

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akad.M.NAĞIYEV adına KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ**  
**KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**İRADƏ CAVİD QIZI ƏHMƏDOVA**

**PROPEN, İZOBUTEN VƏ HEKSEN-1-in PENTASİL TIPLI**  
**YÜKSƏK SİLİSIUMLU SEOLİT KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ**  
**ÇEVRİLMƏSİNDƏ SIXLAŞMA MƏHSULLARININ ROLU**

İxtisas: 2316.01-«Kimyəvi kinetika və kataliz»

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq  
üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI-2016**

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində yerinə yetirilmişdir

**Elmi rəhbər:**

kimya elmləri doktoru, professor

C.İ.Mirzai

**Rəsmi opponentlər:**

kimya elmləri doktoru, professor

E.H.İsmayilov

kimya elmləri doktoru, professor

E.İ.Əhmədov

**Aparıcı təşkilat:**

Azərbaycan Texniki Universiteti  
("Kimya" kafedrası)

Dissertasiya işinin müdafiəsi «15» aprel 2016 –cı ildə saat \_\_-da AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D01.02 Dissertasiya Şurasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az. 1143, Bakı, H. Cavid pr. 113, e-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

Dissertasiya ilə AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun» kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «\_\_\_»\_\_\_\_\_2016 ildə paylanmışdır.

**D01.02Dissertasiya Şurasının elmi  
katibi kimya elmləri namizədi, b.e.i.**

**S.Ə.Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Məlumdur ki, müxtəlif sənaye əhəmiyyətli proseslərin xammallarının və qiymətli məhsullarının alınma yollarından biri kiçik molekul kütləli olefinlərin effektiv katalizatorlar üzərində çevrilmə proseslərinin tədqiqi və işlənilib hazırlanmasından ibarətdir. Piroлиз və katalitik krekinq qurğularından böyük miqdarda ayrılan qaz karbohidrogenlərin müəyyən bir hissəsini propan-propen və izobutan-izobuten fraksiyaları, həmçinin C<sub>6</sub>-karbohidrogenləri təşkil edir. Bununla bağlı propen, izobuten və heksen-1 kimi olefinlərin heterogen katalitik yolla məqsədyönlü çevrilməsinin tədqiqi elmi və praktiki baxımdan aktual məsələdir. Belə tədqiqatların aktuallığı həm də onunla bağlıdır ki, böyük miqdarda qaz karbohidrogenlərin yenidən işlənməsi və istifadəsi əsasında effektiv proseslərin yaradılması kimya və neft-kimya sahələrinin vacib problemlərindən olmaqla yanaşı, həm də ekoloji şəraitin yaxşılaşdırılmasına xidmət edir. Yuxarıda qeyd olunan məqsədlərlə müxtəlif katalizatorlar, o cümlədən oksid və seolit katalizatorları tətbiq edilmişdir. Son dövrlərin tədqiqatları göstərir ki, bu katalizatorlar içərisində praktiki olaraq bütün göstəricilərinə görə pentasil tipli yüksək silisiumlu seolitlər əsas yer tutur (istər ilkin, istərsə də məqsədyönlü modifikasiya olunmuş formada).

Təbiidir ki, kiçik molekul kütləli olefinlərin katalitik çevrilməsi zamanı məqsədli məhsul olaraq alınan daha böyük kütləli aromatik karbohidrogenlər, oliqomerlər və s. xüsusi praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə çevrilmələr zamanı nisbətən yüksək temperaturalarda ilk baxışdan “arzuolunmaz” hesab olunan proses – müxtəlif sıxlaşma məhsullarının (SM) alınması baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsinin mexanizmi öyrənilərkən əksər işlərdə ilkin halda səthdə olan turşu mərkəzlərinin prosesin gedişində SM ilə tutulması və həmin məhsulların katalitik aktivliyə təsiri ya tamamilə nəzərə alınmamış, ya da belə yaxınlaşmalar sırf epizodik xarakter daşımışdır. Bəzi tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, həmin məhsulların istər özünün təbiəti, istərsə də onların katalizatorun aktivliyinə təsiri mürəkkəb xarakter daşıyır. Belə işlərin mövcud olmasına baxmayaraq bu sahədə bir sıra məsələlər, o cümlədən SM-nin özlərinin və onların katalitik aktivliyə təsirinin xüsusiyyətləri ilə bağlı olan məsələlər bu günə qədər tam aydınlaşdırılmamışdır.

**İşin məqsədi.** İzobuten və heksen-1-in modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqi və ona

təsir edən faktorların, proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın təbiətinin və katalitik aktivliyə təsirinin müəyyən edilməsi; propenin modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  üzərində çevrilmə prosesinin xüsusiyyətlərinin aşkar edilməsi olmuşdur.

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin elmi-tədqiqat işlərinə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı 0101Az 00387) yerinə yetirilmişdir.

**İşin elmi yeniliyi.** İzobutenin müxtəlif temperaturlarda və həcmi sürətlərdə modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit H-forması (HYSS) üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki,  $150^{\circ}C$  temperaturda substratın dimer və trimeri əmələ gəlir. Maksimal çıxımı  $350^{\circ}C$  temperaturda müşahidə olunan maye məhsul  $150-250^{\circ}C$  temperatur intervalında əsasən alifatik,  $350-450^{\circ}C$ -də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

Propenin  $La_2O_3$  və  $ZnO$  ilə modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  üzərində çevrilmə prosesi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya prosesi  $Al_2O_3$ -in turşuluq xassəsinə və katalitik aktivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə müsbət təsir edir.

Müəyyən olunmuşdur ki, propen, izobuten və heksen-1-in çevrilməsi zamanı seolit katalizatorunun aktivliyi yalnız səthdə 6-8% SM əmələ gəldikdən sonra müşahidə edilir və bu SM müxtəlif termostabilliyə malik olan iki fazadan ibarət olur.

Zond molekul ammoniyakın işlənmiş katalizator üzərində adsorbsiyasının tədqiqi əsasında müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin müxtəlif temperaturlarda çevrilmə prosesi zamanı səthdə əmələ gələn SM katalizatorun turşu mərkəzlərinin miqdarının ~40% azalmasına səbəb olur.

Heksen-1-in geniş temperatur intervalında ( $20-450^{\circ}C$ ) HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunaraq müəyyən olunmuşdur ki,  $250^{\circ}C$  temperaturda həmin karbohidrogenin parçalanması nəticəsində eten və propen əmələ gəlir və prosesin sonrakı mərhələsi bu iki olefinin iştirakı ilə reallaşır. Bu prosesdə  $250-300^{\circ}C$  temperatur intervalında əmələ gələn maye məhsulun əsas hissəsi alifatik,  $400-450^{\circ}C$ -də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** HYSS üzərində izobutan-izobuten fraksiyasının çevrilməsi nəticəsində alınan maye məhsuldan istər motor yanacağıının komponenti kimi, istərsə də effektiv həlledicilərin alınmasında istifadə oluna bilər.

İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesindən alınmış nəticələr buten-izobuten fraksiyasından ksilolların alınmasında və həmçinin butadien istehsalatında qalıq məhsul kimi ayrılan butan-buten fraksiyasının aromatik birləşmələrə çevrilməsində istifadə oluna bilər.

**İşin nəşri və aprobasiyası.** Dissertasiya işi aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur. Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2008); Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 86-cı ildönümünə həsr olunmuş “Kimya və Ekologiyanın Aktual Problemləri” mövzusunda Respublika elmi konfransı (Bakı, 2009); ADNA-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, Neft emalı və Neft kimya” Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2010); Heydər Əliyevin anadan olmasının 90 illik yubileyinə həsr olunmuş I “Beynəlxalq kimya və kimya texnologiyasının aktual problemləri konfransı” CCE. Qafqaz Universiteti (Bakı, 2013); Akademik M.F.Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2013), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı Dövlət Universiteti (Bakı, 2014).

**Nəşr olunmuş əsərlər.** Dissertasiya işinə aid materiallar dövrü ədəbiyyatda nəşr olunmuşdur. Bunlardan 5-i məqalə və 6-sı tezisdır.

**İşin həcmi və strukturu.** Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 131 səhifədə şərh olunmuş və 12 cədvəl, 36 şəkildən ibarətdir. Ədəbiyyat siyahısı 172 elmi və patent materiallarını əhatə edir.

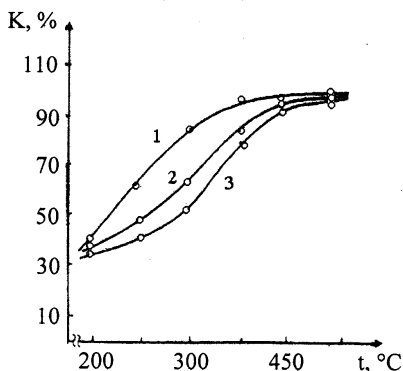
## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Giriş hissəsində** işin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və s. göstərilmişdir.

**Birinci fəsildə** tədqiqatlarda istifadə olunan katalizatorların quruluş xüsusiyyətləri, onların turşu mərkəzlərinin təbiəti, pentasil tipli seolitlər üzərində olefinlərin çevrilmə proseslərinin mexanizmi, kinetikasi və proses zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın katalitik aktivliyə təsirinə aid ədəbiyyat materialları verilmişdir.

**İkinci fəsildə** katalizator nümunələrinin hazırlanma üsulları, tədqiqatların yerinə yetirildiyi laboratoriya qurğularının iş prinsipi, istər katalizatorların, istərsə də reaksiya məhsullarının analizi üçün istifadə olunan fiziki-kimyəvi metodlar haqqında məlumatlar verilmişdir.

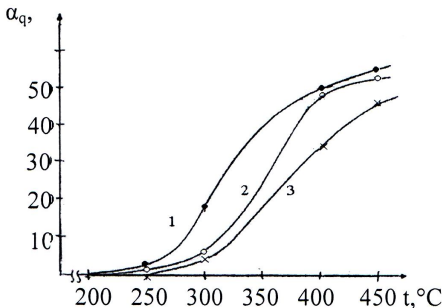
**Üçüncü fəsil** izobutenin modifikasiya olunmuş HYSS üzərində geniş temperatur intervalında və müxtəlif həcmi sürətlərdə çevrilmə prosesinin tədqiqinə həsr olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, bu proses zamanı 150°C-də əmələ gələn maye məhsul həmin olefinin dimer və trimerindən ibarət olur. 200°C temperaturda 300, 500 və 1000 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərdə izobutenin çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 40,0; 38,4 və 36,5% olduğu halda, 300°C-də 85,2; 62,0 və 53,8% təşkil edir. 450°C temperaturda 300 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətində çevrilmə dərəcəsi artıq 99,1% olur (şəkil 1).



Şəkil 1. İzobutenin HYSS üzərində müxtəlif həcmi sürətlərdə çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı: 1-300; 2-500; 3-1000 saat<sup>-1</sup>

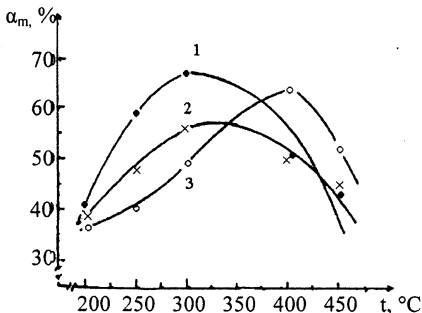
İzobutenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı qaz karbohidro-genlərin əmələ gəlməsi 250°C-dən sonra müşahidə olunur. Bu temperaturda 300, 500 və 1000 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərində onların ümumi çıxımı müvafiq olaraq 2,6; 1,27 və 0,43% təşkil edir və alınan maddələr C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> və C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> karbohidrogenlərindən ibarət olur. Prosesin temperaturunun artırılması ilə əmələ gələn qaz karbohidrogenlərin miqdarı da artır (şəkil 2). 200°C temperaturla müqayisədə 300°C-də proses zamanı əmələ gələn qaz fazanın tərkibi daha zəngin olur (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>8</sub> karbohidrogenləri). Prosesdə C<sub>5</sub>-in əmələ gəlməsi 400°C temperaturda baş verir. Bu nəticələr ona dəlalət edir ki, artıq 300°C temperaturda əmələ gələn oliqomerlərin krekinq prosesi də reallaşır. İzobutenin modifikasiya olunmuş HYSS üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi ilk növbədə maye məhsulun çıxımına əsasən qiymətləndirilmişdir (şəkil 3). Tədqiq olunan bütün həcmi sürətlərdə bu məhsulun temperaturdan asılı olaraq çıxımı ekstremal xarakter daşıyır. Qeyd etmək lazımdır ki, maksimal çıxımın ədədi

qiyməti həcmi sürətin artması ilə yüksək temperatur tərəfə sürüşür (şəkil 3).



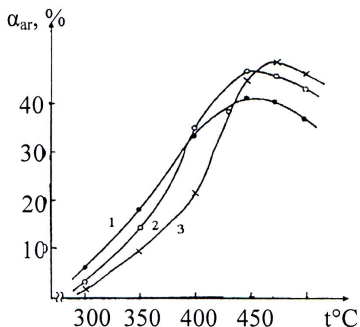
Şəkil 2. İzobutenin müxtəlif həcmi sürətlərdə HYSS üzərində çevrilmə prosesində qaz karbohidrogenlərin çıxımının temperaturdan asılılığı: 1-300; 2-500; 3-1000 saat<sup>-1</sup>

İQ-spektral və xromatoqrafik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 150-300°C temperaturlarda əmələ gələn maye məhsulun əsas hissəsi alifatik, 300-450°C-də isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir.



Şəkil 3. İzobutenin müxtəlif həcmi sürətlərdə HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı maye məhsulun çıxımının temperaturdan asılılığı: 1-300; 2-500; 3-1000saat<sup>-1</sup>

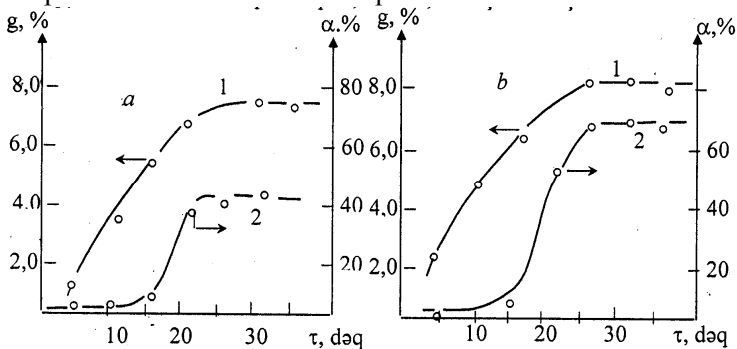
450°C temperaturda 300, 500 və 1000saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərdə aromatik karbohidrogenlərin maksimal miqdarı müvafiq olaraq 42,3; 46,7 və 47,3% təşkil edir (şəkil4).



Şəkil 4. 450°C-də izobutenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı aromatik karbohidrogenlərin çıxımının temperaturdan asılılığı: 1-300; 2-500; 3-1000saat<sup>-1</sup>

Xromatoqrafik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki,  $1000\text{saat}^{-1}$  həcmi sürətdə ksilolların və toluolun maksimal çıxımları müvafiq olaraq  $400$  və  $450^{\circ}\text{C}$ -də müşahidə olunur.

Qeyd olunduğu kimi, karbohidrogenlərin oksidlər və seolitlər üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində müxtəlif SM əmələ gəlir və onların katalizatorun aktivliyinə təsirinin nəzərə alınması zəruridir. Bu məqsədlə müxtəlif şəraitdə izobutenin HYSS üzərində çevrilmə prosesi axınlı laboratoriya qurğusunda tədqiq edilmiş və paralel olaraq anoloji şəraitdə axınlı Mak-Ben laboratoriya qurğusunda seolitlərin səthində toplanan SM-nin miqdarının ölçülməsi aparılmışdır. Təcrübələr göstərir ki, bu halda katalizatorun maye məhsullara görə aktivliyi yalnız səthdə  $6-8\%$  SM toplandıqdan sonra müşahidə edilir. SM-nin toplanması ilə katalizatorun səthi bir növ "modifikasiya" olunur. Şəkil 5-də  $200$  və  $300^{\circ}\text{C}$  temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nin miqdarının və maye məhsulun çıxımının zamandan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi  $200^{\circ}\text{C}$  temperaturda  $\sim 25$  dəqiqə müddətində katalizatorun səthində  $7,3\%$  SM əmələ gəlir və yalnız bundan sonra maye məhsul maksimal çıxıma ( $40\%$ ) malik olur.  $300^{\circ}\text{C}$ -də isə SM-nin miqdarının və maye məhsulun çıxımının maksimal qiymətləri müvafiq olaraq  $8,0\%$  və  $67,5\%$  təşkil edir. Paralel aparılmış katalitik və qravimetrik tədqiqatlar  $400$  və  $450^{\circ}\text{C}$  temperaturlarında da yerinə yetirilmişdir. Bu nəticələr izobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin əsas cəhəti kimi qəbul oluna bilər.



Şəkil 5. İzobutenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nin (1) və maye məhsulun çıxımının (2) zamandan asılılığı: a- $200^{\circ}\text{C}$ ; b- $300^{\circ}\text{C}$  ( $W=300\text{saat}^{-1}$ )



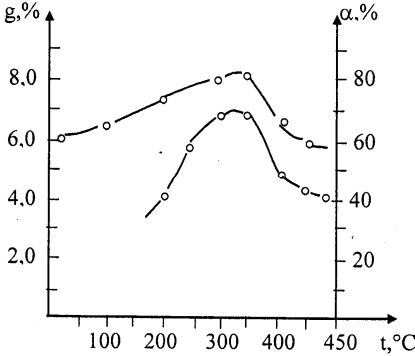
Qravimetrik tədqiqatlar göstərir ki, 20 və 100°C-də HYSS üzərində adsorbsiya olunmuş izobuten molekullarının(6,1 və 6,4%) desorbsiyası azot axınının verilməsi ilə katalizatorun müvafiq olaraq 300 və 400°C-yə qədər qızdırılması ilə reallaşır(cədvəl1). 200-450°C temperatur intervalında səthdə əmələ gələn SM-nın tərkibi mürəkkəb xarakterə malikdir.Bu məhsulların bir hissəsi katalizatora azot axınının verilib qızdırılması ilə səthdən desorbsiya olunsa da, qalan hissəsi isə bu şəraitdə desorbsiya olunmayıb yalnız hava axınının verilməsi ilə yüksək temperaturda oksidləşdirilmə nəticəsində parçalanır. Prosesinin temperaturunu artırıdığca (300,350,400 və 450°C) SM-nın oksidləşdirilməklə parçalanan hissəsinin kütləsi artır. İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın kütləsi prosesin temperaturunu artırılması ilə əvvəlcə nisbətən artır və temperaturun sonrakı artırılması ilə maksimumdam keçərək azalır (cədvəl 1 və şək.6). Bu cədvəldən görünür ki, prosesin temperaturunun 350°C-yə qədər artırılması ilə katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nın kütləsi artaraq maksimuma -8,2%-ə çatır və bu temperatur maye məhsulun maksimal çıxım temperaturuna uyğun gəlir.Prosesin temperaturunun sonrakı artırılması ilə SM-ın kütləsi azalaraq 450°C-də 6,1% təşkil edir. Həmçinin, 150-450°C intervalında SM-nın termiki davamlı hissəsinin miqdarı 3%-dən 56,2%-ə qədər artır.

İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı Cədvəl1  
sıxlaşma məhsulların toplanması və desorbsiyası

№	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, °C	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı,kütlə %-i ilə	Sıxlaşma məhsulların desorbsiya temperaturu, °C	Sıxlaşma məhsulların N <sub>2</sub> -axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə qızdırmaqla parçalanan hissəsi, %
1	20	6,1	300	100	-
2	100	6,4	400	100	-
3	150	7	450	97	3
4	200	7,3	450	74,3	25,7
5	250	7,5	450	67,7	32,3
6	300	8	500-520	59,4	40,6
7	350	8,2	500-520	54,4	45,6
8	400	6,6	550-580	45,7	54,3
9	450	6.1	550-650	43,8	56,2

300-450°C temperatur intervalında səthdə əmələ gələn SM-nın oksidləşdirməklə parçalamaq üçün müvafiq temperaturalarda işləmiş katalizator nümunələrini 500-600°C-də 2-3 saat müddətində hava

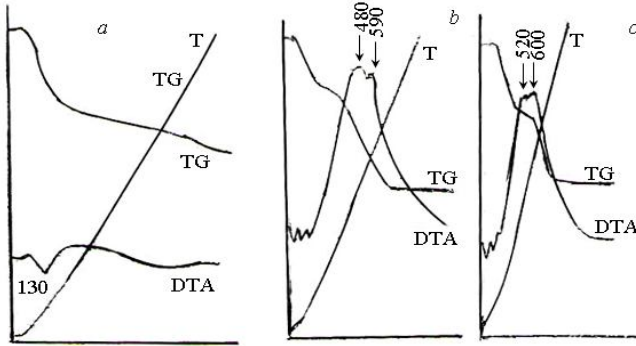
axınında qızdırmaq lazımdır. Şəkil6-da SM-nın miqdarının və maye məhsulun çıxımının temperaturdan asılılığı təsvir olunmuşdur.



Şəkil 6. İzobutenin HYSS üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM-nın miqdarının (1) və maye məhsulun çıxımının (2) temperaturdan asılılığı:  
W=300saat<sup>-1</sup>

Şəkindən görünür ki, hər iki asılılıq ekstremal xarakte daşıyır və bu göstərir ki, verilən halda maye məhsulun əmələ gəlməsi katalizatorun səthində SM-nın toplanması ilə birbaşa bağlıdır.

Katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nın təbiətinin öyrənilməsi məqsədilə ilkin və izobutenin müxtəlif temperaturlarda çevrilmə prosesində işləmiş katalizator nümunələrinin diferensial-termiki analizi aparılmışdır (şəkil7). Təcrübələrdə axınlı laboratoriya qurğusunda 8-10saat işləmiş katalizator otaq temperaturuna qədər soyudulmuş və sonra onun termiki analizi aparılmışdır.



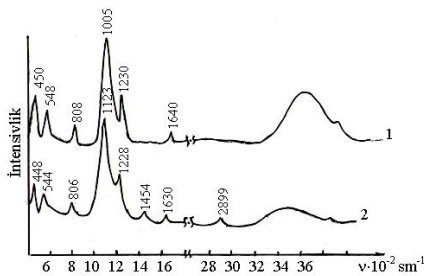
Şəkil 7. İlkin (a) və izobutenin çevrilmə prosesində 350 (b) və 400°C (c) temperaturlarda 8-10 saat işləmiş HYSS nümunələrinin diferensial-termiki analizi

İlkin nümunənin DTA əyrisində 130°C-də müşahidə olunan endotermiki effekt seolitnin dehidratlaşma prosesi ilə əlaqədardır. 650-750°C temperatur intervalında müşahidə olunan və zəif intensivliyə

malik olan endotermiki effekt seolit karkasının dehidroksilləşməsi ilə bağlıdır (şəkil 7, a). Şəkindən görüldüyü kimi (şəkil 7, b) 350°C-də işləmiş nümunənin DTA əyrisində 480 və 590°C-də iki maksimumlu, böyük inteqral intensivliyə malik mürəkkəb ekzoefekt müşahidə olunur.

DTA əyrisində iki kəskin maksimumun müşahidə olunması 350°C temperaturda izobutenin çevrilməsi zamanı katalizator səthində əmələ gələn SM-nın müxtəlif termostabilliyə malik iki fazadan ibarət olmasına dəlalət edir. I maksimum (480°C) SM-nın hidrogenlə nisbətən zəngin olan, II isə(590°C) daha az hidrogen saxlayan hissəsinin sistemdən kənarlaşması ilə əlaqələndirilir. Nisbətən kiçik temperaturlarda (200-250°C) işləmiş katalizatorun DTA əyrisində geniş sahəni əhatə edən, kəskin olmayan maksimuma malik bir ekzotermiki effekt müşahidə olunur. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, qeyd olunan temperaturlarda SM-nın termiki stabilliyi daha yüksək olan hissəsinin kütləsi az olduğu üçün ona uyğun gələn maksimum termiki cəhətcə daha davamsız, miqdarca daha çox olan hissənin ekzotermiki effekti ilə pərdələnir.

Məlumdur ki, proses zamanı katalizatorun quruluşunun dəyişməsinin xarakterini müəyyən etmək üçün bir sıra üsullar mövcuddur. Bunlardan təcrübə cəhətcə daha əlverişli olanı seolitə dehidratlaşma prosesinin dönər olub-olmamasını müəyyən etməkdir. Məlumdur ki, əgər seolit katalizatoru nisbətən yüksək temperaturlarda (400-500°C) dehidratlaşmadan sonra rehidratlaşma qabiliyyətini saxlayırsa o halda həmin seolit termiki davamlı hesab olunur. Müvafiq tədqiqatlarda İQ-spektroskopiya metodu daha informatik xarakter daşıyır və bu həm suyun, həm də seolitə karkasının rəqətmə oblastının İQ-spektrlərinə aiddir.



Şəkil 8. İzobuten çevrilmə prosesində istifadə olunan HYSS katalizatorunun İQ-spektri: 1-ilkin; 2-400°C temperaturda işləmiş

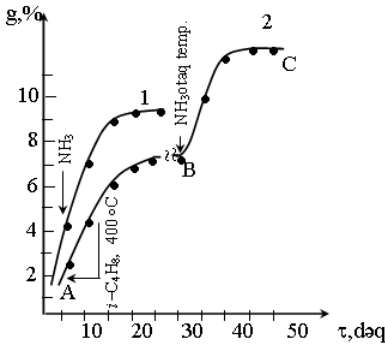
Yuxarıda qeyd edilən məqsədlə tədqiqatlarda həm ilkin, həm də 400°C temperaturda ~8 saat işləmiş katalizator nümunələrin İQ-spektrləri çəkilmişdir (şəkil 8). İlkin, işlənməmiş nümunənin İQ-spektrində 400-1300  $\text{sm}^{-1}$  oblastında müşahidə olunan 450, 548, 808, 1005, 1230 $\text{sm}^{-1}$  udma zolaqları seolit karkasının  $\text{SiO}_4$  və  $\text{AlO}_4$  tetraedrlərində müvafiq əlaqələrinin rəqətməsinə aiddir (şəkil 8.1). 1640 $\text{sm}^{-1}$  udma zolağı suyun deformasiya rəqətməsini, 3600 $\text{sm}^{-1}$  - suyun valent rəqətməsini və proton turşu mərkəzini, 3720 $\text{sm}^{-1}$  isə  $\text{Si}-\text{O}$  qrupunun rəqətməsini xarakterizə edir. Şəkil 8,2-dən göründüyü kimi 400°C temperaturda 8-10 saat işlədikdən sonra kiçik sürüşmələr nəzərə alınmasa seolitin İQ-spektrində 400-1300  $\text{sm}^{-1}$  oblastındakı udma zolaqları demək olar ki, olduğu kimi saxlanılır. 3200-3800  $\text{sm}^{-1}$  oblastındakı udma zolaqlarının intensivliklərinin nisbətən azalması müşahidə olunur. Digər tərəfdən, işlənmiş nümunənin İQ-spektrində yeni, zəif 1454 və 2899 $\text{sm}^{-1}$  udma zolaqları əmələ gəlir və onlar turşu mərkəzlərində toplanmış birləşmələrlə əlaqədardır. Yuxarıda göstəriləyi kimi, məhz belə vəziyyət formalaşdıqda seolit katalizatoru izobutenin çevrilmə prosesində yüksək aktivliyə malik olur.

Xromotoqrafik və İQ-spektroskopik analizin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin tədqiq olunan seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı 200-250°C temperatur intervalında əmələ gələn maye məhsul əsasən alifatik, 350-450°C-də isə əsasən aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. Belə ki, 200°C temperaturda əmələ gələn maye məhsulun İQ-spektrində alifatik karbohidrogenləri xarakterizə edən 830, 970, 1365 və 1460 $\text{sm}^{-1}$  udma zolaqları, 450°C-də isə, aromatik birləşmələrə (benzol, toluol və ksilollar) aid olan 3010, 1620, 1520 $\text{sm}^{-1}$  zolaqları müşahidə olunur.

SM-nin seolitin turşu mərkəzlərinin miqdarına və gücünə təsirini araşdırmaq məqsədilə katalizatorunun ilkin və müxtəlif temperaturlarda işləmiş nümunələri üzərində stasionar şəraitdə zond molekul ammoniyakın adsorbsiyası tədqiq edilmişdir (şəkil 9).

Tədqiqatlarda katalizator üzərinə 400°C-də izobuten verilmiş, sabit çəki alındıqdan sonra katalizator nümunəsi otaq temperaturuna qədər soyudulmuş və üzərinə  $\text{NH}_3$  buraxılmışdır. Şəkil 9-dan göründüyü kimi, işlənməmiş seolit katalizatoru 8,6%, 400°C temperaturda işlənmiş isə 4,8%  $\text{NH}_3$  adsorbsiya edir. İşlənmiş nümunə üzərində  $\text{NH}_3$ -ün adsorbsiyasının daha aşağı qiymətə malik olması da səthdə əmələ gələn SM-nin turşu mərkəzlərində toplandığını təsdiq edir. İlkin və işlənmiş

nümunələrin turşuluq xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, SM toplanması nəticəsində turşu mərkəzlərinin miqdarı ~40% azalır.



Şəkil 9. İlk (1) və izobutenin 400°C temperaturda işləmiş (2) seolit katalizatoru üzərində ammonyakın adsorbsiyasının tədqiqi

Alınmış bu nəticələrə əsasən demək olar ki, SM üzərində olan proton ( $H^+$ ) mərkəzləri olefinin çevrilməsində iştirak edir. Məhz SM ilə “modifikasiya” olunmuş seolit katalizatorunun turşu mərkəzlərində  $NH_3$ -ün adsorbsiyası bunu təsdiq edir. Yeni əmələ gələn bu turşu mərkəzləri ilkin halla müqayisədə təbii ki, daha zəif gücə malikdir.

İzobutenin HYSS üzərində çevrilməsinin tədqiqində alınmış nəticələrə əsasən eksperimentin riyazi planlaşdırılması metodu ilə regression tənliklər şəklində prosesin riyazi modeli tərtib edilmişdir:

$$y_1 = 22,4 + 0,0048x_1 + 0,0052x_2 + 2,6 \cdot 10^{-5}x_1x_2$$

$$y_2 = 12,81 + 0,0032x_1 + 0,0044x_2 + 1,2 \cdot 10^{-5}x_1x_2$$

$y_1$ -toluolun çıxımı;  $y_2$ -ksilolun çıxımı.

$x_1$ -temperatura, °C;  $x_2$ -həcmi sürət,  $san^{-1}$ .

**Dördüncü fəsil.** Bu fəsil  $ZnO$  və  $La_2O_3$  ilə modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  katalizatoru üzərində buten-1-in izomerləşmə prosesinin tədqiqinə və ona əsasən katalizatorun turşuluq xassəsinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Qeyd edək ki, bu hissədə aparılmış tədqiqatlar müəyyən dərəcədə müqayisə məqsədi daşıyır. Tədqiqatlarda müəyyən olunmuşdur ki,  $ZnO$ -in  $Al_2O_3$ -ə əlavə olunması ilə izomerləşmə temperaturu 200°C temperaturdan 300°C-ə qədər artır.  $Al_2O_3$  və  $Al_2O_3$ - $ZnO$  nümunələrində izomerləşmə temperaturunda buten-1-in çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 8,3 və 14,6% təşkil edir.

Dissertasiya tədqiqatlarının əsas katalizatoru HYSS olduğu üçün onun üzərində buten-1-in izomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, HYSS üzərində buten-1-in izomerləşməsi artıq 100°C temperaturda baş verir. 110, 150 və 180°C

temperaturlarda çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 65,8; 66,3 və 76,5% təşkil edir.

Aydınır ki,  $Al_2O_3$ -in modifikasiya olunması ilə turşuluq xassəsi dəyişdiyinə görə bu oksid əsasında alınmış oksid kompozisiyalarının da olefinin çevrilmə prosesində aktivliklərinin bir-birindən fərqlənməsi baş verməlidir. Bu məqsədlə ilkin, və  $La_2O_3$  ilə modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  nümunələri üzərində propenin çevrilmə prosesi öyrənilmişdir.  $Al_2O_3$  katalizatoru üzərində bu olefinin çevrilməsi zamanı qaz və maye məhsulların əmələ gəlməsi  $470^\circ C$  temperaturda müşahidə olunur. Bu temperaturda maye məhsul əsasən aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir (cədvəl 2). Alınmış oksid kompozisiyası üzərində maye karbohidrogenlər  $400^\circ C$ -dən sonra əmələ gəlir. Bu halda maddələrin paylanması cədvəl 3-də verilmişdir.

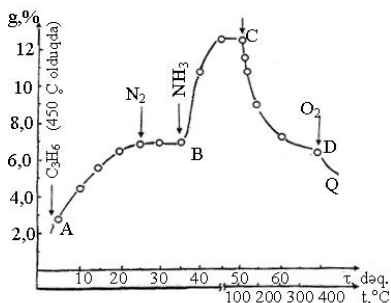
Buten-1-in  $Al_2O_3$  katalizatoru üzərində  $200^\circ C$  temperaturda ilkin müşahidə olunan proses sis-trans izomerləşmə prosesidir. Lakin bununla yanaşı propilenin bu katalizator üzərində konversiyası  $350^\circ C$  temperaturda müşahidə olunur. Bu olefinin də HYSS üzərində çevrilməsi zamanı katalizatorun aktivliyi yalnız başlanğıc andan ~20 dəqiqə müddətində səthdə 6-8% SM əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. SM-nın turşu mərkəzlərinə təsirinə aydınlıq gətirmək üçün  $450^\circ C$ -də  $C_3H_6$ -nin verilməsi ilə səthdə əmələ gələn SM-nın miqdarca öz stasionar qiymətini aldıqdan sonra olefinin sistemə verilməsi kəsilərək, katalizator otaq temperaturuna qədər soyudulur.

Propenin müxtəlif temperaturlarda  $Al_2O_3-La_2O_3$  Cədvəl 2  
katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı qaz fazanın tərkibi

№	t°C	W, saat <sup>-1</sup>	Qaz məhsulları						
			Etilen	propilen	izo- butilen	trans- buten-2	Sis- buten-2	C <sub>5</sub> -	K, %
1	350	500	0,24	94,93	1,8	0,52	0,3	0,6	9,4
2	400	500	0,74	77,85	8,25	3,1	1,95	2,35	41,7
3	450	500	1,64	81,57	6,98	2,66	1,2	1,91	44,6

Propenin  $Al_2O_3-La_2O_3$  üzərində çevrilməsi zamanı maye Cədvəl 3  
məhsulun tərkibi

№	t°C	W, saat <sup>-1</sup>	maye məhsulları				
			alifatik k/h	Benzol	toluol	o-,m-,p- ksilollar	etil- benzol
1	350	500	-	-	-	-	-
2	400	500	95,8	1,78	1	0,9	-
3	450	500	66,15	22,14	4,84	6,85	0,45



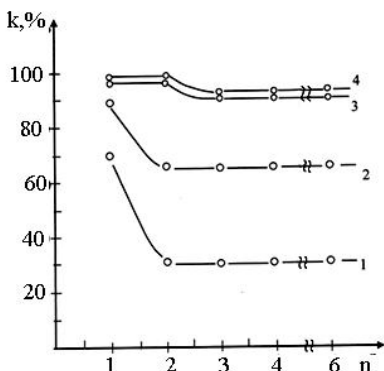
Şəkil 10. Propenin 450°C temperaturda çevrilməsi zamanı işləmiş HYSS katalizatoru üzərində NH<sub>3</sub>-ün adsorbsiyası

Bundan sonra otaq temperaturunda 6,6% SM ilə “modifikasiya” olunmuş nümunə üzərinə NH<sub>3</sub> buraxılır (şəkil 10, BC). Bu katalizator nümunəsi 4,6% ammonyak adsorbsiya edir. Bu təcrübə göstərir ki, propenin modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı turşu mərkəzlərində əmələ gələn SM-nin özü bir növ aktivlik göstərərək prosesin getməsinə şərait yaradır. Bu halda SM-in üzərində olan protonlar olefinin çevrilmə prosesinin getməsində iştirak edir. Bu məsələyə aydınlıq gətirmək üçün propenin 300, 400 və 450°C temperaturlarda çevrilməsi zamanı seolit katalizatorunun səthində əmələ gəlmiş SM-da C/H nisbəti laboratoriya pirolitik qurğusunda müəyyən olunmuşdur. Təcrübə nəticələr göstərir ki, prosesin temperaturunun 300°C-dən 450°C-ə qədər artırılması ilə C/H nisbətinin ədədi qiyməti artır. Katalizatorun səthində əmələ gələn SM-nin fərdi halda katalitik aktivliyini təyin etmək üçün səthdə əmələ gələn həmin məhsullar seolit matrisindən ayrılmışdır. Bunun üçün 450°C temperaturda propenin çevrilmə prosesində işləmiş katalizator KOH məhlulu ilə işlənərək seolit karkasını təşkil edən AlO<sub>4</sub> və SiO<sub>4</sub> tetraedrləri dağıdılmış və müvafiq oksidlər həll olan hala keçirilmişlər. Məhlul üzərində flotasiya edən qara SM ayrılaraq qravimetrik qurğuda onun turşuluq xassəsi tədqiq olunmuşdur. Təcrübə göstərir ki, SM üzərində 4,2-4,6% ammonyak adsorbsiya olur ki, bu da həmin məhsulların fərdi katalitik aktivliyə malik olmasına dələlət edir.

**Beşinci fəsilə** heksen-1-in HYSS üzərində çevrilmə prosesinin tədqiqatının nəticələri verilmişdir. Məlum olduğu kimi, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) olefinlərin seolit katalizatorları üzərində çevrilməsi izomerləşmə, oliqomerləşmə kimi proseslərlə başlayır. Bu baxımdan karbohidrogen

zəncirində karbon atomlarının sayının artması ilə reaksiyaların xarakterinin dəyişməsinin müəyyənləşdirilməsi elmi maraq doğurur.

Tədqiqatlarda əvvəlcə heksen-1-in seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi müxtəlif temperaturalarda mikroreaktora malik olan impulsu laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir. 200 və 250°C-də ilk impulsun verilməsi zamanı heksen-1-in çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 70 və 90% təşkil etmişdir. Bu şəraitdə sonrakı impulslarda həmin göstərici azalaraq müvafiq olaraq 30 və 68% qiymətlərini almışdır (şəkil 11). Prosesin temperaturunu 300 və 350°C-yə qədər artırıdıda ilkin impuls zamanı çevrilmə dərəcəsi 98% təşkil edir və sonrakı impulslarda nisbətən azalaraq müvafiq olaraq 92,2 və 94,8 qiymətlərini alır (şəkil 11, 3və4). İlk impuls katalizatorun səthində SM-nın əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.



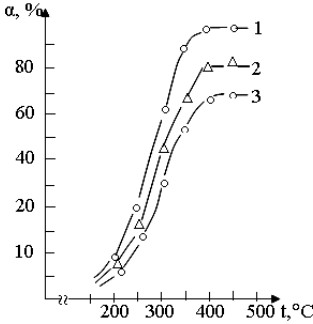
Şəkil 11. Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə dərəcəsinin impulsların sayından asılılığı: 1-200; 2-250; 3-300; 4-350°C

Heksen-1-in 250-450°C intervalında çevrilməsi zamanı çoxsaylı qaz və maye halında olan maddələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq tədqiqat işinin sonrakı mərhələsi axınlı laboratoriya qurğusunda aparılmışdır. Xromatoqrafik analizin nəticələri göstərir ki, 250°C-də substratın parçalanmasından etilen və propen əmələ gəlir ki, sonradan proses bu olefinlərin iştirakı ilə gedir. Heksen-1-in HYSS üzərində müxtəlif həcmi sürətlərdə çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı şəkil 12-də təsvir olunmuşdur. Göründüyü kimi, 200, 300, 480 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərdə heksen-1-in çevrilmə dərəcəsi müvafiq olaraq 97,2; 81,4 və 68% təşkil edir.

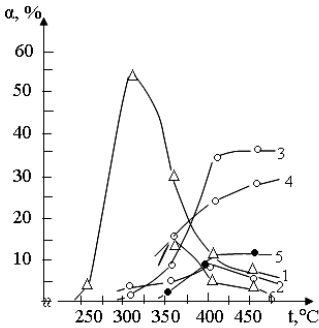
Bu prosesdə maye məhsulun əmələ gəlməsi 250°C temperaturda müşahidə olunur və çıxım ~6,9% təşkil edir. Temperaturun artırılması ilə maye məhsulun çıxımı artır və ~320°C-də maksimum qiymətlər alır.



Belə ki, həcmi sürətin 260; 364 və 480 saat<sup>-1</sup> qiymətlərində bu çıxım 63,2; 47,6 və 40% təşkil edir(şəkil 13).

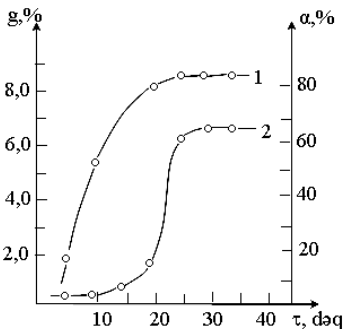


Şəkil 12.Heksen-1-in yüksək silisiumlu seolitinin H-formasında çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı: 1-200; 2-300; 3 – 480 saat<sup>-1</sup>



Şəkil 13.Heksen-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı maye komponentlərin paylanmasının temperaturdan asılılığı: 1-alifatik karbohidrogenlərin; 2-benzol; 3-toluol; 4-m-,p- ksilollar; 5 – o-ksilol; 6-C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromatik karbohidrogen: W=300saat<sup>-1</sup>

Tədqiqatlarda izobutendə olduğu kimi heksen-1-in çevrilmə prosesinin öyrənilməsi zamanı çevrilmə dərəcəsi ilə paralel olaraq səthdə əmələ gələn SM-nın miqdarının Mak-Ben qurğusunda ölçülməsi aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, müvafiq asılılıqların xarakteri praktiki olaraq eynidir (şəkil 14).



Şəkil 14.Heksen-1-in 300°C temperaturda HYSS üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının miqdarının (1) və maye məhsulun çıxımının (2) zamandan asılılığı (W=480saat<sup>-1</sup>)

Cədvəl4-dən görüldüyü kimi 20-200°C temperatur intervalında heksen-1-in seolit katalizatoru üzərində dönər, bundan sonra qeyri-dönər adsorbsiyası baş verir.

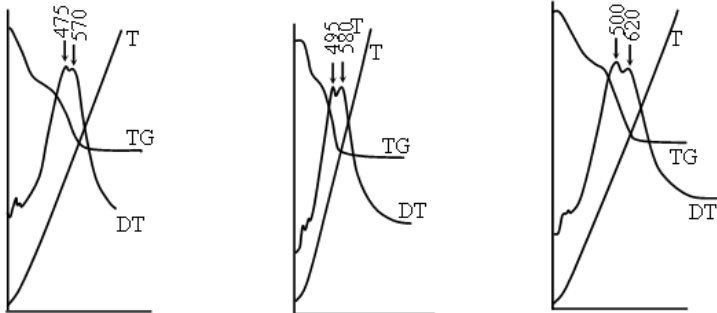
300°C-də işləmiş katalizatorun DTA əyrisində 475 və 570°C-də ekzoeffektlər müşahidə olunur (şəkil 15; a). Bu göstərilən temperaturlarda katalizatorun səthində əmələ gələn

Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM adsorbsiyası və desorbsiyası

Cədvəl4

№	Sıxlaşma məhsulların toplanma temperaturu, °C	Əmələ gələn sıxlaşma məhsulların miqdarı, %	Sıxlaşma məhsulların desorbsiya temperaturu, °C	Sıxlaşma məhsulların N <sub>2</sub> axını ilə qovulan hissəsi, %	Sıxlaşma məhsulların hava axını ilə parçalanan hissəsi, %
1	20	6,1	300	100	-
2	100	6,15	300	100	-
3	150	6,20	300	100	-
4	200	6,25	350	98,5	1,5
5	250	7,2	450	76,6	23,4
6	300	8,25	450	68,7	31,3
7	350	8,00	450-500	60,3	39,7
8	400	6,45	500-550	54,7	45,8
9	450	5,8	550-600	49,6	50,4

SM-nin müxtəlif termostabiliyyə malik iki fazadan ibarət olmasına dəlalət edir.



Şəkil 15. Heksen-1-in HYSS üzərində çevrilməsi zamanı işləmiş katalizatorun DTA tədqiqi: a-300; b- 400; c -450°C.

Temperaturun artırılması ilə ekzotermiki effektlər yüksək temperatur tərəfə sürüşür ki, bu da əmələ gələn SM-in tərkibinin dəyişməsi ilə əlaqədardır.

## NƏTİCƏLƏR

1. İzobutenin geniş temperatur intervalında (100-450°C) HYSS üzərində çevrilməsi prosesində əmələ gələn reaksiya məhsullarının vəsfi və miqdarı tərkibinin temperaturdan və təmas müddətindən asılılığı öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 150-250°C temperatur intervalında əmələ gələn maye məhsul əsasən alifatik, 350-450°C temperaturlarda isə aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir. İzobutenin HYSS üzərində çevrilməsinin tədqiqində alınmış nəticələrə əsasən eksperimentin riyazi planlaşdırılması metodu ilə reqression tənliklər şəklində prosesin riyazi modeli tərtib edilmişdir.

2. Müəyyən edilmişdir ki, izobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesində katalizatorun müşahidə olunan aktivliyinin formalaşmasında rol oynayan əsas faktor istər substratın, istərsə də reaksiya məhsullarının bir hissəsinin (nəticədə 8%-ə qədər) əhəmiyyətli şəkildə dehidrogenləşərək C/H nisbətinin yüksək qiymətləri ilə xarakterizə olunan SM şəklində səthdə toplanmasıdır. Başqa sözlə, SM-nın özləri də sistemdə reallaşan müxtəlif xarakterli çevrilmələrin son məhsullarından biridir. Bu məhsullar ilkin seolitin lokallaşdıqları mərkəzlərilə birgə yeni, mürəkkəb təbiətli mərkəzlər formalaşdırırlar və sonuncular özləri prosesin sonrakı gedişində müəyyən aktivlik göstəririlər.

3. RFA, İQS, DTA və qravimetrik analiz metodları ilə müəyyən olunmuşdur ki, əmələgəlmə proseslərinin çoxşaxəliliyi və mürəkkəbliyi ilə bağlı izobutenin çevrilmə prosesi zamanı katalizatorun səthində toplanan SM-nın özləri də tərkibinə və termiki davamlılığına görə mürəkkəb olub, cəxskomponentlidir. Belə ki, bu məhsulların yalnız bir hissəsi termiki təsir olmadan azot axınının təsiri ilə sadəcə desorbsiya olursa, digər hissəsi desorbsiya olunmur—yüksək temperaturda, hava axınında oksigenin təsiri ilə oksidləşərək parçalanır və səthi tərk edir. İzobutenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı prosesin temperaturunu artırıqda səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının termiki davamlı hissəsinin miqdarının nisbətən artması müşahidə olunur ki, bu da SM-nın tərkibində C/H nisbətinin artması ilə əlaqədardır.

4. Zond əsasın—ammonyak molekulunun adsorbsiyasının tədqiqi ilə müəyyən olunmuşdur ki, izobutenin və propenin HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə SM-nın əmələ gəlməsi ilə seolitin turşuluq xassəsində nəzərə çarpacaq dəyişiklik müşahidə olunur. Belə ki, ilkin katalizator nümunəsi 8,6% ammonyak adsorbsiya etdiyi halda SM ilə “modifikasiya” olunmuş nümunə ~4,5% adsorbsiya edir. Digər

tərəfdən, xüsusi üsulla seolit matrisindən fərdi şəkildə ayrılmış SM-nin özləri 4,2-4,6% ammonyak adsorbsiya edir ki, bu da həmin məhsulların katalitik aktivlikdə iştirak etdiyinə bilavasitə dəlalət edir.

5.Müqayisəli şəkildə  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$  ilə modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  və HYSS üzərində buten-1-in izomerləşmə prosesi tədqiq olunmuş və müəyyən olunmuşdur bu katalizatorlar üzərində izomerləşmə müvafiq olaraq 200,120 və 100°C-də baş verir.

6. İlkin və  $La_2O_3$  ilə modifikasiya olunmuş  $Al_2O_3$  nümunələri üzərində propenin çevrilmə prosesi öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, əsasən aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olan maye məhsul müvafiq olaraq 470 və 400°C-də əmələ gəlir və oksid katalizatoru halında da aktivlik səthdə SM yığıldıqdan sonra müşahidə olunur. SM propenin çevrilmə prosesində işləmiş seolit matrisindən ayrılmış, onun fərdi şəkildə tədqiqatından müəyyən olunmuşdur ki, bu məhsulların özləri aktivliyə malik olub 4,2-4,6% ammonyak adsorbsiya edirlər.

7.Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilmə prosesi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, 250°C temperaturda reaksiya məhsulu etilen və propiləndən ibarətdir. Sonrakı mərhələdə proses bu iki olefinin iştirakı şəraitində gedir. Alınmış bu təcrübə nəticə onu deməyə əsas verir ki, olefinin zəncirində karbon atomlarının sayı artdıqca turşu mərkəzlərində oliqomerləşmə prosesinin getməsi reallaşır.

8.Heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi öyrənilərkən müəyyən olunmuşdur ki, bu halda da katalizatorun aktivliyi yalnız başlanğıc andan səthdə ~8% SM əmələ gəldikdən sonra müşahidə olunur. DTA və qravimetrik analizlərin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, heksen-1-in HYSS katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn SM da müxtəlif termostabilliyə malik iki fazadan ibarətdir.

### **Dissertasiya mövzusu üzrə aşağıdakı işlər nəşr olunmuşdur:**

1.Гашимов Ф.А., Ахмедова И.Р., Гурбанов Н.А., Мирзаи Дж.Н. Превращения изобутилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе.Академик М.Ф.Нағиёвдин 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı – 2008, c.213-214

2.Нәşимов Ф.А., Әһмәдова İ.С., Қурбанов Н.А., Мирзай С.İ. Изобутилендин yüksәksilisiumlu seolit katalizatoru üzәrindә çevrilmәsi zamanı әмәлә гәлән sıxlaşма мәһsullarının rolu. Ulu öндәр Heyдәр Әliyevin anadan olmasının 86-cı ildönümünә һәsr olunmuş “Kimya və

ekologiyanın aktual problemləri” mprvusunda Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 8 may, 2009, s.44-45.

3.Mirzai C.İ., Həşimov F.A., Əhmədova İ.C., Talibova Z.A.. İzobutilenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi. ADNA-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emali və neft-kimya” beynəlxalq elmi konfransının materialları. Bakı, 2010, s.143-144.

4.Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Дж., Талыбова З.А., Мирзай Дж.И. Продукты уплотнения и их роль в процессе конверсии изобутена на высококремнеземном цеолитном катализаторе. Химическая промышленность. Научно-технический журнал. Санкт-Петербург, 2012, с.100-104.

5.Mirzai C.İ., Həşimov F.A., Əhmədova İ.C., N.S.Həsənova, Süleymanova E.İ. İzobutenin yüksək silisiumlu seolit katalizatoru üzərində çevrilməsində səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsulların prosesdə rolu. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı. Bakı 17-21 aprel, 2013,s.1028-1030.

6.Həşimov F.A., Əhmədova İ.C.. Talibova Z.A., Kojarov A.İ., Mirzai C.İ. Heksen-1-in seolit katalizatoru üzərində çevrilmə xüsusiyyətləri. Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransının materialları. Bakı, 2013, s.123-125.

7.Həşimov F.A., Əhmədova İ.C., Talibova Z.A., Mirzai C.İ. İzobutenin seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı səthdə əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti. “Kimya problemləri”, 2013, №4, s.469-473.

8.Mirzai C.İ., Həşimov F.A., Əhmədova İ.C. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> əsaslı katalizator üzərində propilenin çevrilməsi. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqarçıların “Kimyanın aktual problemləri” Elmi Konfransının materialları. Bakı, 2014, s.142-143.

9.Mirzai C.İ., Həşimov F.A.,Əhmədova İ.C., Talibova Z.A. İzobutenin pentasil tipli seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesinin qanunauyğunluğu. “Kimya Problemləri”, 2014, №3, s.259-263.

10.Əhmədova İ.C. Heksen-1 seolit katalizatoru üzərində çevrilmə prosesində sıxlaşma məhsullarının rolu. “Kimya Problemləri”, 2014,№3, s.320-326.

11.Mirzai C.İ., Həşimov F.A., Əhmədova İ.C., Həsənova N.S. Heksen-1-in pentasil tipli seolit katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı

əmələgələn sıxlaşma məhsullarının təbiəti. “Kimya Problemləri”, 2014, №4, s.381-387.

12. Мирзая Дж.И., Гашимов Ф.А., Ахмедова И.Дж., Юсубов Ф.В. Исследование процесса каталитической конверсии изобутена на цеолитном катализаторе методом планирования эксперимента. Научно-технический журнал “Вопросы химии и химической технологии”, 2015, Т.5(103), с.72-74

**ИРАДА ДЖАВИД КЫЗЫ АХМЕДОВА**  
**РОЛЬ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ**  
**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА, ИЗОБУТЕНА И ГЕКСЕНА-1**  
**НА ПОВЕРХНОСТИ РЯДА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТ-**  
**НЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**РЕЗЮМЕ**

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния некоторых факторов на процесс олигомеризации и ароматизации пропена, изобутена и гексена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе (НВЦК). Выявлена роль продуктов уплотнения, образующихся на поверхности катализатора, в активности цеолитов. Кроме того, было изучено промотирующее действие оксида переходного металла ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе превращения пропена. Модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{La}_2\text{O}_3$  приводит к изменению кислотных свойств и к улучшению каталитической активности в процессе превращения пропилена.

Изучение процесса превращения изобутена показало, что формирование жидких продуктов наблюдается при  $150^\circ\text{C}$ . Показано, что при этом в интервале температур  $150^\circ\text{C}$ -  $300^\circ\text{C}$  жидкие продукты реакции состоят в основном, из алифатических, а при  $350^\circ\text{C}$ - $450^\circ\text{C}$  из ароматических углеводородов.

Изучен процесс превращения гексена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе и показано, что в начале при  $250^\circ\text{C}$  происходит его разложение на этилен и пропилен и далее процесс происходит с участием этих двух олефинов.

Методами РФА, ДГА и гравиметрического анализа установлено, что продукты уплотнения, в процессе превращения изобутена и гексена-1 на высококремнеземном цеолитном катализаторе, состоят из двух фаз, отличающихся друг от друга по термостабильности. Полученные жидкие продукты в процессе превращения изобутена при  $150^\circ\text{C}$  - $300^\circ\text{C}$ , могут быть использованы как высокооктановые бензиновые фракции в качестве компонента моторного топлива.

Зондовым методом адсорбции молекулы  $\text{NH}_3$  показано, что в процессе превращения изобутена и гексена-1 количество кислотных центров на отработанных катализаторах уменьшается на 43-50%. В таком состоянии катализатор проявляет каталитическую активность.

**IRADA JAVID AHMADOVA**  
**THE ROLE OF THE SEALS PRODUCTS IN THE CON-**  
**VERSION OF PROPENE, ISO-BUTENE AND HEXENE-1 OVER**  
**THE SURFACE OF SOME SYNTHETIC ZEOLITE CATALYSTS**

**ABSTRACT**

The thesis is devoted to the influence of some factors on the polymerization process and aromatization of propylene, isobutene and 1-hexene over the high-silica zeolite catalyst (HSZ). The role of the condensation products formed on the surface of the catalyst in activity of the zeolite was determined. In addition, the promotional effect of transition metal oxide has been studied ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the conversion of propene. Modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{La}_2\text{O}_3$  leads to a change of acid properties and to improvement of catalytic activity in the conversion of propene.

The study of isobutene conversion process showed that the formation of liquid products is observed at  $150^\circ\text{C}$ . It was shown that in this case in the temperature range  $150^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$  liquid products of isobutene reaction consist of primarily from aliphatic and at  $350^\circ\text{C}$ -  $450^\circ\text{C}$  from aromatic hydrocarbons.

The process of conversion of hexene-1 on the high-silica zeolite catalyst is studied and it was shown that the decomposition of hexene-1 into ethene and propene is occure at the beginning, at  $250^\circ\text{C}$  and then the process takes place in a mixture of the two olefins.

It was shown by the using of XRD, TG/DTA methods, that the formed products of seals in the conversion of isobutene and 1-hexene over the high silica zeolite catalyst, is composed of two phases that differ from each other in thermal stability. The obtained liquid products during the conversion of isobutene at  $150^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$  can be used as high-octane gasoline fractions as motor fuel component.

The adsorbed  $\text{NH}_3$  probe molecules method showed that during the conversion of propene, isobutene and hexene-1, the amount of acid sites of spent catalysts is reduced by 43-50%. In this state, the catalyst exhibits high catalytic activity.



Çapa imzalanmışdır  
Kağız formatı 60-84, çap vərəqi 1,5 sayı 100

---

ADNSU-nın mətbəəsi Bakı, Azadlıq pr.34

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА**  
**Институт Катализа и Неорганической Химии им. академика**  
**М.Нагиева**

---

*На правах рукописи*

**ИРАДА ДЖАВИДА кызы АХМЕДОВА**

**РОЛЬ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ**  
**ПРОПЕНА, ИЗОБУТЕНА И ГЕКСЕНА-1 НА ВЫСОКО-**  
**КРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ**

Специальность: 2316.01-Химическая кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора философии по химическим наукам

**БАКУ-2016**