomerləşmə, aromatizasiya, dispersiallaşma, izomerləşmə, dehidrotsiklləşmə və s. aralıq reaksiyalar müşahidə olunur [20]. Müəyyən bir karbohidrogen birləşməsi ilə özlülük, özlülük indeksi, donma temperaturu kimi yağın xassələri dəyişir. Bu səbəbdən, yağlara tələb olunan xassələri təmin edən karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə reaksiyanı lazımi istiqamətdə idarə edə biləcək bir katalizator və reaksiya şərtlərini seçilməsi vacibdir. Neft yağlarının tərkibində olefin, parafin, naften və aromatik karbohidrogenlər olduğundan və onların hamısının seolitərkibli katalizatorlarda alkillaşma zamanı dəyişikliyə məruz qalacağından bütün karbohidrogen qruplarının çevrilməsinin öyrənilməsi vacibdir.

İstifadə olunan seolit katalizatorundan asılı olaraq, alkillaşma, polimerləşmə, izomerləşmə, krekinq reaksiyaları az və ya çox dərəcədə baş

vərə bilər. Hesab edilir ki, seolitlərdəki Brensted (proton) turşu mərkəzləri oliqomerləşmə reaksiyasında aktivdir, belə ki, aproton mərkəzlər aromatikləşmə və kokslaşma aralıq reaksiyaların əmələ gətirilməsinə səbəb olur. Tərkibdə alüminiumun və ya proton mərkəzlərinin konsentrasiyasının artması ilə seolitlərin hidrogen formalının oliqomerləşdirmə aktivliyinin artdığı aşkar edilmişdir. Seolit katalizatorlarının inkişafında, seolit qəfəsindəki silisium və alüminiumun nisbəti, kationsuzlaşma dərəcəsi və ya təqdim olunan kationların xassələri, həmçinin seolitlərlə xas olan molekulyar ələk təsiri böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Beləliklə, ədəbiyyat məlumatlarının təhlili əsasında demək olar ki, pentasil tipli seolitlər (dar

məsamə ölçüsü ilə) yüksək məsaməli seolitlərə nisbətən daha az şəxələnməmiş və daha az miqdarda karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinə kömək edir. Bundan əlavə seolitlər tez bir zamanda söndürülür, 200 °C və daha yuxarı temperaturda aktivliyini itirərək aromatik, politsiklik karbohidrogenlərin və qatranların əmələ gəlməsinə kömək edir. Sonuncular arzuolunmazdır, çünki katalizatoru deaktiv edir. Nadir torpaq elementlərlə modifikasiya olunmuş H formalı Y seolitli katalizatorların işləmə müddətini və alkillaşma prosesinin izomerləşmə məhsullarına görə seçiciliyini artırır. Fərdi karbohidrogenlərin alkillaşması, benzin və neft yağı fraksiyaları olan karbohidrogen qarışığının alkillaşmasından daha çox davam edir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Лопаткин С.В. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы в процессах гидропревращения сложных углеводородных смесей: дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, 2001, с. 75.
2. Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеев Д.А., Эртейн А.С. Разработка катализатора и процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этан-этиленовой фракцией пиролиза углеводородов // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 4, с. 417-422.
3. Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Кутенов Б.И. Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5 // Нефтехимия, 2016, т. 56, № 2, с. 171-177.
4. Pat. №7109141 2006. Campbell C.B., Harris T.V., Tequi P., Le Coent J.-L. / Chevron Texaco Corporation, 2005, 13 p.
5. Герзельев И.М., Жмылев В.П., Хусаимова Д.О. и др. Влияние связующего на свойства катализаторов на основе цеолитов семейства MWV в реакции алкилирования бензола пропиленом // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 4, с. 410-416.
6. Пономарева О.А., Князева Е.Е., Шкурпатов А.В. и др. Синтез и каталитические свойства цеолитов со структурой MWV в процессах нефтехимии // Нефтехимия, 2017, т. 57, № 6, с. 167-171.
7. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор) // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 3, с. 333-349.
8. Григорьева Н.Г., Костылева С.А., Гатаулин А.Р. и др. Алмосиликаты с различной пористой структурой в синтезе 2-этил-3-метилхинолина // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 4, с. 437-444.
9. Байбуртлы А.В., Раскильдина Г.З., Григорьева Н.Г., Злотский С.С. Алкилирование ароматических углеводородов 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном на цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 6, с. 581-586.
10. Пат. РФ 2440190. Способ получения катализатора алкилирования парафиновых углеводородов олефинами / Ширязданов Р.Р., Давлетьшин А.Р., Николаев Е.А. 2012.
11. Ширязданов Р.Р. Суперкислотные цеолитные каталитические системы для алкилирования изобутана олефинами // Ползуновский вестник, 2010, № 3, с. 12-14.
12. Герзельев И.М., Остроумова В.А., Басханова М.Н. Интенсификация ионного обмена цеолита типа FAU при синтезе активного и селективного катализатора алкилирования изобутана бутиленами // Нефтехимия, 2018, т. 58, № 4, с. 469-473.
13. Самедова Ф.И., Гусейнова Г.А., Кулиев А.И., Рашидова С.Ю. Алкилирование нефтяных масляных фракций олефинами на цеолитсодержащих катализаторах / Материалы за X Международна научна практична конференция, "Бъдещите изследвания", 17-25 февруари, София, "БялГРАД-БГ" ООД, 2014, т. 42, с. 56-58.
14. Самедова Ф.И., Гусейнова Г.А., Рашидова С.Ю. Алкилирование дистиллята турбинного масла жидкими газами каталитического крекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2016, № 1, с. 18-21.
15. Гусейнова Г.А., Самедова Ф.И., Бабаева Ф.А. и др. Превращение углеводородных газов каталитического крекинга в процессе алкилирования ими дистиллятной масляной фракции на цеолитсодержащем катализаторе // Нефтехимия и нефтехимия, 2015, № 12, с. 30-32.
16. Huseynova G.A., Muxtarova G.S., Rashidova S.Y., Guliev A.I. Process of alkylation of oily fractions with catalytic cracking gases // Petroleum & Petrochemical Engineering Journal, 2019, v. 3, iss. 6 : 000212.
17. Гусейнова Г.А., Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю. и др. Исследование продуктов алкилирования дистиллятной фракции турбинного масла газами каталитического крекинга // Нефтехимия, 2019, т. 59, № 6, с. 666-673.

18. Huseynova G.A., Samedova F.I., Rashidova S.Yu. et al. A Study of the Products of Turbine Oil Distillate Alkylation with Catalytic Cracking Gases // *Petroleum Chemistry*, 2019, v. 59, № 11, pp. 1220-1225.
19. Гусейнова Г.А., Гулиев А.И., Самедова Ф.И. и др. Улучшение вязкостно-температурных свойств дистиллятной масляной фракции в процессе алкилирования жидкими газами каталитического крекинга // *Нефтегазовые технологии*, 2016, № 9, с. 26-28.
20. Гусейнова Г.А., Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю. и др. Алкилирование индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах // *АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо*, 2015, № 2 (95), с. 14-21.

References

- Lopatkin S.V. Polufunksional'nye tseolitsoderzhashchie katalizatory v protsessakh gidroprevrashcheniya slozhnykh uglevodorodnykh smesey: dis. na soisk. uch. st. kand. tekhn. nauk, 2001, s. 75.
- Pavlov M.L., Basimova R.A., Shavaleev D.A., Ershtein A.S. Razrabotka katalizatora i protsessa zhidkofaznogo alkilirovaniya benzola etilenom i etanetenovoy fraktsiyey piroлиза uglevodorodov // *Neftekhimiya*, 2019, t. 59, No 4, s. 417-422.
- Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Kutepov B.I. Sintez i issledovanie katalizatorov alkilirovaniya benzola etilenom na osnove tseolita ZSM-5 // *Neftekhimiya*, 2016, t. 56, No 2, s. 171-177.
- Pat. No7109141 2006. Campbell C.B., Harris T.V., Tequi P., Le Coent J.-L. / Chevron Texaco Corporation, 2005, 13 p.
- Gerzelev I.M., Zhmylev V.P., Khusaimova D.O. i dr. Vliyanie svyazuyushchego na svoystva katalizatorov na osnove tseolitiv semeystva MWW v reaktsii alkilirovaniya benzola propilenom // *Neftekhimiya*, 2019, t. 59, No 4, s. 410-416.
- Ponomareva O.A., Knyazeva E.E., Shkuropatov A.V. i dr. Sintez i kataliticheskie svoystva tseolitiv so strukturoy MWW v protsessakh neftekhimii // *Neftekhimiya*, 2017, t. 57, No 6, s. 167-171.
- Rodionova L.L., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I. Perspektivy primeneniya nanorazmernykh tseolitiv v neftekhimii: sintez i kataliticheskie svoystva (obzor) // *Neftekhimiya*, 2019, t. 59, No 3, s. 333-349.
- Grigor'yeva N.G., Kostyleva S.A., Gataulin A.R. i dr. Alyumosilikaty s razlichnoy poristoy strukturoy v sinteze 2-etil-3-metilkinolina // *Neftekhimiya*, t. 59, No 4, s. 437-444.
- Bayburtli A.V., Raskil'dina G.Z., Grigor'yeva N.G., Zlotskiy S.S. Alkilirovanie aromaticheskikh uglevodorodov 2-metil-2-vinil-gem-dikhloritsiklopropanom na tseolitnykh katalizatorakh // *Neftekhimiya*, 2019, t. 59, No 6, s. 581-586.
- Pat. RF 2440190. Sposob polucheniya katalizatora alkilirovaniya parafinovykh uglevodorodov olefinami / Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Nikolaev E.A. 2012.
- Shiriyazdanov R.R. Superkislotnye tseolitnye kataliticheskie sistemy dlya alkilirovaniya izobutana olefinami // *Polzunovskiy vestnik*, 2010, No 3, s. 12 14.
- Gerzelev I.M., Ostroumova V.A., Baskhanova M.N. Intensifikatsiya ionnogo obmena tseolita tipa FAU pri sinteze aktivnogo i selektivnogo katalizatora alkilirovaniya izobutana butilenami // *Neftekhimiya*, 2018, t. 58, No 4, s. 469-473.
- Samedova F.I., Guseinova G.A., Kuliev A.I., Rashidova S.Yu. Alkilirovanie neftyanykh maslyanykh fraktsiy olefinami na tseolitosoderzhashchikh katalizatorakh / Materialy za X Mezhdunarodna nauchna praktichna konferentsiya, "B'deshchite izsledvaniya", 17-25 fevruari, Sofiya, "ByalGRAD-BG" OOD, 2014, t. 42, s. 56-58.
- Samedova F.I., Guseinova G.A., Rashidova S.Yu. Alkilirovanie distillyata turbinnogo masla zhidkimi gazami kataliticheskogo krekinga // *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy*, 2016, No 1, s. 18-21.
- Guseinova G.A., Samedova F.I., Babaeva F.A. i dr. Prevrashchenie uglevodorodnykh gazov kataliticheskogo krekinga v protsesse alkilirovaniya imi distillyatnoy maslyanoy fraktsii na tseolitsoderzhashchem katalizatore // *Neftpererabotka i neftekhimiya*, 2015, No 12, s. 30-32.
- Huseynova G.A., Mukhtarova G.S., Rashidova S.Y., Guliev A.I. Process of alkylation of oily fractions with catalytic cracking gases // *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 2019, v. 3, iss. 6: 000212.
- Guseinova G.A., Samedova F.I., Rashidova S.Yu. i dr. Issledovanie produktov alkilirovaniya distillyatnoy fraktsii turbinnogo masla gazami kataliticheskogo krekinga // *Neftekhimiya*, 2019, t. 59, No 6, s. 666-673.
- Huseynova G.A., Samedova F.I., Rashidova S.Yu. et al. A Study of the Products of Turbine Oil Distillate Alkylation with Catalytic Cracking Gases // *Petroleum Chemistry*, 2019, v. 59, No 11, pp. 1220-1225.
- Guseinova G.A., Guliyev A.I., Samedova F.I. i dr. Uluchshenie vyazkostno-temperaturnykh svoystv distillyatnoy maslyanoy fraktsii v protsesse alkilirovaniya zhidkimi gazami kataliticheskogo krekinga // *Neftgazovye tekhnologii*, 2016, No 9, s. 26-28.
- Guseinova G.A., Samedova F.I., Rashidova S.Yu. i dr. Alkilirovanie individual'nykh uglevodorodov i neftyanykh fraktsiy na tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh // *AvtoFazoZapravochnyy Kompleks + Alternativnoe toplivo*, 2015, No 2 (95), s. 14-21.