

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

---

*Əlyazması hüququnda*

**MAHİZƏR QAFAR qızı ƏLİYEVƏ**

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİTLƏR ÜZƏRİNDƏ**  
**TSİKLOHEKSANOLUN OKSİDLƏŞDIRİCİ**  
**DEHİDROGENLƏŞMƏSİ**

**İxtisas: 2316.01 – «Kimyəvi kinetika və kataliz»**

*Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi*  
*almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın*

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKI – 2017**

**Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.**

**Elmi rəhbər:**

- *k.ü.f.d., dosent.*

**Z.A. Şabanova**

**Elmi məsləhətçi:**

- *akademik, t.ü.e.d., prof.*

**A.M.Əliyev**

**Rəsmi opponetlər:**

- *k.ü.e.d., prof.*

**Vaqif Əhmədov**

- *k.ü.e.d., prof.*

**Cəbrayıl Mirzai**

**Aparıcı təşkilat:**

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

“Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası” kafedrası

Dissertasiya müdafiəsi «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018-cı il tarixdə saat \_\_\_\_\_ da M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdindəki D 01.021 - Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək

**Ünvan:** Az. 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 113

*e-mail:* kqki@kqki.science.az.

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

Avtoreferat ” \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2017-cı il tarixində göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya**

**Şurasının elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

**S.Ə.Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Sənaye katalizinin əsas məsələlərindən biri ucuz və asan əldə olunan xammal əsasında effektiv proseslərin həyata keçirilməsidir. Qida və ağac emalı sənayesinin tullantılarından alınan spirt xammalın çoxluğu, ondan oksigen tərkibli qiymətli üzvi maddələrin alınması zamanı istifadə olunmasına zəmin verir. Tsiklik spirtlərin katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşməsi mühüm əhəmiyyətə malik olan oksigen tərkibli üzvi maddələrin (aldehid, keton, üzvi turşu, mürəkkəb efir və s.) alınması üçün perspektiv metodlar hesab olunur.

Tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsindən alınan tsikloheksanon  $\epsilon$ -kaprolaktamin alınmasında, adipin turşusunun sintezində, sellülozanın nitratlarının və asetatlarının, yağların, liflərin, təbii və sintetik qətranların, polivinilxloridin həlledicisi kimi və s. sahələrdə geniş tətbiq olunur.

Tsiklik spirtlərin katalitik oksidləşməsi prosesləri sənayedə əsasən metal və metal-oksid katalizatorları iştirakında aparılır. Lakin bu katalizatorlar proses zamanı nisbətən aşağı aktivlik və selektivlik göstərilir.

Son illərdə qeyd olunan çatışmamazlıqları aradan qaldırmaq məqsədilə tsiklik spirtlərin katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşməsi proseslərinin daha effektiv həyata keçirilməsi üçün yüksək aktiv və selektiv katalitik sistemlərin yaradılmasında seolit katalizatorlarının tətbiqi böyük maraq doğurur. Lakin müxtəlif tip seolitlər əsasında sintez olunmuş katalizatorların katalitik aktivlikləri tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında praktiki olaraq öyrənilməmişdir.

Bu baxımdan, modifikasiya olunmuş müxtəlif tip seolit katalizatorları üzərində tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının tədqiqi aktual məsələdir və bu proses üçün yüksək effektivlikli və selektivlikli katalizatorların seçilməsi, prosesin sənayedə effektiv reallaşdırılması məqsədilə reaksiyanın kinetik modelinin işlənilib hazırlanması mühüm elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

**İşin məqsədi.** İşin məqsədi müxtəlif sintetik (NaA, CaA, NaX, NaY) və təbii (klinoptilolit, mordenit) seolitlər, onların  $H^+$  formaları və müxtəlif elementlərin kationları ( $Cu^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) ilə modifikasiya olunmuş nümunələri iştirakında buxar fazada

αtsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün aktiv və selektiv katalizatorların seçilməsi və bu prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının, getmə mexanizminin öyrənilməsi və reaksiyanın kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

**Elmi yeniliyi.** İlk dəfə seolitlərin və müxtəlif metalların məlum katalitik xassələrinə əsaslanaraq ion mübadiləsi metodu ilə tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün effektiv katalizatorlar sintez olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində, kütlə faizi ilə 0,5% Cu<sup>2+</sup>, 0,15% Pd<sup>2+</sup> və 0,5% Sn<sup>2+</sup> kationları olan Azərbaycan Respublikasının Tovuz rayonunun Aydağ yatağının təbii klinoptilolit seoliti (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=8,68) 245-382<sup>0</sup>C temperaturunda, reagentlərin C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:hava=0,63÷1,3 : 5,7÷8,1 mol nisbətində tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında yüksək katalitik aktivlik və selektivlik göstərir.

Təcrübi dəlillər əsasında tsikloheksanolun modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının mexanizminin alifatik spirtlərin modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində oksidləşdirici çevrilmə reaksiyalarının mexanizmi ilə eyniliyi aşkar edilmişdir.

Sintez olunmuş effektiv seolit katalizatoru üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq olunmuş, reaksiyanın ehtimal olunan mərhələli mexanizmi verilmiş və prosesin kinetik modeli işlənilib hazırlanmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Buxar fazada tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün təklif olunmuş seolit katalizatoru qeyd olunan prosesin sənayedə reallaşdırılması üçün istifadə oluna bilər. Bu prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modeli əsasında onun riyazi modelini işləyib hazırlamaq və prosesi optimal layihələşdirmək olar.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: Материалы VIII Бакинский Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии (Баку, 2012.) IV Всероссийская конференция по химической Технологии ХТ'12 (Москва, 2012.); International Conference Catalysis in Organic Synthesis ICCOS-2012 (Moscow, 2012.); 7<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis. (Saint Louis, Missouri 2013); Akademik

M.F.Nağıyevin 105-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrasin materialları (Bakı, 2013); II Российский конгресс по катализу “РОСКАТАЛИЗ” (Новосибирск, 2014); VII Всероссийская цеолитная конференция (Звенигород, Москва, 2015); ITWCCST 2015 1<sup>st</sup> InternationalTurkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Sarayevo, 2015); Республиканской Научной Конференции посвящ. 90-летнему юбилею акад.Т.Шахтагинского (Баку, 2015); Материалы Республиканской Научной Конференции посвященной 80-летнему юбилею Института Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева (Баку, 2016); Тезисы докладов Международной Научно-технической Конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных система», посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К. Зейналова (Баку, 2017); VII Международная Конференция Российского Химического Общества имени Д.И.Менделеева (Москва, 2017).

**Nəşrlər.** Dissertasiya işinin materialları əsasında 5 elmi məqalə (xaricdə 2 məqalə) 13 məruzənin tezisi çap olunmuş və bir ixtiranın patentini alınmışdır.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi giriş, dörd fəsil və ümumi nəticələrdən təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinin həcmi kompyuter çapı ilə 141 səhifədən ibarətdir. İşdə 21 şəkil, 14 cədvəl və 135 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı var.

Dissertasiya işinin birinci fəslində tsikloheksanonun katalitik alınma üsulları, alifatik spirtlərin katalitik oksidləşməsi, eləcə də bu proseslərin kinetika və mexanizmi ilə bağlı ədəbiyyat materialları nəzərdən keçirilmişdir. Ədəbiyyat icmalından çıxan nəticələr və dissertasiya işinin məqsədinə uyğun məsələnin qoyuluşu verilmişdir.

İkinci fəsildə tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesin aparıldığı inteqral reaktorlu axın tipli laboratoriya təcrübə qurğusu təsvir olunmuş, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması və təcrübələrin aparılması metodikası verilmişdir.

Üçüncü fəsildə təbii və sintetik seolitlər əsasında tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün yüksək aktiv və selektiv katalizatorun seçilməsinə dair aparılmış tədqiqatların təcrübi nəticələri verilmişdir.

Dördüncü fəsildə tapılmış optimal tərkibli katalizator üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona parsial oksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə aid aparılmış təcrübi tədqiqatların nəticələri verilmiş, həmçinin ədəbiyyat materiallarının analizi və alınmış təcrübi nəticələr əsasında reaksiyanın ehtimal olunan mərhələli mexanizminin sxemi təsvir olunmuş və bu reaksiyanın nəzəri əsaslanmış kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasına aid nəticələr verilmişdir.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

### **Modifikasiya olunmuş təbii və sintetik seolitlər üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının təcrübi tədqiqi**

Dissertasiya işinin təcrübi hissəsində proses aparıldığı laboratoriya təcrübə qurğusunun təsvirindən, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması və təcrübələrin aparılması metodikası verilmişdir.

Tədqiqat zamanı Rusiya Qorki təcrübə bazasında sintez olunmuş sintetik seolitlərindən  $\text{NaA}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=2,0)$ ,  $\text{CaA}(\alpha=1,9)$ ,  $\text{NaY}(\alpha=4,2)$ ,  $\text{NaX}(\alpha=2,9)$ , Azərbaycan Respublikasının Tovuz rayonunun Aydağ yatağının təbii klinoptilolit ( $\alpha=8,68$ ), Naxçıvan MR-nin Cananab yatağının mordenit ( $\alpha=9,6$ ), onların  $\text{H}^+$  və müxtəlif elementlərin kationları ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) ilə modifikasiya olunmuş formalarından istifadə edilmişdir. Seolitlərin müxtəlif elementlərinin kationları ilə modifikasiyası onların xlorid duzu məhlullarında ion mübadilə metodu ilə həyata keçirilmişdir.  $\text{Pd}^{2+}$  ionları ilə modifikasiya isə  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  kompleks duzunun məhlulunda aparılmışdır. Seolitlərin tərkibinə daxil edilmiş metal kationlarının miqdarı Agilent 7700 ICP MC aparatında ionspektral analiz metodu vasitəsi ilə təyin edilmişdir. Seolitlərin tərkibində mübadilə kationlarının miqdarı, kütlə %-lə:  $\text{Cu}^{2+}$ -0,5-5,0;  $\text{Pd}^{2+}$ -0,5-1,0;  $\text{Sn}^{2+}$ -0,5-1,0;  $\text{Zn}^{2+}$ -0,2-1,0;  $\text{Fe}^{2+}$ -0,5-1,0;  $\text{Mo}^{2+}$ -0,25-1,0;  $\text{Ni}^{2+}$ -0,25-1,0 olmuşdur.

Təbii seolitləri müxtəlif element kationları ilə modifikasiya etməzdən əvvəl 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  məhlulu ilə deqatyonlaşdırılmış (DK), 1N  $\text{HCl}$  məhlulu ilə isə dealüminiumlaşdırılmışdır (DA). Sintez olunmuş katalizatorlar qurudulduqdan 80-120<sup>0</sup>C (5 saat), sonra 350-400<sup>0</sup>C (3-5 saat), 500-600<sup>0</sup>C (3 saat) temperatur intervalında termiki işlənmişdir. Alınmış  $\text{H}^+$  numunələrində  $\text{Na}_2\text{O}$ -un miqdarı 0,01-0,02 % təşkil etmiş-

dir. Sintez olunmuş metalseolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında  $T=245-385^{\circ}\text{C}$  temperatur, ilkin reaksiya qarışığının  $V_h=1000-3000$  saat<sup>-1</sup> həcmi sürəti intervalında, reagentlərin  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=1,0:(1,34:5,36):(1,01:4,46)$  mol nisbəti şəraitində öyrənilmişdir. Reaktora dənələrinin ölçüsü 0,25-0,63 mm olan  $3,3\text{ sm}^3$  katalizator nümunəsi doldurulmuşdur. Tədqiqat üçün təmizlik dərəcəsi 99,9 % olan tsikloheksanoldan istifadə olunmuşdur.

Xammalın və reaksiya məhsullarının analizi qaz xromatoqrafiya metodu vasitəsi ilə reaksiya qovşağına bilavasitə birləşmiş LXM-80 (0,1-0,3 mm olan polietilenqlikoladipinat doldurulmuş, uzunluğu 1,5 m olan kolonkada, xromatoqrafin termostatının temperaturunun 20 dərəcə/dəq sürətlə  $50^{\circ}\text{C}$ -dən  $110^{\circ}\text{C}$ -yə qədər xətti proqramlaşdırılmış artımı və qaz daşıyıcı –helium 3,0 l/saat verilmə şəraitində) və Agilent 7820 A GC (uzunluğu 30 m olan HP-5 kolonkasi) xromatoqraflarında aparılmışdır. Reaksiya məhsulları eyni zamanda Agilent 5975 kütlə detektorlu Agilent 7890 GC xromatoqrafında identifikasiya edilmişdir.

Metalseolit katalizatorları üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinə aid aparılmış tədqiqatların nəticələrindən müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif amillərdən – seolit tipindən, quruluş xüsusiyyətlərindən, daxil edilmiş kationların təbiətindən, miqdarından və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq reaksiya nəticəsində məqsədli məhsul tsikloheksanonla yanaşı, tsikloheksen, metilsiklopenten, 2-tsikloheksen-1-on, karbon-dioksit kimi birləşmələr əmələ gəlir.

Müxtəlif tip seolitlərin aktivliyinin tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, seolitlərin ilkin  $\text{Na}^+$  formaları onların modifikasiya olunmuş formalarına nisbətən proses zamanı az aktivliyə malikdirlər.

### **Tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası üçün aktiv katalizatorların seçilməsi**

#### **1. Mis və palladium kationları ilə modifikasiya olunmuş müxtəlif tip sintetik seolit katalizatorları üzərində tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının tədqiqi**

Tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında A, X və Y tipli sintetik seolitləri əsasında mono-

və bimetalseolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Aparılmış tədqiqatların təcrübi nəticələri 1-ci cədvəldə göstərilmişdir.

Müxtəlif miqdarda mis kationları saxlayan NaA və CaA seolitləri əsasında hazırlanmış katalizatorların katalitik aktivliklərinin tədqiqi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, CaA seolitinin tərkibinə 0,5% Cu<sup>2+</sup> kationlarını daxil etdikdə 320°C temperaturda 2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətdə C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1,0:1,34:5,36 mol nisbətində tsikloheksanolun konversiyası 20,8 % təşkil edir.

**Cədvəl 1.** Sintetik A, X və Y tipli seolitlər əsasında hazırlanmış metalseolit katalizatorları üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının təcrübi nəticələri. (V=2363 saat<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1,0:1,34:5,36; A-tsikloheksanolun şıxımı, X-konversiya, S-selektivlik)

Kütlə, %		T <sup>0</sup> C	A	X, %	S, %
Cu <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>				
<b>CaA(ilkin)</b>	-	320	8,9	9,9	89,9
-	-	360	10,2	12,1	84,3
0,5	-	320	17,9	20,8	86,1
3,0	-	320	36,4	40,6	89,7
3,0	-	360	39,1	47,8	81,8
3,0	0,1	320	41,3	48,3	85,5
3,0	0,1	360	53,3	63,7	83,7
3,0	1,0	360	53,8	72,6	74,1
<b>NaA(ilkin)</b>	-	320	4,7	5,9	79,7
-	-	360	8,6	11,5	74,8
<b>NaX(ilkin)</b>	-	320	23,4	27,5	85,1
0,5	0,1	320	39,1	49,4	83,8
0,5	0,1	360	42,8	51,1	79,1
2,0	0,1	360	44,1	61,2	72,1
<b>NaY(ilkin)</b>		320	33,2	62,4	53,2
	-	360	35,5	67,5	52,6
0,5	-	360	41,2	77,1	53,4
2,0	-	360	48,9	89,8	54,5
3,0	-	360	46,7	90,5	51,6
2,0	0,1	360	51,9	89,4	58,1
2,0	0,5	360	51,1	96,6	52,9

CuCaA katalizatorunun tərkibində mis kationlarının qatılığını 3%-ə qədər artırıqda tsikloheksanolun konversiyası çoxalır. Bu tərkibli



katalizator üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası ilə eyni zamanda dehidratasiya, izomerləşmə və dərin oksidləşmə reaksiyaları baş verir. Mis kationlarının qatılığının artması reaksiya məhsulunun tərkibində tsikloheksanolun çıxımının artmasına səbəb olur. 320<sup>0</sup>C temperaturda, 2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətdə və C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>= =1,0:1,34:5,36 mol nisbətində tsikloheksanolun reaksiya məhsullarına çevrilmə dərəcəsi 40,6% təşkil edir və 89,7% selektivliklə 36,4% tsikloheksanon əmələ gəlir. 3,0% Cu<sup>2+</sup> kationları saxlayan CuCaA katalizatorunun tərkibinə 0,1% Pd<sup>2+</sup> kationlarını daxil etdikdə 360<sup>0</sup>C temperaturda 2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətdə və C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>= =1,0:1,34:5,36 mol nisbətində tsikloheksanolun reaksiya məhsullarına çevrilmə dərəcəsi 63,7% olur. CuPdCaA (3,0% Cu<sup>2+</sup>, 0,1% Pd<sup>2+</sup>) katalizatorunun tərkibində palladium kationlarının qatılığını 0,1%-dən 1.0%-ə qədər artırıqda tsikloheksanolun çevrilmə dərəcəsi artır, lakin tsikloheksanonun çıxımında praktiki olaraq dəyişiklik müşahidə olunmur.

İon mübadilə üsulu ilə NaA seolitinin mis və palladium kationlarının modifikasiyasından alınan nümunələrin tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında katalitik aktivlikləri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, NaA seoliti əsasında hazırlanmış katalizator nümunələri üzərində alınan reaksiya məhsullarının tərkibi CaA seoliti əsasında hazırlanmış katalizator nümunələri üzərində alınan reaksiya məhsullarına uyğundur. CaA seoliti əsaslı katalizatorlardan fərqli olaraq NaA əsasında hazırlanmış katalizatorlar daha aşağı katalitik aktivlikləri ilə səciyyələnilirlər. Bu isə seolitlərin kristallik quruluşlarından asılıdır.

Tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında sintetik NaX və NaY seolitləri əsasında hazırlanmış mono- və bimetalseolit katalizatorlarının katalitik aktivliyinin müqayisəli tədqiqi nəticəsində aydın olmuşdur ki, bimetalseolit katalizatorları tsikloheksanonun çıxımına və prosesin selektivliyinə görə yüksək aktivlik göstərilirlər.

Tərkibində 0,1 kütlə % palladium kationları saxlayan sintetik NaY katalizatorunun tərkibində mis kationlarının qatılığını 0,5-dən 2,0 kütlə %-ə qədər artırıqda həm prosesin selektivliyinin, həm də tsikloheksanonun çıxımının arması baş verir. Lakin mis kationlarının sonrakı artımı (3,0 kütlə %) tsikloheksanonun çıxımının nisbətən azalmasına səbəb olur. CuPdNaY (2,0 kütlə % Cu<sup>2+</sup>) katalizatorunda

palladium kationlarının qatılığını 0,1-dən 0,5 kütlə %-ə qədər çoxaltdıqda tsikloheksanonun çıxımı azalır, dərin oksidləşmə məhsullarının çıxımı isə artır. Bu onunla əlaqədardır ki, palladium kationları oksidləşmənin intensivliyini artırır.

## 2.Modifikasiya edilmiş təbii seolitlər üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi.

Tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında müxtəlif elementlərin kationları ilə modifikasiya olunmuş klinoptilolit və mordenit seolitlərinin katalitik aktivlikləri tədqiq olunmuşdur. Tədqiqat nəticəsində aydın olmuşdur ki, dealüminiumlaşdırılmış təbii seolit nümunələri ilkin təbii seolit nümunələrinə nisbətən yüksək aktivlik göstərirlər. Bu baxımdan, müxtəlif elementlərin kationları ilə modifikasiya olunmuş dealüminiumlaşdırılmış təbii seolit nümunələrinin tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur və alınmış nəticələr 2-ci və 3-cü cədvəldə verilmişdir.

**Cədvəl 2.** Modifikasiya olunmuş təbii mordenit seoliti üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqinin təcrübi nəticələri (V=2363saat<sup>-1</sup>)

Kütlə, %			Spirt :O <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> mol nisbəti	T, °C	A, %	X, %	S, %
Cu <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>					
<b>Na mordenit(təbii)</b>			1:1,34:5,36	330	40,3	54,1	74,7
				350	43,3	58,9	73,5
<b>H- mordenit(təbii)</b>				350	58,6	77,6	75,5
0,5	-	-	1:1,01,4,46	330	66,9	82,3	81,3
			1:1,34:5,36	330	70,9	85,1	83,3
				350	74,3	93,8	79,2
-	0,1	-	1:1,01,4,46	350	50,9	81,3	62,6
			1:1,34:5,36	350	54,6	86,4	63,2
-	-	0,5	1:1,01,4,46	330	48,0	50,4	95,2
			1:1,34:5,36	330	50,4	53,4	94,4
				350	53,5	61,5	87,0
0,5	-	0,5	1:1,01,4,46	350	63,1	66,1	95,5
			1:1,34:5,36	350	65,5	69,5	94,2
0,5	0,1	0,5	1:1,01,4,46	350	75,3	89,1	84,5
			1:1,34:5,36	350	86,5	98,6	87,7

Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində mis, palladium və qalay kationları saxlayan təbii seolit nümunələri mono- və bimetalseolit

nümunələrinə nisbətən daha yüksək aktivlik göstərilər (cədvəl 2). CuSn-mordenit (0,5% Cu<sup>2+</sup>, 0,5% Sn<sup>2+</sup>) katalizatorunun tərkibinə palladium kationlarının (0,1 kütlə %) daxil edilməsi katalizatorun katalitik aktivliyinin dəyişməsinə səbəb olur. Modifikasiya olunmuş dealüminiumlaşdırılmış təbii mordenit seoliti üzərində tsikloheksanolun maksimum çevrilmə dərəcəsi bu nümunə üzərində müşahidə olunur. CuPdSn-mordenit (0,5% Cu<sup>2+</sup>, 0,5 % Pd<sup>2+</sup>, 0,5% Sn<sup>2+</sup>) katalizator nümunəsi üzərində 350<sup>0</sup>C temperaturda, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1,0:1,35:5,36 mol nisbətində və 2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürət şəraitində 86,5 % çıxımla tsikloheksanon əmələ gəlir. Bu zaman spirtin konversiyası 98,6% və prosesin tsikloheksanona görə selektivliyi 84,5 % təşkil edir.

Sonrakı təcrübələrdə tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası təbii klinoptilolit seolit əsaslı katalizator nümunələri üzərində aparılmışdır (cədvəl 3). Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq olunan reaksiyada klinoptilolit seoliti əsasında sintez olunmuş katalizator nümunələri mordenit əsaslı nümunələrə nisbətən tsikloheksanonun çıxımına görə daha yüksək katalitik aktivlik göstərilər. İlk olaraq ilkin təbii klinoptilolit üzərində təcrübələr aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, dealüminiumlaşdırılmış təbii klinoptilolit seolit nümunəsi ilkin təbii seolitə nisbətən yüksək katalitik aktivlik göstərir. İlkin klinoptiloliti seoliti üzərində 350<sup>0</sup>C temperaturda, qaz qarışığının V=2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətində və C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:hava=1,1:6,7 mol nisbətində tsikloheksanolun konversiyası və tsikloheksanonun çıxımı 65,5 % və 41,4% təşkil etdiyi halda, eyni şəraitdə dealüminiumlaşdırılmış nümunə üzərində bu göstəricilər uyğun olaraq 81,3 və 67,3 % təşkil edir. Daha sonra klinoptilolit əsasında hazırlanmış mono- və bimetalseolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur və müəyyən olunmuşdur ki, bimetalseolit katalizatorları daha yüksək aktivlik göstərilər. CuSn-klinoptilolit (0,5 kütlə% Cu<sup>2+</sup> və 0,5 kütlə% Sn<sup>2+</sup>) katalizatoru üzərində C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1,0:1,34:5,36 mol nisbətində, 2363 saat<sup>-1</sup> həcmi sürət şəraitində və 350<sup>0</sup>C temperaturda tsikloheksanolun konversiyası 85,8%, prosesin selektivliyi 93,8%, tsikloheksanonun çıxımı isə 80,5% təşkil edir. Bimetalseolit katalizatorlarının tərkibinə üçüncü kation kimi palladiumun daxil edilməsi katalizatorun aktivliyinin kifayət qədər artmasına səbəb olur. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında klinoptilolitin tərkibinə daxil edilmiş palladium, mis və

qalay kationlarının optimal konsentrasiyası uyğun olaraq 0,15, 0,5 və 0,5 kütlə% təşkil edir. Bu katalizator üzərində  $C_6H_{11}OH:O_2:N_2=1,0:1,34:5,36$  mol nisbətində,  $2363 \text{ saat}^{-1}$  həcmi sürət şəraitində və  $350^\circ\text{C}$  temperaturda tsikloheksanolun 99,5% konversiyası müşahidə olunur. Bu zaman prosesin selektivliyi isə 96,6 % təşkil edir.

**Cədvəl 3.** Modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının təcrübi nəticələri. ( $V=2363 \text{ saat}^{-1}$ )

Kütlə , %			Spirt : $O_2$ : $N_2$ mol nisbəti	T, $^\circ\text{C}$	A,%	X,%	S,%
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pd}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$					
Na klinoptilolit			1:1,34:5,36	330	37,8	55,9	67,6
				350	41,4	65,5	63,2
H-klinoptilolit (DA)				350	67,3	81,3	82,8
0,5	-	-	1:1,01:4,46	330	77,5	87,3	88,8
				350	80,9	93,9	86,2
0,5	-	-	1:1,34:5,36	350	84,1	97,9	85,9
-	0,1	-	1:1,01,4,46	330	72,3	83,5	86,6
				350	74,4	90,1	82,6
-	0,1	-	1:1,34:5,36	350	75,5	91,3	82,7
-	-	0,1		350	70,9	82,7	85,7
-	-	0,5		350	72,5	78,5	92,4
0,5	-	0,5		350	80,5	85,8	93,8
0,5	0,15	0,5		335	96,1	99,5	96,6

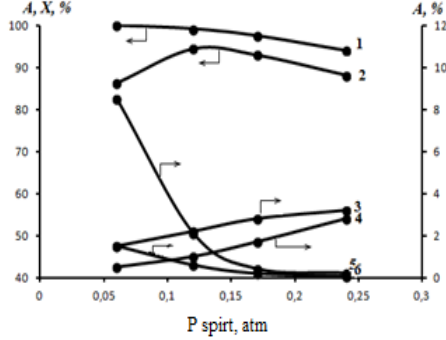
İon mübadilə üsulu ilə təbii seolitlər əsasında digər elementlərin kationları (Fe, Mo, Zn) ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunələri üzərində aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, bu kationlar Cu, Pd, Sn kationları ilə müqayisədə daha aşağı aktivlik və selektivlik göstərir.

## 2. Tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının, ehtimal olunan mexanizminin öyrənilməsi və prosesin kinetik modelinin işlənilib hazırlanması

Tsikloheksanolun molekulyar oksigenlə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv katalizatorların seçiminə aid aparılmış tədqiqatların nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, 0,5 kütlə %  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,15 kütlə%  $\text{Pd}^{2+}$  və 0,5 kütlə%  $\text{Sn}^{2+}$  kationları ilə modifikasiya olunmuş klinoptilolit ( $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3=\alpha=8,68$ ) seoliti əsaslı metalseolit katalizatoru maksimum aktivlik göstərir. Bu katalizator üzərində

tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının təcrübi kinetik tədqiqatları atmosfer təzyiqində, geniş temperatur  $T=240-370^{\circ}\text{C}$ , həcmi sürət  $V_h=1000-3000$  intervalında, reagentlərin parsial təzyiqləri  $P_{\text{tsikloheksanol}}=0,06-0,24$  atm. və  $P_{\text{oksigen}}=0,05-0,24$ atm. şəraitində aparılmışdır və alınmış təcrübi nəticələr şəkl. 1-4 də verilmişdir.

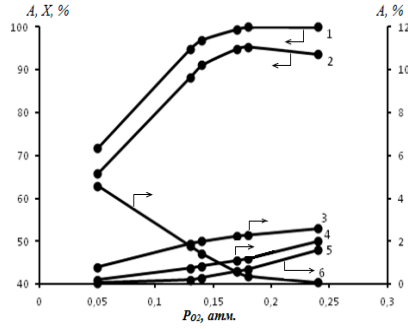
İlk olaraq reaksiyanın gedişinə tsikloheksanolun parsial təzyiqinin təsiri öyrənilmişdir (şəkil 1). Göründüyü kimi tsikloheksanolun parsial təzyiqi 0,06-0,12 atm-ə qədər artdıqca tsikloheksanonun çıxımı artaraq maksimum qiymətə çatır (96,4%). Tsikloheksanolun parsial təzyiqinin sonrakı artımı tsikloheksanonun çıxımının azalmasına səbəb olur. Tsikloheksanonun çıxımının azalması tsikloheksen və metiltsiklopentenin çıxımının çoxalması və spirtin konversiyasının aşağı düşməsi ilə müşayiət olunur.



**Şəkil 1.** Tsikloheksanolun (1) konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksanon (2), metiltsiklopenten (3), tsikloheksen (4), 2-tsikloheksen-1-on (5) və karbon-dioksidin (6) çıxımının (A) tsikloheksanolun parsial təzyiqindən asılılığı.  $P_{\text{oksigen}}=0,17$  atm.  $T=350^{\circ}\text{C}$   $V=2073$  saat<sup>-1</sup>.

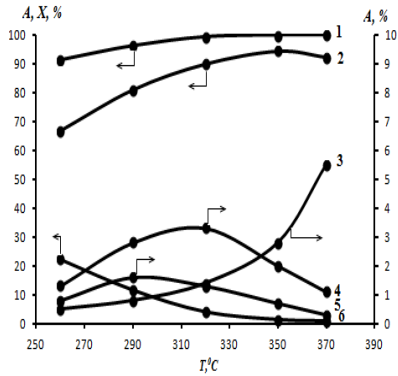
Oksigenin parsial təzyiqinin reaksiyanın gedişinə təsirinin tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, tsikloheksanonun çıxımının oksigenin parsial təzyiqindən asılılığı maksimumdan keçir ( $P_{\text{oksigen}}=0,17$ atm.). Bütün tədqiq olunan intervalda oksigenin parsial təzyiqi artdıqca tsikloheksanolun konversiyası fasiləsiz olaraq artır (şəkil 2).

Göstərilən nəticələrdən aydın olur ki, CuPdSn katalizatoru üzərində tsikloheksanonun çıxımına görə reagentlərin optimal parsial təzyiqləri  $P_{\text{tsikloheksanol}}=0,12$  atm və  $P_{\text{oksigen}}=0,17$  atm-dir. Ona görə də bu şəraitdə tsikloheksanolun konversiyasına, reaksiya məhsullarının çıxımına və tsikloheksanona görə prosesin selektivliyinə reaksiyanın temperaturunun və reaksiya qarışığının həcmi sürətinin təsiri tədqiq olunmuşdur.

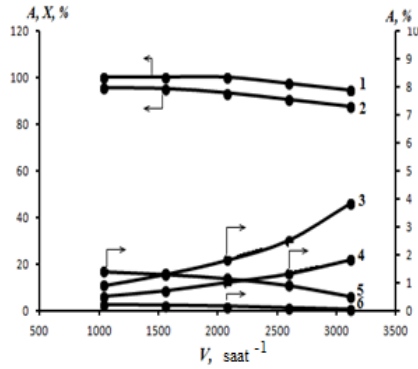


**Şəkil 2.** Tsikloheksanolun (1) konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksanon (2), metiltsiklopentenin (3), 2-tsikloheksen-1-onun (4), karbon-dioksidin (5) və tsikloheksenin (6) çıxımının (A) oksigenin parsial təzyiqindən asılılığı.  $P_{\text{tsikloheksanol}}=0,12\text{atm}$ .  $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $V=2073\text{ saat}^{-1}$ .

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi temperatur  $260-350^{\circ}\text{C}$ -yə qədər yüksəldikdə tsikloheksanolun çıxımı fasiləsiz olaraq artır və  $350^{\circ}\text{C}$ -də çıxım  $94,1\%$ -ə çatır, daha yüksək temperaturlarda ( $370^{\circ}\text{C}$ ) isə tsikloheksanolun çıxımında azalma müşahidə olunur ( $92,4\%$ ). Tədqiq olunmuş temperatur intervallarında spirtin konversiyası və  $\text{CO}_2$ -nin çıxımı fasiləsiz artır, metiltsiklopenten və tsikloheksenin çıxımının temperaturdan asılılıq əyrisi maksimumdan keçir, lakin 2-tsikloheksen-1-onun çıxımı isə azalır.



**Şəkil 3.** Tsikloheksanolun (1) konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksanonun (2), karbon-dioksidin (3), metiltsiklopentenin (4), tsikloheksenin (5) 2-tsikloheksen-1-onun (6) çıxımının (A) temperaturdan asılılığı.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=1,3:4,8$ .  $V=3000\text{ saat}^{-1}$

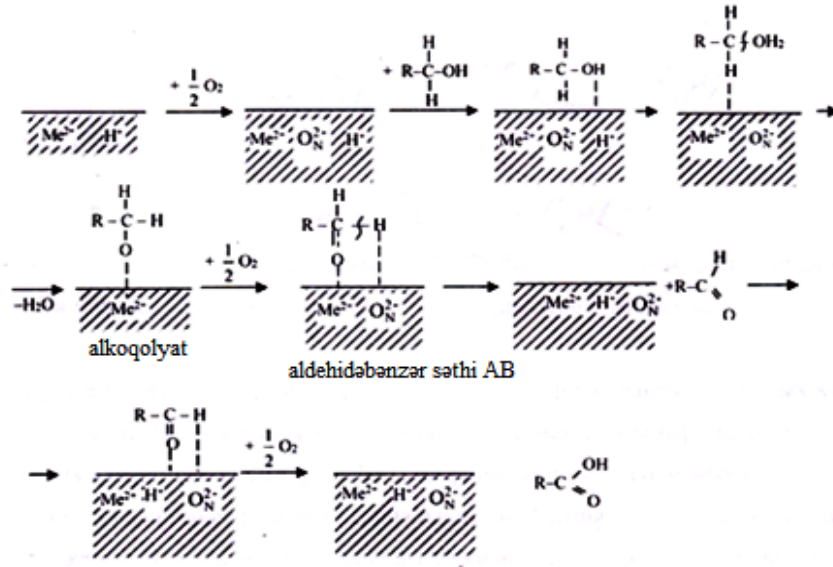


**Şəkil 4.** Tsikloheksanolun (1) konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksanonun (2), metiltsiklopentenin (3), tsikloheksenin (4), 2-tsikloheksen-1-onun (5) və karbon-dioksidin (6) çıxımının (A) həcmi sürətdən asılılığı.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=1,3:4,8$   $T=350^{\circ}\text{C}$ .

Həcmi sürət artdıqca reaksiyada tsikloheksanolun konversiyası, tsikloheksanon və karbon dioksidin çıxımı azalır, metiltsiklopentenin

və tsikloheksenin çıxımı artır. Bu onunla əlaqədardır ki, həcmi sürət artdıqca müfəfiq olaraq kontakt müddəti azalır (şəkil 4).

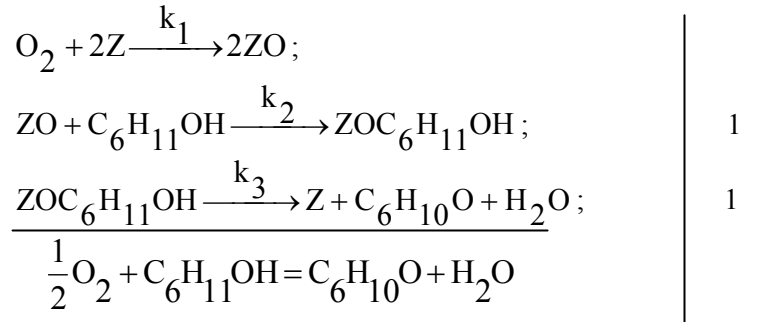
AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Seolit katalizi” laboratoriyasında modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində alifatik spirtlərin parsial oksidləşməsinin tam mərhələli mexanizmi verilmişdir. Bu mexanizmin tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında da özünü doğrultduğu müəyyən olunmuşdur və həmin mərhələli mexanizmi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar (sxemdə seolitın matrisi ştrixlərlə, Brensted turşu mərkəzləri –  $H^+$ , metal kationları –  $Me^+$  və nukleofil oksigen molekulu  $-O_N^{2-}$  ilə göstərilmişdir):



Mexanizmə əsasən I mərhələdə katalizator səthində metal kationları ilə qarşılıqlı təsirdə molekulyar oksigen dissosiativ adsorbsiya olunur və səthdə nukleofil oksigen əmələ gəlir; II mərhələdə spirt katalizator səthində adsorbsiya olunur; III mərhələdə katalizator səthində Brensted turşu mərkəzlərinin iştirakı ilə spirtin protonlaşması baş verir; IV mərhələdə protonlaşmış spirtədən su molekulu ayrılır və səthi alkoqolyat əmələ gəlir; V mərhələdə katalizator səthi və alkoqolyat molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq səthi nukleofil oksigen əmələ gətirir ki, nəticədə səthi alkoqolyat aldehydabenzər səthi

aralıq birləşməyə keçir. VI mərhələdə aldehidəbənzər səthi aralıq birləşmə ketona çevrilir və katalizatorun ilkin vəziyyəti bərpa olunur.

III, IV və V mərhələlərin sürətlərinin yüksək olduğunu və kimyəvi reaksiyanın sürətinin ən kiçik mərhələ ilə müəyyən olduğunu nəzərə alsaq prosesin kinetik modelinin işlənilib hazırlanması zamanı tsikloheksanonun alınması üçün aşağıdakı sxem verilmişdir:



Z – seolitin aktiv mərkəzidir.

Bütün bu mərhələlər praktiki olaraq dönməyəndir. Bu mərhələləri elementarlığını nəzərə alaraq, onların sürətləri üçün aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$$r_1 = k_1 P_1 \theta_1^2; \quad r_2 = 2k_2 P_2 \theta_2; \quad r_3 = 2k_3 \theta_3 \quad (1)$$

burada  $P_1$  – oksigenin və  $P_2$  – tsikloheksanolun parsial təzyiqləri;  $\theta_1$  – katalizator səthindəki sərbəst hissələrin sayı,  $\theta_2$  – oksigeni adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malik olan hissələrin miqdarı,  $\theta_3$  – isə atomar oksigen və tsikloheksanol molekulları ilə ötürülmüş hissələrin miqdarı;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  isə ayrı-ayrı mərhələlərin indeksinə uyğun sürət sabitləridir.

Səthdə ümumi mərkəzlərin sayının sabitliyini  $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$  (2) nəzərə alaraq səthi aralıq birləşmələrin konsentrasiyasını ( $\theta_i$ ) tapmaq olar.

Sistemin stasionar halında prosesin ümumi sürətini  $r_1 = r_2 = r_3 = r_4$  (3) olduğunu nəzərə alsaq (1) tənliklərindən istifadə etsək,  $\theta_2$  və  $\theta_3$  tapılmış qiymətlərini (2) ifadəsində yerinə qoysaq:



$$\theta_1 = \frac{\sqrt{1 + 4\left(\frac{k_1 P_1}{2k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{2k_3}\right)} - 1}{2\left(\frac{k_1 P_1}{2k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{2k_3}\right)} \quad (4)$$

$\theta_1$  qiymətini  $r_1 = k_1 P_1 \theta_1^2$  ifadəsində yerinə yazsaq, tsikloheksanonun əmələ gəlmə sürətini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$r_{\text{tsiklo-on}} = r_4 = k_1 P_1 \left[ \frac{\sqrt{1 + 4\left(\frac{k_1 P_1}{2k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{2k_3}\right)} - 1}{2\left(\frac{k_1 P_1}{2k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{2k_3}\right)} \right]^2 \quad (5)$$

Adsorbsiya olunmuş tsikloheksen molekulunun dissosiativ adsorbsiya olunmuş  $O_2$  molekullarının qarşılıqlı təsirindən 2-tsikloheksen-1-on əmələ gəlir və onun sürəti aşağıdakı kimi olur:

$$r_{2-C_6H_8O-1-on} = r_5 = \frac{dA_2}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_6H_{11}OH}^0}\right)} = \frac{k_4 \sqrt{K_2 P_2 \cdot K_3 P_3}}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2 + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6 + K_9 P_9 + K_{10} P_{10}}\right)^2}$$

Tsikloheksanonun əmələ gəlmə cəminin sürəti:

$$r_{C_6H_{10}O} = \frac{dA_1}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_6H_{11}OH}^0}\right)} = r_4 - r_5 \quad (6)$$

Adsorbsiya olunmuş tsikloheksanol molekullarının dehidratlaşmasından tsikloheksen və digər tərəfdən adsorbsiya olunmuş tsikloheksen molekullarının izomerləşməsindən metiltsiklopenten əmələ gəlir və bu mexanizmə əsasən sürət tənlikləri:

$$r_6 = \frac{k_5 K_1 P_1}{1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2 + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6 + K_9 P_9 + K_{10} P_{10}}}$$

$$r_7 = \frac{k_6 K_5 P_5}{1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2 + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6 + K_9 P_9 + K_{10} P_{10}}}$$

Burada:  $r_6$  və  $r_7$  uyğun olaraq tsikloheksen və metiltsiklopentenin sürət tənlikləridir. Adsorbsiya olunmuş tsikloheksen və oksigen molekullarının qarşılıqlı təsirindən  $CO_2$  əmələ gəlir və buna əsasən onun sürət tənliyi:

$$r_8 = \frac{k_7 K_{10} P_2 \cdot P_5}{1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2 + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6 + K_9 P_9 + K_{10} P_2}}$$

Tsikloheksenin əmələ gəlmə cəminin sürəti:

$$r_{C_6H_{10}} = \frac{dA_3}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_6H_{11}OH}^0}\right)} = r_6 - r_7 - r_8 \quad (7)$$

Adsorbsiya olunmuş metilsiklopenten və oksigen molekullarının qarşılıqlı təsirindən metilsiklopentenin dərin oksidləşməsi baş verir. CO<sub>2</sub>-nin metilsiklopentendən əmələ gəlmə sürəti aşağıdakı kimi olar:

$$r_9 = \frac{k_8 K_{10} P_2 \cdot P_5}{1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2 + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_6 + K_9 P_9 + K_{10} P_2}}$$

Metilsiklopentenin əmələ gəlmə cəminin sürəti:

$$r_{CH_3C_5H_7} = \frac{dA_4}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_6H_{11}OH}^0}\right)} = r_7 - r_9 \quad (8)$$

Karbon-dioksidin əmələ gəlmə cəminin sürəti kinetik sxemə uyğun olaraq belə olar:

$$r_{CO_2} = \frac{dA_5}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_6H_{11}OH}^0}\right)} = r_8 + r_9 \quad (9)$$

Burada,  $n_{C_6H_{11}OH}^0$  – reaktora verilmiş tsikloheksanolun miqdarıdır, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> – uyğun olaraq tsikloheksanon, 2-tsikloheksen-1-on, tsikloheksen, metilsiklopenten və karbon-dioksidin çıxımı; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>, P<sub>9</sub> - uyğun olaraq oksigen, tsikloheksanol, tsikloheksen, metilsiklopenten və suyun parsial təzyiqidir; K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>, K<sub>5</sub>, K<sub>6</sub>, K<sub>9</sub> – adsorbsiya olunmuş tsikloheksanolun, dissosiativ oksigen molekullarının, tsikloheksanon, 2-tsikloheksen-1-on, tsikloheksen, metilsiklopenten, su və molekulyar oksigenin adsorbsiya tarazlıq sabitləri; G<sub>k</sub> – katalizatorun çəkisi.

(4)-(9) tənlikləri prosesin kinetik modelini təşkil edir. Reaksiyanın kinetik modeli kinetik verilənlər əsasında statistik analiz olunur. Reaksiya konstantlarının predekponensial vuruqları  $\ln k_i^0(\ln K_i^0)$ , aktivləşmə enerjisi ( $E_i^0$ ) və adsorbsiya istiliyinin ( $Q_i^0$ ) hesablanması «dəqiqlik hüdudunda dəyişən sərhədlər» və Pauel metodlarından istifadə etməklə «Poisk» axtarış sistemində aparılmışdır, bu zaman məqsədli funksiya aşağıdakı kimi olmuşdur.

$$F_{\min} = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left( \frac{A_{ji}^{\text{tecr}} - A_{ji}^{\text{hesab.}}}{A_{ji}^{\text{tecr.}}} \right)^2$$

Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri cədvəl 4-də verilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, təcrübələrin nisbi xətası 8-10 % -dən artıq deyildir.

**Cədvəl 4.** Tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik modelinin parametrlərinin qiymətləri

$\ln k_i^0(\ln K_i^0)$		$E_i(Q_i), \text{ kkal/mol}$	
$\ln k_1^0$	7,49	$E_1$	8,56
$\ln k_2^0$	0,68	$E_2$	3,0
$\ln k_3^0$	59,29	$E_3$	9,45
$\ln k_4^0$	22,99	$E_4$	16,73
$\ln k_5^0$	34,43	$E_5$	35,96
$\ln k_6^0$	2,73	$E_6$	16,73
$\ln k_7^0$	33,44	$E_7$	24,12
$\ln k_8^0$	8,86	$E_8$	26,95
$\ln K_1^0$	-5,15	$Q_1$	1,00
$\ln K_2^0$	-9,70	$Q_2$	8,99
$\ln K_3^0$	-7,93	$Q_3$	9,00
$\ln K_4^0$	-0,16	$Q_4$	8,72
$\ln K_5^0$	14,9	$Q_5$	1,01
$\ln K_6^0$	3,027	$Q_6$	2,49
$\ln K_7^0$	-0,59	$Q_7$	1,50
$\ln K_8^0$	-1,75	$Q_8$	1,56

Aparılmış tədqiqatlar əsasında belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, təqdim olunan kinetik modeli parametrləri tədqiq olunan intervalında reaksiyanın mexanizmini tam əks etdirir və prosesin optimal lahiyələndirilməsi üçün riyazi modelin işlənilməsi hazırlanmasında tətbiq oluna bilər.

### NƏTİCƏLƏR

1.  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$  kationları ilə modifikasiya edilmiş təbii seolitlərin - klinoptilolit, mordenit və sintetik seolitlərin - NaX, NaY, HNaY, NaA, CaA tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında katalitik aktivlikləri axın tipli laboratoriya qurğusunda sınaqdan keçirilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, çəki faizi ilə tərkibində 0,5%  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,15%  $\text{Pd}^{2+}$ , 0,5%  $\text{Sn}^{2+}$  kationları olan təbii klinoptilolit tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında nisbətən yüksək katalitik aktivlik göstərir. Həcmi sürətin  $V=2363$  saat<sup>-1</sup> qiymətində, temperatur  $T=335^{\circ}\text{C}$  və ilkin reaksiya qarışığının molyar nisbəti  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}:\text{Hava} = 1.1:6.7$  olduqda 96,6% selektivliklə tsikloheksanonun çıxımı 96,6 % çıxım alınır.
3. CuPdSn- klinoptilolit katalizatoru üzərində  $T= 245-382^{\circ}\text{C}$  intervalında, həcmi sürətin  $V=1000-3000$  saat<sup>-1</sup> və ilkin qarışığın  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=(0.63\div 1.3):(5.57\div 8.1)$  molyar nisbətində tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının axın tipli laboratoriya qurğusunda kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.
4. Alifatik spirtlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarının mexanizmi əsasında tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının mexanizmi tərtib edilmişdir və reaksiyanın nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli işlənilib hazırlanmışdır. Eksperimental dəlillər əsasında kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri təyin edilmişdir. Kinetik parametrlərin təyin edilmiş qiymətlərində təcrübələrin nisbi xətası 8-10 %-dən artıq olmur.
5. Experimental dəlillər və ədəbiyyat materiallarının təhlili nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, alifatik spirtlərin və tsikloheksanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyaları modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində eyni mexanizm üzrə gedir.

**Dissertasiya işinin əsas nəticəəri aşağıdakı məqalə və tezislərdə dərc edilmişdir**

1. Алиев А.М., Алиева М.К., Меджидова С.М., Шабанова З.А., Али-заде Г.А. Металлцеолитные катализаторы в окислительном превращении циклогексанола в циклогексанон / Материалы VII Бакинской Международной Мамадалиевской Конференции по Нефтехими, 3-6 октября 2012, с 197
2. Алиев А.М. Алиева М.К., Меджидова С.М., Шабанова З.А. Али-заде Г.А. Oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over the modified zeolite / International Conference "Catalysis in organic synthesis" (ICCOS-2012) September 15 – 20, Moscow, 2012. P.103.
3. Aliyeva M.G., Aliyev A.M., Mejidova S.M., Ali-zadeh G.A. Synthesis of efficient zeolite catalyst for vaporphase oxidation of cyclohexanol / 7<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis. Saint Louis, Missouri. 9-12 June, 2013. Poster Presentation.B1, Abstract Number 1233.P.30
4. Алиев А.М., Алиева М.К., Меджидова С.М., Али-заде Г.А. Окисление циклогексанола на модифицированном природном клиноптилолита // Азерб. Хим. Журн. 2013, № 2, с.71-74
5. Алиев А.М, Алиева М.К., Шабанова З.А., Меджидова С.М., Сарыджанов А. А., Ализаде Г.А. Получение циклогексанола на каталитическим окислением циклогексанола / Akademik M.F.Nağıyevin 105-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları Bakı, 2013,səh.14-17.
6. Алиев А.М, Алиева М.К., Меджидова С.М., Шабанова З.А., Ализаде Г.А.,Мамедова У.А. Каталитическая активность модифицированных природных и синтетических цеолитов в реакции окисления циклогексанола // Kimya Problemləri Jurnalı. 2012, №4, səh. 82-85
7. АлиевА.М., Алиева М.К., Меджидова С.М., Али-заде Г.А., Шабанова З.А. Окислительное превращение циклогексанола в циклогексанон на модифицированных цеолитах / II Российский конгресс катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2-5 октября 2014 г. Сборник тезисов II Новосибирск 2014 г. С.182.
8. АлиевА.М., Шабанова З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А. Исследование кинетических закономерностей реакции

- окислительного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на природном клиноптилолите, модифицированном катионами Cu, Pd и Sn // Нефтепереработка и Нефтехимия, Москва 2015 г. №12, с.13-15
9. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Шабанова З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А. Окислительное дегидрирование циклогексанола на модифицированных цеолитах // VII Всероссийская цеолитная конференция, Звенигород, Москва 2015г, с.193-194.
  10. Aliyev A.M., Aliyeva M.G., Shabanova Z.A., Ali-zadeh G.A. Oxidative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over modified zeolite / 1-st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. 28 october-1 november. Sarajevo-2015, p.319.
  11. Алиев А.М., Шабанова З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования циклогексанола на модифицированном цеолитном катализаторе CuPdSn-клиноптилолит / Тезисы докладов Республиканской Научной Конференции посвящ. 90-летнему юбилею акад.Т.Шахтактинского. октябрь 2015, стр.21.
  12. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Шабанова З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А. Окислительное дегидрирование алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах / Материалы Респуб.Научн.Конферен. посвящ.80-летнему юбилею Института Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева 15-16 ноября, 2016, стр. 230-231.
  13. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Aliyeva M.G., Ali-zadeh G.A. Selection of an active metalzeolite catalyst for oxidative dehydrogenation of cyclohexanol / Материалы Респуб. Научн. Конферен. посвящ. 80-летнему юбилею Института Катализа и Неорганической Химии им. акад.М. Нагиева 15-16 ноября, 2016, стр.162-163.
  14. Əliyev A.M., Əliyeva M.Q., Məcidova S.M., Şabanova Z.A., Əlizadə G.Ə. Tsikloheksanonun alınma üsulu //Azərbayc. Respub. Patenti. İxtira i 20160114. 28.10.2016.
  15. Алиев А.М., Шабанова З.А. Алиева М.К., Ализаде Г.А. Подбор активного модифицированного цеолитного катализатора и кинетика реакции окислительного дегидрирования

- циклогексанола в циклогексанон // Нефтепереработка и Нефтехимия, Москва 2017 г. №2, с.17-22
16. Алиев А.М., Алиева М.К., Шабанова З.А., Ализаде Г.А., Сарыджанов А.А. Окислительное дегидрирование циклогексанола на синтетических и природных цеолитах, модифицированных катионами переходных металлов / Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденцированных системах», посвященной 100- летию академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г.с.181.
  17. Əliyev A.M., Şabanova Z.A., Aliyeva M.G., Али-заде Г.А. The kinetik model of the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclohexanol over modified zeolite catalyst // Kimya Problemləri Jurnalı 2017, №3, сәh.341-345.
  18. Алиев А.М., Алиева М.Г., Шабанова З.А., Али-заде Г.А., Сарыджанов А.А. Подбор селективного металлцеолитного катализатора и изучение кинетики окислительного дегидрирования циклогексанола // VII Международная Конференция Российского Химического Общества имени Д.И.Менделеева. 2017,с.5-7.

**АЛИЕВА МАХИЗАР КАФАР КЫЗЫ**

# ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

## РЕЗЮМЕ

На основе синтетических (А,Х,У) и природных цеолитов (морденит и клиноптилолит) и катионов металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) синтезирован ряд ультра дисперсных многокомпонентных металлцеолитных катализаторов и исследована их каталитическая активность в реакции окислительного дегидрирования циклогексанола.

Установлено, что природный клиноптилолит силикатным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$  содержащий  $\text{Cu}^{2+}$  - 0,5%:  $\text{Pd}^{2+}$  - 0,15%:  $\text{Sn}^{2+}$  - 0,5% проявляет относительно высокую каталитическую активность и селективность в рассматриваемой реакции.

Экспериментально исследованы кинетические закономерности протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексанола на активном металлцеолитном катализаторе  $\text{CuPdSn}$ -клиноптилолит. Предложена вероятная стадийная схема механизма протекания реакции и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

**ALIYEVA MAHIZAR GAFAR**



## OXIDATIVE DEHYDRATION OF CYCLOHEXANOL ON MODIFIED ZEOLITES

### SUMMARY

On the basis of synthetic (A,X,Y) and natural zeolites (clinoptilolite, mordenite) and metal cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.), multicomponent ultradisperse metal zeolite catalysts have been synthesized and their catalytic activity in the oxidative dehydrogenation reaction cyclohexanol has been investigated.

It has been determined that the clinoptilolite modified by  $\text{Cu}^{2+}$  - 0,5%:  $\text{Pd}^{2+}$  - 0,15%:  $\text{Sn}^{2+}$  - 0,5% cations and with the silica module of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$  shows high activity and selectivity in this reaction. The kinetic model of the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclohexanol on the active metal zeolite catalyst CuPdSn-clinoptilolite have been experimentally studied. It has been proposed probable stage scheme of the reaction mechanism and theoretical grounded kinetic model of the process has been worked out.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. академика М.НАГИЕВА**

*На правах рукописи*

**МАХИЗАР КАФАР КЫЗЫ АЛИЕВА**

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСА-  
НОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ**

**Специальность: 2316.01 – «Химическая кинетика и катализ»**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

*Диссертации на соискание ученой  
степени доктора философии по химии*

**БАКУ-2017**