

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazma hüququnda

RƏNA HACIĞA qızı ƏHMƏDOVA

**NANOÖLÇÜLÜ VƏ NANOSTRUKTURLAŞDIRILMIŞ
KATALİZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ METANOLDAN
DİMETİL EFİRİ VƏ AŞAĞI MOLEKULLU OLEFİNLƏRİN
ALINMASI PROSESİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim
edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2018

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Texnika üzrə elmlər doktoru

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru

İbrahimov Hikmət Camal oğlu

Babayeva Fəridə Ələkbər qızı

Rəsmi opponentlər:

Kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Kimya üzrə elmlər doktoru

Məmmədova Pərvin

Şamxal qızı

Əliyeva Fatma

Xeybər qızı

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Dövlət Neft və
Sənaye Universiteti

“Neft-kimya texnologiyası və
sənaye ekologiyası” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi “22” iyun 2018-ci il, saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30

e-mail: azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA NKPI-nin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “16” may 2018-ci ildə paylanmışdır.

**D 01.031 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.ü.e.d., professor**

**İbrahimova Minavər
Cəfər qızı**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Aşağı molekullu olefinlər kimya sənayesinin əsas baza məhsullarından hesab olunur. 2016-cı ildə dünyada etilenin illik istehsal həcmi 173 milyon ton, propilenin isə 70 milyon ton təşkil etmişdir. Olefinlərə tələbatın daima artması onlar əsasında alınan məhsulların xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində - polietilen, polipropilen, aseton, spirtlər, müxtəlif həlledicilər və digər məqsədyönlü məhsulların sintezində aralıq maddə kimi geniş istifadəsi ilə bağlıdır.

Aşağı molekullu olefinlər neftdən seperasiya vasitəsilə ayrılmış yanaşı karbohidrogen qazlarının, benzin və ya qazoyl fraksiyasının pirolizindən, eyni zamanda vakuum qazoylunun katalitik krekinq prosesindən alınır. Lakin mühərrik yanacaqlarına olan tələbat gündü-gündən artdığından neft-kimya kompleksinə yönəldilən xammalın həcmi azalmaqda davam edir. Eyni zamanda, neft ehtiyatlarının azalması və neftin istehsalında qarşıya çıxan bir sıra problemlər tədqiqatçıları olefinlərin alternativ yollarla alınması istiqamətlərində axtarışlar aparmaq məcburiyyətində qoyur. Son illərdə tərkibində kanserogen birləşmələr saxlamayan xammal mənbələri kimi təbii qaz əsasında aşağı molekullu olefinlərin müxtəlif alınma proseslərinin işlənməsi çox perspektivli görünür, çünki Azərbaycan təbii qaz ehtiyatları ilə zəngin ölkədir və aparılmış hesablamalara əsasən təbii qaz ehtiyatları 2.5 trilyon kubmetr proqnozlaşdırılır.

Metanolun kiçik molekullu olefinlərə çevrilməsi (MTO) adı çəkilən məhsulların klassik alınması proseslərinə alternativ prosesdir və o, təbii qazın buxarla riforminqi, kömürün və ya biokütlənin qazlaşdırılması kimi məlum texnologiyaların tətbiqi ilə alınma bilər. Bundan əlavə, MTO texnologiyası qaz və kömürlə zəngin, neft olmayan ərazilərdə yüngül olefinlərin istehsalını mümkündür.

Hal-hazırda metanolun dimetil efiri və aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesinin optimallaşdırılması, təlabata uyğun olaraq istifadə olunan katalizatorlarda məqsədli məhsulların - etilen və ya propilenə görə seçiciliyin yüksəldilməsi, o cümlədən rasiona

istifadəsi istiqamətində tədqiqat işlərinin aparılması aktual bir problem olaraq qalmaqdadır.

Spirtlərin olefinlərə çevrilməsi prosesində kristal mikroməsaməli şabazit strukturlu (SAPO-18, SAPO-34) silikoalümofofosfat seolit katalizatorlarından istifadə daha perspektivli hesab olunur. Bu gün metanolun olefinlərə konversiyasında bir sıra sənaye proseslərində SAPO-dan istifadə olunsada, bu katalizatorların etilenə və propilenə görə selektivliyinin yüksəldilməsi və onların işləmə müddətinin artırılması istiqamətində intensiv tədqiqatlar aparılmaqdadır. SAPO katalizatorunun xassələrinin tənzimlənməsində sintez zamanı sonokimyəvi metoddan istifadə olunması hissəciklərin dispersləşdirilməsini, onun prosesdə stabil aktiv işləməsini təmin edir.

Deyilənləri nəzərə alaraq dissertasiya işində metil spirtinin dimetil efiri və aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi üçün yeni, yüksək stabilliyə malik effektiv katalizatorların sintezi və sintez prosesində ultrasəsənin rolu, metanolla aparılan çevrilmələrdə müxtəlif faktorların katalizatorların aktivlik və selektivliyinə təsirinin öyrənilməsi öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işi Azərbaycan MEA-nın NKPI-nin 2011-2016-cı illərdə aparılan elmi-tədqiqat işlərinin planına müvafiq olaraq yerinə yetirilmişdir (döv. qeyd. nömrəsi 0113 Az 2035).

İşin məqsədi və həll olunan məsələlər. Təqdim olunan işin məqsədi sintez olunmuş γ -Al₂O₃, KH-30 (ZSM-5-in analoqu) əsaslı seoliti müxtəlif keçid metalları (Mn, Zr, La) ilə modifikasiya etməklə yeni mono- və bimetallik sistemlərin, o cümlədən hidrotermiki və sonokimyəvi sintez üsullarının tətbiqi ilə SAPO-34 tipli seolitə sintezindən, müasir fiziki metodların köməyiylə onların fiziki-kimyəvi xassələrinin, katalizatorların iştirakı ilə metanoldan aşağı molekullu olefinlər və dimetil efirinə alınması prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsindən ibarətdir.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll olunmuşdur:

- KH-30 seoliti keçid metal birləşmələrlə modifikasiya etməklə mono- və bimetallik katalitik sistemlərin sintezi;

- KH-30 və modifikasiya olunmuş bimetallik katalitik sistemlərin, o cümlədən sintez olunmuş SAPO-34 seolitinin təbiətinin, strukturunun müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqi;
- Zn/Al₂O₃, Mn/KH-30, Zr/KH-30, (Mn+Zr)/KH-30, La/KH-30 mono- və bimetallik katalitik sistemlərin iştirakı ilə metanolun dimetil efiri və aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesinin tədqiqi və katalizatorların aktivliyinin müqayisəli təhlili;
- hidrotermiki və sonokimyəvi üsullarla sintez olunmuş SAPO-34 seolitinin sintezi prosesinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;
- SAPO-34 seolitinin iştirakı ilə metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesində müxtəlif faktorların məqsədli məhsulların çıxımına və katalizatorun stabilliyinə təsirinin araşdırılması.

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq:

- nanostrukturlaşdırılmış γ -Al₂O₃ alınmış, həmçinin KH-30 seolitini müxtəlif keçid metalları ilə modifikasiya etməklə katalizatorlar hazırlanmışdır;
- γ -Al₂O₃ və modifikasiya olunmuş seolitlərin iştirakı ilə müxtəlif şəraitlərdə (temperaturun, suyun, regenerasiya prosesinin təsiri) metanolun dimetil efiri və aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesləri tədqiq olunmuş, optimal şərait müəyyən edilmişdir;
- sonokimyəvi üsulla sintez olunmuş mikroməsəməli SAPO-34 seolitinin metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsində katalizator kimi istifadəsi ilə prosesdə temperaturun 75-100°C aşağı salınmasına, eyni zamanda 80-90% çıxımla etilen və propilenin alınmasına nail olunduğu elmi dəlillərlə sübuta yetirilmişdir;
- Al₂O₃, KH-30 və SAPO-34 seolitlərinin təbiəti, fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müqayisəli şəkildə öyrənilmiş, yüksək çıxımla metanolun etilen və propilənə çevrilməsinin SAPO-34 katalizatorunun səth xüsusiyyətləri ilə birbaşa bağlılığı elmi dəlillərlə təsdiqlənmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Alınmış elmi nəticələr əsasında metanolun olefinlərə konversiyası üçün katalitik sistemlər işlənmiş və bu tip seolit katalizatorların neft-kimyə prosesləri üçün vacib olan xammalların sintezində istifadə olunmasının perspektivliyi

göstərilmişdir. Eyni zamanda, yeni polietilen və polipropilen qurğuları işə salınmaq ərəfəsində olduğundan, “SOCAR Metanol” müəssisəsində metanoldan aşağı molekullu olefinlərin və dizel yanacağına alternativ olan perspektivli dimetil efirinin (DME) istehsalını təşkil etmək mümkündür.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri müxtəlif elmi və beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: Материалы Республиканской научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика Т.Н.Шахтактинского (Баку, 2011), Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu il dönümünə həsr olunmuş VI Respublika elmi konfransında (Bakı, 2012), Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransında (Bakı 2012), Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференций по нефтехимии (Баку, 2012), 17 Norddeutesches Doktoranden Kolloquium der Anorganischen Chemie (Rostock, 2014), 1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multi-disciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” (Bakı, 2014), II Российский Конгресс по катализу, сборник тезисов (Самара, 2014), Akademik S.C. Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı (Bakı, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” elmi-praktik konfransı (Gəncə, 2015), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” IX respublika elmi konfransı (Bakı, 2015), XII European Congress on Catalysis ”Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Kazan, 2015), International Conference: “Thermophysical and mechanical properties of advanced materials” and 4th Rostocker International Symposium: “Thermo-physical properties for technical thermodynamics” (Bakı, 2015), IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Ваку, 2016), 4th International

conference, Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals (Adriatic Riviera, Gabisse Mare, 2017). Dissertasiyaya aid 6 elmi məqalə “Kimya problemləri”, “Gənc alimlərin əsərləri”, “Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri”, “Neft kimyası və neft emalı prosesləri”, “Processes of petrochemistry and oil refining”, “Applied petrochemical research” jurnallarında nəşr edilmişdir.

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 6 məqalə və 14 tezis olmaqla 20 elmi əsər çap olunmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, nəticələrdən, 198 istinad edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 19 cədvəl və 54 şəkil daxil olmaqla 155 səhifədən ibarətdir.

Dissertasiyanın giriş hissəsində işin aktuallığı, aparılmış tədqiqatların məqsədi, qarşıya qoyulan məsələlər, işin elmi yeniliyi, işin praktiki əhəmiyyəti və alınan məqsədyönlü məhsulların tətbiq sahələri təqdim edilmişdir.

Birinci fəsildə metanolun alternativ mənbə kimi əhəmiyyəti, onun dünya miqyasında istehsalının müasir vəziyyəti, o cümlədən metanoldan alınan məqsədyönlü məhsulların (etilen, propilen, dimetil efiri) xassələri, tətbiq sahələri və əhəmiyyəti geniş şərh olunmuş, metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesinin müxtəlif mexanizmləri müzakirə edilmiş, bu prosesin qanunauyğunluqları araşdırılmışdır.

Ədəbiyyat siyahısının ümumiləşdirilməsi ilə tədqiq edilən işin məqsədi aydınlaşdırılmışdır.

İkinci fəsildə istifadə olunan reagentlərin fiziki-kimyəvi xassələri qeyd olunmuş, sintez prosesinin metodikasından, təcrübələrin ümumi aparılma qanunauyğunluqlarından, ilkin maddələrin və reaksiyadan alınan məhsulların analiz metodlarından bəhs edilmişdir.

Üçüncü fəsildə sintez olunmuş katalizatorların faza tərkibinin rentgen-faza analizi, element tərkibinin analizi, morfolojiyasının skanlaşdırıcı elektron mikroskopu və səth xüsusiyyətlərinin Brunauer-Emmet-Teller tədqiqat üsulları ilə xarakterizəsi verilmişdir. Metanoldan kiçik molekullu olefinlər və dimetil efirinin alınması proseslərindən sonra katalizatorlar üzərində yığılan karbon

qalıqlarının miqdarı və xarakteri termoproqramlaşdırıcı oksidləşmə üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Eyni zamanda koks əmələgəlmənin mümkün mexanizmləri göstərilmişdir.

Dördüncü fəsilə modifikasiya olunmuş seolit və sintez olunmuş silikoalüminofosfat katalizatorları üzərində metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesi və prosesə müxtəlif amillərin (suyun, temperaturun) təsiri tədqiq edilmiş, həmçinin hidrotermiki üsulla sintez edilmiş katalizatorlarla iş zamanı regenerasiya prosesinin tətbiqinin katalizatorun aktivlik və stabilliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bundan əlavə, sintez edilmiş oksid katalizatorlarının iştirakı ilə metanoldan dimetil efirinin alınması istiqamətində tədqiqatların yüksək nəticələri göstərilmişdir. Prosesdə alınan nəticələr müqayisəli şəkildə təqdim olunmuşdur. Həmçinin, metanolun alüminium oksid və seolit katalizatorları üzərində dimetil efiri və aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi reaksiyalarının ilkin fərz edilən mexanizmləri göstərilmişdir.

Hər fəsilə əks olunan konkret mövzuya dair ədəbiyyat mənbələri mövzunun başlanğıcında və ya mövzu daxilində, eyni zamanda tədqiqatlar boyu nəticələrin müzakirəsi zamanı verilmişdir.

Dissertasiya işində təqdim olunan göstəricilər bir neçə sistemli aparılmış təcrübələrin ortaqlaşdırılmış nəticəsidir.

Dissertasiya işi əsas nəticələr və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı ilə tamamlanmışdır.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Metanoldan dimetil efirinin alınması üçün Al və dixlorethan əsasında sintez edilmiş γ -Al₂O₃ və onun Zn metalı ilə modifikasiyasından, aşağı molekullu olefinlərin alınması üçün isə KH-30 (ZSM-5-in analoqu) seoliti, onun Mn, Zr, La və (Mn+Zr) metalları ilə modifikasiya olunmuş mono- və bikatalitik sistemlərdən, o cümlədən hidrotermiki və sonokimyəvi üsullarla sintez edilmiş silikoalüminofosfat (SAPO-34) katalizatorlarından istifadə edilmişdir.

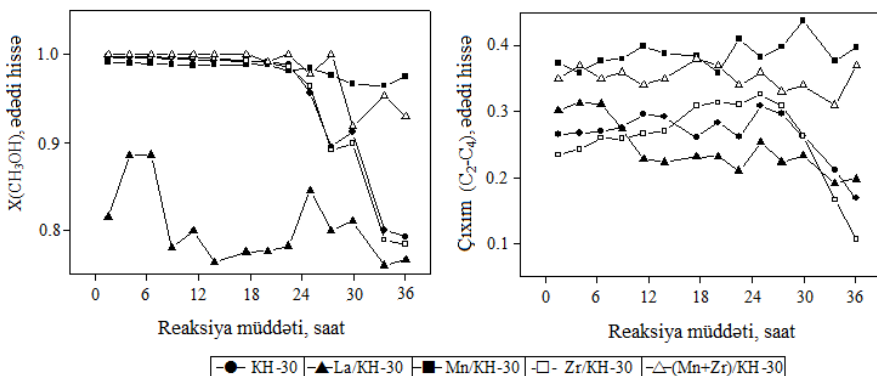
Metanoldan aşağı molekül kütləli olefinlərin alınması prosesi KH-30 və onun modifikasiya olunmuş formaları ilə 36 saat 450°C temperaturda, silikoalüminofosfat katalizatorları ilə isə 3-7 saat müddətində, 350-450°C temperatur intervallarında, dimetil efirinə katalitik çevrilmə prosesi 300°C temperaturda, 16 saat reaksiya müddətində, $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2=60:40$ və ya $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=40:20:40$ nisbətdə xammallardan istifadə edilməklə, 0.125 MPa təzyiqdə, metanola görə $2.05 \text{ q}_{\text{kat}} \cdot \text{d} \cdot \text{ml}^{-1}$ kontakt müddətində, aparılmışdır.

Katalitik testlər davamlı axınlı, hərəkətsiz təbəqəyə (katalizatorun) malik 15 kvarts reaktorlu Berta adlı katalitik qurğuda yerinə yetirilmişdir. Metanolun katalitik çevrilməsi prosesindən alınan reaksiya məhsullarının analizi katalitik qurğuya qoşulmuş Agilent 6890 markalı, onlayn rejimli qaz xromatoqrafında analiz edilmişdir. Sonokimyəvi üsulla emal zamanı 20 kHs tezlikli SONOPLUS HD 2070 (Bandelin) cihazından istifadə edilmişdir.

Katalizatorların faza və element tərkibi uyğun olaraq rentgen-faza və element analizi (RFA və EA), struktur və morfolojiyası skanlaşdırıcı elektron mikroskopu (SEM), səth xüsusiyyətləri Brunauer-Emmet-Teller (BET), proses zamanı üzərlərində əmələ gələn koksun miqdarı və xarakteri isə termoproqramlaşdırıcı oksidləşmə (TPO) üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Müxtəlif keçid metalları ilə hopdurulmuş KH-30 katalizatorunun iştirakı ilə MTO prosesinin tədqiqi

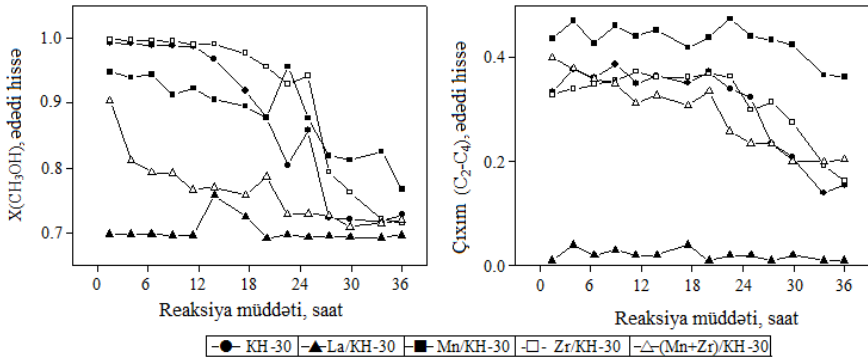
KH-30 seolitinin Mn, Zr, La və (Mn+Zr) metalları ilə hopdurulma üsulu ilə hazırlanmış modifikasiyaları üzərində 450°C temperaturda $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2=60:40$ nisbətdə xammalın istifadəsi ilə aparılan MTO prosesi zamanı La/KH-30 istisna olmaqla digərləri üzərində metanolun konversiyası 24 saat ərzində ~100% təşkil etmiş, bu zaman aşağı moleküllü olefinlərin çıxımı müxtəlif katalizatorlar üzərində fərqli olmuşdur (şəkl.1).



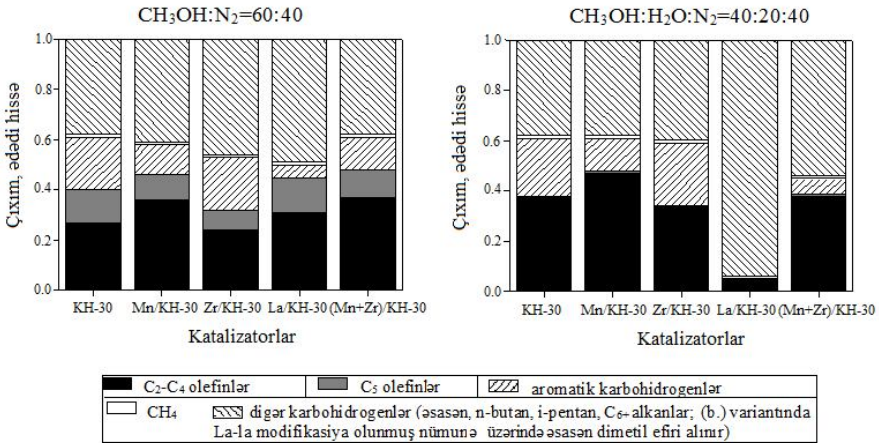
Şəkil 1. Metanolün konversiyasının və C₂-C₄ olefinlərin çıxımlarının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri (CH₃OH:N₂=60:40)

Şəkilə əks olunan qrafikə əsasən seolitin Mn və (Mn+Zr)-la modifikasiya olunması aşağı molekullu olefinlər üzrə çıxımı 10% artırır. Belə ki, Mn/KH-30 üzərində çıxım reaksiya boyu 35-44%, (Mn+Zr)/KH-30 seolitində isə 34-39% intervalda dəyişir və tədqiq olunan zaman kəsiyində katalizatorlar aktivliyini, praktiki olaraq itirmir. Nəticələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, Mn elementinin rolu seolitin turşu mərkəzlərinin sayını azaltmasında, Zr elementinin isə katalizatorun dehidrotsiklləşmə funksiyasını məhdudlaşdırmasında vurğulanır. Bu səbəbdən proses boyu əmələ gələn C₂-C₄ olefinləri sonrakı çevrilmələrə məruz qalmır, bu da aşağı molekullu olefinlər üzrə çıxımın artmasına səbəb olur.

Prosesin şəraiti saxlanılmaqla xammal kimi metanol-su qarışığının (CH₃OH:H₂O:N₂=40:20:40) istifadəsi ilə KH-30 və onun modifikasiya olunmuş formaları üzərində aparılan təcrübələr zamanı katalizatorun stabilliyi azalsa da, aşağı molekullu olefinlərin çıxımının əsasən KH-30, Mn/KH-30 və Zr/KH-30 nümunələrində 10% artması müşahidə edilmişdir (La/KH-30 istisna olmaqla, bu zaman 79% çıxımla DME alınır) (şəkil.2). Belə ki, KH-30 üzərində çıxımın 26%-dən 37%-dək, Mn/KH-30-da 36%-dən 47%-dək, Zr/KH-30-da isə 24%-dən 34%-dək yüksəlməsi qeydə alınmışdır (şəkil.3).



Şəkil 2. Metanolun konversiyasının və C₂-C₄ olefinlərin çıxımlarının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri (CH₃OH:H₂O:N₂=40:20:40)



Şəkil 3. Metalın karbohidrogenlərin ilkin çıxımına təsiri diaqramları

Çıxımda belə fərqliliyin müşahidə olunması suyun katalizatorun turşu mərkəzlərini bloklaşdırması ilə izah edilir, əmələ gələn C₅ və daha yüksək olefinlər sonrakı çevrilmələrə məruz qalmadan katalizator səthində krekinqə uğrayaraq kiçik molekullu olefinlər (etilen və propilen) əmələ gətirir.

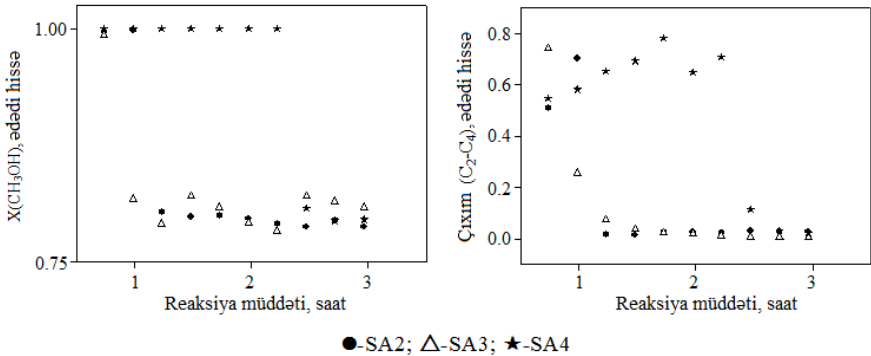
Beləliklə, təqdim olunan katalizatorlar içərisində Mn-la modifikasiya olunmuş seolit, digər nümunələrə nəzərən daha

stabildir və aşağı molekullu olefinlər üzrə daha yüksək çıxım əldə etməyə imkan verir.

Hidrotermiki üsul vasitəsilə sintez olunmuş SAPO-34 katalizatorunun iştirakı ilə MTO prosesinin tədqiqi

Müxtəlif strukturlaşdırıcı agentlərin (tetraetilammonium hidroksid (TEAOH), dietil amin (DEA), trietil amin (TEA), morfolin) istifadəsi ilə hidrotermiki üsulla mikroməsaməli SAPO-34 seolitləri sintez olunmuşdur. Strukturlaşdırıcı agent kimi yalnız DEA-dan istifadə ilə amorf fazanın (bu səbəbdən onunla tədqiqatlar dayandırılıb), yalnız TEA və TEA/TEAOH qarışığından istifadə ilə SAPO-34+SAPO-5 fazalar qarışığının əmələ gəldiyi müşahidə edildiyi halda, TEOH/morfolin qarışığından istifadənin təmiz və daha stabil SAPO-34 seolitinin alınmasına səbəb olduğu müəyyən edilmişdir (mətnə sonradan SA1-DEA, SA2-TEA, SA3-TEAOH/TEA, SA4-TEAOH/morfolin kimi işarə edilmişdir).

Tədqiqatlar 450°C temperaturda, CH₃OH:N₂=60:40 nisbətə xammalın istifadəsi ilə 3 saat müddətində aparılmış, SA4 nümunəsinin daha aktiv və stabil olduğu müəyyənləşdirilmişdir (şəkl.4).



Şəkil 4. Metanolun konversiyasının və C₂-C₄ olefinlərin çıxımlarının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri

SA2 və SA3 nümunələri prosesin ilk saatında aktiv olurlar. Olefinlərin çıxımı bu zaman uyğun olaraq 51 və 73% təşkil edir. Metanolun çıxımı 99%-dir. SA2 və SA3 ilə müqayisədə SA4 nümunəsi öz aktivlik və stabilliyini 2.5 saatadək saxlaya bilər, bu vaxtdək metanolun konversiyası 100% təşkil edir, olefinlərin çıxımı isə 55%-dən 78%-dək yüksəlir. Nümunələrin aktivliklərindəki belə fərqlilik struktur və səth xüsusiyyətləri ilə izah edilmişdir. Cədv.1-də verilmiş göstəricilərə əsasən SA4 nümunəsi SA2 və SA3 ilə müqayisədə daha aşağı kristallik ölçüyə və daha böyük səth sahəsinə malikdir.

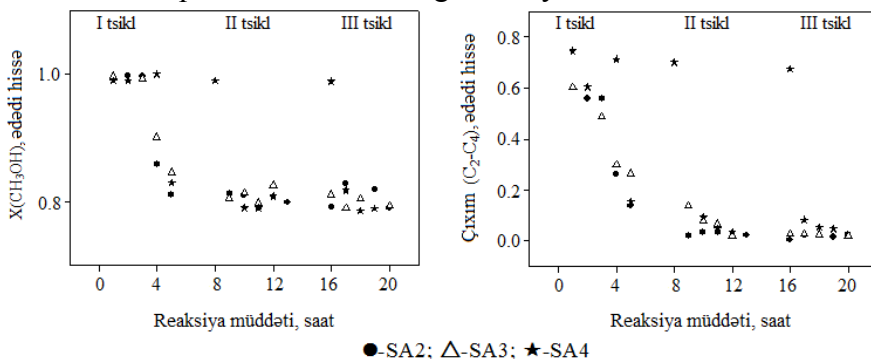
Cədvəl 1

Silikoalüminofosfat katalizatorlarının quruluş və səth xüsusiyyətləri

Nümunə	S_{BET} (m^2q^{-1})	V_p cəmi məsamələrin həcmi(sm^3q^{-1})	d_p məsamələrin orta diametri (nm)	Kristallitin orta ölçüsü (nm)	Faza tərkibi
SA2	375	0.31	2.0	>100	SAPO-34+SAPO-5
SA3	434	0.31	1.9	45	SAPO-34+SAPO-5
SA4	628	0.29	1.8	33	SAPO-34

Səthin sahəsinin böyük olması həmin səthdə aktiv mərkəzlərin sayının çox olmasını, kristallitin ölçüsünün kiçik olması isə xammalın—metanolun qəfəsə girişini və effektiv təsirini təmin edir.

Koksun əmələ gəlməsi ilə SAPO-34 katalizatorlarının tez dezaktivləşməsi MTO prosesi üçün mühüm problem olduğundan katalizatorun prosesdə davamlı regenerasiyası tələb olunur.



Şəkil 5. Metanolun konversiyasının və C₂-C₄ olefinlərin çıxımlarının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri

Sintez edilmiş silikoalümfosfat nümunələrinin yenidən istifadə olunmalarının mümkünlüyünün yoxlanılması məqsədilə hər 4 saatdan sonra 200 ml/dəq sürətlə verilən hava axınında, 2 saat müddətində regenerasiyası aparılmış və 16 saat müddətində işlədiyi müəyyən edilmişdir ($T=450^{\circ}\text{C}$). Şəkil 5-də SA2, SA3 və SA4 nümunələri üzərində 3 tsikl üzrə metanolun konversiyasının və $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefinlərinin çıxımının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri əks olunmuşdur. Hər iki qrafikdən aydındır ki, SA4 nümunəsi hər regenerasiyadan sonra aktivliyini bərpa edir və hər tsiklin əvvəlində metanolun konversiyası 100%, aşağı molekullu olefinlərin çıxımı isə I tsiklin əvvəlində 75%, II və III tsikllərdə isə uyğun olaraq 70 və 67% təşkil edir.

Sonokimyəvi üsul vasitəsilə sintez olunmuş SAPO-34 katalizatorlarının iştirakı ilə MTO prosesinin tədqiqi

Ultrasəs dalğalarının müxtəlif güclükdə (40, 70 və 100%) tətbiqi ilə sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş SAPO-34 katalizatorlarının (uyğun olaraq SAPO-34-SK40, SAPO-34-SK70 və SAPO-34-SK100) quruluş və səth xüsusiyyətləri hidrotermiki üsulla sintez edilmiş katalizatorların uyğun xassələrindən üstündür (cədvəl 2).

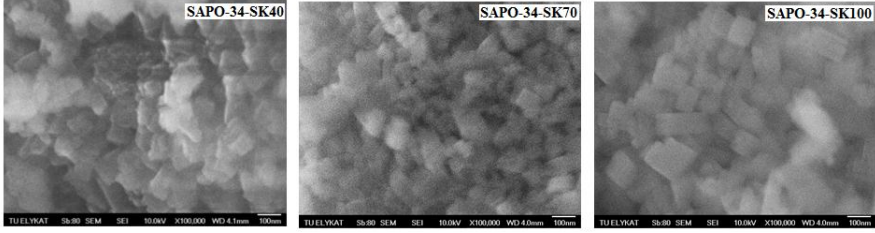
Cədvəl 2.

Silikoalümfosfat katalizatorlarının quruluş və səth xüsusiyyətləri

Nümunə	Səth sahəsi (m^2q^{-1})			V_p cəmi məsamələrin həcmi (sm^3q^{-1})	d_p məsamələrin orta diametri (nm)	Kristallitin orta ölçüsü (nm)
	SBET	$S_{\text{mikroməsəmə}}$	S_{xarici}			
SAPO-34-SK40	987.9	887.78	100.12	0.21	0.54	27
SAPO-34-SK70	811.7	713.76	97.44	0.17	0.52	27.9
SAPO-34-SK100	803.7	704.77	98.92	0.15	0.50	28.2

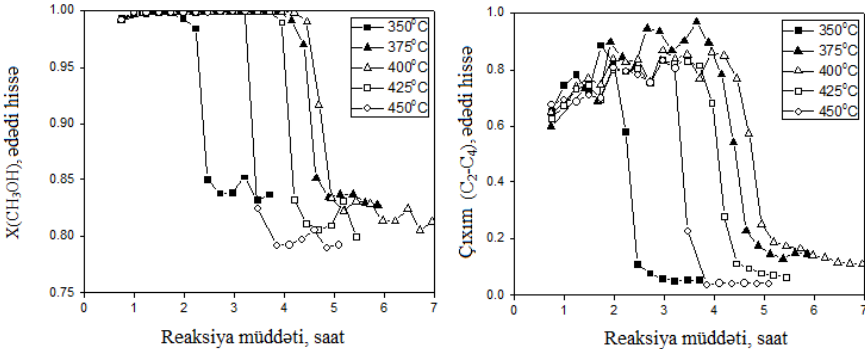
Müəyyən edilmişdir ki, ultrasəs dalğalarının tətbiqi ilə sintez edilmiş katalizatorlar daha böyük səth sahəsinə, homogen fazaya, kristallitin daha kiçik ölçüsünə və kiçik diametrlə məsaməyə malikdirlər. Bu xüsusiyyətlər katalizatorların katalitik çevrilmələrdə yüksək mütəhərrikiyini təmin edir. SEM analizi nümunələrin <100 nm ölçüdə kiçik kristallardan ibarət SAPO-34 fazasına malik olduğunu təsdiq edir (şəkil.6) (Hidrotermiki üsulla sintez edilmiş

SA2, SA3 və SA4 nümunələri üçün bu göstərici orta ölçüdə təqribən <317 nm təşkil edir).



Şəkil 6. Silikoalümo fosfat katalizatorlarının SEM görüntüləri

Sintez edilmiş nümunələrin iştirakı ilə 450°C-də aparılmış MTO prosesi zamanı hər üç katalizator üzərində metanolun konversiyası 100% təşkil etmiş, C₂-C₄ olefinlərinin çıxımı isə SAPO-34-SK40, SAPO-34-SK70 və SAPO-34-SK100 nümunələri üzərində uyğun olaraq 83, 69.7 və 79% olmuşdur. Onlar arasında öz göstəricilərinə görə SAPO-34-SK40 yaxşı səth xüsusiyyətləri göstərdiyindən və digər nümunələrlə müqayisədə prosesdə daha aktiv olduğundan, sonrakı təcrübələr bu katalizator üzərində həyata keçirilmişdir. Belə ki, katalizatorun aktivliyi nəzərə alınaraq, prosesin temperaturu azaldılmaqla 425, 400, 375, 350°C temperaturlarda sınaqdan keçirilmişdir (şək.7).



Şəkil 7. SAPO-34-SK40 üzərində müxtəlif temperaturlarda aparılan MTO prosesi zamanı metanolun konversiyasının və C₂-C₄ olefinlərin miqdarının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri

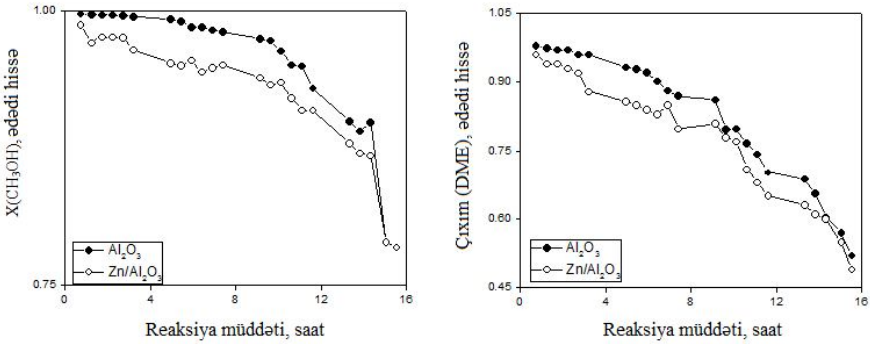
Qrafiklərdən aydındır ki, katalizator üzərində əmələ gələn aşağı molekullu olefinlərin maksimum çıxımı 350°C-də 88%, 375°C-də 97%, 400°C-də 87%, 425 və 450°C-də 83% olmuşdur. Ümumiyyətlə, daha aşağı (350°C) və daha yuxarı (450°C) temperaturlarda metanolun konversiyası və kiçik molekullu olefinlərin ümumi çıxımı orta temperaturlara nəzərən daha tez azalır. Bu onu göstərir ki, həmin temperaturlarda katalizator sürətlə aktivliyini itirir. Aşağı molekullu olefinlərin çıxımının azalması ilə DME-nin çıxımı artır. Bu fakt iki amillə ilə izah edilir. Birinci – yuxarı temperaturlarda üstünlük təşkil edən ikincili reaksiyalar (hidrogenin köçürülməsi, alkilləşmə və s.) katalizatorun dezaktivləşməsi ilə nəticələnən koksun formalaşmasına səbəb olur. İkinci – aşağı temperatur böyük oliqomerlərin parçalanması üçün kifayət edən temperatur deyil, ona görə belə oliqomerlər katalizatorun kanallarının daxilində qalaraq dezaktivləşməyə səbəb olur. Orta temperaturlara (375°-425°C) gəldikdə isə bu temperaturlarda oliqomerləşmə və krekinq prosesləri müəyyən dərəcədə balanslaşır və çoxlu miqdarda koks yarada bilmirlər. Bu səbəbdən bu temperaturlarda katalizator daha gec dezaktivləşir. MTO prosesi üçün orta temperaturlar daha işlək temperaturlar hesab edilir.

Beləliklə, sonokimyəvi üsulla sintez edilmiş SAPO-34-SK40 katalizatorunun aktivliyi nəticəsində prosesin temperaturunu 75-100°C aşağı salmaq mümkün olmuşdur. 375°C proses üçün optimal temperatur olaraq götürülmüşdür. Göstərilmişdir ki, az enerji sərf etməklə ultrasəs dalğalarının aşağı tezliyindən (40%) istifadə etdikdə belə ideal səth xüsusiyyətlərinə malik aktiv katalizator sintez etmək mümkündür.

Sintez olunmuş γ -Al₂O₃ oksidi üzərində metanoldan dimetil efirinin alınması prosesinin tədqiqi

Bu məqsədlə Al və dixloretan əsasında nanostrukturlu γ -Al₂O₃ katalizatoru sintez edilmiş və hopdurulma üsulu ilə Zn metalı ilə modifikasiya edilmişdir (Zn/ γ -Al₂O₃). γ -Al₂O₃ və (Zn/ γ -Al₂O₃) üçün kristallitlərinin orta ölçüləri uyğun olaraq 9 və 15 nm təşkil etmişdir.

Bu katalizatorların iştirakında metanolun dimetil efrinə çevrilməsi istiqamətində katalitik testlər 300°C temperaturda və 16 saat reaksiya müddətində aparılmışdır (şək.8).



Şəkil 8. Metanolun konversiyasının və dimetil efrin çıxımının reaksiya müddətindən asılılıq qrafikləri

Qeyd olunan göstəriciləri analiz etdikdə görünür ki, γ -Al₂O₃ nümunəsi Zn-lə modifikasiya olunmuş nümunəyə nəzərən nisbətən daha aktivdir. Tədqiq olunan katalizatorların səth xüsusiyyətləri (γ -Al₂O₃ və Zn/ γ -Al₂O₃ üçün uyğun olaraq 56.2 və 49.7 m²·q⁻¹) anlayışına əsasən aydındır ki, metanolun konversiyası səthin sahəsi artdıqca yüksəlir. Kristallitin ölçüsünün kiçik olması ilə isə əmələ gələn efrin mikroməsələlərə daxil olması çətinləşdiyindən, sonrakı çevrilmələrə məruz qalmır. Bu efrin çıxımının yüksək olmasına və eyni zamanda katalizatorun uzun müddət aktiv qalmasına səbəb olur.

Aparılan bütün tədqiqatların nəticəsində metanoldan dimetil efrinə və aşağı molekullu olefinlərin alınması üçün ideal səth xüsusiyyətlərinə və kiçik kristallit ölçülərinə malik effektiv və aktiv katalizatorların sintezi və onların iştirakında yüksək seçiciliklə məqsədyönlü məhsulların alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

Beləliklə, əldə edilən təcrübə nəticələrinin yekunu olaraq demək olar ki, Al və dixloretan əsasında alınan, γ formada olan Al oksid katalizatoru dimetil efrinin, hidrotermiki və sonokimyəvi üsullarla sintez edilmiş SAPO-34 isə kiçik molekullu olefinlər, xüsusilə etilen və propilenin alınması üçün yararlı katalizator hesab edilə bilər. Sintez edilmiş katalitik sistemlər əsasında “Metanol” müəssisəsində metanoldan dimetil efrinə və aşağı molekullu olefinlərin istehsalını təşkil etməklə bu məhsullara olan tələbatı ödəmək mümkündür.

NƏTİCƏLƏR

1. Hopdurulma üsulu ilə KH-30 seolitinin (ZSM-5-in analoqu) Mn, Zr, La, (Mn+Zr) metalları ilə modifikasiyasından mono- və bimetallik heterogen katalizatorlar hazırlanmışdır. Aparılmış təcrübələr zamanı Mn-la modifikasiya olunmuş Mn/KH-30 üzərində metanolun aşağı molekullu olefinlərə konversiyasının 36 saat müddətində 35-44% təşkil etdiyi müəyyənləşdirilmişdir.
2. Metanol:su=80:20 (həcm) nisbətindən istifadə olunmaqla aparılan təcrübələr zamanı aşağı molekullu olefinlərin çıxımının 10% artması faktı qeydə alınmış, KH-30 üzərində çıxım 26%-dən 37%-dək, Mn/KH-30-da isə 36%-dən 47%-dək yüksəlmişdir.
3. Hidrotermiki üsulla SAPO-34 sintez edilmiş, strukturlaşdırıcı agent kimi tetraetilammoniumhidroksid/morfolin qarışığından istifadə edildikdə təmiz SAPO-34 fazasına malik silikoalümofofat molekulyar ələyin əmələ gəlməsi və alınan nümunədə kristallitin ölçüsünün 33 nm, səth sahəsinin $S_{\text{BET}}=628 \text{ m}^2\text{q}^{-1}$ olduğu müəyyən edilmişdir.
4. Sintez olunmuş nümunə üzərində metanoldan aşağı molekullu olefinlərin alınması istiqamətində aparılmış təcrübələr zamanı bu nümunənin aktiv və stabil olmaqla katalizator üzərində çevrilmə zamanı C₂-C₄ olefinlərinin çıxımının 78% təşkil etməsi, o cümlədən reaksiya müddətindən asılı olaraq etilenin miqdarının 24-35%, propilenin 26-34%, C₄ olefinlərinin isə 8-12% intervalında dəyişməsi müəyyənləşdirilmişdir.
5. Katalizatorun təkrar istifadəsinin müəyyənləşdirilməsi məqsədilə, onun regenerasiya olunaraq yenidən prosesə qaytarmaqla aktivlik və stabilliyi sınaqdan keçirilmiş, məlum olmuşdur ki, 20 saatlıq reaksiya müddətində hər 4 saatdan bir regenerasiya olunmaqla 16-cı saatda katalizator üzərində etilenin çıxımı 31%, propilenin-30%, C₄ olefinlər isə 6% təşkil edir.
6. Sonokimyəvi üsulla SAPO-34-SK40 sintez edildikdə monodispersləşmə nəticəsində səth sahəsinin $S_{\text{BET}}=987.9 \text{ m}^2\text{q}^{-1}$ -dək yüksəlməsi və optimal temperaturda (375°C) C₂-C₄ olefinlərinin çıxımının 97%, o cümlədən etilenin 31.4%, propilenin 49.4%, butilenlərin isə 16.2% təşkil etdiyi müəyyənləşdirilmiş, katalizatorun aktivliyi sayəsində prosesin temperaturunu 75-100°C aşağı salmaq mümkün olmuşdur.
7. Nanoölçülü kristallara (<10nm) malik olan yeni sintez edilmiş γ -Al₂O₃ və hopdurulma üsulu ilə Zn metalı ilə modifikasiya olunmuş katalizator üzərində 16 saat müddətində metanolun dimetil efirinə çevrilməsi istiqamətində aparılmış testlər göstərmişdir ki, proses zamanı alınan DME-nin çıxımı 95-98% təşkil edir.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə əks olunmuşdur:

1. Ахмедова Р.Г., Бабаева Э.Ф., Кулиев Б.Б., Бабаева Ф.А., Абасов С.И., Ибрагимов Х.Д. Получение низших олефинов из метанола / Akademik T.N.Şahntaxtinskini 85 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. Bakı, 2011, s.130-132
2. Ахмедова Р.Г., Бабаева Э.Ф., Кулиев Б.Б., Агаев В.Ш. Получение диметилового эфира из метанола / Ümummilli lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 89-cu il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VI Respublika Elmi Konfransının materialları. Bakı, 2012, s.90
3. Əhmədova R.H., Babayeva E.F., Quliyev B.B., Babayeva F.Ə., İbrahimov H.C. Alternativ xammal növündən (metanol) istifadə olunmaqla ekoloji təmiz mühərrik yanacağıının alınması / Akademik Ə.M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. Bakı, 2012, s.144
4. Ахмедова Р.Г., Бабаева Э.Ф., Кулиев Б.Б., Бабаева Ф.А., Абасов С.И., Ибрагимов Х.Д., Рустамов М.И. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 цирконием и цинком на конверсию метанола в углеводороды / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференций по нефтехимии. Баку, 2012, с. 344
5. Ahmadova R.H., Rodemerck U., İbragimov H.J., Babaeva F.A., Kondratenko E.V. Effect of dopant and feed composition on methanol conversion to olefins over KN-30 / 17 Norddeutesches Doktoranden Kolloquium der Anorganischen Chemie. Rostock, 2014, p.46
6. Ahmadova R.H., İbragimov H.J., Kolchikova İ.V., Rodemerck U., Kondratenko E.V. Methanol conversion into light olefins over KN-30 modified with different metals / 1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multi-disciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical). Baku, 2014, Azerbaijan, p. 367-368
7. Ахмедова Р.Г., Бабаева Ф.А., Ибрагимов Х.Д., Багирзаде Н.Р., Кольчикова И.В., Ибрагимова З.М. Наноструктурированные катализаторы конверсии метанола / II Российский Конгресс по катализу, сборник тезисов. Самара, 2014, т.1, с.161

8. Ибрагимов Х.Д., Ахмедова Р.Г., Бабаева Ф.А., Кольчикова И.В., Алескерова С.М. Исследование процесса превращения метанола в диметиловый эфир на наноструктурированном катализаторе $Zn/\gamma-Al_2O_3$ / Akademik S.C. Mehdiyevın 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri. Bakı, 2014, I cild, s.80-82
9. Ахмедова Р.Г., Ибрагимов Х.Д., Бабаева Ф.А., Родемерк У., Кондратенко Е.В. Превращение метанола в низшие C_2-C_4 олефины на катализаторах КН-30, модифицированных различными переходными металлами // Neft kimyası və neft emalı prosesləri, 2015, т.16, № 1 (61), с. 41-47
10. Əhmədova R.H., İbrahimov H.C., Babayeva F.Ə. Metanolun ZSM-5 və SAPO-34 katalizatorlarının iştirakı ilə olefinlərə çevrilməsi prosesinin tədqiqi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” elmi-praktik konfransı. Gəncə, 2015, s.164-167
11. Əhmədova R.H., İbrahimov H.C., Babayeva F.Ə. Metanolun aşağı molekullu olefinlərə çevrilməsi prosesinə suyun tədqiqinin təsiri / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” IX respublika elmi konfransı. Bakı, 2015, s.145
12. Ibragimov H.J., Babaeva F.A., Ahmadova R.H., Rodemerck U., Kondratenko E.V. A comparative study of methanol conversion to light olefins over SAPO-34 prepared via conventional and ultrasound assisted hydrothermal methods / XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources". Kazan, 2015, Russia, p.690-691
13. Ahmadova R., Ibragimov H., Babaeva F., Kondratenko E. Effect of template source on synthesis process of silicoaluminophosphate catalysts / International Conference: "Thermophysical and mechanical properties of advanced materials" and 4th Rostocker International Symposium: "Thermophysical properties for technical thermodynamics". Baku, 2015, p.64
14. Ahmadova R.H. Difference between catalytic behavior of KN-30 and SAPO-34 zeolites in the process of conversion of methanol to light olefins // Gənc alimlərin əsərləri, 2015, №11, s.30-31
15. Əhmədova R.H., İbrahimov H.C., Rodemerck U., Kondratenko E.V. Sintez olunmuş SAPO-34 katalizatorunun iştirakı ilə

- metanolun olefinlərə çevrilməsi prosesinin tədqiqi // Kimya Problemləri Jurnalı, 2016, №1, s. 9-16
16. Əhmədova R.H., İbrahimov H.C., Babayeva F.Ə. SAPO-34 silikoalümoqsfat seolitinin katalizator kimi metanolun olefinlərə çevrilməsi prosesində tədqiqi / IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии. Баку, 2016, с.65
 17. Ahmadova R.H., İbragimov H.J., Rustamov M.İ., Kondratenko E.V. Characteristic properties of synthesis process of olefins from methanol over microporous silicoaluminophosphate catalysts // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, 2016, №1, s.40-43
 18. Ahmadova R.H., İbrahimov H.J., Babayeva F.A., Rustamov M.İ., Kondratenko E.V. The perspective of methanol to olefins process over nanostructured zeolite catalysts, mechanism and synthesized methods: a review // Processes of petrochemistry and oil refining, 2017, v.18, № 2, p.171-187
 19. Babayeva F.A., Akhmedova R.H., İbragimov H.J., Abasov S.İ., Rustamov M.İ. Catalyst for obtaining motor fuel from methanol / 4th International conference, Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals. Adriatic Riviera, Gabisse Mare, 2017, Italy, p.143-144
 20. Ahmadova R., İbragimov H., Kondratenko E., Rodemerc U. Synthesis of SAPO-34 catalysts via sonochemically prepared method and its catalytic performance in methanol conversion to light olefins // Applied Petrochemical Research, 2018, v.8, №1, p.13-20

Müəllif, elmi rəhbərlərinə, AMEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutu ilə Rostok Universiteti Kataliz İnstitutu (Rostok, AFR) arasında müştərək əməkdaşlıq çərçivəsində görülmüş işlərdə verdikləri dəyərli elmi məsləhətlər və göstərdikləri dəstəyə görə k.e.d., professor Yevgeniy Kondratenkoya, doktor David Linkeyə, doktor Uve Rodemerkə həmçinin AMEA NKPI və Kataliz İnstitutunun (Rostok, AFR) əməyi keçən bütün digər əməkdaşlarına dərin təşəkkürünü bildirir.

Р.Г. Ахмедова

**Исследование процесса получения диметилового эфира и
низкомолекулярных олефинов из метанола на наноразмерных
и наноструктурированных катализаторах**

РЕЗЮМЕ

Проведен процесс получения диметилового эфира (ДМЭ) и низших C_2-C_4 олефинов из метанола (МТО) на наноструктурированных $\gamma-Al_2O_3$ и КН-30 (аналог ZSM-5) цеолите и их модификация различными переходными металлами, а также на силикоалюмофосфатных SAPO-34 катализаторах, синтезированных гидротермическими и сонохимическими методами. Изучено влияние метанол-водной смеси и температуры процесса, а также регенерации катализатора на выход целевых продуктов. В результате проведенных опытов на $\gamma-Al_2O_3$ получен ДМЭ с выходом 95-98%. При проведении процесса на катализаторе Mn/КН-30 в течении 36 ч выход низших олефинов составил 35-44%. С добавлением 20 об.% воды на сырье выход низших олефинов в присутствии КН-30 и Mn/КН-30 увеличивается на 10%. При гидротермическом синтезе катализатора SAPO-34 с использованием смеси двух структурированных агентов - тетраэтиламмоний-гидроксида и морфолина выход C_2-C_4 олефинов составлял 78%. При изучении возможности повторного использования образца катализатора после его регенерации, были получены олефины с выходом 67%, при этом увеличивалось время работы катализатора. С применением сонохимии из-за монодиспергированных частиц получен катализатор с высокой площадью поверхности ($928 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) и меньшим размером кристаллита (27 нм). При осуществлении процесса МТО на этом катализаторе получено 97% низкомолекулярных олефинов, при этом за счет активности катализатора температура процесса уменьшена на 75-100°C.

Количество и характер кокса, накопленного на используемых образцах во время процесса определялись с использованием термопрограммированного окисления (ТПО), из которого следует, что характер кокса на разных сериях катализаторов одинаков.

Изучены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов, определены их структура, фазовые и поверхностные свойства. Установлен механизм получения первичных углеводов с С-С связью из метанола.

Investigation of the process of obtaining dimethyl ether and light olefins from methanol over nanosized and nanostructured catalysts

SUMMARY

The process of obtaining of dimethyl ether (DME) and light C₂-C₄ olefins from methanol (MTO) was carried out over nanostructured γ -Al₂O₃ and KH-30 (analogue of ZSM-5) zeolite and their modification with different transition metals, also over silicoaluminophosphate SAPO-34 catalysts, synthesized via hydrothermal and sonochemical methods. Influence of methanol-water mixture and process temperature, also catalyst regeneration on yield of purposeful products was studied. In result of conducted tests over γ -Al₂O₃ DME was obtained with 95-98% yield. Over Mn/KH-30 catalyst yield of light olefins was 35-44% during 36 h process. With addition of 20 vol.% water to feedstock the yield of light olefins over KH-30 and Mn/KH-30 was increased to 10%. Over hydrothermally synthesized SAPO-34, with using of two structure directing agents: tetraethylammonium-hydroxide and morpholine, the yield of C₂-C₄ olefins was 78%. To determine the reuse of the sample after its regeneration, olefins were obtained with a 67% yield on it; while the operating time of the catalyst was increased. With application of sonochemistry, because of monodispersed particles, the catalyst was obtained with high surface area (928m²g⁻¹) and less crystallite size (27nm). During MTO process over this catalyst 97% light olefins was achieved. Besides, owing to activity of the catalyst, process temperature was decreased to 75-100°C.

The amount and character of coke, deposited over catalysts during the process, was determined with using of thermoprogrammed oxidation (TPO), according to results the character of coke over different series catalysts is similar.

Also, physico-chemical characteristics of synthesized catalysts were studied, their structure, phase and surface properties were determined. The mechanism of obtaining of first hydrocarbons with C-C bond was established.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ.АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

РЕНА ГАДЖИАГА КЫЗЫ АХМЕДОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОЛЕФИНОВ ИЗ МЕТАНОЛА НА НАНОРАЗМЕРНЫХ
И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баку-2018