

**AMEA-nın AKADEMİK M.F.NAĞIYEV adına KATALİZ və  
QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**FƏTDAH ABDULLA OĞLU HƏŞİMOV**

**TƏBİİ VƏ SİNTETİK SEOLİTLƏR VƏ ONLARIN MODİFİKASIYA  
OLUNMUŞ FORMALARI ÜZƏRİNDƏ C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> OLEFİNLƏRİN  
KATALİTİK ÇEVRİLMƏ QANUNAUYĞUNLUQLARI**

2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2015**

İş Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasında «Fiziki və analitik kimya» kafedrasının nəzdindəki «Ekoloji kataliz» elmi tədqiqat laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi məsləhətçi:** k.e.d., prof.**C.İ.Mirzai**

**Rəsmi opponentlər:** k.e.d., prof.**E.H.İsmayılov**  
k.e.d., prof.**S.E.Məmmədov**  
k.e.d., b.e.i. **Ə.İ.Yaqubov**

**Aparıcı təşkilat:** AMEA-nın Radiasiya Problemləri  
İnstitutu (Heterogen proseslərin  
radiasiyası laboratoriyasında)

Dissertasiya işinin müdafiəsi **24** aprel 2015-ci ildə saat **10<sup>00</sup>**-da AMEA-nın akad.M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun nəzdindəki D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

**Ünvan:** AZ1143, Bakı ş. H.Cavid pr.,29

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın akad.M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat paylanmışdır « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015-ci il

**D 01 021 Dissertasiya Şura**  
**Elmi katibi, k.e.n., b.e.i.**



**S.Ə.Əliyeva**

## ÜMUMİ XARAKTERİSTİKA

**Mövzunun aktuallığı.** Neft hasilatının intensiv artırılması ilə əlaqədar olaraq neft kimya sənaye sahələrində yaradılmış çoxtonajlı neftayırma və neft kimya qurğularından çox böyük miqdarda qaz karbohidrogenləri ayrılır. Bununla əlaqədar həmin karbohidrogenlərin məqsədyönlü olaraq heterogen-katalitik üsullarla kimya sənayesində xammal kimi istifadə oluna biləcək qiymətli yarımməhsullara çevrilməsi çox aktual məsələdir. Bu həm də kimya sənayesinin çoxşaxəli inkişaf etdirilməsinə zəmin yarada bilər.

Məlumdur ki, XX əsrin sonlarından başlayaraq təbii və sintetik seolitlər öz unikal xüsusiyyətlərinə görə effektiv adsorbent və katalizator kimi geniş istifadə olunmaqdadırlar. Seolit tərkibli katalizatorların digər katalizatorlardan üstünlüyü onların çoxdəfəli adsorbsiya-desorbsiya prosesləri zamanı uzunmüddətli işləmə qabiliyyətinə, turş mühitdə parçalanmamaq xassəsinə və yüksək termiki davamlılığa malik olmalarıdır. Digər tərəfdən, seolit qeyri-karkaz kationlarının mübadiləsi və Si/Al nisbətinin dəyişdirilməsi yolu ilə modifikasiya edilməsi onların kiçik molekul kütləli qaz karbohidrogenlərin izomerləşməsində, oliqomerləşdirilməsində və aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə proseslərində daha aktiv katalizator halına gətirilməsi mümkündür.

Məlumdur ki, qaz karbohidrogenlərin oksid və seolit katalizatorlar üzərində çevrilməsi zamanı temperaturdan və reagentlərin təbiətindən asılı olaraq müxtəlif quru-luşa və tərkibə malik olan sıxlaşma məhsulları əmələ gələ bilər. Ümumi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, olefinlərin seolit tərkibli katalizatorlar üzərində çevrilmə prosesləri tədqiq olunarkən katalizatorun səthində əmələ gələn bu məhsulların təbiəti və rolu, nəzərə alınmamış, kokslaşmış katalizator nümunələrinin regenerasiya xüsusiyyətləri ayrıca şəkildə tədqiq olunmamışdır.

Yuxarıda qeyd olunanlar elmi əhəmiyyət daşımaqla yanaşı konkret praktiki əhəmiyyətə malikdirlər və bu hal təqdim olunan dissertasiya tədqiqatlarının aktuallığını və əhəmiyyətini bir mənalı şəkildə müəyyən edir.

**İşin məqsədi** etilen, propilen, buten-1 və penten-1-in yüksək silisiumlu seolit H-forması, mordenit və onun müxtəlif kation formaları üzərində adsorbsiyası, oliqomerləşməsi, aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə proseslərinin tədqiqindən, onlara təsir edən faktorların və həmçinin reaksiya nəticəsində əmələ gələn qaz və maye maddələrin paylanma qanunauyğunluqlarının müəyyənləşdirilməsindən ibarət

olmuşdur. Bununla yanaşı proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının katalizatorun turşuluq xassəsinə və onun aktivliyinə təsirinin tədqiqi, müxtəlif temperaturalarda əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının toplanma kinetikasının və onların təbiətinin öyrənilməsi, sıxlaşma məhsullarının təbiətinə temperaturun və katalizatorun işləmə vaxtının təsirinin müəyyən olunması da işin əsas məqsədlərindəndir.

Dissertasiya işi ADNA-nın “Fiziki və analitik kimya” kafedrasının elmi-tədqiqat işlərinə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı 011 Az 2002) yerinə yetirilmişdir.

**Elmi yenilik.** İlk dəfə etilenin Naxçıvan MR-nın ərazisindəki Çananab yatağından götürülmüş təbii mordenit və onun  $Zn^{+2}$ ,  $H^+$  formaları üzərində 293-873K temperatur intervalında adsorbsiyası və çevrilməsi tədqiq edilmiş və proseslərə təsir edən faktorlar araşdırılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, təbii mordenitin üzərində etilenin çevrilməsi zamanı 473-673 K temperatur intervalında koklaşma seolitinin dar kanallarındakı turşu mərkəzlərinin qaz fazadan izolə olunması ilə bağlı seolit aktivliyini tez itirir. Etilenin, propilenin, buten-1-in və penten-1-in yüksək silisiumlu seolitinin H-forması üzərində oliqomerləşmə və aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesinə temperaturun, kontakt müddətinin təsiri tədqiq olunmuş və hər bir fərdi olefin üçün çevrilmə başlanğıcı, alifatik və aromatik karbohidrogenlərin temperaturdan asılı olaraq əmələ gəlmə xüsusiyyətləri müəyyənləşdirilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki,  $C_2-C_4$  olefinlərin yüksək silisiumlu seolitinin H-forması üzərində çevrilməsi zamanı əmələ gələn maye məhsulda müxtəlif sinif karbohidrogenlər aşağıdakı kimi paylanır:

-etilenin çevrilməsi zamanı 493-623K temperaturalarda maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 623-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

-propilenin çevrilməsi zamanı 473-623K temperatur intervalında maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 623-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

-buten-1-in çevrilməsi zamanı 353-603K temperatur intervalında maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 603-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 673K temperaturdan sonra maye məhsulun 90-95%-i aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, yuxarıda göstərilən olefinlərin hamısının yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində müxtəlif temperaturalarda çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi yalnız prosesin başlanğıc anından

~20 dəqiqə müddətində səthdə 5-8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. Bununla bağlı qeyd etmək olar ki, sıxlaşma məhsulların əmələ gəlməsi ilə katalizatorun səthi bir növ “modifikasiya” olunur. Bu nəticə tədqiq olunan olefinlər üçün ümumiləşmiş xarakter daşıyır.

Müəyyən olunmuşdur ki, olefinlərin yüksək silisiumlu seolitin H-forması üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsullarının əmələ gəlməsi ilə seolitin turşu mərkəzlərinin miqdarı təqribən 40%-ə qədər azalır və yalnız belə vəziyyətdə katalizator yüksək aktivliyə malik olur.

İlkin və müxtəlif temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunələrinin differensial-termiki və rentgen faza analizlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, temperaturdan və işləmə vaxtından asılı olaraq seolitin quruluşunda praktiki olaraq dəyişiklik baş verməsədə, sıxlaşma məhsullarının təbiətinin dəyişməsi müşahidə olunur. Belə ki, 573-673K temperaturlarda 10-15 saat işləmiş seolit nümunələrinin DTA əyrisində iki ekzotermiki effekt müşahidə olunur (733 və 763K). Bu nəticə göstərilən temperaturlarda əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının müxtəlif termostabilliyə malik olan iki fazadan ibarət olmasına dəlalət edir. Müxtəlif termostabilliyə malik olan sıxlaşma məhsullarının I hissəsi  $N_2$  axınının verilməsi ilə qızdırılmaqla katalizatorun səthindən kənarlaşdırılrsa da, II hissə yalnız hava axınının verilməsi ilə 773K temperaturda oksidləşdirilməklə desorbsiya olunur.

İlk dəfə rentgenfaza və diferensial-termiki analiz metodları ilə müəyyən olunmuşdur ki, buten 1-in 673K temperaturda yüksək silisiumlu seolitin H-forması üzərində çevrilməsi zamanı 15-20 saat müddətində işlədikdə sonra seolitin kanalında qrafit faza əmələ gəlir və belə vəziyyətdə katalizator öz aktivliyini praktiki olaraq saxlayır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** İlk dəfə kompleks fiziki-kimyəvi metodlarla etilenin təbii mordenit (TM) və onun  $Zn^{+2}$  (ZM) və  $H^+$ -kation (HM) mübadilə formaları üzərində adsorbsiya prosesi otaq temperaturunda tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, bu sorbentləri vasitəsi ilə etileni  $C_2-C_4$  qaz karbohidrogen fraksiyasından yüksək təmizlik dərəcəsində ayırmaq mümkündür.

$C_2-C_5$  olefinlərinin yüksək silisiumlu seolitin H-forması üzərində geniş temperatur intervalında çevrilmə prosesi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, nisbətən kiçik temperaturlarda (200-350°C) alınmış maye məhsul oktan ədədi 85 olan motor yanacağıının komponenti kimi istifadə oluna bilər. Buten-1-in bu katalizator üzərində çevrilmə prosesinin

tədqiqindən alınmış nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, Sumqayıt “Etilen-polietilen” zavodunda divinil istehsalatında qalıq məhsul kimi ayrılan butan-butilen fraksiyasından yüksək çıxımla toluol almaq mümkündür.

**İşin nəşri və aprobasiyası.** Təqdim olunan işin əsas nəticələri, 53 elmi əsərdə və o cümlədən, Azərbaycan Respublikasının İ2010 0018 №-li ixtirasında öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin məzmunu aşağıdakı Beynəlxalq və Respublika miqyasında keçirilən elmi konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur: Y.Q.Məmmədəliyevin yubileyinə həsr olunmuş II Bakı Beynəlxalq konfransı (Bakı,1996); Azərbaycan Respublikası EA-nın Qeyri üzvi və Fiziki kimya institutunun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş, elmi konfransı (Bakı,1996); Enerji, Ekologiya, İqtisadiyyat IV Beynəlxalq konfransı (Bakı,1997); Y.A.Məmmədəliyevin yubileyinə həsr olunmuş III Bakı Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı,1998); “Zərif Üzvi Sintez və Kataliz” Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı,1999); “Təbii seolitlərin istehsalatda tətbiqi” elmi konfransı (Bakı,1999); VI Fiziki kimyəvi analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq respublika elmi konfransı, BDU (Bakı,2000); III Beynəlxalq Ekologiya və həyat fəaliyyətinin müha-fizəsi elmi konfransı (Sumqayıt,2000); IV Beynəlxalq Neft-kimya Məmmədəliyev adına elmi konfrans (Bakı, 2000); VII Fiziki-kimyəvi analiz və Qeyri-üzvi material-şünaslıq Respublika elmi konfransı BDU (Bakı, 2001); Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universitetinin 25 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2001); II Beynəlxalq “Zərif üzvi Sintez və Kataliz” elmi konfransı (Bakı,2002); Akademik M.Nağiyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans(Bakı,2003); Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi V Beynəlxalq Elmi Konfransı(Sumqayıt,2004); ADNA-nın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq “Zərif Üzvi Sintez və Kataliz” elmi konfransı (Bakı,2005); Azərbaycan Elmlər Akademiyasının Müxbir üzvi H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı,2007) Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, BDU "Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri" III Respublika Elmi konfransı (Bakı, 2007); Akademik Həsən Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya-təbiət və cəmiyyət problemləri” Beynəlxalq Elmi Konfransı (Bakı, 2007); Azərbaycan–Rusiya “Neft emalı problemlərinin həllində kataliz” Beynəlxalq Simpozium (Bakı, 2010); Akademik M.F.Nağiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu (Bakı,2008); Фундаментальные и прикладные проблемы науки.

Материалы VI Международного симпозиума. РАН, Москва, (Челябинск, 2011); Akademik T.N. Şaxtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı,2011); VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии (Bakı, 2012); I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi elmi konfransı -(CCE) (Bakı,1913); Akademik M.F.Nağıyevin anadan olmasının 105 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı (Bakı,2013).

**Müəllifin şəxsi əməyi.** Onun həmmüəlliflərlə birgə dərc olunmuş elmi əsərlərdə tədqiqatın qoyulmasında, təcrübi metodların seçilməsində, təcrübələrin aparılmasında və interpretasiyasında dissertasiya işinə aid olan nəticələrini ümumiləşdirərək nəşr olunmasında həlledici əməyi olmuşdur.

**İşin həcmi və strukturu.** Dissertasiya işi girişdən, 7 fəsilədən, nəticələrdən və 373 ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 293 səhifədə şərh olunmuş və 26 cədvəl, 72 şəkilədən ibarətdir. Ədəbiyyat siyahısı 373 elmi və ixtira materiallarını əhatə edir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Dissertasiyanın giriş hissəsində** təbii mordenitin və pentasil tipli sintetik seolitlərin olefinlərin çevrilmə prosesində katalizator kimi istifadə olunması, proses zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiətinin tədqiq olunmasının zəruriyyəti və aktuallığı əsaslandırılmış, dissertasiya işinin məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti ifadə olunmuşdur.

**Dissertasiyanın birinci fəslində** təbii mordenitin və onun müxtəlif kation formalarının adsorbsion-katalitik xassələri, onlar əsasında karbohidrogenlərin çevrilmə prosesləri üçün effektiv katalizatorların hazırlanması üzrə ədəbiyyat icmalı verilmişdir. Bu fəsildə pentasil tipli seolitlər üzərində qaz karbohidrogenlərin oliqomerləşmə və aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə proseslərinin mexanizmi, kinetikasi və səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların katalitik aktivliyə təsirinə aid tədqiqat işlərinin nəticələri təhlil edilmişdir.

**Dissertasiyanın ikinci fəslində** seolitlərin xarakteristikaları və onlar əsasında katalizatorların hazırlanma üsulları, fərdiliklərinin müəyyənləşdirilməsi, tədqiqat işlərinin aparılması üçün laboratoriya qurğuları və istifadə olunan fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları haqqında məlumatlar verilmişdir.

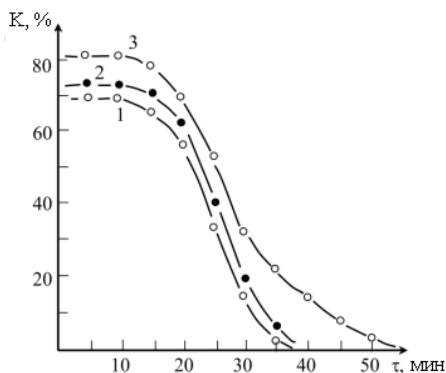
**Dissertasiyanın üçüncü fəsl**i təbii mordenit və onun  $Zn^{+2}$  və  $H^{+}$ -kation mübadilə formalarının 293-773K temperatur intervalında etilenin çevrilmə prosesində katalitik aktivliyinin öyrənilməsinə və ona təsir edən faktorların araşdırılmasına həsr edilmişdir. Bu proses zamanı mordenitin ilkin halda  $SiO_2/Al_2O_3$  nisbəti dəyişdirilmədən qısa bir zamanda katalitik aktivliyin azalmasının səbəbləri müəyyən olunmuşdur. Qeyd etmək lazımdır ki, təbii mordenitin yüksək termiki stabilliyə və turş mühitə davamlılığı ilə bağlı onun katalitik aktivliyinin öyrənilməsi nəzəri və praktiki cəhətdən çox aktual məsələdir.

Etilenin təbii mordenit (TM), Zn-mordenit (ZnM) və H-mordenit (HM) üzərində çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan və zamandan asılılığı öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, 673K temperaturda etilenin çevrilmə dərəcəsi reaksiyanın başlanğıc anından 35-50 dəqiqə müddətində yüksək olub, müvafiq olaraq 70; 73; 82% təşkil edir (şəkil 1). Lakin bununla yanaşı etilenin TM və ZM nümunələri üzərində çevrilmə dərəcəsi ~35 dəqiqədən sonra sifira yaxınlaşır. HM-də isə yalnız 50 dəqiqədən sonra çevrilmə dərəcəsi praktiki olaraq sifira yaxınlaşır.

Şəkil 1. Etilenin 673K-də TM(1), ZnM (2) və HM (3) üzərində çevrilmə dərəcəsinin zamandan asılılığı.  $W=200 \text{ saat}^{-1}$

Konversiyanın prosesin başlanğıc anından 15-20 dəqiqə müddətində belə yüksək olmasını verilən etilenin sürətlə kokslaşmasının baş verməsi ilə əlaqələndirmək olar. Buna oxşar nəticələr reaksiyanın 573, 623, 723 və 773K temperaturlarında da alınmışdır.

Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün müxtəlif temperaturlarda tədqiq olunan mordenit nümunələri üzərində etilenin çevrilmə prosesi tədqiq olunarkən səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının toplanma kinetikası və desorbsiya xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 473-673K temperatur intervalında etilen mordenit nümunələri üzərində sorbsiya olunur və onun oliqomerləşərək seolitin kanalında kokslaşması müşahidə olunur. Nisbətən kiçik temperaturlarda (298 və 373K) etilenin TM, ZnM və HM katalizatorları üzərində sorbsiyası





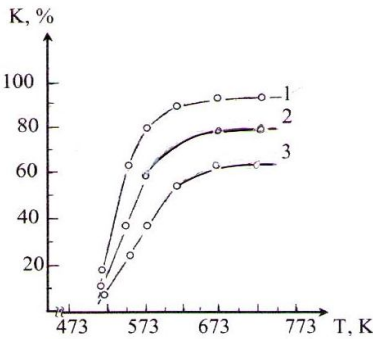
müvafiq olaraq 5,7; 6,2; 5,3% və 5,0; 4,1; 5,1% təşkil edir. Bu temperaturalarda istər ilkin mordenitin, istərsə də onun kation formaları üzərində fiziki adsorbsiya olunmuş etilen azot axınında verilməsi ilə qızdırılmaqla desorbsiya olunur. Prosesin temperaturunun 473K-ə qədər artırılması ilə təbii olaraq adsorbsiya olunan etilenin kütləsi azalır. Nisbətən daha yüksək temperaturalarda (473-723K) isə etilenin seolitinin kanalında oliqomerləşərək kokslaşması baş verir. Bu halda qaz fazada hidrogenin ayrılması müşahidə olunur. Bu temperaturalarda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının I hissəsi azot axınının verilməsi ilə qovulsa da, digər hissəsi yalnız hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, prosesin temperaturunun 473-773K intervalında artırılması SM-in hava axınının verilməsi ilə regenerasiya olunan hissəsinin kütləsi nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Belə ki, 723K temperaturda hava oksigeni ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunan SM-in miqdarı artaraq TM, ZM və HM nümunələri üçün müvafiq olaraq 39,5; 45,7 və 31,82% təşkil edir.

Etilenin təbii mordenit və onun kation mübadilə formaları üzərində tədqiq olunan bütün temperaturalarda (473-723K) səthdə müvafiq miqdarda SM əmələ gəlməsi ilə katalizator nümunələri öz aktivliyini itirir. Məlumdur ki, təbii mordenitin kristallik quruluşu bir-birinə paralel olan dar kanallardan ibarətdir və seolit məsaməsində adsorbsiya olunmuş etilen molekulunun bu kanalların birindən digərinə keçməsi üçün "pəncərə" yoxdur. Digər tərəfdən, mordenitin C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> qaz qarışığından adsorbsiya etdiyi molekul yalnız etilendir. Buna görə də etilen molekulunun təbii mordenitin dar kanallarında sorbsiya olunaraq turşu mərkəzlərində oliqomerləşməsi nəticəsində əmələ gələn nisbətən yüksək molekullu məhsulların desorbsiyası qeyri-mümkün olur. Bu zaman seolitinin kanallarında əmələ gələn oliqomerlər nisbətən yüksək temperaturalarda (573-773K) dehidrogenləşərək kokslaşmaya məruz qalırlar. Bunu qaz fazada hidrogenin olması təsdiq edir.

Yuxarıda göstəriləndiyi kimi prosesin temperaturunun artırılması və SM-in hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə desorbsiya olunan kütləsinin artmasını məhz koksun tərkibində C/H nisbətinin artması ilə əlaqədardır. Beləliklə mordenitin dar kanallarında koksla dolması onun turşu mərkəzlərinin qaz fazadan izolə olunmasına səbəb olur və bununla seolit öz katalitik aktivliyini itirir. Kokslaşmış katalizator nümunəsi hətta 873K temperaturda belə etilenin çevrilmə prosesində heç bir katalitik aktivlik göstərmir.

**Dissertasiyanın dördüncü fəslində** etilenin geniş temperatur intervalında (298-723K) yüksək silisiumlu seolitin H-forması (HYSS) üzərində oliqomerləşməsi və aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesində əmələ gələn maddələrin paylanmasına temperatur və təmas müddətinin təsirinin öyrənilməsinə aid nəticələr verilmişdir. Bununla yanaşı bu fəsildə etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə yan məhsul kimi əmələ gələn SM-ın təbiəti və prosesdə rolu da müəyyən olunmuşdur.

Pentasil tipli yüksək silisiumlu seolitin H-forması etilenin çevrilmə prosesində yüksək aktivliyə malikdir. Şəkil 2-də etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə dərəcəsinin müxtəlif temperatur və təmas müddətindən (həcmi sürətdən) asılılığı təsvir olunmuşdur.



Şəkil 2. Etilenin müxtəlif həcmi sürətlərdə HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı: 1-540; 2-1080; 3-1800saat<sup>-1</sup>

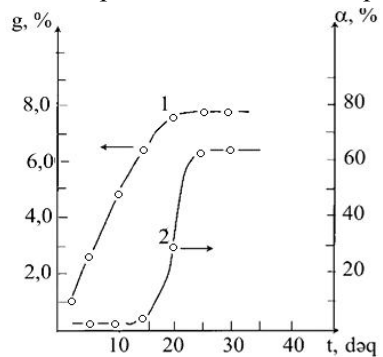
Şəkildən görüldüyü kimi etilenin bu katalizator üzərində çevrilməsi 493K-dən başlayır. 523K temperaturda 540, 1080 və 1800saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərdə çevrilmə dərəcəsinin ədədi qiymətləri müvafiq olaraq 19,2; 16,0 və 7,3% təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 723K-ə

qədər artırılması ilə etilenin çevrilmə dərəcəsi kəskin artmağa başlayır və göstərilən həcmi sürətlərdə müvafiq olaraq 90; 78,2; 59,6% təşkil edir. Bundan sonra çevrilmə dərəcəsi nisbi stabil olaraq qalır.

Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin əsas xarakterik xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, maye məhsulun çıxımının müşahidə olunması bilavasitə səthdə temperaturdan asılı olaraq, müvafiq miqdarda SM-ın əmələ gəlməsi ilə bağlıdır (şəkil 3).

Şəkil 3. Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı SM-ın toplanmasının (1) və maye məhsulun çıxımının (2) zamandan asılılığı ( $W=540$  saat<sup>-1</sup>).

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi bu proses zamanı 623K temperaturda 20-25



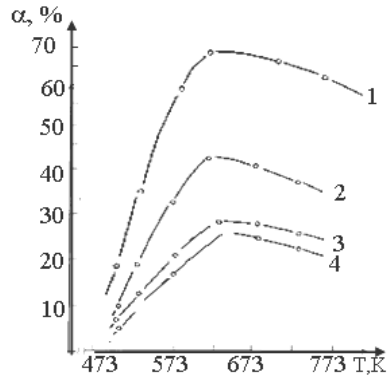
dəqiqə müddətində katalizatorun səthində 7,8% SM toplandıqdan sonra maye məhsulun çıxımı müşahidə olunur. SM-in toplanması ilə katalizatorun səthi bir növ “modifikasiya” olunur. Bu təcrübi nəticələr axınlı laboratoriya qurğusunda etilenin çevrilmə prosesində katalizatorun aktivliyinin (maye məhsulun çıxımına görə) öyrənilməsinə paralel olaraq, Mak-Ben tərəzisi ilə təchiz olunmuş qravimetrik qurğuda səthdə əmələ gələn SM-in kütləsinin təyin olunması ilə əldə edilmişdir.

Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun əmələ gəlməsi də temperatur və həcmi sürətdən asılıdır (şəkil 4). Yuxarıda qeyd edildiyi kimi bizim tədqiqatlarda verilən temperaturda katalizatorun aktivliyi, maye məhsulun çıxımına görə qiymətləndirilmişdir.

Şəkil 4. Etilenin müxtəlif həcmi sürətlərdə (1-200; 2-540; 3-1080; 4-1800 saat<sup>-1</sup>) HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı alınan maye məhsulların çıxımının ( $\alpha_q$ , %) temperaturdan asılılığı

Şəkildən 4-dən görüldüyü kimi, əvvəlcə bütün həcmi sürətlərdə prosesin temperaturunun artması ilə maye məhsulun çıxımı artır. Görüldüyü kimi tədqiq olunan bütün həcmi sürətlərdə maye məhsulun çıxımının temperaturdan asılılığı ekstremal xarakterə malikdir və təbii olaraq maksimal çıxım 200 saat<sup>-1</sup>-də müşahidə olunur. Prosesə verilən etilenin həcmi sürətinin artırılması ilə maye məhsulun maksimal çıxımı nisbətən aşağı temperatur tərəfə sürüşür.

Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı reaksiyanın qaz fazası C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-buten, buten-1, tr-buten-2, sis-buten-2 və az miqdarda C<sub>5</sub> karbohidrogenlərindən ibarətdir. Maye faza isə C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, m-, p-, o-ksilollar, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> və alifatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Xromotoqrafik və İQ-spektroskopik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 498-623K temperatur intervalında əmələ gələn maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 623-723K temperaturlarda isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Temperaturun artırılması ilə maye məhsulun çıxımı artır (şəkil 5) və 623K temperaturda maksimal həddə

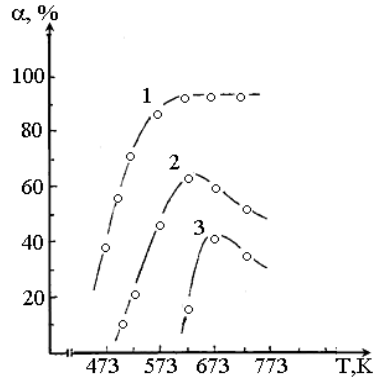


çatdıqdan sonra azalmağa başlayır. Proses zamanı aro-matik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi 623K temperaturdan sonra müşahidə olunur (şəkil 5; 3)

Yuxarıda göstərilədiyi kimi reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsi yalnız başlanğıc andan ~25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində 5-8% SM toplandıqdan sonra müşahidə olunur (şəkil 5). Prosesin temperaturu artdıqca etilenin çevrilmə dərəcəsi artır və 623K temperaturda 96%-ə qədər artaraq nisbi stabil olaraq saxlanılır. Bu temperaturda maye məhsulun çıxımı maksimal həddə çataraq 60% təşkil edir. Aromatik karbohidrogenlərin maksimal çıxımı isə 673K-də müşahidə olunur. Xromatoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 723K temperaturda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı maye məhsulun 90-95%-ni təşkil edir.

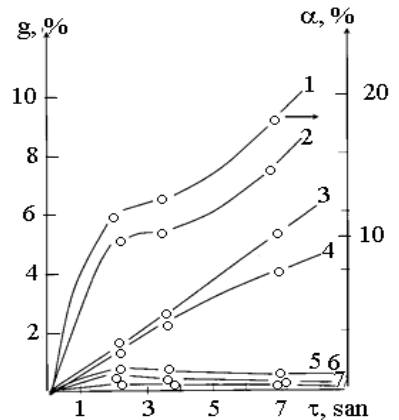
Şəkil 5. Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsinin temperaturdan asılılığı ( $W=240$  saat<sup>-1</sup>): 1-çevrilmə dərəcəsi; 2-maye məhsulun ümumi çıxımı; 3-aromatik karbohidrogenlərin çıxımı

Aromatik karbohidrogenlərin maksimal çıxıma malik olduğu 723K temperaturda təmas müddətindən asılı olaraq komponentlərin paylanması şəkil 6-da təsvir olunmuşdur.

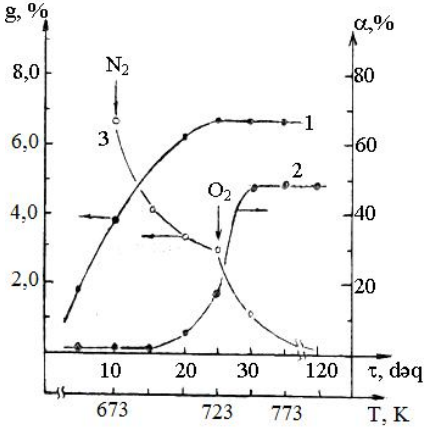


Şəkil 6. Etilenin 723K temperaturda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsuldakı komponentlərin çıxımının ( $\alpha, \%$ ) təmas müddətindən ( $\tau, \text{san}$ ) asılılığı: 1-toluol; 2-benzol; 3-oksilol; 4-m- və p-kisillər; 5-etil-toluol; 6-etil-benzol; 7-alifatik karbohidrogenlər

Reaksiya temperaturunu 623K-dən 723K-ə qədər artdıqda alifatik karbohidrogenlərin çıxımı praktiki olaraq sifira yaxınlaşır. 723K temperaturda



toluolun çıxımı isə artaraq 6,67 san təmas müddətində ~19% təşkil edir. Bu temperaturda həmin təmas müddətində benzolun çıxımı 7,6% təşkil edir. Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 623-723K temperatur intervalında qaz karbohidrogenlərin miqdarı artsa da onun keyfiyyət tərkibi dəyişməz qalır.



Şəkil 7. Etilenin 673K temperaturda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın miqdarının (1), maye məhsulun çıxımının (2) zamandan və katalizatorun regenerasiya temperaturundan (3) asılılığı

Yuxarıda göstəriləyi kimi etilenin tədqiq olunan katalizator üzərində çevrilmə prosesinin digər maraqlı xüsusiyyətlərindən biri maye məhsulun əmələ gəldiyi bütün

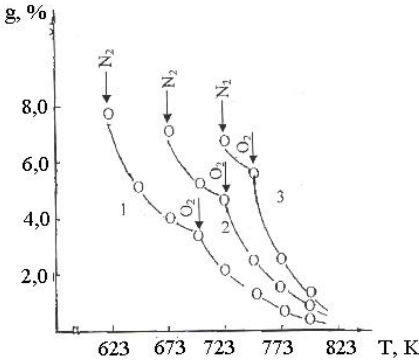
temperaturlarda katalizatorun səthində müvafiq miqdarda SM-in toplanmasıdır.

673K temperaturda katalizatorun səthində 6,2% SM toplanır (şəkil 7; 1). Göstərilən temperaturda koklaşmış katalizatorun regenerasiyası mürəkkəb xarakterə malikdir. Belə ki, səthdə əmələ gələn SM-in bir hissəsi qızdırılmaqla azot axınının verilməsi ilə desorbsiya olunsada, yerdə qalan hissəsi isə yalnız hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə 3 saatdan çox müddətdə desorbsiya olunur (şəkil 7; 3). Buna oxşar nəticələr 573, 623 və 723K temperaturlarda da alınmışdır. Müxtəlif temperaturlarda işləmiş katalizator nümunələrinin regenerasiya prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi səthdə əmələ gələn SM-in təbiətinin mürəkkəb xarakterə malik olması haqqında fikir söyləməyə əsas verir.

Şəkil 8-dən görünür ki, 623, 673 və 723K temperaturlarda 8-10 saat işləmiş katalizator nümunələrinin regenerasiya xüsusiyyətləri oxşardır. Belə ki, proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in bir hissəsi azot axınının verilməsi ilə qızdırılmaqla desorbsiya olunsada digər hissəsi hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə katalizatorun səthindən kənarlaşdırıla bilər. Təcrübə nəticələri göstərir ki, prosesin temperaturunun artırılması ilə SM-in ümumi kütləsinin ədədi qiyməti nisbətən azalsada, onun oksidləşdirilməklə

kənarlaşdırılan hissəsinin kütləsi nəzərəçarpacaq dərəcədə artır (şək.8). Bu onunla əlaqədardır ki, temperaturun artırılması ilə SM tərkibində C/H nisbəti artır.

Alınmış təcrübi nəticələr göstərmişdir ki, etilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı yan məhsul kimi səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulları katalizatorun aktivliyinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edir.

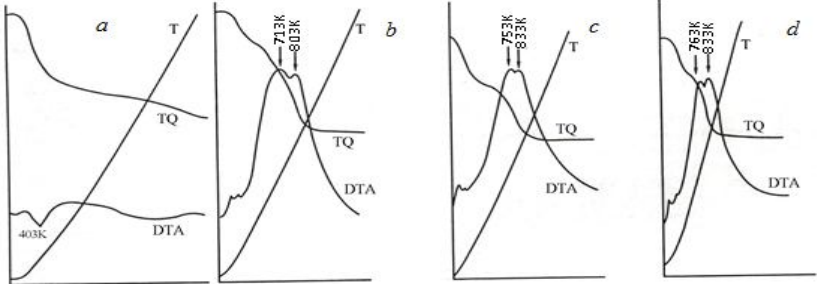


Şəkil 8. Etilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 8-10 saat işləmiş katalizator nümunələrinin regenerasiyası ( $W=200\text{saat}^{-1}$ ): 1-623; 2-673; 3-723;

Bunu nəzərə alaraq etilenin müxtəlif temperaturlarda çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in təbiətinin daha dərinədən aşkarlanması üçün koklaşmış katalizator nümunələri diferensial-termiki metodla tədqiq edilmişdir (şəkil 9). İlk HYSS katalizatorunun DTA əyrisində 403K temperaturda müşahidə olunan endotermiki effekt seolitənin dehidratlaşma prosesi ilə əlaqədardır. Şəkildən görüldüyü kimi 623, 673 və 723K temperaturlarında koklaşan nümunələrin geniş sahəyə malik olan DTA əyrilərində müvafiq olaraq 713 və 803; 753 və 833 və 763 və 833K temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur. Bu təcrübi nəticə proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-ın müxtəlif termostabilliyə malik iki fazadan ibarət olmasına dəlalət edir və o işlənmiş seolit katalizator nümunəsinin regenerasiya prosesindən alınmış nəticələr ilə üst-üstə düşür. Maraqlı haldır ki, işlənmiş katalizator nümunələrinin DTA əyrisindəki ikinci maksimum prosesin temperaturunun artırılması ilə nisbətən daha yüksək temperatur tərəfə sürüşür (803K-dən, 833K-ə qədər). Bunu onunla əlaqələndirmək olar ki, prosesin temperaturunun artırılması ilə SM-ın tərkibində C/H nisbəti artır və onun oksidləşdirilməsi üçün daha yüksək temperatur tələb olunur.

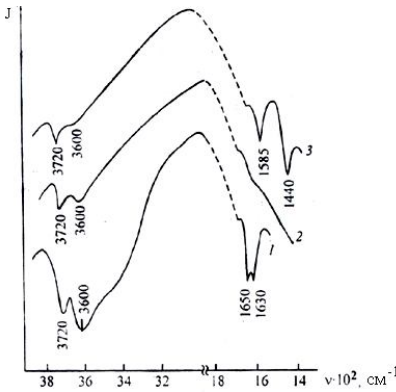
Yuxarıda qeyd olunanlar göstərir ki, həssas kvarts spirala malik olan axınlı qravimetrik qurğuda aparılmış tədqiqat işlərinin diferensial-termiki analizdən alınmış nəticələr (şək.8 və şək.9) bir-biri ilə uzlaşır.

Məlumdur ki, olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi turşu mərkəzlərində getdir. Bunu nəzərə alsaq etilenin müxtəlif seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın da həmin turşu mərkəzlərində toplandığını qəbul etmək olar.



Şəkil 9. İkin (a) və etilenin 623 (b), 673(c), 723 (d) temperaturlarda etilenin verilmesi ilə 8-10 saat işləmiş HYSS katalizator nümunələrinin diferensial- termiki analizi

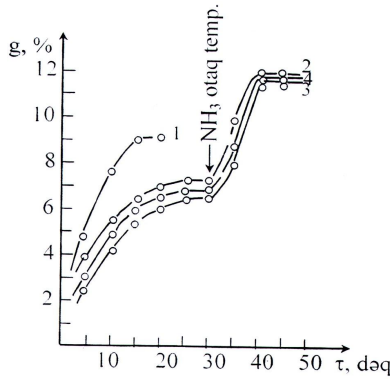
Təbiidir ki, SM-ın toplanması öz növbəsində katalizatorun səthində olan turşu mərkəzlərinin miqdarına və gücünə təsir edir. Bu baxımdan müxtəlif temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunələrinin turşu mərkəzlərinin həm miqdarının və həm də gücünün təyin edilməsi çox vacib məsələdir. Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün HYSS katalizatorun ilkin və müxtəlif temperaturlarda işləmə nəticəsində koklaşmış formalarının turşuluq xassəsi İQ-spektroskopik metodla və ammoniyakın sorbsiyası vasitəsilə tədqiq olunmuşdur (şəkil 10 və şəkil 11).



Şəkil 10. HYSS katalizatorunun İQ-spektri: 1-ilk katalizator 293K-də  $10^{-5}$  mm c.st. vakuum şəraitində işləndikdən sonra; 2-ilk katalizator 773K-də vakuum şəraitində işləndikdən sonra; 3-otaq temperaturunda piridin adsorbsiyası olunduqdan sonra

Şəkil 10-dan görüldüyü kimi katalizator nümunəsində ilkin halda 3720, 3600, 1650 və 1630  $\text{sm}^{-1}$  tezliklərdə udulma zolaqları müşahidə olunur. 3720  $\text{sm}^{-1}$  tezlik-dəki udulma zolağını silonal (-Si-OH) terminal qrupuna, 3600  $\text{sm}^{-1}$ -ni zolağını isə brensted turşu mərkəzinə aid etmək olar.

1650 və 1630  $\text{sm}^{-1}$  tezliklərdəki udulma zolaqları isə seolit suyunun deformasiya rəqətmələrinə aiddir. Seolit tabletkasını 773K temperaturda vakuum şəraitində işlədikdən sonra İQ spektrdə yalnız 3720 və 3600  $\text{sm}^{-1}$  tezliklərdə udma zolaqları müşahidə edilir (şək.10; 2). Bu şəraitdə otaq temperaturunda nümunə üzərinə zond molekul – piridin molekullarını buraxdıqda İQ-spektrdə müvafiq olaraq Brensted və Lüs turşu mərkəzlərinə aid olan 1440 və 1585 $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqları müşahidə olunur. Bu udma zolaqları HYSS katalizatorunun səthində olan turşu mərkəzlərini xarakterizə edir. Olefinin müxtəlif çevrilmələri də məhz bu turşu mərkəzlərində baş verir.



Şəkil 11.İtkin və müxtəlif temperaturlarda etilenin çevrilmə prosesində işləmiş HYSS katalizator nümunələrində NH<sub>3</sub>-ün adsorbsiyası

İşlənmiş katalizator nümunələrinin rənginin qara olması onların İQ-spektroskopiya metodu ilə tədqiqini prinsipial çətinləşdirir. Bununla bağlı həm ilkin və həm də 623, 673 və 723K temperaturlarda koklaşmış katalizator nümunələrinin turşuluq xassəsi NH<sub>3</sub>-ün adsorbsiyası vasitəsi ilə öyrənilmişdir (şəkil 11). Şəkildən görüldüyü kimi ilkin halda dehidratlaşmış katalizator nümunəsi 8,6% NH<sub>3</sub> adsorbsiya etdiyi halda 623, 673 və 723K temperaturlarda işləmiş nümunələr müvafiq olaraq 4,7; 5,0; 5,1% NH<sub>3</sub> adsorbsiya edir (şək.11;2,3,4). Bu ona dəlalət edir ki, proses zamanı koklaşmış katalizator nümunələrinin səthində olan turşu mərkəzlərinin miqdarı nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Qeyd etmək lazımdır ki, belə vəziyyətdə o öz yüksək katalitik aktivliyini sax-layır. Beləliklə, alınmış bu nəticələr onu təsdiq etməyə əsas verir ki, etilenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi, yalnız prosesin



başlanğıc anından 20-30 dəqiqə müddətində katalizatorun səthi SM ilə modifikasiya olunduqdan sonra müşahidə olunur.

Dissertasiya işinin bu bölməsində etilenin müxtəlif temperaturlarda və təmas müddətlərində HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsinə aid təcrübi nəticələrin planlaşdırılması üsulundan istifadə edərək riyazi model qurulmuş və onun əsasında proses optimallaşdırılmışdır. Nisbətən yüksək temperaturlarda (623-723K) reaksiya məhsulunun əss hissəsini benzol və toluol təşkil etdiyinə görə prosesin optimallaşdırılması zamanı bu iki komponentin çıxımı əsas götürülmüşdür. Prosesin əsas giriş və çıxış parametrləri təyin olunmuşdur:  $y_1$  - benzolun maksimal çıxımı;  $y_2$  - toluolun minimal çıxımı. Prosesdə çıxıma təsir edən amillər:  $X_1$  - temperatur, °C və  $X_2$  - təmas müddəti,  $\text{san}^{-1}$  görülmüşdür.

Laboratoriya axınlı qurğusunda alınmış nəticələrə əsasən planlaşdırma matrisi tərtib edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Prosesin planlaşdırma matrisi

№	AMİLLƏR				Çıxım, $V \times 10^{-7}, \text{m}^3$	
	Temperatur: T, K		Həcmi sürət, $W, \frac{1}{\text{san}}$		$y_1$ $\text{C}_6\text{H}_6$ benzol max.	$y_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ toluol min.
	$X_1$ kod	$X_1$ natural	$X_1$ kod	$X_1$ natural		
1	+1	723	+1	0,5	1,16	2,7
2	-1	623	+1	0,5	0,96	2,6
3	+1	723	-1	0,15	0,49	1,2
4	-1	623	-1	0,15	0,38	1,2
5	$+\alpha(+1)$	723	0	0,325	0,82	1,95
6	$-\alpha(-1)$	623	0	0,325	0,67	1,49
7	0	673	$+\alpha$	0,5	0,87	2,4
8	0	673	$-\alpha$	0,15	0,38	1,2
9	0	673	0	0,325	0,62	1,8
10	0	673	0	0,325	0,61	1,7
11	0	673	0	0,325	0,62	1,8
12	0	673	0	0,325	0,63	1,9

Alınmış nəticələrə əsasən  $y_1$  və  $y_2$  çıxış kəmiyyətləri üçün aşağıdakı reqresiya tənlikləri müəyyən olunmuşdur.

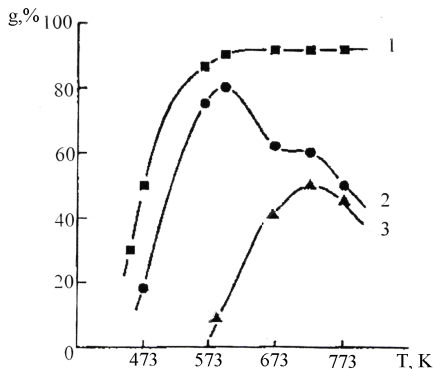
$$y_1 = 0,7 + 0,00014 - x_2 + 0,18x_2 + 0,006x_1 \cdot x_2$$

$$y_2 = 1,83 - 0,00202 \cdot x_1 + 0,26x_2 + 0,003x_1 \cdot x_2$$

Bu tənliklərin həllindən aşağıdakı nəticələr alınmışdır:  
 $y_1 = 0,998 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$  olduqda  $x_{1op} = 748 \text{ K}$  və  $x_{2op} = 0,54 \text{ san}^{-1}$  alınır.  
 $y_2 = 1,177 \text{ m}^3$  olduqda isə  $x_{1op} = 631 \text{ K}$  və  $x_{2op} = 0,18 \text{ san}$  alınır.

Alınmış bu nəticələr olefinlərin çevrilməsi zamanı benzol və toluolun maksimal çıxımını əldə etmək üçün temperatur və həcmi sürətin hansı qiymətdə saxlanmasına cavab verir. Bu nəticələr neft-kimya qurğularından ayrılan butan-butilen fraksiyasının aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində istifadə oluna bilər.

**Dissertasiyanın beşinci fəslində** propilenin 423-723K temperatur intervalında HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə proseslərinin tədqiqatından alınmış nəticələr verilməsidir. Propilenin bu katalizator üzərində çevrilməsi zamanı maye və qaz halında olan maddələrin əmələ gəlməsi 473K temperaturda müşahidə olunur. Maye məhsulun maksimal çıxımı 593K temperaturda 80% təşkil edir. Temperaturun sonrakı artırılması ilə maye məhsulun çıxımı azalır və 673K temperaturda 60% təşkil edir (şəkil 12). Bu prosesdə propilenin çevrilmə dərəcəsi 593K temperaturda artıq ~98% təşkil edir. 673K temperaturlardan sonra maye məhsulun əsas hissəsi aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.



Şəkil 12. Propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesində konversiyanın (1), maye məhsulun ümumi miqdarının (2) və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının (3) temperaturdan asılılığı.  $W=200 \text{ saat}^{-1}$

Cədvəl 2-də propilenin 573K-də HYSS katalizatorun üzərində oliqomerləşməsi zamanı əmələ gələn maye məhsulun xarakteristikası verilmişdir. Bu prosesdə aromatik karbohidrogenin əmələ gəlməsi (şəkil 12; 3) 573K temperaturda müşahidə olunur və 5,7% təşkil edir. Əmələ gələn maye məhsulun qalan hissəsi alifatik karbohidrogendən ibarətdir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Propilenin 573K temperaturda HYSS katalizatoru üzərində  
çevrilməsi zamanı əmələ gələn maye məhsulun xarakteristikası

No	Göstəricilər	Oliqomerləşmə məhsulları
	1	2
	293K-də sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	0,7508
	Fraksiya tərkibi,%	Qaynama, °C
1	q.b.	47
2	10%	62
3	20%	74
4	30	85
5	40%	100
6	50%	110
7	60%	130
8	70%	140
9	80%	160
10	90%	200
11	Q.s.	238
12	Yod ədədi	120
13	Kükürdün miqdarı	Yox
14	Turşuluq, mq KOH/100ml	0,1
15	doymamış	56,5
16	aromatik	5,7
17	naftən	20,2
18	parafın	17,6

Cədvəldə göstərilən 573K temperaturda əmələ gələn maye məhsulun MRTY 38-1-259-67 üzrə aparılmış qruppalı analizinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, o, faktiki olaraq qaynama temperaturu 453K-dən az və oktan ədədi 89-90 olan motor yanacağıının komponenti kimi istifadə oluna bilər. Bu analiz Bakı Neftayırma zavodunun mərkəzi laboratoriyası ilə birgə aparılmış və müvafiq akt tərtib edilmişdir.

Propilenin HYSS katalizatoru üzərində 573 və 723K temperaturda çevrilməsi zamanı əmələ gələn maddələrinin çıxımı və tərkibi cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

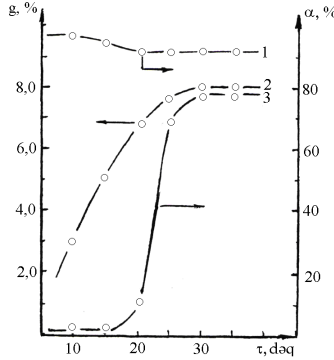
Propilenin HYSS katalizatoru üzərində müxtəlif temperaturlarda  
çevrilməsində komponentlərin paylanması

t,K	Çevrilmə dərəcəsi, %	Alif k/h çıxımı	Alif.k/h,%				Ar. k/h çıxımı	Ar. k/h,%				C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> k/h çıxımı
			C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>		C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	
573	97	86,1	38,1	23,1	16,5	22,3	6,5	12,1	17,8	21,4	26,4	0,5
723	96	9,3	14,2	18,4	23,5	38,9	37,6	4,2	33,1	28,1	28,15	35

Cədvəldən görüldüyü kimi, propilenin HYSS katalizatoru üzərində 573K temperaturda çevrilməsi zamanı C<sub>6</sub> alifatik karbohidrogenlərin və C<sub>8</sub> aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Prosesin

temperaturunun 723K-ə qədər artırılması ilə alkil-aromatik karbohidrogenlərin (C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>) miqdarının artması baş verir.

İlk dəfə təcrübə nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun yüksək aktivliyi yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində səthdə 6-8% SM toplandıqdan sonra müşahidə olunur (şəkil 13). Bu təcrübə nəticə katalizatorun aktivliyinin öyrənilməsinə paralel olaraq səthdə əmələ gələn SM-nın kütləsinin qravimetrik təyin olunması yolu ilə alınmışdır.



Şəkil 13. Propilenin 573K temperaturda çevrilməsi zamanı konversiyanın (1), SM-nın miqdarının (2) və maye məhsulun çıxımının (3) zamandan asılılığı.  $W=200 \text{ saat}^{-1}$

Göründüyü kimi 573K temperaturda reaksiyanın başlanğıc anında propilenin konversiyası 96-97% həddində olduğu halda 15-20 dəqiqədən sonra nisbətən azalaraq ~95% təşkil edir. Prosesin başlanğıc halında propilenin çevrilmə dərəcəsinin belə yüksək olması onu göstərir ki, məhz həmin olefinin katalizatorunun səthində olan turşu mərkəzlərində sürətlə sıxlaşma məhsullarını əmələ gətirir (şəkil 13; 1). Şəkildən göründüyü kimi bu temperaturlarda katalizatorun səthində 8,0% SM toplanır (şəkil 13; 2) və yalnız bundan sonra maye məhsulun çıxımı müvafiq olaraq 80% təşkil edir. Maye məhsulun əmələ gəldiyi digər temperaturlarda da (623, 673 və 723K) propilenin çevrilməsinin buna oxşar qanunauyğunluğu müşahidə olunur. Karbohidrogenlərin heterogen-katalitik çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının öyrənilməsi həm praktiki və həm də nəzəri əhəmiyyətə malikdir.

Yuxarıda göstəriləndiyi kimi, propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımı birbaşa səthdə əmələ gələn SM ilə bağlıdır. Bunu nəzərə alaraq geniş temperatur intervalında (293-723K) propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ

gələn SM toplanma kinetikasi və kokslaşmış katalizatorun regenerasiya prosesinin xarakteri tədqiq olunmuşdur (cədvəl 4). Cədvəldən görüldüyü kimi səthdə əmələ gələn SM-in miqdarı, 573K temperaturda öz maksimal həddinə çataraq 8,0% təşkil edir. Digər tərəfdən 473, 523, 573, 673 və 723K temperaturlarda katalizatorun səthində toplanan SM-in hava oksigeninin verilməsi ilə desorbsiya olunan hissəsi müvafiq olaraq 27,6; 33,5; 41,75; 47,2; 56,3; 59,4% təşkil edir. Marafılı haldır ki, prosesin temperaturunun 573-dən 723K-ə qədər artırılması ilə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in ümumi kütləsi nisbətən azalsa da, onun oksigenin verilməsi ilə desorbsiya olunan hissəsinin kütləsi artır (cədvəl 4). Alınmış bu təcrübi nəticələr prosesin temperaturunun artırılması ilə SM-in vəsfi tərkibinin dəyişməsinə göstərir.

Cədvəl 4

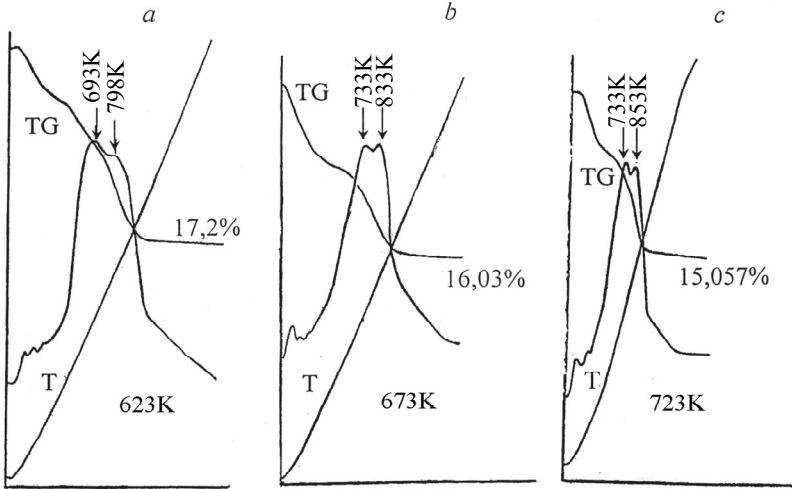
Propilenin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsullarının toplanması və katalizatorun regenerasiyası

No	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, K	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı, %	Sıxlaşma məhsulların regenerasiya temperaturu, K	Sıxlaşma məhsulların N <sub>2</sub> -axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə rejenerasiya olunan hissə, %
1	293	6,54	573	100	-
2	373	6,86	673	100	-
3	423	7,0	673-723	96,0	4,0
4	473	7,3	773	72,4	27,6
5	523	7,48	773	6,5	33,5
6	573	7,8-8,2	773-793	58,25	41,75
7	623	7,0	773-793	52,8	47,2
8	673	5,8	823	43,7	56,3
9	723	5,6	823	40,6	59,4

Bu onu deməyə əsas verir ki, propilenin HYSS katalizatoru üzərində 573-723K temperaturlarda çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM mürəkkəb tərkibə malikdir. Qeyd etmək lazımdır ki, propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı məqsədli maye və qaz maddələrinin əmələ gəlməsi qanunauyğunluğu öyrəni-lərkən yan məhsul kimi katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in toplanma kinetikasi,

katalizatorun regenerasiya xüsusiyyətlərinin və təbiətinin öyrənilməsi bu tədqiqat işində başlıca məqsədlərindən biri olmuşdur.

Yuxarıda göstərilədiyi kimi reaksiya temperaturunun artırılması ilə səthdə əmələ gələn SM-nın desorbsiya prosesinin xarakteri kəskin dəyişir. Bunu müəyyən temperaturda əmələ gələn SM-ın keyfiyyət tərkibinin dəyişməsi ilə əlaqələndirmək olar. Reaksiyadan alınmış maye məhsulun analizi də göstərir ki, nisbətən kiçik temperaturlarda (473-573K) alifatik, daha yüksək temperaturlarda (573-723K) isə aromatik karbohidrogenlər əmələ gəlir



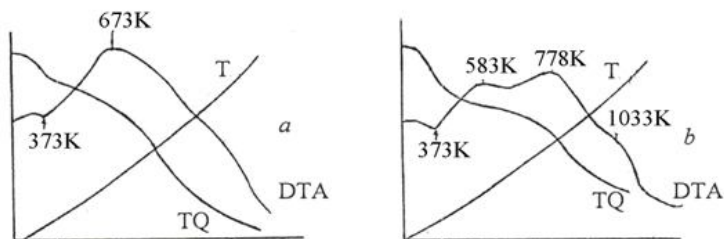
Şəkil 14. Propilenin 623 (a), 673K (b) və 723K (c) temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesində 8-10 saat müddətində koklaşmış katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi

Propilenin müxtəlif HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-ın təbiətini daha yaxşı öyrənmək üçün müxtəlif temperaturlarda (8-10 saat) koklaşmış nümunələrin diferensial-termiki analizi də aparılmışdır. Bu analizin nəticələri şəkil 14-də verilmişdir (ilkin nümunənin diferensial-termiki analizi disser-tasiya işinin IV fəslində verilmişdir).

Şəkildən görüldüyü kimi, 623,673 və 723K temperaturlarda 8-10 saat işləmiş katalizator nümunələrinin DTA ayrılırlarında müvafiq olaraq iki müxtəlif temperaturda (693 və 798; 733 və 833K; 733 və 853K) ekzotermiki effektlər müşahidə olunur. Bu temperaturlarda propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM müxtəlif

termostabilliyə malik olan iki fazadan ibarətdir. Hər üç temperaturda TG əyrilərinin pilləli formaya malik olması da bunu təsdiq edir. Reaksiya temperaturunun 623-dən 723K-ə qədər artırılması ilə DTA əyrisindəki maksimumun II hissəsi nisbətən yüksək temperaturlar tərəfə sürüşür. Bu ona dəlalət edir ki, kokslaşma temperaturunun artırılması ilə SM-ın tərkibi dəyişir. Başqa sözlə, SM-da C/H nisbəti ədədi qiyməti artdığına görə onun oksidləşdirilməklə səthdən kə-narlaştırılan kütləsi ədədi qiyməti nisbətən artır. Bu da öz növbəsində SM-ın oksidləşdirilməklə desorbsiya olunan kütləsinin nisbətən artmasına səbəb olur (cədvəl 4).

Propilenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 573 və 723K temperaturlarda 15 saat işləmiş katalizator nümunələrinin də diferensial-termiki analizi aparılmışdır (şəkil 15).



Şəkil 15. 573 (a) və 723K (b) temperaturda propilenin çevrilmə prosesində 15 saatdan çox müddətində işləmiş katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi

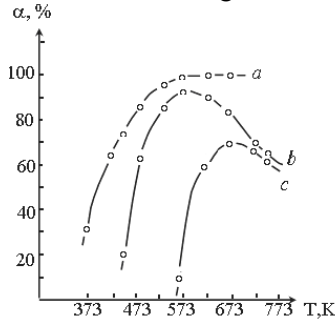
Şəkiləndən görüldüyü kimi, bu şəraitdə 723K temperaturda işləmiş nümunələrin DTA əyrisində 8-10 saat işləmiş katalizatorla fərqli olaraq 673, 783 və 1033K temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur. Bu ekzotermiki effektlər SM-da müxtəlif termostabilliyə malik olan fazaların oksidləşməsi ilə əlaqədardır. DTA əyrisinin son hissəsində kiçik intensivliyə malik olan və ~1033K temperaturda (şəkil 15; b) müşahidə olunan ekzoeffekt seolit kanalında qrafit fazanın yanması ilə izah oluna bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, belə formada kokslaşmış katalizator nümunəsi öz aktivliyini praktiki olaraq itirmir.

Propilenin müxtəlif temperaturlarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqindən alınmış, təcrübi nəticələr bir-birini təsdiq edir. Qeyd etmək lazımdır ki, propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində nisbətən yüksək temperaturlarda (673-723K) qaz halında olan karbohidrogenlərin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının artmasını bu halda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarında C-C və C-H

rabitələrinin qırılmasının sürətləndirilməsi ilə izah etmək olar.

**Dissertasiyanın altıncı fəslində** buten-1-in HYSS katalizatoru və onun ZnO ilə modifikasiya olunmuş forması üzərində çevrilmə prosesinin öyrənilməsindən alınmış nəticələr verilmişdir. Bu prosesi 373-723K temperatur intervalında və 200,1350, 1800, 2700 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərində tədqiq olunmuşdur. Bu prosədə buten-1-in çevrilməsi zamanı maye məhsulun əmələ gəlməsi etilen və propilendən fərqli olaraq 448K temperaturda müşahidə olunur. Reaksiya temperaturun artırılması ilə buten-1-in çevrilmə dərəcəsi və maye məhsulu çıxımı artır və 573K temperaturda maksimal həddə çatır (şəkil 16). Reaksiyanın 573K temperaturda buten-1-in çevrilmə dərəcəsi ~98%, maye məhsulun maksimal çıxımı isə 90% təşkil edir.

İQ-spektral və xromotoqrafik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, bu prosədə aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi 553-573K temperaturlarda baş verir. Temperaturun artırılması ilə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır və 673K-də maye məhsulun çıxımı 68% təşkil edir. 573K temperaturda əmələ gələn maye məhsulun əsas hissəsi alifatik karbohidrogenlərdən ibarət olub motor yanacağıının komponenti kimi istifadə oluna bilər. Reaksiya məhsulun qaz fazası C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> və C<sub>5</sub> karbohidrogenlərindən ibarətdir. Nisbətən kiçik temperaturlarda (423-553K) oliqomerləşmə reaksiyaları nəticəsində C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> alifatik karbohidrogenləri əmələ gəlir.



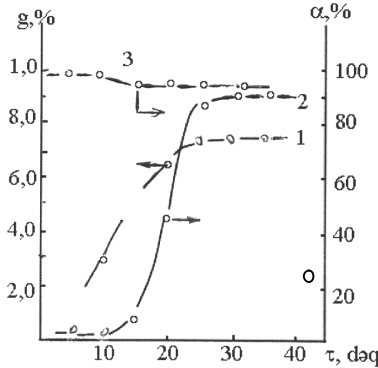
Şəkil 16. Buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı konversiyanın (a), maye məhsulun ümumi miqdarının (b) və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının (c) temperaturdan asılılığı. W=200 saat<sup>-1</sup>

Reaksiyanın temperaturu 573K olduqda artıq maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Temperaturun artırılması ilə maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır və



723K-də ~95%-ə çatır. 623K temperaturda maye məhsulun az hissəsi alifatik karbohidrogenlərdən, yerdə qalan hissəsi isə benzol, toluol, o-, m-, p- ksilollar, etil-benzol və C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> aromatik karbohidrogenlərindən ibarətdir. Bu prosədə bütün həcmi sürətlərdə buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımı etilen və propilendə olduğu kimi yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthində 5-8% SM toplandıqdan sonra müşahidə olunur.

Şəkil 17-də 573K temperaturda butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı SM-ın miqdarının (1), maye məhsulun çıxımının (2) və çevrilmə dərəcəsinin (3) zamandan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi, bu temperaturda 20-25 dəqiqə müddətində səthdə müvafiq miqdarda SM toplandıqdan sonra katalizator maksimal aktivliyə malik olur. Belə vəziyyətdə maye məhsulun çıxımı ~90% təşkil edir. Butilenlərin çevrilmə dərəcəsinin prosesin ilk anından ~98% olması da başlanğıc anda intensiv koklaşmanın getməsinə dəlalət edir. Katalizatorun səthi SM ilə “modifikasiya” olunduqdan sonra butilenlərin çevrilmə dərəcəsinin ədədi qiyməti nisbətən azalaraq ~95% həddində saxlanılır.



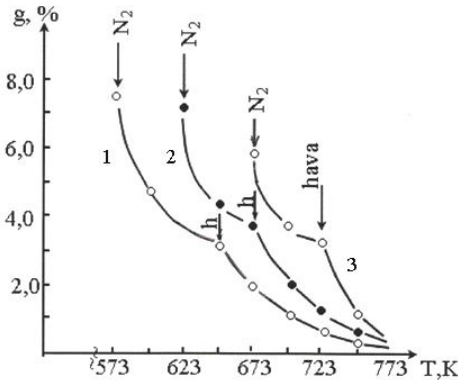
Şəkil 17. Butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı SM-ın miqdarının (1), maye məhsulunu çıxımının (2) və çevrilmə dərəcəsinin (3) zamandan asılılığı (W=200 saat<sup>-1</sup>, T=573K).

Etilen və propilendə olduğu kimi, butilenlərin çevrilməsi zamanı 473K temperaturdan sonra proses zamanı səthdə əmələ gələn SM mürəkkəb tərkibə malikdir. Belə ki, onun bir hissəsi katalizatorun səthindən azot axımının verilməsi ilə qızdırılmaqda desorbsiya olunsa da, digər hissəsi hava axımının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə parçalanır. Proses zamanı 573K temperaturda səthdə əmələ gələn SM-ın kütləsinin (7,8%) maksimal

qiymətinin maye məhsulun çıxımının maksimal miqdarına (90%) uyğun olduğu müşahidə olunur (şəkil 17).

Maraqlı haldır ki, propiləndə olduğu kimi bu halda da prosesin temperaturunun artırılması ilə səthdə əmələ gələn SM-in oksidləşdirilməklə kənarlaşdırılan hissəsinin kütləsi artır. Laboratoriya Korşunun pirolitik qurğusunda aparılmış analizə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, prosesin temperaturunun artırılması nəticəsində SM-ında C/H nisbəti artır və 723K temperaturda 96%-ə çatır. Belə şəraitdə SM-da olan protonların miqdarı olefinin çevrilmə reaksiyasının getməsinə imkan verir. Buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımının müşahidə olduğu digər temperaturlarda da səthdə SM əmələ gəlir.

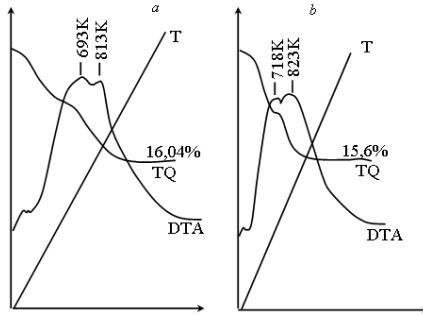
Şəkil 18-də müxtəlif temperaturlarda butilenlərin iştirakı ilə HYSS işləmiş katalizator nümunələrinin regenerasiya xüsusiyyətlərinin müqayisəsi verilmişdir. Göründüyü kimi, 573, 623 və 673K temperaturlarda işləmiş nümunələrin regenerasiya prosesi mürəkkəb xarakterə malikdir. Başqa sözlə SM birinci hissəsi N<sub>2</sub> axınının verilməsi ilə səthdən qızdırılmaqla desorbsiya olunsun da, onun qalan hissəsi yalnız hava axınının verilməsi ilə oksidləşdirilməklə parçalanır.



Şəkil 18. 573, 623 və 673K temperaturlarda butilenlərin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı SM-ların desorbsiyası: 1-573; 2-623; 3-673K

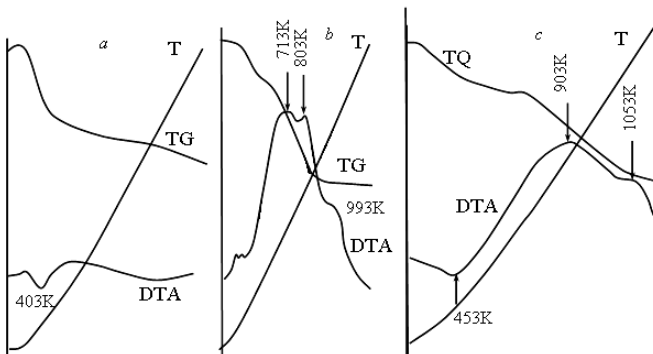
Proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM təbiətini öyrənmək üçün müxtəlif temperaturlarda və müddətlərdə işləmiş nümunələrin diferensial-termiki analizi aparılmışdır (şəkil 19). Göründüyü kimi, 573, 673K temperaturlarda işləmiş katalizator nümunələrinin DTA əyriələrində müvafiq olaraq 693 və 813, 718 və 823K temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur. Hər iki halda TQ əyriələrinin pilləvari

formaya malik olması da SM müxtəlif termostabilliyə malik olan iki fazadan ibarət olmasını göstərir. Prosesin temperaturunun 573K-dən 673K-ə qədər artırılması ilə səthdə əmələ gələn SM-in miqdarının 7,8-dən 6,0%-ə qədər azalması C/H nisbətinin dəyişməsi ilə əlaqədardır.



Şəkil 19. Buten-1-in HYSS üzərində 573 və 673K temperaturlarda çevrilməsi zamanı 8-10 saat işləmiş katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi

Təcrübi nəticələrə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, proses zamanı 573-723K temperaturlarda əmələ gələn SM spirt: toluol qarışığında həll olan və həll olmayan hissələrdən ibarətdir. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, proses zamanı sətdə əmələ gələn SM təbiəti prosesin aparılma temperaturundan və həm də katalizatorun işləmə müddətindən asılıdır. Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün 673K temperaturda 15-20 saat müddətində butilenlərin çevrilmə prosesində işlədikdən sonra katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi aparılmışdır (şəkil 20).



Şəkil 20. Katalizatorun ilkin (a) və 673K temperaturda buten-1-in iştirakı ilə ~15 (b) və 20 (c) saat işləmiş nümunələrin diferensial-termiki analizi

8-10 saat işləmə müddətindən fərqli olaraq başqa səpkili nəticə alınmışdır. Belə ki, 15 saat işləmiş nümunənin DTA əyrisində 713, 803 və 993K temperaturlarda maksimumlar müşahidə olunur. Aydınır ki, bu şəraitdə proses zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in müxtəlif termostabilliyə malik olan fazalardan ibarət olmasına dəlalət edir. Həmin temperaturda 20 saat müddətində işləmiş katalizator nümunəsinin diferensial-termiki analizinin DTA əyrisində 903 və 1053K temperaturlarda geniş sahəyə malik olan ekzotermiki effektlər müşahidə olunur. DTA əyrisində belə yüksək temperaturlarda (1053K) müşahidə olunan ekzoeffektin birmənalı olaraq SM-da qrafrit fazanın olması ilə əlaqələndirmək olar.

İlkin və 673K temperaturda butilenlərin çevrilmə prosesində işləmiş HYSS katalizator nümunəsinin rentgenfaza analizinin aparılması seolit quruluşun dəyişikliyə uğramasını və SM-da yeni kristallik fazanın əmələ gəlməsini müəyyən etməyə imkan vermişdir (cədvəl 5).

Cədvəl 5

673 K-də ilkin və 15-20 saat ərzində koklaşdırılmış nümunələrin rentgenoqramması

İlkin nümunə		20 saat ərzində 673K-də koklandırılmış nümunə	
d	J,%	d	J,%
1	2	3	4
11,17622	100	11,18509	91,2
10,03770	60,4	9,91109	58,4
6,36943	12	7,43899	32,8
5,73088	13,3	5,9974	27,2
4,28368	16,4	4,88243	22,7
3,86466	87,1	4,80148	18,8
3,72137	44,9	4,3775	40,9
3,48905	15,8	4,27133	31,9
2,99959	18,6	3,85120	100
2,64731	10	3,77160	30,4
2,49352	10,1	3,71171	43,5
2,33274	6,4	3,34712	14,2
2,00907	10,8	3,05081	36,2
1,87103	12,2	2,74713	17

davamı 29-cu səhifədə

1,71041	6,7	2,66016	22,4
1,67748	10,3	2,57987	21,7
1,62513	4,5	2,39879	16,7
1,53780	7,5	2,26602	18,3
1,50267	8	2,19265	20,6
1,44973	7,5	2,15631	16,4
1,39771	7	2,12786	14,6
1,31372	7,2	2,06429	29,4
1,29692	7,5	1,99886	24,1
		1,94686	26,6
		1,79746	16,7
		1,53673	27,2
		1,47802	26,8
		1,44316	30,4
		1,68449	16,1
		1,60632	19,1
		1,59805	17,5
		1,41784	20
		1,36838	20,2
		1,34274	21,7
		1,29826	19,8
		1,28299	25,8
		1,26403	26
		1,24173	32
		1,23626	44,3
		1,21243	25,5
		1,19990	25,5

Buten-1-in 673K temperaturda ~20 saat müddətində işləyərək koklaşmış nümunənin rentgenoqrammasının ilkin nümunənin rentgenoqramması ilə müqayisəsi göstərir ki, seolitin kristallik quruluşu dağılmır və bu zaman bəzi ilkin piklərin (11,185; 10,0377; 3,864; 3,721 və s.) sürüşməsi və intensivliklərinin nisbətən azalması baş verir (cədvəl 5). Lakin, bununla yanaşı göstərilən şəraitdə koklaşmış nümunənin rentgenoqrammasında yeni kristallik fazanın əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

15-20 saat işləmiş nümunənin rentgenoqrammasında ilkin nümunə ilə müqayisədə müşahidə olunan pikləri (3,347; 2,156; 2,12786; 1,797; 1,684; 1,212) qrafit fazanın əmələ gəlməsi ilə izah etmək olar (cədvəl 5). Pentenfaza analizindən alınmış bu nəticələr diferensial-termiki analizin nəticələri ilə uzlaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən vəziyyətdə katalizator nümunəsi praktiki olaraq öz aktivliyini saxlayır.

Buten-1-in müxtəlif temperaturalarda (573 və 673K) çevrilməsi zamanı alınmış maye məhsulun İQ-spektrləri də təsdiq edir ki, 573K temperaturda alifatik (830, 970, 1360, 2860, 2940 $\text{sm}^{-1}$ ), 673K temperaturda isə aromatik karbohidrogenlər alınır. 723K temperaturda alınmış maye məhsulun İQ-spektrində 3010, 1615, 1520 $\text{sm}^{-1}$ -də müşahidə olunan zolaqları aromatik karbohidrogenlərə aid etmək olar. Reaksiya temperaturunun 573K-dən 723K-ə qədər artırılması ilə bu udma zolaqlarının intensivliklərinin artması müşahidə olunur.

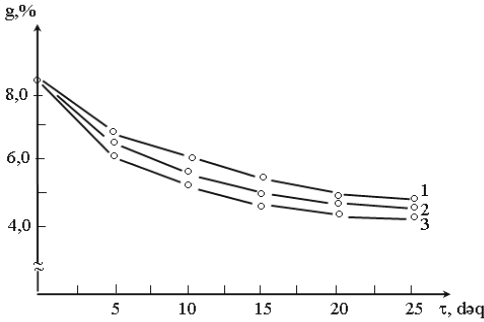
673 temperaturda buten-1-in çevrilmə prosesində ~20 saat işləmiş katalizator nümunəsi üzərində toplanan SM-in həll olan hissəsi spirt: toluol=3:1 həlledici qarışığında Sokslet qurğusunda ayrılmış 323-333K temperaturda həlledici qarışığı buxarlandırılmış, sonra isə yerdə qalan qara kütlənin nazik təbəqəsi şəffaf KBr pəncərələri arasında yerləşdirilərək İQ-spektri çəkilmişdir. Spektrdə 1420, 1450, 1490, 1635 $\text{sm}^{-1}$  tezliklərdə müşahidə olunan udulma zolaqları aromatik birləşmələrə aiddir. Bu onu təsdiq edir ki, buten-1-in 673K temperaturda çevrilməsi zamanı əmələ gələn maye məhsulun əsas kütləsini aromatik karbohidrogenlər təşkil etdiyinə görə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-in həll olan hissəsi də aromatik karbohidrogendən ibarət olan maddələrdən ibarətdir.

Olefinlərin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi Brensted və Lüs turşu mərkəzlərində getdiyinə görə səthdə əmələ gələn SM-da həmin mərkəzlərdə toplanır. Deməli, buten-1-in çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM katalizatorun səthində ilkin halda, mövcud olan turşu mərkəzlərinin miqdarına və gücünə təsir etməlidir. Bunu nəzərə alaraq proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-ının katalizatoru turşuluq xassəsinə təsiri öyrənilmişdir. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in təbiəti, katalitik aktivlikdə rolu, onların turşu mərkəzlərinə təsiri kifayət qədər öyrənil-məmişdir.

IV fəsildə bu məsələyə müəyyən aydınlıq gətirmək məqsədilə ilkin HYSS katalizator nümunəsi üzərində otaq temperaturunda  $\text{NH}_3$  -in adsorbsiyası öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu halda seolit 8,5%  $\text{NH}_3$  adsorbsiya edir.

Dissertasiya işində ilk dəfə müəyyən olunmuşdur ki, müxtəlif temperaturalarda buten-1-in çevrilmə prosesində koklaşmış katalizator nümunələrinin turşu mərkəzlərinin miqdarı dəyişir (şəkil 21). Belə ki, prosesin 573, 673 və 723K temperaturlarında katalizatorun səthində müvafiq olaraq 7,8; 7,15 və 6,0% sıxlaşma məhsulları əmələ gəlir. Bu

temperaturalarda koklaşmış katalizator nümunələrin səthində otaq temperaturda 5,2; 4,75; 4,35% NH<sub>3</sub> adsorbsiya olunur. Bu onu təsdiq edir ki, SM-in əmələ gəlməsi ilə səthdə olan turşu mərkəzlərinin miqdarı azalır. Bu onu göstərir ki, səthdə əmələ gələn SM turşu mərkəzlərində əmələ gələrək fərdi katalitik aktivliyə malik olur. IV və V fəsillərdə göstəriləyi kimi müxtəlif temperaturalarda etilen və propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun əmələ gəlməsi yalnız başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində səthdə müvafiq miqdarda SM əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur.



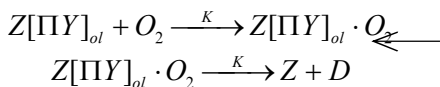
Şəkil 21. Butilenlərin HYSS katalizatoru iştirakı ilə çevrilməsi zamanı müxtəlif koklaşma dərəcəsinə malik nümunələr üzərində adsorbsiya olunmuş NH<sub>3</sub>-ün miqdarının zamandan asılılığı: 1-573; 2-673; 3-723 K

Proses zamanı sıxlaşma məhsullarının və maye məhsulun əmələ gəlməsinə müxtəlif faktorların, o cümlədən, əsasi xarakterli KOH-ın təsiri öyrənilmişdir. Bu tədqiqatın nəticəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, 0,01% (kütlə) KOH əlavə olunması ilə buten-1-in çevrilməsi zamanı SM-in və maye məhsulun əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Bu onu göstərir ki, əlavə olunan KOH katalizatorun səthində olan turşu mərkəzlərini (Brensted və Lüis) praktiki olaraq neytrallaşdırılır. Belə vəziyyət-də katalizator nümunəsi maye məhsulların əmələ gəlməsində də aktivlik göstərmir. Bununla yanaşı katalizatorun maksimal aktivlik göstərdiyi temperaturda NH<sub>3</sub>-ün buraxılması ilə aktivlik tamamilə yox olur. NH<sub>3</sub>-ün verilməsi kəsildikdə isə aktivlik yenidən bərpa olur. Bu da NH<sub>3</sub>-ün verilməsi ilə turşu mərkəzlərinin əsasi xassəyə malik olan zond molekulları ilə katalizatorun səthində olan turşu mərkəzlərinin tutulmasına dəlalət edir.

Bu bölmədə yuxarıda göstərilənlərlə yanaşı proses zamanı C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> və C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-nin çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsullarının toplanma kinetikasi öyrənilmiş və sıxlaşma məhsulunun toplanma sürətinin tənliyi aşağıdakı kimi təsvir oluna bilər:

$$\frac{1}{G_k} \frac{d(G_{\text{ПY}})_{\text{ol}}}{d\tau} = (K_{\text{ПY}}^o)_{\text{ol}} e^{m(E_i)_{\text{ol}}^{-n}} \cdot e^{-\frac{A+B \left[ \frac{(G_{\text{ПY}})_{\text{ol}}}{V_k} \right] + C \left[ \frac{(G_{\text{ПY}})_{\text{ol}}}{V_k} \right]^2}{RT}} \cdot P_{\text{ol}}$$

Səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulunun regenerasiya prosesi çox aktiv olmayan mərkəzlərdə adsorbsiya olmuş oksigen molekulları ilə aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Göstərilən sxemə görə SM-in yanmasını aşağıdakı tənliklə təsvir oluna bilər.

$$-\frac{1}{G_k} \frac{d(G_{\Pi Y})_{ol}}{d\tau} = K \frac{(G_{\Pi Y})_{ol}}{V_k} \theta = K \left[ \frac{(G_{\Pi Y})_{ol}}{V_k} \right] \frac{K P_{O_2}}{1 + K P_{O_2}}$$

Cədvəl 6

### Kinetik modelin sabitləri

Olefin	Sabit	Sabitin qiyməti
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SM-in toplanması üçün	
	lnK <sub>0</sub>	-19
	A	5
	B	15
	C	7
buten-1	lnK <sub>0</sub>	-16
	A	19
	B	38
	C	38
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SM-in regenerasiyası üçün	
	K <sub>0</sub>	8,4
	K <sub>0</sub>	7,6
	E, kkal/mol	15,7
	Q, kkal/mol	7,8
buten-1	K <sub>0</sub>	10,24
	K <sub>0</sub>	8,95
	E, kkal/mol	18,2
	Q, kkal/mol	2,4

Müəyyən olunan ədədi qiymətlərdə modellərin kinetik sabitlərinin hesablanmış və təcrübi dəlillərin nisbi xətası 12% həddini aşmır.

İlkin HYSS ilə müqayisədə ZnO ilə modifikasiya olunmuş katalizator üzərində maye məhsulun çıxımının nisbətən artması 423K temperaturda müşahidə olunur. Bununla yanaşı ZnO ilə modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolitin H-forması üzərində buten-1-in çevrilmə prosesində ilkin nümunə ilə müqayisədə əsas fərqləndirici cəhət aromatik karbohidrogenlərin çıxımı arasındakı fərkdir. Belə ki, buten 1-in çevrilmə prosesində ilkin katalizator nümunəsi HYSS istifadə olunduqda ~553K



temperaturalarda benzolun çıxımı ~2% olduğu halda, ZnO ilə modifikasiya olunmuş HYSS katalizator nümunəsi halında bu göstərici ~5% təşkil edir. Taluolun çıxımı isə ilkin HYSS istifadə olunduqda 5,0% olduğu halda, modifikasiya olunmuş nümunədə nisbətən artaraq 6,6% təşkil edir (cədvəl 7). Butilenlərin ilkin HYSS və ZnO-lə modifikasiya olunmuş HYSS üzərində 573 və 673K temperaturalarda və 1350 san<sup>-1</sup> həcmi sürətində çevrilməsi zamanı maye məhsulda komponentlərin miqdarı cədvəl 6.6-da təsvir olunmuşdur.

Cədvəl 7

Buten 1-in HYSS və ZnO/HYSS katalizatorları üzərində çevrilməsi

Katalizator	W, S <sup>-1</sup>	T, K	Komponentlər							
			alif, k/h %	benzol, %	toluol, %	o-ksilol, %	M-, p-ksilollar, %	Etil-benzol, %	C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> ar, k/h	maye məhsulun çıxımı, %
HYSS	1350	573	40,7	2,8	5,0	2,0	1,6	1,8	4,6	58,5
HYSS	1350	673	6,6	5,0	26,2	2,8	3,9	2,8	6,5	53,8
ZnO/HYSS	1350	573	31,6	4,2	6,6	3,2	4,8	4,2	5,3	59,9
ZnO/HYSS	1350	673	3,2	6,2	28,6	4,2	4,2	4,2	6,6	57,2

Buten 1-in HYSS üzərində çevrilmə prosesinin temperaturunu 573K-dən 673K-ə qədər artırıqda maye məhsulda alifatik karbohidrogenlərin miqdarı kəskin azalaraq 3,2% təşkil edir və bu zaman aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır (cədvəl 7). Bu halda aromatik karbohidrogenlərin maye məhsulda payı ~88%-ə çatır. Bu prosesdə ZnO ilə modifikasiya olunmuş HYSS istifadə olunduqda isə hər iki temperaturda aromatik karbohidrogenlərin çıxımı nəzərə çarpacaq dərəcədə artır və 673K temperaturda maye məhsulda ~94,4% təşkil edir. Aromatik karbohidrogenlərin çıxımı eyni şəraitdə (W=1350S<sup>-1</sup>, T=673K), HYSS katalizatoru istifadə olunduqda isə, 87,7% təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, maye məhsulun çıxımında da nisbətən artım müşahidə olunur. Aparılmış təcrübələr göstərir ki, ZnO-in HYSS katalizatoruna əlavə olunması ilə aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır.

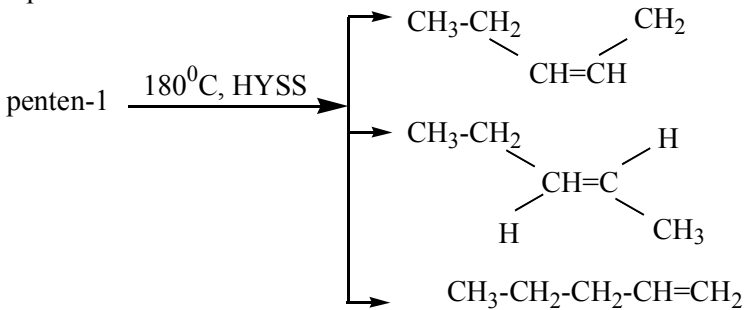
ZnO ilə modifikasiya olunmuş pentasil tipli seolitdə yeni L turşu mərkəzinin əmələ gəlməsi karbon monooksidin adsorbsiyasına əsasən müəyyən olunmuşdur. Əvvəlcə HYSS və ZnO-HYSS nümunələri 773K temperaturda vakuum şəraitində işləndikdən sonra soyudularaq 293K temperaturda CO-nun adsorbsiyası aparılaraq İQ-spektrləri çəkilmişdir.

İlkin HYSS katalizatoru üzərində proton və aproton mərkəzlərində CO-nun adsorbsiya olunmuş formalarına  $2180$  və  $2190\text{sm}^{-1}$  tezliklərində udma zolaqları uyğun gəlir. Lakin ZnO ilə modifikasiya olunmuş nümunə üzərində CO adsorbsiya olunduqda İQ spektrdə  $2235\text{sm}^{-1}$  tezlikdə isə yeni bir udma zolağının əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Bu zolağın mövcudluğu ZnO-in yüksək silisiumlu seolitə əlavə olunması ilə yeni Luis turşu mərkəzinin əmələ gəlməsini təsdiq edir. Bu zolağın intensivliyinin nisbətən ( $2190\text{sm}^{-1}$  ilə müqayisədə) çox olması onun daha güclü olmasına dəlalət edir. Alınan nəticələr göstərir ki, ZnO-in əlavə olunması ilə ilkin seolit katalizatoru ilə müqayisədə turşu mərkəzlərinin miqdarı artır.

**Dissertasiyanın yeddinci fəslində** penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə xüsusiyyətləri və proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-in təbiəti və onların desorbsiyası öyrənilmişdir.

Tədqiqatlar göstərir ki, penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi  $453\text{K}$  temperaturdan sonra baş verir.  $473\text{K}$  temperaturda çevrilmə dərəcəsi  $\sim 62\%$  həddində olur. Bu zaman penten-1-in sis-, trans-izomerləşməsi müşahidə olunur.

Xromatoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, qaz fazanın tərkibi  $41,16\%$  trans-penten-2,  $21,25\%$  - sis penten-2 və  $37,58\%$  penten-1-dən ibarətdir:



Prosesin temperaturunu  $573\text{K}$ -ə qədər artırırdıqda reaksiya məhsullarının qaz fazasında  $\text{C}_3$  və  $\text{C}_4$  olefinlər müşahidə olunur. Bu zaman maye faza alifatik karbohidrogenlərdən ibarət olur. Bu temperaturda penten-1-in çevrilmə dərəcəsinin ədədi qiyməti  $90\%$  təşkil edir. Prosesin temperaturunun artırılması ilə penten-1-in çevrilmə dərəcəsinin ədədi qiyməti artaraq  $623\text{K}$ -də maksimal həddə çatır və  $92\%$  təşkil edir. Maye məhsulun maksimal çıxımı da məhz  $623\text{K}$  temperaturda  $80\%$  təşkil edir (şəkil 22).

Bu prosesdə aromatik karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi 573K-dən, sonra müşahidə olunur. Prosesin temperaturunu 673K-ə qədər çatdırdıqda qaz fazada  $H_2$ ,  $C_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $iC_4H_{10}$ , izobuten, buten-1, sis- və trans-buten-2 və az miqdarda reaksiyaya daxil olmayan penten-1 karbohidrogenləri müşahidə olunur. Maye məhsulda komponentlərin paylanması cədvəl 8-də təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 8

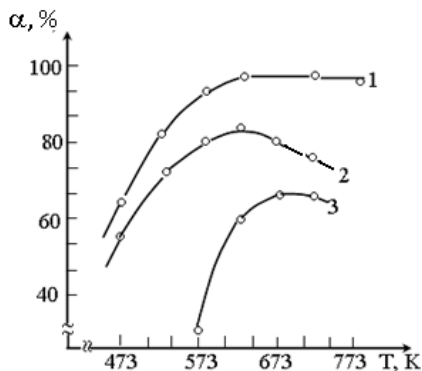
Penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesində maye məhsulda komponentlərin paylanması

№	Temperatur, K	Maye məhsulun çıxımı	Al/K, %	Benzol, %	Toluol, %	Ksilol, %		$C_9-C_{14}$ Ar/K, %	Naməlum, %
						M, P	O		
1	673	72,2	1,61	18,4	42,2	17,6	6,6	13,8	1,6
2	723	64,5	0,8	23,7	43,6	4,2	4,2	14,2	1,2

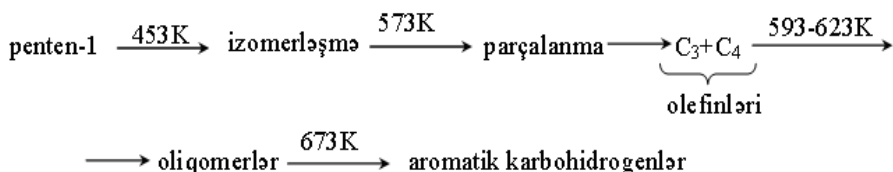
Cədvəldən görüldüyü kimi 673K temperaturda maye məhsulun çıxımı 72,2% təşkil edir. Bu zaman maye məhsulda benzol-18,4; toluol-42,2; ksilollar- 24,0; alifatik karbohidrogenlər-1,6;  $C_9-C_{14}$ -aromatik karbohidrogenlər -13,8% təşkil edir. Müəyyənləşdirilməmiş karbohidrogenlərin miqdarı isə 1,6% həddində müşahidə olunur. Reaksiya temperaturu 673K olduqda maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarı 94,8% təşkil edir. 573K ilə müqayisədə 673K-də qaz fazada  $C_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $i-C_4H_8$ , buten-1, sis- və trans-buten -2 və az miqdarda  $H_2$ -nin ayrılması müşahidə olunur. Reaksiya temperaturunun 723K-ə qədər artırılması maye məhsulun çıxımının nisbətən azalmasına səbəb olur və 64,5% təşkil edir. Temperaturun sonrakı artırılması qaz fazada olan komponentlərin ümumi miqdarının artmasına səbəb olur. Maye məhsulun miqdarının ümumi çıxımı nəzərə cərpacaq dərəcədə azalır (şəkil 22; 2).

Şəkil 22. Penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı konversiyanın (1), maye məhsulun (2) və aromatik karbohidrogenlərin (3) çıxımının temperaturdan asılılığı

Alınmış təcrübə nəticələrinə əsasən demək olar ki, penten-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesini  $C_2-C_4$



olefinlərdən fərqli olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

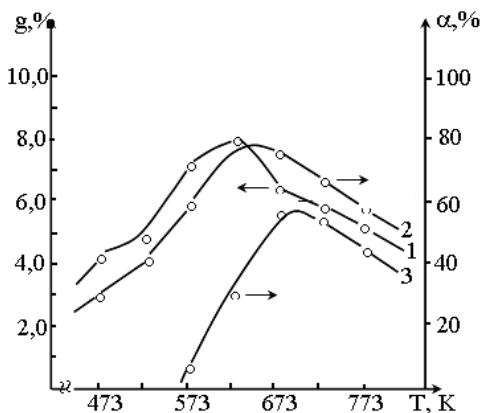


Qeyd etmək lazımdır ki, bu proses zamanı digər kiçik molekul kütləli olefinlərlə (propilen və buten-1) müqayisədə oligomerləşmə prosesinə qədər penten-1-in C<sub>3</sub> və C<sub>4</sub> olefinlərinə parçalanması baş verir. Yalnız bundan sonra proses iki olefinin birgə çevrilməsi kimi gedir. Bu səbəbdən də maye məhsulun maksimal çıxımı yüksək temperaturlara tərəfə sürüşərək 623K-də müşahidə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, bundan fərqli olaraq buten-1-in seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun maksimal çıxımı 573K temperaturda müşahidə olunmuşdur.

Yuxarıda göstəriləyi kimi, maye məhsulun, hər hansı bir temperaturda maksimal çıxımı başlanğıc andan 20-25 dəqiqə müddətində katalizatorun səthi SM ilə modifikasiya olunduqdan sonra müşahidə olunur. Şəkil 23-də penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevirmə prosesində səthdə əmələ gələn SM-in (1), ümumi maye məhsulun (2) və aromatik karbohidrogenlərin (3) miqdarlarının temperaturdan asılılığı verilmişdir. Şəkildəki 1 və 2 əyrilərinin müqayisəsi göstərir ki, penten-1-in çevrilməyə məruz qaldığı hər bir temperaturda katalizatorun səthində müvafiq miqdarda SM toplanır. Reaksiyanın 473K temperaturunda səthdə əmələ gələn SM kütləsi 4,2% olduqda maye məhsulun çıxımı ~30% təşkil edir. Prosesin temperaturunun artırılması ilə həm səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi və həm də maye məhsulun çıxımı artır. Məsələn, 623K temperaturda katalizatorun səthində əmələ gələn SM-7,9% və buna müvafiq maye məhsulun çıxımı 80% təşkil edir.

Bundan əvvəlki fəsillərdə etilen, propilen və buten-1-in yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevirmə prosesi tədqiq olunarkən göstərilmişdir ki, maye məhsulun əmələ gəldiyi bütün temperaturalarda başlanğıc andan ~20 dəqiqə müddətində səthdə 6-8% sıxlaşma məhsulları əmələ gəldikdən sonra katalizatorun aktivliyi bərpa olunur.

Penten-1-in müxtəlif temperaturalarda HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi və onun regenerasiya xüsusiyyətləri, kvars spirala malik olan axınlı qravimetrik laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir.



Şəkil 23. Penten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi prosesində səthdə SM-in miqdarın (1), ümumi maye məhsulun (2) və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının temperaturdan asılılığı

Alınmış təcrübi nəticələr göstərir ki, reaksiyanın 473-623K temperatur intervalında səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi 4,25%-dən 8%-ə qədər

artır. Digər tərəfdən SM-in oksidləşdirilməklə (II hissəsi) qovulan hissəsi 20%-dən 45%-ə qədər artır.  $C_2-C_4$  olefinlərdə olduğu kimi penten-1-in çevrilməsində də prosesin temperaturunun artması ilə SM-da C/H nisbəti artır. Bu isə ümumilikdə işlənmiş katalizatorun regenerasiya xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir edir. Penten-1-in müxtəlif temperaturlarda çevrilməsində kokslaşmış HYSS katalizator nümunələri praktiki olaraq proses zamanı öz aktivliyini saxlayır. Prosesin 673 və 723K temperaturlarında səthdə əmələ gələn SM-in kütləsi müvafiq olaraq 6,2 və 5,8% təşkil edir.

Alınmış bu təcrübi nəticələr  $C_2-C_4$  olefinlərin çevrilmə prosesinin tədqiqi zamanı əldə olunmuş nəticələrə oxşardır. Buna görə də olefinlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatorları üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunduqda müxtəlif temperaturlarda səthdə əmələ gələn SM-in öyrənilməsi həm plarktiki və həm də nəzəri əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, sıxlaşma məhsullarının təbiətinin öyrənilməsi olefinlərin müxtəlif temperaturlarda çevrilmə prosesinin mexanizminin yenidən verilməsinə imkan verə bilər. Eyni zamanda seolit tərkibli katalizatorların geniş istifadə olunduğu proseslərdə işlənmiş katalizator nümunələrinin regenerasiya prosesinin optimal aparılmasına şərait yarada bilər.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə müəyyən olunmuşdur ki,  $C_2-C_5$  olefinlərinin yüksək silisiumlu seolit H-forması üzərində çevrilməsi zamanı reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsi yalnız katalizatorun aktiv mərkəzlərinin 6-8%

sıxlaşma məhsulları ilə modifikasiya olunaraq aktivləşməsindən sonra müşahidə olunur.

2. Etilenin 473-673K temperatur intervalında təbii mordenit üzərində çevrilməsi zamanı seolitin kanalına daxil olan olefin molekulları nisbətən yüksək molekul kütləli oliqomerlər əmələ gətirdiyi və sterik cəhətdən desorbsiya oluna bilmədiyi üçün koklaşmaya məruz qalır. Bu fakt mordenitin HYSS ilə müqayisədə aktiv turşu mərkəzlərinin çox olması və quruluş xüsusiyyətləri ilə izah oluna bilər.

3. C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefinlərin HYSS üzərində oliqomerləşməsi və aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, maye məhsulun tərkibi aşağıdakı kimi paylanır:

-etilenin çevrilməsi zamanı 493-623K-də maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 623-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir;

-propilenin çevrilməsi zamanı 423-623K-də maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 623-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir;

-buten-1-in çevrilməsi zamanı 473-623K-də maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 603-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

-penten-1-in çevrilməsi zamanı 473-573K-də maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 573-723K-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, 673K temperaturdan sonra bütün hallarda əmələ gələn maye məhsulun 90-95%-i aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Propilen və buten-1-in 573K temperaturda çevrilməsi zamanı əmələ gələn maye məhsul oktan ədədi 83 olan motor yanacağıının komponenti kimi istifadə oluna bilər.

4. Qravimetriya və DTA metodları ilə tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, etilenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı 473K-dən başlayaraq səthdə yaranan sıxlaşma məhsulları bir-birindən termiki davamlılığına görə fərqlənən iki fazadan ibarətdir. Nisbətən az davamlı fazanın desorbsiyası qızdırılmaqla azot axını iştirakında baş verirsə, daha davamlı faza yalnız havanın verilməsi ilə oksidləşdirildikdən sonra parçalanaraq desorbsiya olunur. Termiki tədqiqatlar göstərir ki, ilkin haldan fərqli olaraq işlənmiş katalizatorun DTA əyrisində bu fazaların parçalanmasına uyğun gələn ekzotermiki effektlər müşahidə olunur. Bu nəticə səthdə əmələ gələn SM-ın müxtəlif termostabilliyə malik olan iki fazadan ibarət olmasını göstərir.

5. Adsorbsion-vakuum texnikasının tətbiqi ilə İQ-spektroskopiya metodu vasitəsilə zond molekulların (piridin və ammoniyak) ilkin və

etilenin çevrilməsi prosesində işlənmiş HYSS katalizatorları üzərində sorbsiyasının tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 673K temperaturda reaksiyadan sonra turşu mərkəzlərinin miqdarının əhəmiyyətli dərəcədə azalması baş verir. Belə ki, həmin nümunələrdə ammoniyakın sorbsiyasının qiyməti müvafiq olaraq 8,5 və 4,5% təşkil edir.

6. Eksperimentin planlaşdırılması metodunu tətbiq etməklə etilenin müxtəlif temperaturalarda modifikasiya olunmuş HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin riyazi modeli hazırlanmışdır. Bu modelə əsasən etilenin verilmiş katalizator üzərində çevrilmə prosesinin optimal parametrləri müəyyənləşdirilmişdir.

-benzolun maksimal çıxımı  $y_{1\max} = 0,998 \cdot 10^{-7} m^3$  olduqda  $x_{1op} = 748K$ ;  $x_{2op} = 0,54 \text{ san}^{-1}$

-toluolun maksimal çıxımı  $y_{2\max} = 1,177 m^3$  olduqda  $x_{1op} = 631K$ ;  $x_{2op} = 0,18 \text{ san}^{-1}$ .

Bu model butan-butilen fraksiyasının (BBF) benzol və toluola çevrilməsində də istifadə oluna bilər.

7. İlk dəfə müəyyən edilmişdir ki, propilen və buten-1-in HYSS üzərində çevrilmə prosesi zamanı katalizatorun işləmə müddəti 15-20 saat olduqda termiki analizin DTA əyrisində 1033 və 1055K-də müşahidə olunan ekzotermiki effektlər qrafit fazanın əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirilə bilər. Bu nəticə RFA ilə də təsdiq olunmuşdur. Belə vəziyyətdə katalizator öz yüksək aktivliyini saxlayır.

8. Müəyyən edilmişdir ki, HYSS üzərində C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefinlərin çevrilməsi zamanı səthdə SM yığılması nəticəsində turşu mərkəzlərinin istər miqdarı, istərsə də gücü azalır. Ümumiləşmiş halda istər Brensted, istərsə də Lüs mərkəzlərində toplanmış sıxlaşma məhsulları fərdi katalitik aktivlik göstərilir. 723K temperaturda SM-in tərkibində C/H nisbəti 96% olduqda belə həmin məhsulların protonları katalitik akta iştirak edirlər.

9. Propilen və buten-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə SM əmələ gəlmə və katalizatorun regenerasiya olunmasının kinetik modeli işlənilib hazırlanmışdır. Buna əsasən kinetik modelin sabitləri hesablanmışdır.

10. HYSS üzərində penten-1-in çevrilməsi öyrənilmiş və xromatoqrafik tədqiqatlarla müəyyən edilmişdir ki, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefinlərdən fərqli olaraq penten-1 izomerləşməyə məruz qaldıqdan sonra əvvəlcə C<sub>3</sub> və C<sub>4</sub> olefinlərinə parçalanır və yalnız bundan sonra alınmış həmin maddələrin birləşməsi baş verir.

**Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı işlərdə əks  
olunmuşdur:**

1. Аджамов Аяз.К., Гашимов Ф.А. Каталитическое превращение бутенов на ЦВК // Ученые записки АГНА. 1996, №1, с.147-149.
2. Гашимов Ф.А., Мирзай Д.И., Аджамов А.К. Коксоотложение на поверхности катализатора ЦВК в реакции олигомеризации пропилена / Труды конференции 60 лет ИНФХ АН АР, 1995, с.115.
3. Həşimov F.A., Əsəmov A.K., Qurbanov N.A. Butilenin seolit tərkibli katalizator üzərində aromatik birləşmələrə çevrilməsi / Труды конференции 60 лет ИНФХ АН АР, 1995, с.116.
4. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов Аяз.К. Роль продуктов уплотнения в процессе олигомеризации пропилена на цеолитном катализаторе / II Бакинская Международная нефтехимическая конференция, посвященная юбилею Ю.Г.Мамедалиева, 1996, с.184.
5. Adjamov A.K., Alkhazov T.G., Hashimov F.A. Conversion of hydrocarbon gases of catalytic cracking / Fourth International Congress Energy, Ecology, Economy. Baku, September, 1997, p.37.
6. Аджамов А.К., Гашимов Ф.А. Кислотность и продукты уплотнения на поверхности модифицированных ЦВК в реакции олигомеризации пропилена // Ученые записки АГНА. 1998, № 1, с.66-70.
7. Аджамов А.К., Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Мирзай Дж.И. О роли обменного катиона в активности ЦВК в реакции олигомеризации пропилена / III Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, Октябрь, 1998, с.236.
8. Həşimov F.A., Aşari Xiyavi J.A., Qurbanov N.Y. Propilenin yüksək silisiumlu seolit (YSS) katalizatoru üzərində aromatləşması / Zərif üzvi sintez və kataliz konfransı. Bakı, 19-21 oktyabr, 1999, s.184-185.
9. Mirzai C.İ., Həşimov F.A., Aşari Xiyavi J.A. Etilenin seolit katalizatoru üzərində tsikloolqomerləşdirilməsi / Материалы конференции В кн. «Производство и применение природных цеолитов». Баку, 28-30 октябрь, 1991, т.1, с.162.
10. Гашимов Ф.А., Абубекирова Е.Ф., Мирзай Дж.И. Анализ жидких продуктов процесса ароматизации бутенов на цеолитных катализаторах // VI Республиканская Научная Конференция. Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение. Сборник статей. Баку, 2000, с.184-191.
11. Гашимов Ф.А., Аджамов А.К., Садыхова Х.А., Мирзай Дж.И. О продуктах уплотнения и регенерация модифицированного ВКЦ



- катализатора реакции превращения пропилена / Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi. III Beynəlxalq konfransının materialları. Sumqayıt, 14-16 noyabr. 2000, s.104-105.
12. Гашимов Ф.А., Аджамов А.К., Абышов Н.А., Мирзаи Дж.И. Влияние щелочной обработки на активность ВКЦ в реакции превращения пропилена / Тезисы докладов. IV Бакинская Международная Мамедалиевская Нефтехимическая конференция. Баку, 19-22 сентябрь, 2000, с.187.
  13. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. Особенности превращения пропилена и бутена-1 на модифицированном высококремнеземном цеолите // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. Баку, 2001, №2/12. с.31-35.
  14. Həşimov F.A., Qədirova S.A., Sadıxova X.A., Mirzai C.İ. Butilenin modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsində sıxlaşma məhsulları // VII Fiziki-kimyəvi analiz və qeyri üzvi materialşünaslıq. Respublika elmi konfransı. Məqalələr toplusu. BDU. Bakı, 21-23 may, 2001, s.150-154.
  15. Гашимов Ф.А., Мирхудаев А.А., Кадырова С.А., Мирзаи Дж.И. Влияние состава продуктов уплотнения на выход жидких продуктов реакции превращения пропилена на модифицированном ВКЦ / Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universitetinin 25 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları. Bakı, 2001, s.345-346.
  16. Həşimov F.A., Talibova Z.A., Qədirova S.A. Propilenin yüksəksilisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsində sıxlaşma məhsulları / “Zərif üzvi sintez və kataliz” II Beynəlxalq elmi konfransı. ADNA, AMEA, Bakı, 2002, s.168.
  17. Гашимов Ф.А. Ароматизация низших олефинов / “Zərif üzvi sintez və kataliz” II Beynəlxalq elmi konfransı. ADNA, AMEA, Bakı, 2002, s.165-166.
  18. Həşimov F.A., Talibova Z.A., Mirzai C.İ. Təbii mordenit və onun  $\text{NH}_4^+$  forması üzərində etilenin çevrilməsi / Akademik M.Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı, 2003, s.273.
  19. Həşimov F.A., Talibova Z.A., Qurbanov N.Y., Mirzai C.İ. Etilenin tullantı qaz qarışığından təbii mordenit vasitəsi ilə ayrılması / Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi üzrə V Beynəlxalq Elmi Konfransı, Sumqayıt, 26 noyabr, 2004, s.162-163.

20. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Гурбанов Н.А., Талыбова З.А., Мирзаи Дж.И. О превращении этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе / III Международная Научная конференция “Тонкий органический синтез и катализ”, посвященная 85-летнему юбилею Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии. Баку. 14-16 декабрь, 2005, с.288-290.
21. Гашимов Ф.А. Превращение этилена на природном мордените и на его  $Zn^{+}$  -форме / III Международная Научная конференция “Тонкий органический синтез и катализ”, посвященная 85-летнему юбилею Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии. Баку, 14-16 декабрь, 2005, с.193-196.
22. Мирзаи Дж.И., Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Гарчиева А.М. Исследование активности высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе ароматизации бутиленов // *Kimya problemləri jurnalı*. Bakı, 2006, №1, s.138-140.
23. Həşimov F.A., Nadirov P.A. Mirzai C.A., Qurbanov N.Y., Əhmədova İ.C. Propilenin müxtəlif temperaturda yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı sıxlaşma məhsulları ilə modifikasiya olunmuş formaların tədqiqi / *Azərbaycan Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü N.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans*. Bakı, 2007, s.330.
24. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Talibova Z.A., Əhmədova İ.C., Mirzai C.İ. Etilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsinin bəzi qanunauyğunluqları / *Azərbaycan Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü N.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans*. Bakı,, 2007, s.331.
25. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Талыбова З.А., Ахмедова И.Д., Кожаров А.И. Каталитическое превращение бутиленов побочных продуктов нефтехимических процессов / *Akademik Həsən Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri”*, Beynəlxalq Elmi Konfrans, 8-9 noyabr, 2007, s.584.
26. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Qurbanov N.Y., Kojarov A.İ., Mirzai C.İ. Butilenlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində benzin fraksiyasına çevrilməsi / *Akademik Həsən Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri”*, Beynəlxalq Elmi Konfrans, 8-9 noyabr, 2007, s.493.
27. Надиров П.А., Гашимов Ф.А., Мирзаи Дж.И., Кожаров А.И. Превращение этилена на высококремнеземном цеолитном

- катализаторе // *Kimya problemləri jurnalı*. Bakı, №2. 2007, №3, s.593-597.
28. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Əhmədova İ.C., Talıbova Z.A., Mirzai C.İ. Etilenin yüksək silisiumlu seolit (YSS) katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin bəzi xüsusiyyətləri / *Az.Resp.Təhsil Nazirliyi, BDU, "Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri" III Respublika Elmi konfransın materialları*, 17-18 may, 2007, s. 56.
  29. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Мирзай Дж.И. Коксообразование на высококремнеземном цеолитном катализаторе при превращении пропилена // «Известия высших учебных заведений серии» «Химия и химическая технология», РФ. Иваново, 2008, т.51, № 11, с.13-17.
  30. Həşimov F.A. Propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti / Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans *Az.AMEA-nın Kimya Problemləri İnstitutu*. Bakı,2008, s.227.
  31. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Мирзай Дж.И. Активация высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе превращения бутенов // «*Kimya problemləri*» jurnalı. Bakı, 2008, №4, s.705-708.
  32. Надиров П.А., Ибрагимов Ч.Ш., Гашимов Ф.А., Мирзай Дж.И., Юсубов Ф.Б. Планирование эксперимента процесса каталитического превращения этилена на высококремнеземном цеолите // *Научно-технический журнал «Вопросы химии и химической технологии»*. Украина, Днепропетровск, 2008, №3, с.37-39.
  33. Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе // *Журнал «Прикладная химия»*. Россия, Санкт-Петербург, 2009, т.82, вып.5, с.850-855.
  34. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Talıbova Z.A., Mirzai C.İ. Butilenlərin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi / VII Bakinskaya Mamedaliyevskaya Konferentsiya po Nefteximii, posvyashennaya 80-letiyu İNHİP, 2009, c.115-116.
  35. Həşimov F.A. İxtira İ2010 0018 // *Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası*. Bakı, №2008 0182, 25.02.2010
  36. Гашимов Ф.А., Надиров П.А., Кожаров А.И., Мирзай Дж.И. Влияние коксообразования на процесс превращения бутенов на цео-

- литном катализаторе // «Журнал физической химии» Россия, Москва, 2010, т.84, №8, с.1468-1472.
37. Гашимов Ф.А. Коксообразование в процессе превращения этилена на природном мордените и его некоторых катионзамещенных формах // «Грузинский химический журнал». Тбилиси, 2010, №3, с.326-329.
  38. Мирзай Дж.И., Гашимов Ф.А., Талыбова З.А. Влияние коксоотложения на кислотные свойства высококремнеземного цеолитного катализатора в процессе превращения пропилена // «Грузинский химический журнал». Тбилиси, 2010, №3, с.47-51.
  39. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Kojarov A.İ., Mirzai C.İ. Etilenin təbii mordenit üzərində çevrilməsi // Azərbaycan ali texniki məktəblərinin xəbərləri. Bakı, 2010, №5-6, s.142-143.
  40. Гашимов Ф.А.,Надыров П.А., Гулиева Х.Н., Меликова А.Я., Мирзай Дж.И. Роль продуктов уплотнения в процессе превращения бутиленов на цеолитном катализаторе / Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с Международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 28-30 сентябрь, 2010, с.187-188.
  41. Гашимов Ф.А.,Кожаров А.И., Ахмедова И.Д., Надыров П.А., Мирзай Дж.И. Превращение пропилена и изобутилена на цеолитном катализаторе // В кн. Фундаментальные и прикладные проблемы науки. т.2 Материалы VI Международного симпозиума. Сборник статей РАН. Москва, 2011г, с.270-280.
  42. Həşimov F.A. Etilenin seolit tərkibli katalizator üzərində çevrilmə prosesinin bəzi xüsusiyyətləri // “Kimya problemləri” jurnalı. Bakı, 2011, №1, s.92-95.
  43. Həşimov F.A., Talıbova Z.A., Muradxanlı V.Q., Mirzai C.İ. Buten-1-in seolit tərkibli katalizatoru üzərində çevrilməsi / Akademik T.N.Şaxtaxtinskiyin 85-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Lonfransı. Məruzələrin tezisləri. Bakı, 27-28 oktyabr, 2011, s.272-273.
  44. Nadirov P.A., Həşimov F.A., Vəliyeva Ə.D., Məlikova A.Y., Mirzai C.İ. C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> Olefinlərin yüksəksiliumlu seolit katalizatoru üzərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi / I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, (CCE). Bakı, 17-21 Aprel 2013-cü il, s. 24-26.
  45. Həşimov F.A., Həşimova İ.L., Talıbova Z.A., Nadirov P.A., Mirzai C.İ. Buten-1 və butan butilen fraksiyasının yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi // I Beynəlxalq kimya və kimya

- mühəndisliyi konfransı, Məqalələr toplusu, (CCE). Bakı, 2013, 17-21 Aprel, s.230-232.
46. Həşimov F.A., Həşimova İ.L., Nadirov P.A., Talibova Z.A., Mirzai C.İ. Propilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların təbiəti // Kimya Problemləri jurnalı. Bakı, 2013, №1, s.114-118.
47. Мирзай Дж.И., Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Талыбова З.А., Надиров П.А. Природа продуктов уплотнения в процессе ароматизации бутена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе // Журнал физической химии. 2013, №9, т. 87, с. 1482–1486.
48. Həşimov F.Ə., Həşimova İ.L., Bağırova N.N., Həsənova N.S., Mirzai C.İ. Etilenin seolit tərkibli katalizator üzərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesində sıxlaşma məhsulların rolu // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri. Bakı, 2013, c.5, №4, s.85-90.
49. Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Талыбова З.А., Надиров П.А., Мирзай Дж.И. Особенности процесса превращения пентена-1 на цеолитном катализаторе // Научно-технический журнал «Химическая промышленность». Санкт-Петербург, 2013, №3, с.231-236.
50. Həşimov F.A., Talibova Z.A., Ağayeva K.X., Mirzai C.İ. Penten-1-in seolit katalizatoru üzərində çevrilməsində sıxlaşma məhsulları / M.Nağıyev anadan olmasının 105 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransın materialları. Bakı, oktyabr, 2013, s.142-145.
51. Həşimov F.A., Muradxanlı V.Q., Bağırova N.N., Mirzai C.İ. Pentasil tipli seolitın buten-1-in çevrilmə prosesində turşuluq və katalitik xassəsi // “Kimya Problemləri” jurnalı, Bakı, 2014, №2, s.157-162.
52. Həşimov F.A., Ağayeva K.X., Mirzai C.İ. Buten-1 və butan-butilen fraksiyasının seolit katalizatoru üzərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi // “Eko Energetika” elmi-texniki jurnalı, 2014, №2, s.21-25.
53. Həşimov F.A., Nadirov P.A., Mirzai C.İ. Etilen və propilenin pentasil tipli seolit katalizatoru üzərində çevrilmə qanunauyğunluğu // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri jurnalı, 2014, №5, s.35-39.

**ГАШИМОВ ФАТДАХ АБДУЛЛА оглы**  
**Закономерности каталитического превращения олефинов**  
**C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> на природных и синтетических цеолитах и на их**

## модифицированных формах РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния некоторых факторов на процесс олигомеризации и ароматизации  $C_2-C_5$  олефинов на H-форме высококремнеземного цеолитного катализатора (НВЦК) и катионообменных формах природного морденита, выявлению природы и роли образующихся на поверхности катализатора продуктов уплотнения (ПУ).

Изучен процесс адсорбции и превращения этилена на природном мордените (ПМ) и на его катионообменных формах  $Zn^{+2}(ZnM)$  и  $H^+(HM)$ . Было установлено, что обратимая адсорбция этилена на образцах ПМ и  $ZnM$  происходит до 473К, а на  $HM$  до 373К. Процесс превращения этилена происходит на ПМ,  $ZnM$  при 473-723К, а на  $HM$  при 373-723К. Образующиеся олигомеры в параллельных узких каналах по стерическим причинам не могут десорбироваться и изолируют кислотные центры от газовой фазы. В результате этого величина конверсии приближается к нулю. В интервале указанных температур ПУ могут быть регенерированы только окислением с подачей воздуха.

В результате проведенных исследований показано, что образцы ПМ,  $ZnM$  и  $HM$  могут быть применены в процессе селективного извлечения этилена из фракции  $C_2-C_4$  с чистотой -98%.

Исследовано влияние температуры и времени контакта на распределение продуктов реакции в процессе превращения  $C_2-C_5$  олефинов на НВЦК в температурном интервале 423-723К. На основании экспериментальных данных установлено, что выход жидких продуктов реакции в процессе превращения  $C_2-C_5$  олефинов на НВЦК наблюдается только после накопления 5-8% продуктов уплотнения на поверхности катализатора в течение 20-25 минут от начала процесса.

На основании хроматографического и ИК-спектрального анализов было установлено, что в зависимости от температуры жидкие продукты состоят:

- в процессе превращения этилена на НВЦК при температуре 493-623К жидкий продукт реакции в основном состоит из алифатических, а при 623-723К из ароматических углеводородов;
- при превращении пропилена и бутена-1 жидкие продукты в основном состоят из алифатических при 473-623К и 448К-573К, а при

623-723K и 573- 723K из ароматических углеводородов соответственно.

Полученные при 573K жидкие продукты процесса превращения пропилена, бутена-1 и бутан-бутиленовой фракции на НВЦК могут быть использованы в качестве компонента моторного топлива.

Методами РФА, ДТА и гравиметрических анализов установлено, что образующиеся в процессе превращения этилена, пропилена и бутена-1 в течение 8-10 часов ПУ состоят из двух фаз, отличающихся друг от друга по термостабильности. С увеличением времени работы до 15-20 часов в составе ПУ обнаружена графитовая фаза. Следует отметить, что при этом активность катализатора НВЦК практически не теряется.

Исследование кислотных свойств исходных и закоксованных НВЦК методом адсорбции зонд-молекул (пиридин и аммиак) показало, что по сравнению с исходным происходит уменьшение количества кислотных центров на -40%.

Разработаны кинетические модели процессов отложения ПУ и их регенерации в процессе превращения пропилена и бутена-1. При найденных численных значениях констант кинетической модели относительные погрешности расчетных и экспериментальных данных не превышали 12%.

Изучено превращение пентена-1 на НВЦК в широком температурном интервале (373-723K). На основании хроматографического анализа показано, что в отличие от  $C_2$ - $C_4$  олефинов вначале происходит разложение пентена-1 на  $C_3$  и  $C_4$  олефины и далее процесс протекает как превращение смеси этих двух олефинов.

**FATDAH ABDULLA HASHIMOV**  
**Regularities of catalytic conversion of olefins  $C_2$ - $C_5$  over natural and synthetic zeolites and its modified forms**

## SUMMARY

The thesis is devoted to the influence of some factors on the processes of oligomerization and aromatization of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefins over H-form of the high siliceous zeolite catalyst (HSZK) and cationic forms of natural mordenite, identification of the nature and role of condensation products (CP) formed on the catalysts surface.

The process of adsorption and conversion of ethylene over natural mordenite (NM) and its cationic form Zn<sup>+2</sup>(ZnM) and H<sup>+</sup>(HM) was investigated. It was found that reversible adsorption of ethylene over NM and ZnM samples occurs before 473K, and over HM before 373K. The ethylene conversion processes take place over the NM, ZnM at the temperature range 473-723K, while over the HM - at 373-723K. Oligomers formed in parallel narrow channels cannot be desorbed because of the steric hindrance and isolate acid sites from the gas phase. As a result of this, the conversion rate is going to zero. At the specified temperature interval, CP could be regenerated only by oxidation with air feed.

The study showed that samples of PM, ZnM and HM may be used in the selective recovery of ethylene from the C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> fraction with a purity of 98 %.

The effect of temperature and contact time on the distribution of products of the conversion of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefins over HSZK within the temperature range 423- 723K was investigated. Based on these experimental data it has been established that the formation of liquid products of the reaction conversion of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefins over HSZK is observed only after accumulating 5-8 % of deposit products on the catalyst surface within 20-25 minutes from the process starting point.

Based on chromatographic and infrared spectral analyzes, it was found that depending on the temperature the liquid products are distributed as:

- In the conversion of ethylene over HSZK at temperature range 493 - 623K liquid reaction products consist essentially of aliphatic hydrocarbons, and of the aromatic hydrocarbons at 623 - 723K;

- In the conversion of propylene and butene-1 over HSZK at 473 - 623K and 448K - 573K liquid products consist primarily of aliphatic hydrocarbons, and of aromatic hydrocarbons at 623K - 723K and 573-723K, respectively.



Liquid products obtained at 573K by conversion process of propylene, butene -1 and butane -butylene fraction over HSZK can be used as a component of motor fuel.

By methods of X-ray, DTA and gravimetric analyzes there has been revealed that PU formed during the conversion of ethylene, propylene and butene-1 for 8-10 hours consists of two phases that differ from each other in thermal stability. Prolongation of the reaction time up to 15-20 hours leads to the formation of the graphite phase in the CP composition. It should be noted that in this case the catalyst activity of HSZK is not substantially lost.

Investigation of acidic properties of the initial and coked samples of HSZK by means of the adsorption method of probe molecules (pyridine and ammonia) showed that the amount of the acid centers decreases up to 40% compared to the virgin catalyst pattern.

Kinetic models of the processes of PU formation and regeneration during reaction conversion of propylene and butene-1 have been developed.

At found numerical values of the constants of kinetic models the relative error between the calculated and experimental data does not exceed 12%.

The conversion of pentene-1 over HSZK at fairly wide temperature range (373-723K) was investigated. Based on chromatographic analysis it has been shown that unlike the  $C_2$  -  $C_4$  olefins, pentene-1 initially decomposes to the  $C_3$  and  $C_4$  olefins, and further the process proceeds as transformation of the mixture of these two olefins.





Çapa hazırlanmışdır: 10.03.2015. Kağız formatı 60x84 1/16 mətbəə kağızı.  
Çapı ofset üsulu ilə. Həcmi 3,5 fiz. çap vərəqi. Sifariş 5/5. Tiraj 100.  
Qiyməti müqavilə yolu ilə.

---

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının mətbəəsi.  
Bakı – 370601. Azadlıq prospekti, 34. Tel: 493 44 11

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ «КАТАЛИЗ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»  
ИМ. АКАДЕМИКА М.Ф. НАГИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**ФАТДАХ АБДУЛЛА оглы ГАШИМОВ**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ОЛЕФИНОВ C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> НА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ  
ЦЕОЛИТАХ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ**

Специальность: 2316.01 – Химическая кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Баку – 2015**