

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

Əlyazması hüququnda

ELMİR MƏQSƏD oğlu BABAYEV

QAZ FAZADA XLORTOLUOLLARIN HETEROGEN
KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏSİ REAKSİYALARININ
KİNETİKASI VƏ MEXANİZMİ

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiya işinin

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

BAKI – 2018

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Ekoloji kataliz" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

k.ü.e.d., professor

Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

Rəsmi opponetlər:

k.ü.e.d., professor

Vaqif Məlik oğlu Əhmədov

k.ü.e.d., professor

Nazim Telman oğlu Şamilov

Aparıcı təşkilat:

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu,
"Ətraf mühitin radiasiya kimyası" laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi "___" _____" 2018-ci il tarixində saat__ da AMEA-nın akad. M.F. Nağıyev adına "Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun" nəzdindəki – D.01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti 113.

E-mail: kqki@kqki.science.az.

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

Avtoreferat "___" _____" 2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

D.01.021 Dissertasiya

Şurasının elmi katibi:

k.ü.f.d., b.e.i.

Sevər Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Sənayedə istehsal proseslərində minlərlə ton toksiki çoxnüvəli xloraromatik karbohidrogenlər-bifenillər, dioksinlər və s. tipli birləşmələr alınmışdır ki, bu maddələr kimyəvi, termiki, bioloji cəhətdən olduqca davamlı və bioakkumliyasıya etmə qabiliyyətli birləşmələr olub ətraf mühit və insan orqanizminə fəsadlar yaratması dünya elminə məlumdur. Milyon tonlarla yığılıb qalan bifenillərin istehsalı və tətbiqi Dünya Səhiyyə Təşkilatı tərəfindən çoxdan qadağan edilməsinə baxmayaraq, onlar hələ də mövcuddur. Bu tip birləşmələrin parçalanması zamanı alınan birnüvəli aromatik karbohidrogenlər və onların xlorlu törəmələri də toksik xüsusiyyətləri ilə seçilir. Həmin tipli birləşmələrdən olan xloroluolların zərərsizləşdirilməsi və selektiv oksidləşdirilməsi aktual hesab edilir. Məsələn xloroluolların sadəcə CO₂, Cl₂-yə qədər zərərsizləşdirilməsi deyil, həm də onlardan faydalı maddələrin alınması və xammala qənaətdən ibarətdir.

Ədəbiyyat araşdırmaları zamanı sadə və xlorəvəzli toluolların oksidləşdirilməsinə dair rast gəlinən materiallarda məqsədli məhsul kimi əsasən xlorbenzaldehyd alınması ümdə məsələ olmuşdur. Mövcud tədqiqatların malein anhidridi və onun xlorlu törəmələrinin selektiv alınması istiqamətində aparılmaması diqqət çəkən məqam olmuşdur. Hansı ki, bu maddələr polifunksional birləşmələr kimi bir çox efirlərin, dərman preparatlarının, isti və soyuqadavamlı sürtkü materiallarının, boyaların, doymamış poliefir qətranlarının, sopolimerlərin, bioloji aktiv birləşmələr kimi aqrokimyəvi maddələrin, həmçinin, üzvi sintezdə müxtəlif intermediatların alınmasında geniş miqyasda tətbiq olunur.

Xloraromatik birləşmələrin zərərsizləşdirilməsinin bir sıra üsulları olsa da, üstünlük katalitik oksidləşməyə verilir. Lakin burada əsas çətinlik aktiv və selektiv katalizatorların sintezi ilə bağlıdır. Eyni zamanda ətraf mühitə atılan xloraromatik birləşmələrin qatılıqlarının da çox az olması katalitik oksidləşmə prosesinin qaz fazada aparılmasını vacib edir.

İşin məqsədi qaz fazada xloroluolların malein anhidridi və onun xlorlu törəmələrinə heterogen katalitik selektiv oksidləşməsi reaksiyası üçün aktiv oksid sistemlərin sintezi və seçilməsi, reaksiyanın kinetik

qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqi, reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxeminin seçilməsi və prosesin kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

İşin elmi yeniliyi. Mono-, di- və trixloroluolların malein, mono və dixlormalein anhidridlərinə oksid katalizatorları iştirakında selektiv oksidləşməsi həyata keçirilmişdir. Sintez edilmiş vanadium oksid əsaslı katalizator nümunələrindən modifikasiya edilmiş və daşıyıcılar üzərində olanların daha aktiv və selektiv olması göstərilmişdir.

İstifadə olunan katalitik sistemlər və oksidləşmə reaksiyasının məhsulları müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları – skanedici elektron mikroskop, element analizi, infraqırmızı spektroskopiya, termiki analiz, rentgen faza analizi, qaz xromatoqrafiyası ilə tədqiq edilərək quruluş-xassə-aktivlik arasında korrelyasiya müəyyən edilmişdir.

Katalitik sistemlərin alınma üsullarının, daşıyıcıların təbiətinin, modifikatorların katalizatorların aktivliyinə təsiri aydınlaşdırılmışdır.

Oksidləşmə reaksiyasına temperaturun, reaksiya müddətinin, reaksiya komponentlərinin qatılığının təsiri müəyyən edilərək kinetik qanunauyğunluqlar öyrənilmiş, kinetik model tərtib edilmiş və modelin parametrləri hesablanmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Xloroluolların heterogen katalitik zərərsizləşdirilməsi prosesi üçün modifikasiya edilmiş vanadium oksid əsaslı aktiv katalizatorlar seçilmişdir. Oksidləşmə prosesindən alınan birləşmələr tərkibinin çoxfunksiyalı olmasına görə efirlərin, boyaq, dərman və aqrokimyəvi maddələrin alınmasında, parfümeriya materialları üçün mühüm əhəmiyyətli intermediat kimi, həmçinin sürtkü materiallarının, doymamış poliefir qətranlarının, sopolimerlərin sintezində istifadə bilər. Bununla belə, xloroluolların katalitik oksidləşməsi ilə alınan xloranhidridlərin C₁–C₄ alifatik spirtləri ilə seolit katalizatorlarının iştirakında efirləşmə prosesi ardıcıl bir texnoloji sxemdə birləşdirilmiş, prosesdən alınan məhsulların antibakterial xassələri öyrənilmiş, polimerlərə əlavə və qatqı kimi xassələri tədqiq edilmişdir.

İşin aprobeiasiyası. Dissertasiya işinin materialları əsasında 9 elmi məqalə, 15 konfrans – simpozium məruzələrinin tezisi çap olunmuşdur:

I International Chemistry and Chemical Engineering Conference (Baku, 2013), Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi

konfrans (Gəncə, 2014, 2015, 2018), Российский конгресс по катализу (Самара, 2014), 1st International scientific Conference of young scientists and specialists (Baku, 2014), Baku World Forum of Young Scientists 2014 (Baku, 2014), Akad.T.Şaxtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfrans (Bakı, 2015), International Youth Form, İntegration processes of the world science in 21st century (Ganja, 2016), V Российская конференция “Актуальные проблемы нефтехимии” (Звенигород, 2016), Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Konfrans (Bakı, 2016), Computational chemistry for pollutant mitigation, (Rueil-Malmaison, 2017), The 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry-2017 (Chisinau, 2017), 29 Ulusal Kimya Konqresi (Ankara, 2017), SECAT'17 Catalysis for a more sustainable world (Oviedo, 2017),

Dissertasiyanın həcmi və strukturu. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, ümumi nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinin həcmi kompüter çapı ilə 152 səhifədən ibarətdir. İşdə 28 şəkil, 24 cədvəl və 182 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır.

I fəsildə xloraromatik karbohidrogenlərin zərərsizləşdirilməsinin müasir vəziyyəti araşdırılmış, müxtəlif katalizatorların – qarışıq metal oksidlərinin, fermentlərin, həmçinin elektrokimyəvi və fotokimyəvi proseslərin oksidləşmə reaksiyasına təsir mexanizmi və reaksiyaların kinetikasına dair ən son nailiyyətləri özündə ehtiva edən ədəbiyyat materialları müqayisəli təhlil olunmuş, dissertasiya işinin məqsədi müəyyənləşdirilmişdir.

II fəsildə xloroluolların malein, mono- və dioxloromalein anhidridlərinə selektiv katalitik oksidləşməsi prosesinin aparılmasının təcrübə hissəsi verilmişdir. Sintez olunmuş katalizator nümunələrinin element analizi, skanedici elektron mikroskop, termiki analiz, azotun adsorbsiya-desorbsiyası və rentgen faza analizlərinin nəticələri verilmişdir.

III fəsildə Modifikasiya edilmiş oksovanadium katalizatorları iştirakında mono-, di- və trixloroluolların malein, mono və dioxloromalein anhidridlərinə heterogen selektiv katalitik oksidləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının nəticələri göstərilmişdir.

Oksidləşmə prosesi üçün tətbiq edilən katalizatorların aktivlikləri, dezaktivləşmə dinamikası, reaktivləşmə üsullarının tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

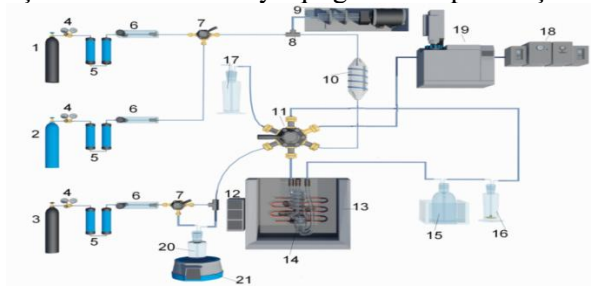
IV fəsilə Xloroluolların malein, mono və dixlormalein turşu anhidridlərinə heterogen katalitik oksidləşmə reaksiyasının kinetika və mexanizmi verilmiş, təklif olunan kinetik modelin parametrləri hesablanmışdır.

Sonda aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Ətraf mühitə və insan orqanizminə zərərli təsir göstərən, toksiki və bioakkumulyasiya qabiliyyətli xloraromatik karbohidrogenlərin, o cümlədən xlorəvəzli toluolların oksidləşdirilməklə selektiv zərərsizləşdirilməsi aktual məsələlərdəndir. Tərəfimizdən qaz fazada xlorəvəzli toluolların selektiv olaraq malein anhidridi və onun xlorlu törəmələrinə heterogen katalitik oksidləşdirilməsi həyata keçirilmişdir.

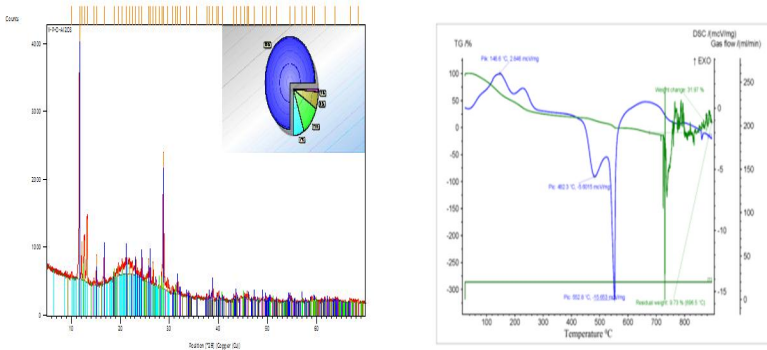
Xlorəvəzli toluolların selektiv oksidləşmə prosesləri şəkil 1-də təsvir olunan axın tipli, şərti olaraq üç hissəyə – hazırlıq, katalitik, analitik hissələrə bölünmüş katalitik laboratoriya qurğusunda aparılmışdır.



Şəkil 1. Xlorəvəzli toluolların selektiv katalitik oksidləşdirici zərərsizləşdirməsi proseslərini həyata keçirmək üçün yığılmış təcrübi qurğunun eskiz modeli: 1.Hava balonu, 2.Oksigen balonu, 3.Azot balonu, 4.İkikameralı reduktor, 5.Filtrlər, 6.Flometr, 7.Üççixışlı kran, 8.Qarışdırıcı, 9.Mikroqidalandırıcı, 10.Buxarlandırıcı, 11.Altıyollu kran, 12.Temperatur tənziməyici, 13.Termostat, 14.Reaktor, 15–17.Tutucular, 18.Xromatoqraf qazlarının hazırlıq bloku, 19.Qaz xromatoqraf, 20.Saturator, 21.Qızdırıcı

Katalitik oksidləşmə proseslərini həyata keçirmək üçün aşağıdakı şərait seçilmişdir: həcmi sürət 3000-4000 san^{-1} , temperatur 653–773K, reagentlərin mol nisbəti 1:1–1:25, kontakt müddəti 0.2–1.2 san, katalizatorun aktiv komponentlərinin kütlə nisbətinin 1:1–1:6, ümumi miqdarı isə 10%-ə qədər. Katalitik çevrilmə prosesi başa çatdıqdan sonra alınmış reaksiya qarışığı soyudulur, reaksiyanın yan məhsulları olan zərərli qazlar tutulur, həm katalizator, həm də reaksiya məhsulları prosesdən çıxarılaraq analiz edilir.

Xloroluolların katalitik oksidləşmə reaksiyalarından alınan maddələr və prosesdə tətbiq olunan katalizatorlar fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

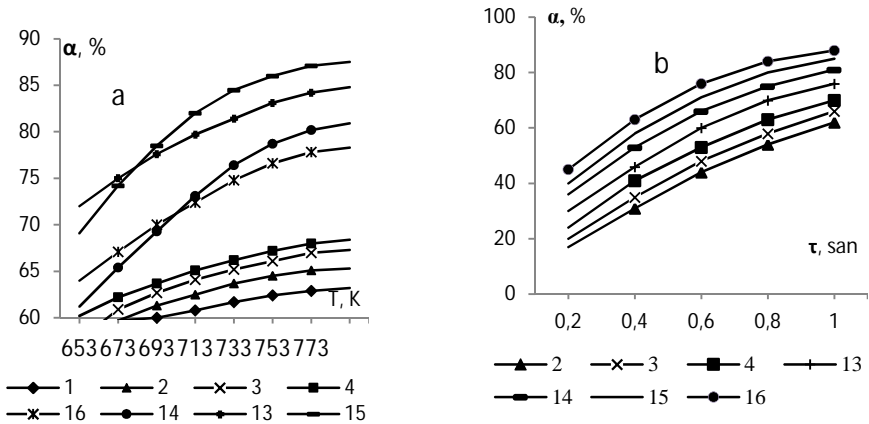


Şəkil 2. V-P-O/SiO₂ katalizatorunun rentgen faza diaqramı və termoqravimetrik əyrisi.

Reaksiya məhsulları olan malein (MA), monoxlor malein (MXMA) və dioxlor malein (DXMA) anhidridləri HP-5 kolonkası və FİD detektoru ilə təchiz edilmiş Agilent GC7820A qaz xromatografında analiz edilmişdir. Eyni zamanda ilkin komponentlərin və alınmış maddələrin İQS analizi aparılmış, funksional qruplara aid məlumatlar spektrlərə əsasən araşdırılaraq müvafiq qiymətləri (685sm^{-1} , 735sm^{-1} , 1597sm^{-1} , 1654sm^{-1} , 1728sm^{-1} , 1799sm^{-1} , C(alif)-H – 2800sm^{-1} , C(arom)-H – 3100sm^{-1}) müqayisəli təhlil edilmişdir. Sintez edilmiş və oksidləşmə reaksiyalarında tətbiq olunmuş katalizator nümunələrinin element analizi həyata keçirilərək katalitik sistemlərin tərkibinin nəzəri və praktiki uyğunluğu yoxlanılmış, nəticələrin oxşarlığı müəyyən edilmişdir. Bununla belə katalizatorların

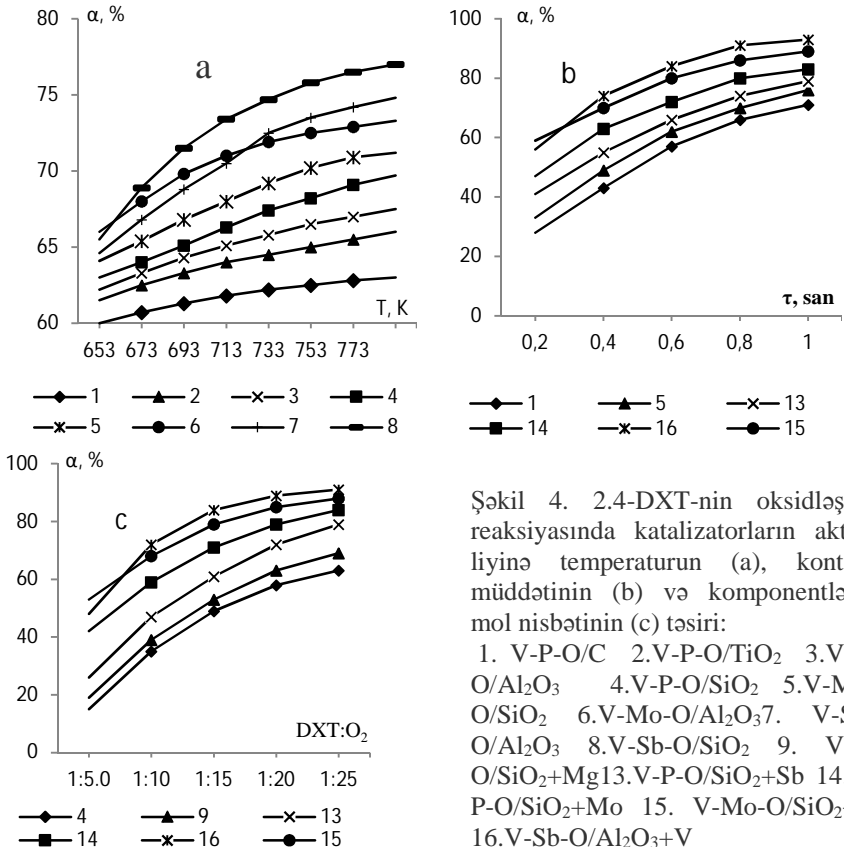
qarışıq fazalardan ibarət olması və həmin fazaların tərkibdə paylanma göstəriciləri rentgen faza analizi, eləcə də səthə dair məlumatlar müvafiq diaqramlar və göstəricilər əsasında alınan məlumatlar dissertasiyada cədvəl, həmçinin diaqram formasında öz əksini tapmışdır.

Aromatik, alkilaromatik karbohidrogenlər və onların xlorlu törəmələrinin oksidləşdirilməsi prosesləri əsasən V, Mo, Sb, P və digər oksidlərin iştirakı ilə həyata keçirilir. İlkin olaraq bir sıra oksid katalitik sistemlərin onların müvafiq duzlarından çökdürmə, hopdurma, birgə çökdürmə və hopdurma, mexano-kimyəvi üsullardan istifadə etməklə alınması, onların xlorluolların oksidləşmə proseslərində aktivliklərinin müəyyən olunması qarşıya qoyulmuşdur. Daha aktiv və selektiv 16 katalizator müəyyən olunmuş və xlorluolların katalizatorun həm tərpənməz, həm də "psevdoqaynar" layında açıq axınlı reaktorlarda oksidləşmə prosesi aparılaraq katalizatorların aktivlikləri müəyyən edilmişdir.



Şəkil 3. 4-XT-nin oksidləşmə reaksiyasında katalizatorların aktivliyinə temperaturun (a), kontakt müddətinin (b) təsiri 1. V-P-O/C 2.V-P-O/TiO₂ 3.V-P-O/Al₂O₃ 4.V-P-O/SiO₂ 6.V-Mo-O/Al₂O₃ 7. V-Sb-O/Al₂O₃ 8.V-Sb-O/SiO₂ 9. V-P-O/SiO₂+Mg 10. V-Mo-O/Al₂O₃+Mg 13.V-P-O/SiO₂+Sb 14.V-P-O/SiO₂+Mo 15. V-Mo-O/SiO₂+V 16.V- Sb-O/Al₂O₃+V

Tərpənməz katalizator laylı reaktorda xloroluolların konversiyası “psevdoqaynar” katalizator laylı reaktora nisbətən yüksək olsa da, selektivliyi bir qədər aşağıdır. Tədqiq olunan oksidləşmə proseslərində məqsəd xloroluolların zərərsizləşdirilməsi ilə yanaşı yuxarıda qeyd olunan faydalı maddələrin alınması olduğundan, xloroluolların selektiv oksidləşməsinin məhz “psevdoqaynar” katalizator laylı reaktorda aparılması məqsədəuyğun hesab edilmişdir.



Şəkil 4. 2,4-DXT-nin oksidləşmə reaksiyasında katalizatorların aktivliyinə temperaturun (a), kontakt müddətinin (b) və komponentlərin mol nisbətinin (c) təsiri:

1. V-P-O/C
2. V-P-O/TiO₂
3. V-P-O/Al₂O₃
4. V-P-O/SiO₂
5. V-Mo-O/SiO₂
6. V-Mo-O/Al₂O₃
7. V-Sb-O/Al₂O₃
8. V-Sb-O/SiO₂
9. V-P-O/SiO₂+Mg
13. V-P-O/SiO₂+Sb
14. V-P-O/SiO₂+Mo
15. V-Mo-O/SiO₂+V
16. V-Sb-O/Al₂O₃+V

Göstərilmişdir ki, katalizator nümunələrindən daşıyıcılar üzərində olan və modifikasiya olunmuşlar daha çox aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir.

Xlortoluolların (4-XT və 2.4-DXT) malein anhidridi və onun xlortlu törəmələrinə selektiv oksidləşmə reaksiyalarında katalizatorun aktivliyinə temperaturun, reagentlərin mol nisbətinin, kontakt müddətinin təsiri müəyyən olunmuşdur (Şəkil 3, 4).

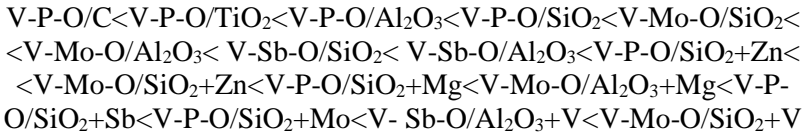
Cədvəl 1.

3.4-Dixlortoluolun V-P-O/SiO₂+Mo katalizatorunun iştirakı ilə oksidləşmə reaksiyasına texnoloji parametrlərin təsiri

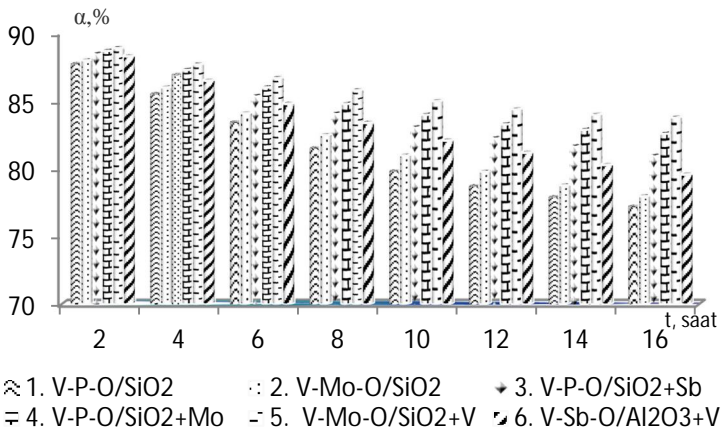
Texnoloji parametrlər	3.4-DXT-nin konversiyası,%	Oksidləşmə reaksiya məhsullarının çıxımı, %					Selektivlik, %	
		DXMA	MA	XBA	CO ₂	Digər reaksiya məhsulları	DXMA	XBA
T, K.	τ=0.8san, v=1:20							
653	68	20	5	-	38	-	25	-
673	75	24	8	4	34	-	32	8
693	82	30	10	8	28	3	36	10
713	86	35	12	10	24	3	40	12
733	90	38	14	12	21	4	42	13
753	96	34	11	8	36	5	36	8
τ, san	T=733K-də, v=1:20							
0.2	60	16	2	-	38	-	27	-
0.4	76	25	5	-	35	-	32	-
0.6	84	32	10	8	28	5	38	9
0.8	90	38	14	12	21	4	42	13
1.0	96	33	10	8	27	3	35	8
1.2	99	30	8	5	34	-	30	5
v=DXT:O₂	T=733K, τ=0.8san							
1:1	54	18	2	-	10	-	28	-
1:5	62	20	4	-	35	-	32	-
1:10	73	28	8	6	30	3	36	10
1:15	85	35	12	10	24	4	41	12
1:20	90	38	14	12	21	4	42	13
1:25	95	33	10	8	25	4	36	8

Aparılmış təcrübələrin nəticələrindən aydın olur ki, xlortoluolların katalitik çevrilmə reaksiyalarında vanadium oksid əsaslı katalizatorlardan

C, TiO₂ daşıyıcılar üzərində olanlar 50-60%, SiO₂ və Al₂O₃ üzərində olan sistemlər 60-70% aktivlik göstərdikləri halda, həmin sistemlər Mg, V, Mo, Sb ilə modifikasiya olunduqda sistemlərin aktivlikləri 95-98%-ə qədər çatır və katalizatorların aktivlik sırası belə olmuşdur:

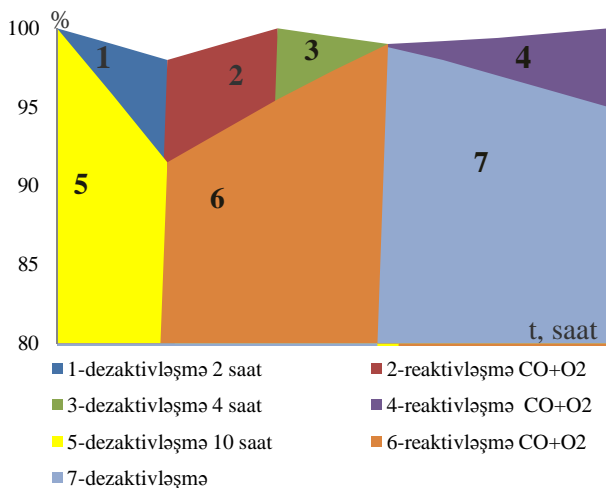


Şəkil 3,4 və cədvəl 1-dən də məlum olur ki, istər monoxloroluolların istərsə də dioxloroluolların katalitik oksidləşmə proseslərində V-P-O/SiO₂+Sb, V-P-O/SiO₂+Mo, V-Mo-O/SiO₂+V və V-Sb-O/Al₂O₃+V katalitik sistemləri daha çox aktivlik göstərir. Qaz fazada xloroluolların malein anhidridi və onun xlorlu törəmələrinə heterogen selektiv oksidləşməsi reaksiyalarında katalizatorlar zaman keçdikcə dezaktivləşməyə məruz qalır. Həyata keçirilən tədqiqatlar zamanı dezaktivləşmə dinamikası araşdırılmış yuxarıda qeyd olunan və daha çox aktivlik göstərən dörd katalitik sistemdən V-P-O/SiO₂+Mo və V-Mo-O/SiO₂+V katalizatorlarının daha aktiv olması müəyyən edilmişdir.



Şəkil 5. 4-XT oksidləşmə reaksiyasında T=733K, τ=0.8san şəraitində katalizatorların dezaktivləşmə dinamikası.

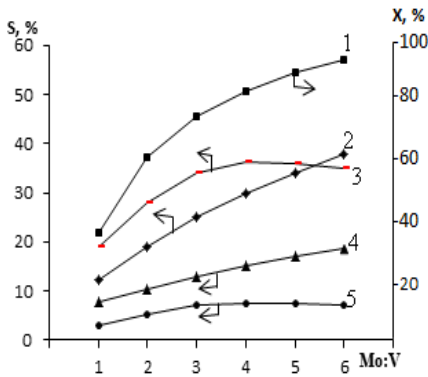
Belə ki, bu katalizatorlar ilk 4 saat müddətində öz aktivliklərini 2-3%, sonrakı 10 saat müddətində 5-6% və 16 saatda isə 7-8% itirir. Oksidləşmə reaksiyalarında istifadə olunan oksovanadium katalizatorlarının zamandan asılı olaraq dezaktivləşmə dinamikası şəkil 4-də göstərilmişdir. Dezaktivləşməyə səbəb kimi əsas faktor oksidləşmə reaksiyaları nəticəsində az miqdarda da olsa yaranan polikondensləşmə məhsullarının və suyun katalizatorun aktiv mərkəzlərini qismən örtməsi hesab olunur. Dezaktivləşmiş katalizator nümunələrinin aktivliklərini bərpa etmək üçün ədəbiyyatdan məlum olan ənənəvi üsullardan (10 saat müddətdə O_2 oksidləşdirməklə) istifadə edilsə də, arzuolunan nəticələr alınmamışdır. Lakin tərəfimizdən ilk dəfə olaraq həyata keçirilən qeyri-ənənəvi üsulla – katalizatorların səthinə $CO+O_2$ verməklə (konyuqə) birgə oksidləşmə reaksiyası nəticəsində onların reaktivləşməsi gerçəkləşdirilmiş və dövrü olaraq dezaktivləşmə-reaktivləşmə dinamikası öyrənilmişdir (Şəkil 6.). Bu üsulla reaktivləşdirilən katalitik sistemlər öz aktivliklərini tam bərpa etmişdir.



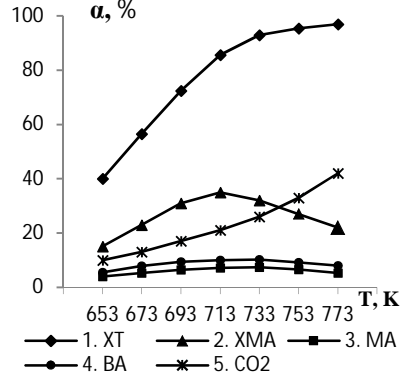
Şəkil 6. V-Mo-O/SiO₂+V nümunəsinin reaktivləşmə dinamikası

Qaz fazada xloroluolların malein anhidridi və onun xlorlu törəmələrinə selektiv oksidləşməsi reaksiyalarının kinetik qanunauyğunluqları ilk dəfə olaraq V-P-O/SiO₂+Mo və V-Mo-O/SiO₂+V

katalizatorlarının iştirakında geniş və hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Kinetik parametrlərin geniş dəyişmə intervallarında temperatur 653-773 K, ilkin komponentlərin (xlortoluol : oksigen) 1-5:1:25 mol nisbətləri, reaksiya müddəti 16 saat, katalizatorun aktiv komponentlərinin 1:1-1:6 nisbətində oksidləşmə reaksiyasının gedişinə təsiri öyrənilmişdir (şəkil 7,8). Molibdenin vanadiuma olan nisbətinin 1:1-1:3 qiymətlərində anhidridlərin çıxımı artdığı halda, katalizatorun tərkibində olan vanadiumun miqdarının sonrakı 1:6-a qədərki artımı zamanı reaksiyanın xlorbenzaldehydin çıxımının artması istiqamətində getməsi müşahidə olunmuşdur (şəkil 7). Bununla belə, xlortoluolların xlor atomlarının tərkibindəki miqdarı və yerinin oksidləşmə prosesinin gedişatına təsiri müəyyən edilərək göstərilmişdir ki, xlortoluolların tərkibində xlor atomlarının miqdarı artdıqca onların konversiyası azalır, selektivliyi isə bir qədər artır. Eyni zamanda xlor atomları benzol həlqəsində bir-birinə qarşı o, p, m vəziyyətdə yerl MXMA, yanaşı karbon atomlarında olduqda isə DXMA alınır.

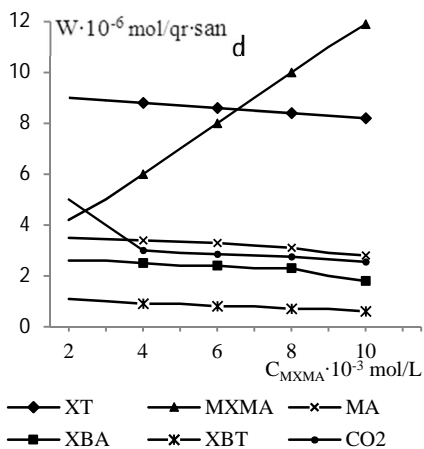
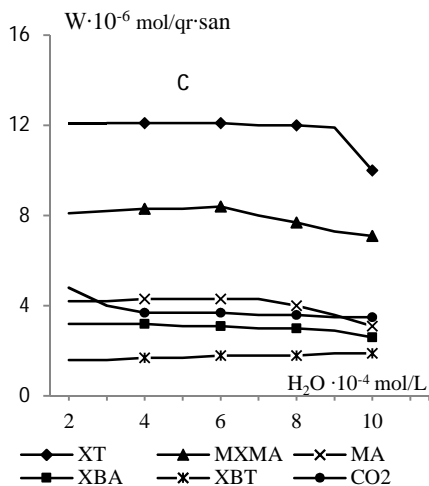
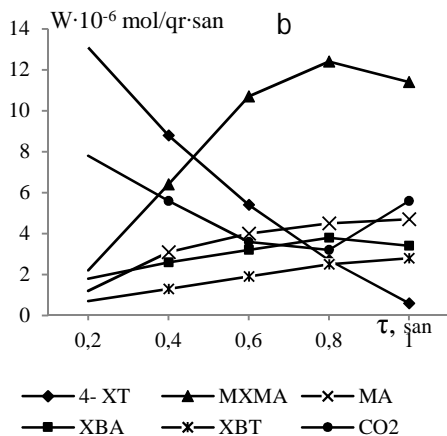
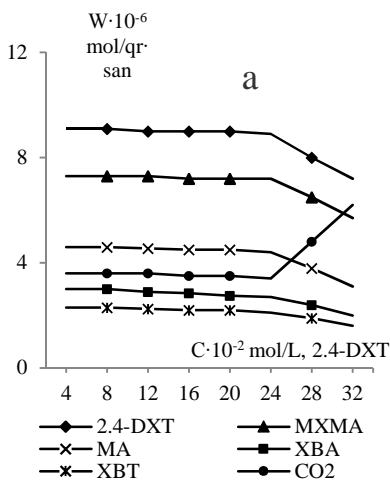


Şəkil 7. V-Mo-O/SiO₂+V katalitik sistemi iştirakında 2.3-DXT-nin oksidləşməsi reaksiyasına Mo:V nisbətinin təsiri (T=733 K, τ=0.8san). 1. 2.3-DXT, 2.CO₂, 3.DXMA, 4.XBA, 5.Ma



Şəkil 8. V-Mo-O/SiO₂+V katalitik sistemi iştirakında 2.5-DXT-nin oksidləşməsinə temperaturun təsiri (τ=0.7san)

Xlortoluolların oksidləşmə prosesinin kinetikasına ilkin və reaksiya məhsullarının qatılığının təsiri müəyyən edilərək nəticələr şəkil 9-də verilmişdir.

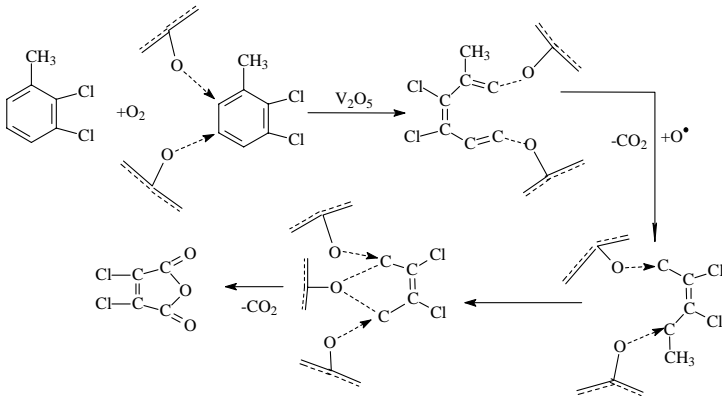
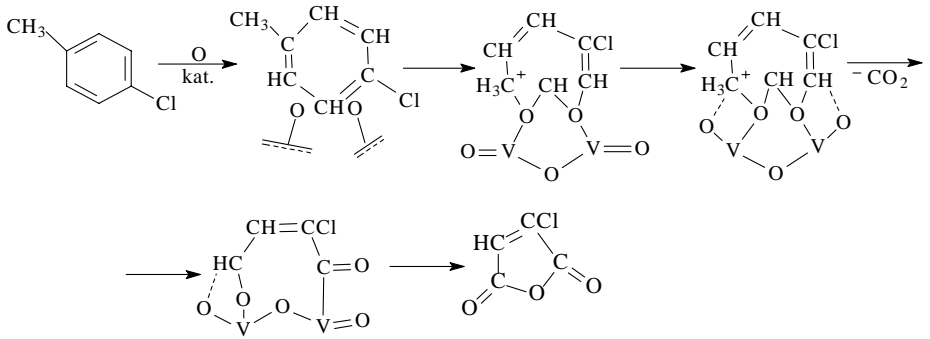


Şəkil 9. 2,4-DXT-nin katalitik oksidləşməsi reaksiyasının sürətinə ilkin komponentlərin (a), reaksiya məhsullarının qatılığının (c, d) və zamanın təsiri (b).

Alınmış nəticələrdən (şəkil 9.a.) görünür ki, 2,4-DXT-nin qatılığının $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l-dən $24 \cdot 10^{-2}$ mol/l-ə qədər dəyişməsi oksidləşmə reaksiyasının sürətinə o qədər də təsir etmir. Belə ki, bu zaman istər

MXMA-nın və istərsə də digər məhsulların alınma sürətləri o qədər də dəyişmir. 2,4-DXT-nin qatılığının $24 \cdot 10^{-2}$ mol/l-dən sonrakı artımında reaksiya məhsullarının sürəti azalmaqla yalnız CO_2 -nin alınma sürəti artır. Reaksiyadan alınan suyun qatılığının reaksiya sürətinə təsiri araşdırılıaraq (şəkil 9 c.) onun qatılığının $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l-ə qədər artımının reaksiya sürətinə təsir etmədiyini müəyyən etmişik. Reaksiya məhsulları olan MXMA (şəkil 9.d.) və DXMA-nın qatılıqlarının dəyişməsinin reaksiyanın sürətinə praktik olaraq təsir etmədiyi müəyyən edilmişdir.

Mono və dixlortoluolların vanadium əsaslı oksid katalizatorları üzərində oksidləşməsi aşağıdakı kimi təsəvvür edilə bilər:



Xlortoluolların mərhələli oksidləşmə prosesinin mexanizmini sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar

1. $2 Z + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{K_1} 2 ZO$
2. $ZO + XT \xrightleftharpoons[k_{-2}]{K_2} ZOXT$
3. $ZOXT + O_2 \xrightarrow{K_3} ZOXMMA + ZOH_2O + 3 CO_2$
4. $ZOXT + O_2 \xrightarrow{K_4} ZOMA + ZOH_2O + HCl + 3 CO_2$
5. $ZOXT + O_2 \xrightarrow{K_5} ZOH_2O + 7 CO_2 + HCl$
6. $ZOXT + O_2 \xrightarrow{K_6} ZOXBBA + H_2O$
7. $ZOXMMA + O_2 \xrightarrow{K_7} ZOH_2O + 4 CO_2 + HCl$
8. $ZOMA + O_2 \xrightarrow{K_8} ZOH_2O + 4 CO_2$
9. $ZOXBBA + O_2 \xrightarrow{K_9} ZOH_2O + 7 CO_2 + HCl$
10. $ZOXMMA \xrightleftharpoons[k_{-10}]{K_{10}} ZO + XMMA$
11. $ZOMA \xrightleftharpoons[k_{-11}]{K_{11}} ZO + MA$
12. $ZOXBBA \xrightleftharpoons[k_{-12}]{K_{12}} ZO + XBA$
13. $ZOH_2O \xrightleftharpoons[k_{-13}]{K_{13}} ZO + H_2O$
14. $ZOH_2O + XT \xrightleftharpoons[k_{-14}]{K_{14}} ZOH_2OXT$
15. $ZOH_2OXT + O_2 \xrightarrow{K_{15}} ZOXMMA + H_2O + CO_2$
16. $ZOH_2OXT + O_2 \xrightarrow{K_{16}} ZOMA + H_2O + HCl$

$$W_1 = k_1 C_Z \cdot P_{O_2} - k_{-1} C_{ZO}$$

$$W_2 = k_2 C_{ZO} \cdot P_{XT} - k_{-2} C_{ZOXT}$$

$$W_3 = k_3 C_{ZOXT} \cdot P_{O_2}$$

$$W_4 = k_4 C_{ZOXT} \cdot P_{O_2}$$

$$W_5 = k_5 C_{ZOXT} \cdot P_{O_2}$$

$$W_6 = k_6 C_{ZOXT} \cdot P_{O_2}$$

$$W_7 = k_7 C_{ZOXMMA} \cdot P_{O_2}$$

$$W_8 = k_8 C_{ZOMA} \cdot P_{O_2}$$

$$W_9 = k_9 C_{ZOXBBA} \cdot P_{O_2}$$

$$W_{10} = k_{10} C_{ZOXMMA} - k_{-10} P_{XMMA} \cdot C_{ZO}$$

$$\begin{aligned}
 W_{11} &= k_{11} C_{ZOMA} - k_{-11} P_{MA} \cdot C_{ZO} \\
 W_{12} &= k_{12} C_{ZOXBA} - k_{-12} P_{XBA} \cdot C_{ZO} \\
 W_{13} &= k_{13} C_{ZOH_2O} - k_{-13} P_{H_2O} \cdot C_{ZO} \\
 W_{14} &= k_{14} C_{ZOH_2O} \cdot P_{XT} - k_{-14} C_{ZOH_2OXT}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{15} &= k_{15} C_{ZOH_2OXT} \cdot P_{O_2} - k_{-15} C_{ZOXMA} \\
 &\quad \cdot P_{H_2O} \cdot P_{CO_2} \\
 W_{16} &= k_{16} C_{ZOH_2OXT} \cdot P_{O_2} - k_{-16} C_{ZOXMA} \\
 &\quad \cdot P_{H_2O} \cdot P_{HCl}
 \end{aligned}$$

Kinetik tənliklərin sistemli şəklində həllini MATLAB proqramından istifadə edilərək aparılmışdır. Reaksiyanın sürəti (W) və sürət sabitlərinin ($k_1 \dots k_{16}$) tapılması Runqe-Kutta üsulundan istifadə edilməklə həyata keçirilmişdir.

$$W_{XT} = \frac{k_1 k_2 k_3 P_{XT} + (k_3 k_4 k_5 + k_6 k_{14} k_{15} k_{16}) P_{O_2}}{1 + (k_3 / k_{-2} k_4 k_5 + k_6 k_{14} k_{15} k_{16}) P_{O_2}} C_{ZO}$$

$$W_{MXMA} = \frac{k_3 k_4 k_{14} k_{15} P_{XT} + k_3 k_4 k_{10} k_{11} P_{O_2}}{1 + (k_3 / k_{-2} k_4 k_5 + k_8 k_9 k_{15} k_{16}) P_{O_2}} C_{ZO}$$

$$W_{CO_2} = \frac{k_3 k_4 k_5 k_6 P_{XT} + k_3 k_4 k_5 k_7 k_9 k_{15} k_{16} P_{O_2}}{1 + k_3 / k_{-2} k_2 k_3 k_4 k_5 k_6 P_{XT} + (k_3 / k_{-2} k_4 k_5 + k_8 k_9 k_{15}) P_{O_2}} C_{ZO}$$

Eyni zamanda nəzəri hesablanmış və təcrübi alınmış qiymətlərin birgə araşdırılması üçün funksiyanın minimallaşdırılması

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^m \left(\frac{C_i^t - C_i^h}{C_i^t} \right)^2$$

üsulundan istifadə edilmişdir. Burada, C_i^t – təcrübi, C_i^h – hesablanmış qatılıqların qiymətləridir.

Xloroluolların katalitik oksidləşməsi prosesinin kinetik modeli tərtib edilmiş və onun parametrləri hesablanmışdır.

Alınmış kinetik parametrlərin qiymətləri aşağıdakı cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri

	T,K			lnK ₀	Q, kC/mol	E, kC/mol
	693	713	733			
K ₁	0,5617·10 ⁻²	0,4322·10 ⁻²	0,3116·10 ⁻²	-6,7201	42,14	-
K ₋₁	0,2142·10 ⁻¹	0,3161·10 ⁻¹	0,5748·10 ⁻¹	2,4351	36,25	-
K ₂	0,7346·10 ⁻¹	0,6517·10 ⁻¹	0,4235·10 ⁻¹	-4,8793	44,82	-
K ₋₂	0,3541·10 ⁻¹	0,5334·10 ⁻¹	0,7183·10 ⁻¹	3,7642	38,01	-
K ₃	4,5219·10 ⁻²	6,1812·10 ⁻²	8,0452·10 ⁻²	12,3814	-	87,54
K ₄	3,8651·10 ⁻²	5,2346·10 ⁻²	7,6132·10 ⁻²	10,4562	-	70,32
K ₅	5,2326·10 ⁻²	6,8623·10 ⁻²	9,1445·10 ⁻²	17,5106	-	96,73
K ₆	2,6743·10 ⁻²	4,1706·10 ⁻¹	6,5332·10 ⁻²	9,1243	-	68,68
K ₇	6,1056·10 ⁻²	7,9113·10 ⁻²	9,0412·10 ⁻²	15,9891	-	84,06
K ₈	5,8233·10 ⁻²	7,0142·10 ⁻²	8,7346·10 ⁻²	10,6224	-	87,75
K ₉	4,3671·10 ⁻²	6,2314·10 ⁻¹	8,5261·10 ⁻¹	9,8734	-	88,45
K ₁₀	0,6235·10 ⁻¹	0,4642·10 ⁻¹	0,2102·10 ⁻¹	-5,4221	52,12	-
K ₋₁₀	0,3762·10 ⁻²	0,6345·10 ⁻²	0,8862·10 ⁻²	-4,342	47,34	-
K ₁₁	0,5481·10 ⁻¹	0,5665·10 ⁻¹	0,7651·10 ⁻¹	2,7644	40,54	-
K ₋₁₁	0,7346·10 ⁻¹	0,6017·10 ⁻¹	0,3356·10 ⁻¹	3,1735	48,67	-
K ₁₂	0,2637·10 ⁻¹	0,5161·10 ⁻¹	0,8018·10 ⁻¹	-4,2823	39,17	-
K ₋₁₂	0,7624·10 ⁻²	0,5718·10 ⁻²	0,3573·10 ⁻²	4,0711	42,12	-
K ₁₃	0,4515·10 ⁻¹	0,6472·10 ⁻¹	0,8122·10 ⁻¹	-3,1122	37,53	-
K ₋₁₃	0,1423·10 ⁻²	0,4864·10 ⁻²	0,7766·10 ⁻²	5,6433	36,46	-
K ₁₃	0,8214·10 ⁻²	0,6321·10 ⁻²	0,3949·10 ⁻²	-4,1278	32,57	-
K ₁₄	0,9457·10 ⁻²	0,7446·10 ⁻²	0,5116·10 ⁻²	-3,7634	47,32	-
K ₋₁₄	0,4311·10 ⁻¹	0,6867·10 ⁻¹	0,8312·10 ⁻¹	4,4151	38,48	-
K ₁₅	5,2763·10 ⁻²	0,7346·10 ⁻²	0,9156·10 ⁻²	11,5732	-	84,77
K ₁₆	6,4351·10 ⁻²	0,1251·10 ⁻²	9,2334·10 ⁻²	10,7884	-	81,35

Hesablanmış və təcrübi nəticələrin orta kvadratik qiymətlərinin müqayisəsi göstərmişdir ki, orta xəta 14-15% təşkil edir. Bu da təklif olunan reaksiya mexanizminin təcrübi nəticələrinin kifayət qədər yaxşı əks etdirməsini göstərir.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Xlortoluolların oksidləşdirilməsi üçün SiO_2 və Al_2O_3 daşıyıcıları üzərində vanadium oksid əsaslı katalitik sistemləri seçilmiş, sintez edilmiş və aktivlikləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, $\text{V-P-O/SiO}_2+\text{Mo}$, $\text{V-Mo-O/SiO}_2+\text{V}$, $\text{V-P-O/Al}_2\text{O}_3+\text{Sb}$, $\text{V-Mo-O/Al}_2\text{O}_3+\text{Mo}$ katalitik sistemləri qaz fazada mono və dixlortoluolların selektiv oksidləşməsi proseslərində yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir.
2. Xlortoluolların oksidləşmə prosesləri “tərpənməz” və “psevdoqaynar” katalizator laylı açıq axınlı reaktorlarda tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, “tərpənməz” katalizator laylı reaktorda xlortoluolların konversiyası “psevdoqaynar” katalizator laylı reaktora nisbətən yüksək, selektivliyi isə bir qədər aşağıdır.
3. Texnoloji parametrlərin geniş dəyişmə intervalında ($T=673-773\text{K}$, $\tau=0.1-1.2$ san, $\text{XT:O}_2=1:1-1:25$) xlortoluolların oksidləşməsinin həm yüksək konversiyasını (80–95%), həm də xloralein anhidridlərinin yüksək selektivliyini (40–45%) təmin edən optimal şərait müəyyən edilmişdir.
4. Xlortoluolların oksidləşmə prosesinin texnoloji parametrləri ilə onların tərkibindəki xlor atomlarının miqdarı və yeri arasında korrelyasiya müəyyən edilərək göstərilmişdir ki, xlortoluolların tərkibində xlor atomlarının miqdarı artdıqca onların konversiyası azalır, selektivliyi isə bir qədər artır. Həmçinin xlor atomları benzol həlqəsində bir-biri ilə o, p, m vəziyyətdə olduqda MXMA, ancaq yanaşı karbon atomlarında yerləşdikdə DXMA alınır ki, bu da digər xloraromatik karbohidrogenlərin oksidləşmə prosesi məhsullarının alınmasını proqnozlaşdırmağa imkan verir.
5. Xlortoluolların oksidləşmə prosesində katalizatorların aktiv komponentlərinin və modifikatorların (əlavələrin) onların aktivlik və selektivliyinə təsiri müəyyənləşdirilərək göstərilmişdir ki, katalizatorun tərkibi $\text{V:P}=1:2$, $\text{Mo:V}=1:2$ nisbətərində olanda proses əsasən MXMA və DXMA-nın alınması istiqamətində gedir. Katalizatorların tərkibində vanadiumun miqdarının 1:2-dən 1:5-ə və yuxarı olduğu halda oksidləşmə prosesi XBA-nın çıxımının artması istiqamətinə yönəlir. Katalizatorun tərkibinə Sb daxil

- edilməsi onun işləmə müddətinin və davamlılığının artmasına gətirib çıxarır.
6. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemlərin aktivliyi onların hazırlanma üsulundan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, çökdürmə, hopdurma, mexano–kimyəvi və birgə çökdürmə–hopdurma üsulu ilə alınmış katalizatorlardan sonuncunun ən yüksək nəticələr nümayiş etdirməsi müşahidə olunmuşdur. Reaksiya sürətinə ilkin komponentlərin və reaksiya məhsullarının qatılıqlarının təsiri də müəyyən edilmişdir.
 7. Xlortoluolların katalitik aktivləşmə prosesləri dezaktivləşmə dinamikası öyrənilərək göstərilmişdir ki, tərənəmz katalizator laylı reaktorlarda dezaktivləşmə prosesi sürətlə baş verir. Ekoloji problemin həlli baxımından xlortoluolların zərərsizləşdirilməsi üçün dərin oksidləşmə prosesini katalizatorun tərənəmz layında, selektiv oksidləşməsi isə psevdoqaynar layında aparılması məqsədəuyğun hesab edilmişdir. Katalizatorun dezaktivləşməsinin əsas səbəbi aktiv mərkəzlərin polikondemsləşmə məhsulları ilə örtülməsi hesab edilərək $\text{CO} + \text{O}_2$ ilə yeni, qeyri-ənənəvi reaktivləşmə üsulu tətbiq olunmuşdur.
 8. Müəyyən edilmişdir ki, xlortoluolun oksidləşmə prosesi oksidləşmə-reduksiya tipli olub ardıcıl-paralel reaksiya mexanizmi ilə baş verir. Həm mono, həm də dixlortoluolların oksidləşmə proseslərinin mərhələli mexanizmi işlənilib hazırlanaraq onun əsasında kinetik model təklif edilmiş, onun parametrləri hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, təklif edilmiş kinetik modelin təcrübi nəticələri daha yaxşı izah edir və xəta 14-15% təşkil edir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:

1. Afendi A., Suleymanov A., Yarmammadov T., Babayev E. Neft məhsullarında olan merkaptanların yeni ekoloji təmiz katalizatorlarla zərərsizləşdirilməsi / I International Chemistry and Chemical Engineering Conferance, Abstracts & Proceedings, Baku, 2013, pp.164

2. Əfəndi A.C., Babayev E.M., Məlikova İ.H., Manafov M.R., Xlorbenzol və xlortoluolun oksid katalizatorlarının iştirakı ilə katalitik zərərsizləşdirilməsi / GDU, Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfrans, Gəncə, 2014, səh. 105-108
3. Бабаев Э.М., Эфенди А.Дж., Айкан Н., Маликова И.Г., Керимова Дж.Р. Изучение каталитического окисления хлорбензолов и хлортолуолов на окисных катализаторах / Российский конгресс по катализу, том 1, Самара, 2014, с.224
4. Afəndi A.C., Aykhan N., İsmayılova B.A., Babayev E.M. Oxidation reactions of chlorobenzene and chlorotoluene in the presence of oxide catalysts / Baku World Forum of Young Scientists 2014, Baku, 26-31 may 2014, pp.143-145
5. Afəndi A.C., İsmayılova B.A., Aykhan N., Babayev E.M. Oxidation reactions of chlorotoluenes in the presence of oxide catalysts / 1st International scientific Conference of young scientists and specialists, The Multidisciplinary Approach in Solutions of Actual Problems of Fundamental and Applied Sciences (Earth, Technical and Chemical) Baku, 2014, pp.407-408
6. İsmayılova B.A., Əfəndi A.C., Məlikova İ.H., Babayev E.M., Rüstəmovə C.T. Malein və Dixlormalein turşusunun mürəkkəb efirlərinin alınması üçün aktiv katalizatorların seçilməsi / GDU, Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi konfrans, II his., Gəncə, 12-13 may 2015, səh. 155-159
7. Əfəndi A.C., Babayev E.M., Yunisova F.Ə., İsmayılova B.A., Aykan N.F. Polixloroluolun Katalitik zərərsizləşdirilməsi / Akad.T.Şaxtaxtinskini 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfrans, Bakı, oktyabr 2015, səh. 30.
8. Efəndi A.C., Babayev E.M., Yunisova F.A., Aykan N.F. Catalytic Activity of Oxovanadium Catalysts Supported SiO₂ or Al₂O₃ in the Selective Oxidation of p-Chlorotoluene // Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology, March 2016- May 2016; A; Vol.5. No.2, pp.17-22 Jecet.org
9. Efəndi A., Babayev E. Heterogeneous selective oxidation of chlorotoluenes/International Youth Forum, İntegration processes of the world science in 21st century, Ganja, 2016, pp.74-75

10. Efendi A.C., Babayev E.M., Yusifova F.A., Aykan N.F., İsmayilova B.A. Gas-Phase selective oxidation of 2-chlorotoluene to chloro-maleic anhydride in the presence of heterogeneous catalysts // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, №1, 2016, səh. 65–68
11. Efendi A.C., Babayev E.M., Yunisova F.A., İsmayilova B.A. Aykan N.F. Current state of catalytic oxidation of alkylaromatic chlorohydrocarbons and its development prospects // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, № 2, 2016, səh.6–20
12. Бабаев Э.М., Эфенди А.Д. Исмаилова Б.А. Каталитическое окисление полихлорсодержащих толуолов / V Российская конференция “Актуальные проблемы нефтехимии”, Звенигород, 2016, с.286-287
13. Efendi A., Babayev E., Malikova İ., İsmayilova B., Aykan N., Gas phase heterogeneous catalytic oxidation of chlorohydrocarbons // *Azərbaycan Kimya J*, №3, 2016, səh.193-205
14. Efendi A.C., Babayev E.M., Melikova I.G., Aykan N.F., İsmayilova B.A. Selective oxidation of chlorotoluenes to chloromaleic anhydrides over oxovanadium catalysts / *Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Konfrans*, 2016, səh.172-173
15. Babayev E.M., Efendi A.C., Melikova I.G., Aykan N.F., İsmayilova B.A. Selective oxidation of chlorotoluenes to chloromaleic anhydrides over oxovanadium catalysts // *Azərbaycan Kimya Jurnalı* № 4, 2016, səh.112-116
16. Efendi A.C., Babayev E.M., Nasiri F.M., İsmayilova B.A., Yunisova F.A. Selective gas phase oxidation of monochlorotoluenes over modified oxovanadium systems supported on Al₂O₃ and SiO₂ // *Journal of Turkish Chemical Society*, №3, 2016, pp.597-605, dergipark.gov.tr
17. Tagiyev D., Efendi A., Babayev E. Oxidative heterogenous catalytic disposal of chlorinated hydrocarbons / *Computational chemistry for pollutant mitigation*, Rueil-Malmaison, France, Abstract volume, 13-14 March 2017, pp.41-42
18. Tagiyev D., Efendi A., Babayev E. Heterogeneous catalytic disposal of chlorobenzenes and chlorotoluenes from industrial

- wastes / The 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry-2017, Chisinau, Moldova, 2017, pp.141
19. A.C.Efendi, D.B.Tagiyev, E.M.Babayev, A.M.Aliyeva, C.T.Rustamova, N.F.Aykan Esterification of dichloromaleic anhydride with low molecular (C₁-C₄) aliphatic alcohol in the presence Zeolite catalysts // *Jornal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology. JECET*; March-may 2017; Sec.A; Vol.6. No.2, pp.122-127 Jecet.org
 20. Efendi A., Babayev E., Tagiyev D., Aliyeva A., İsmayılova B. Nasiri F. Selective Oxidation of Dichlorotoluenes / 29 Ulusal Kimya Kongresi. Ankara-ODTÜ. Bildiri Özetleri kitabı, 2017 pp.142-143
 21. Эфенди А. Дж., Бабаев Э.М., Меликова И.Г., Фараджев Г.М., Джафаров З.Р., Айкан Н.Ф. Технологические аспекты получения дибутиловых эфиров малеиновой, моно- и дихлормалеиновой кислот // *Azərbaycan Neft Təşərrüfatı J.* 2017, с.48-52
 22. Эфенди А. Дж., Бабаев Э.М., Меликова И.Г., Насири Ф.М. Каталитическое окисление полихлорсодержащих бензолов и толуолов // *Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2017, №7, с.15-18 npnh.ru*
 23. Babayev E., Tagiyev D., Efendi A. Aykhan N. Heterogeneous catalytic oxidation of toluene and its chloro derivations in the presence vanadium based mixed metal oxides / *SECAT'17 Catalysis for a more sustainable world. Oviedo, from 26 to 28 June 2017, pp.431–432*
 24. Əfəndi A.C., Babayev E., Aykan N.F., Salmanova K.S., Əfəndi Ü.A., Xlorluüzvi birləşmələrin zərərsizləşdirilməsi üçün dərin oksidləşmə prosesləri katalizatorları / *Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2018, səh.115-116*

Эльмир Магсад оглу Бабаев

Кинетика и механизм реакции гетерогенного окисления хлортолуолов в газовой фазе

Резюме

Хлорароматические углеводороды получают в различных производствах, а также являются продуктами разложения термически устойчивых токсичных бифенилов, диоксинов. Утилизации этих соединений являются весьма актуальными с точки зрения охраны окружающей среды, а также с целью получения ценных соединений. Нами были синтезированы 16 каталитических систем на основе оксидов V, P, Mo, Sb, нанесенные на носители C, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ для окисления хлортолуолов. Изучение активности этих каталитических систем проводилось в проточном реакторе как в неподвижном, так и в псевдооживленном слое при изменении технологических параметров в широком пределе их изменений: T=673-773K, τ=0,2-1,2сек, ХТ:O₂=1:1-1:25. Установлены ряды активности и селективности исследованных катализаторов, а также оптимальные условия, обеспечивающие высокую селективность (40-45%) получения хлормалеиновых ангидридов и высокую конверсию (90-95%) хлортолуолов. Установлена корреляция между количеством и местонахождением атомов хлора в молекуле исходных хлортолуолов и технологическими параметрами, что дает возможность прогнозирования окисления хлоралкилароматических соединений. Установлено влияние количества активных компонентов в составе катализатора на перераспределение синтезированных продуктов окисления. Изучение динамики дезактивации показало, что скорость дезактивации в неподвижном слое выше, чем в псевдооживленном слое. Установлен новый нетрадиционный способ реактивации катализаторов, заключающийся в проведении на них реакции сопряженного окисления CO + O₂. Составлен стадийный механизм окисления хлортолуолов и на его основе предложена кинетическая модель, рассчитаны ее параметры, хорошо описывающие экспериментальные результаты.

Elmir Magsad Babayev

"Kinetics and mechanism of the reaction of heterogeneous oxidation of chlorotoloules in the gas phase"

Summary

Chloroaromatic hydrocarbons generally obtain in various industries, and they are also products of the decomposition of thermally stable toxic biphenyls, dioxins. Disposal of these compounds is very relevant from the point of view of environmental protection, as well as the production of important and innocuous compounds.

We have synthesized 16 catalytic systems on the basis of oxides V, P, Mo, Sb supported on carriers C, TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ for the oxidation of chlorotoluenes. The activity of these catalytic systems was studied both in a fixed bed and fluidized bed layer of catalysts at change of technological parameters in a wide range of their variations: T = 673-773 K, $\tau = 0.2-1.2$ sec, CT:O₂ = 1:1-1:25. The series of activity and selectivity of the studied catalysts, also optimum conditions ensuring a high selectivity (40-45%) for the production of chloromaleic anhydrides and also high conversion (90-95%) of chlorotoluenes are established.

A correlation was established between the amount and location of chlorine atoms in a molecule of initial chlorotoluenes and technological parameters which gives the chance of forecasting oxidation of other chloroalkylaromatic compounds. The effect of quantity of active components in the catalyst composition on redistribution of the synthesized oxidation products was determined. A study of the deactivation dynamics of catalysts showed that the rate of deactivation in a fixed bed layer of catalysts is higher than in a fluidized bed. A new way of reactivation of catalysts was installed, that carried out conjugate oxidation reaction with CO + O₂ on them.

A stage mechanism for the oxidation of chlorotoluenes has been developed, and the kinetic model is offered on its basis, its parameters which are well describing experimental results were calculated.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ АКАД. М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

Эльмир Магсад оглу Бабаев

**Кинетика и механизм реакции гетерогенного окисления
хлортолоулов в газовой фазе**

Специальность: 2316.01– Химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ– 2018