

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

Əlyazması hüququnda

ÜLVİ MEHDİ OĞLU NƏCƏF-QULİYEV

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİT KATALİZATORLARI
ÜZƏRİNDƏ TSİKLOHEKSANIN 1,3 TSİKLOHEKSADIENƏ
OKSİDLƏŞDIRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ
KİNETİKA VƏ MEXANİZİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

2316.01 – «Kimyəvi kinetika və kataliz»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2016

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

Elmi rəhbər:

- *akademik, t.ü.e.d., prof. A.M.Əliyev*

Rəsmi opponetlər:

- *k.ü.e.d.,prof.*

- *k.ü.e.d., prof.*

A.C.Əfəndi

S.E.Məmmədov

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

“Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası” kafedrası

Dissertasiya müdafiəsi « 20 » 05 2016-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 ” ____ ” _____ 2016-cı il tarixində göndərilmişdir.

D 01.021 Dissertasiya

Şurasının elmi katibi, kimya

üzrə fəlsəfə doktoru, b.e.i

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSKASI

İşin aktuallığı. 1,3-Tsikloheksadien anion polimerləşmənin əsas monomeridir. Onun butadien, izopren və stirolla polimerləşməsindən qiymətli sopolimerlər alınır. Bundan başqa 1,3-tsikloheksadien fizioloji aktiv maddələrin alınmasında geniş istifadə olunan reaksiya qabliyyətli polifunksional birləşmələrin, təbii birləşmələrin analoqlarının, dərmanların, terpenlərin, karotinoidlərin, eyni zamanda dezoksiprostoqlandinlərin stereo-seçici sintezində və həmçinin bir sıra qida əlavələrinin (zəfəran), çiçək və meyvə ətirlərinin alınmasında istifadə olunur.

Hal-hazırda sənaye miqyasında 1,3-tsikloheksadien tərkibində nəfətən karbohidrogenləri olan neft fraksiyasının yüksək temperaturda (450-520⁰C) pirolizindən alınır ki, bu da neft fraksiyasının bir hissəsinin qətranlaşmasına gətirib çıxarır. Əgər aromatik həlqədə reaksiyanı asanlaşdıran əvəzedicilər yoxdursa, izolə olunmuş həlqənin qismən hidrogenləşməsi kifayət qədər çətinliklər yaradır. Benzolun qismən bərpa olunması sənayedə reallaşması əlverişsiz olan digər metodlarla (məsələn, Bercə görə bərpa olunma) həyata keçirilir. Tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə adi və oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün katalizatorlar mövcud deyil. Bu baxımdan tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə buxar fazada oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün aktiv və selektiv katalizatorların seçilməsinə, bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının və ehtimal olunan mərhələli getmə mexanizminin öyrənilməsinə həsr olunmuş dissertasiya işi kifayət qədər aktualdır.

İşin məqsədi. Buxar fazada tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv tərkibli seolit katalizatorunun sintezi və seçilməsindən, aktiv katalizator üzərində bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqindən, reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxeminin seçilməsindən və prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir.

Elmi yeniliyi. Sintetik (A, X, Y), təbii (mordenit, klinoptilolit) seolitlər və metal kationları (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+}) əsasında çoxkomponentli ultra dispers metal seolit katalizatorları sintez olunmuşdur və onların buxar fazada tsikloheksanın molekulyar oksigenlə 1,3-tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, silikat modulu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$ olan və

tərkibində Cu^{2+} - 0,5%: Zn^{2+} - 0,2%: Co^{2+} -0,1%: Cr^{3+} -0,1% saxlayan təbii klinoptilolit seoliti baxılan reaksiyada yüksək katalitik aktivlik və selektivlik göstərir.

CuZnCoCr-Klinoptilolit aktiv metalseolit katalizatoru üzərində tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenlənməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təcrübi tədqiq olunmuşdur.

Reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxemi təklif olunmuş və prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır.

Praktiki əhmiyyəti. Tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenlənməsi prosesi üçün təklif olunmuş CuZnCoCr-Klinoptilolit metalseolit katalizatoru qeyd olunan prosesin sənayedə reallaşdırılması üçün istifadə oluna bilər. Prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modeli riyazi modelin işlənib hazırlanmasında və bu prosesin optimal lahiyələndirilməsində tətbiq oluna bilər

İşin aprobeiası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur:

- IV Всероссийская Конференция по Химической Технологии ХТ'12 (Москва, 2012)
- International Conference “Catalysis in organic synthesis” (Moscow-2012)
- 15th international Congress on Catalysis (Munich, Germany 2012)
- The V International Conference Perspectives Of Peaceful Use of Nuclear Energy (Baku, 2012).
- VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии (Баку, 2012)
- 7th World Congress on Oxidation Catalysis (Saint Louis, Missouri, 2013)
- II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Санкт-Петербург, 2013)
- Akademik M.F.Nağıyevin 105-illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans (Bakı, 2013).
- II Российский Конгресс по Катализу «Роскатализ». Сборник тезисов. (Новосибирск, 2014)
- 1 st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of

actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” (Baku, 2014)

Nəşrlər. Dissertasiya işinin materialları əsasında 5 elmi məqalə, 10 məruzənin tezisi çap olunmuş və bir ixtiraya patent alınmışdır

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, ümumi nəticələrdən və istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işi kompüter çapı ilə 109 səhifədən ibarətdir. İşdə 29 şəkil, 9 cədvəl və 109 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı vardır.

Dissertasiyanın **giriş hissəsində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, alınmış nəticələrin yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti qiymətləndirilmiş və işin məqsədi müəyyən olunmuşdur.

Dissertasiyanın birinci fəslində naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi sahəsindəki tədqiqatların müasir vəziyyətinə baxılmış, eyni zamanda alitsiklik dien karbohidrogenlərin məlum olan əsas alınma üsulları verilmişdir. Bundan başqa, prosesin kinetikası və mexanizmi ilə əlaqədar məsələlərə toxunulmuşdur. Ədəbiyyat icmalının nəticələri göstərilmiş və dissertasiya işinin məqsədinə uyğun məsələ qoyulmuşdur.

İkinci fəslidə heterogen katalitik proseslərin tədqiq olunduğu axın tipli laboratoriya təcrübə qurğusu təsvir olunmuş, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması və təcrübələrin aparılması metodikası verilmişdir.

Üçüncü fəslidə tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv və selektiv katalizatorların seçiminə dair aparılmış təcrübələrin nəticələri verilmişdir.

Dördüncü fəslidə tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə aid aparılmış təcrübə tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Reaksiyanın ehtimal olunan getmə mexanizminin mərhələli sxemi və reaksiyanın nəzəri əsaslanmış kinetik modelinin işlənilib hazırlanmasına aid nəticələr verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

İşin təcrübə hissəsi laboratoriya təcrübə qurğusunun təsvirindən, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması və təcrübələrin aparılma metodikasından ibarətdir.

Tədqiqat zamanı keçid və qeyri-keçid elementlərinin (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo və s.) kationları ilə modifikasiya olunmuş sintetik NaY

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\lambda=4.2$), NaX ($\lambda=2.9$), NaA ($\lambda=2.0$), və Azərbaycan yataqlarının təbii klinoptilolit ($\lambda=8,68$) və mordenit ($\lambda=9,6$) seolitlərindən istifadə olunmuşdur.

Katalizatorlar ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmişdir. İon mübadilədən öncə təbii seolitlər 0.5N HCl ilə işlənmişdir. Seolitlərin tərkibinə daxil edilmiş metalların miqdarı təyini Agilent 7700 ICP-MS aparatında ionspektroskopik analiz vasitəsilə aparılmışdır və seolitlərin kütləsinin 0.1-2% təşkil edir. İşdə dənələrinin ölçüsü 0.25-0.63 mm olan katalizatorlardan və təmizlik dərəcəsi 99.5% olan tsikloheksandan istifadə edilmişdir.

Tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının aparılması üçün üç hissədən ibarət laborator təcrübə axın tipli qurğu yığılmışdır. Reaksiya şəraitinin təsirindən katalizatorlarda baş verən dəyişikliklərin tədqiqi BRUKER D2 PHASER cihazında aparılmışdır.

Reaktorda eyni həcmdə (2 sm^3) katalizator nümunəsi doldurulmuş və hava axımında ($V=3000 \text{ saat}^{-1}$) iki saat müddətində 400°C temperaturda aktivləşdirilmişdir. Reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi qaz – xromatografiya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Reaksiya qarışığının bütün komponentlərinin ayrılması uzunluğu 3 m olan Porapak – T ilə doldurulmuş kolonkada temperaturun 50 – dən 200°C – yə qədər xətti proqramlaşdırılmış artımı şəraitində aparılmışdır. Reaksiya məhsullarının analizi eyni zamanda uzunluğu 30 m olan HP-5 MS kolonkaları Agilent 5975 kütlə detektorlu Agilent 7890 GC xromatografında aparılmışdır.

Tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadinə oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası üçün aktiv katalizatorun seçilməsi

Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən katalizatorlar üzərində tsikloheksanın çevrilməsi aşağıdakı istiqamətlərdə baş verir: oksidləşdirici dehidrogenləşmə; parsial və dərindən oksidləşmə. Reaksiya məhsullarının çıxımına seolitlərin məsələli quruluşu, onun fiziki-kimyəvi xassələri, həmçinin seolitlərin daxil edilən kationların təbiəti və qatılığı və reaksiyanın aparılma şəraiti təsir göstərir. Tsikloheksanın metal-seolit katalizatorları üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə aid aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, müxtəlif amillərdən - seolitlərin tipindən, quruluş xüsusiyyətlərindən, reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq reaksiya nəticəsində məqsədli məhsul 1,3 tsikloheksadien ilə yanaşı, tsikloheksen, benzol, karbon-dioksit və cüzi miqdarda karbonillə birləşmələr əmələ gəlir.

Əvvəlcə tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında ilkin seolitlərin katalitik aktivliyi tədqiq edilmişdir. Cədvəl 1-də tərkibində metal

kationları olmayan seolitlər üzərində aparılmış tədqiqat nəticələri göstərilmişdir. Alınmış nəticələr sübut etmişdir ki, daxilli boşluqları tsikloheksan molekulları üçün əlverişli olan fojazit tipli seolitlərin Na – formaları yalnız dərin oksidləşmə zamanı aktivdir və bu seolitlər tsikloheksanın tsikloheksənə və tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsini aktivləşdirmir. Bu, tsikloheksanın fojazitdə qüvvətli adsorbsiyası ilə izah olunur. Geniş məsaməli seolitlərdən (NaX, NaY) fərqli olaraq kiçik səthə (8,0-20,0 m²/q) malik və məsamələrinin ölçüsü (4,2-4,9 Å) kiçik olan dar məsaməli seolitlər tsikloheksanın tsikloheksənə selektiv çevrilməsinə səbəb olur.

Cədvəl 1. Müxtəlif ilkin seolitlər üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi (T = 380⁰C, V_h = 2000 saat⁻¹, tsikloheksan:O₂ = 1:1)

Seolit	X, %	S, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %					
			C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₀ O	CO ₂
NaY	20,4	–	–	–	3,1	0,3	–	16,6
NaX	19,2	–	0,9	–	2,7	1,2	0,5	13,9
NaA	22,3	5,4	16,3	1,2	0,9	2,1	0,7	1,1
Mordenit	16,6	7,8	12,5	1,3	1,1	0,7	0,3	0,7
Klinoptilolit	23,5	19,5	15,8	4,6	1,7	0,3	0,8	0,3

Cədvəl 1-dən görünür ki, kation formalı dar məsaməli seolitləri içərisində tsikloheksadienin ən yüksək çıxımı təbii klinoptilolit üzərində müşahidə edilir.

Məlum dehidrogenləşmə katalizatorlarının tərkibinə daxil olan metal kationlarının (Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Mo) klinoptilolit tərkibinə daxil edilməsi bu katalizatorların aktivliyinin dəyişməsinə gətirib çıxarır. Müəyyən olunmuşdur ki, seolit tərkibinə daxil edilmiş metal kationlarının təsir xarakteri eyni deyil və ayrı – ayrılıqda bu kationlar proses zamanı tsikloheksadienin çıxımına görə aşağı katalitik aktivlik göstərir. Tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası Zn²⁺ və Ni²⁺ kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələr üzərində heksenin əmələ gəlməsi ilə destruktiv dehidrogenləşmə ilə; Cu²⁺, Mn²⁺, Sn²⁺ kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələr üzərində karbon dioksid və tsikloheksanonun əmələ gəlməsi ilə parsial və dərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə ilə; Co²⁺, Cr³⁺, Mo² kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələr üzərində benzol, tsikloheksanon və karbon dioksidinin əmələ gəlməsi ilə dehidrogenləşmə, parsial və dərin oksidləşmə ilə müşayiət olunur.

Beləliklə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, seolit tərkibini və strukturunu dəyişməklə tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsindən 1.3-tsikloheksadien almaq olar.

Cədvəl 2. Modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ($T = 380^{\circ}\text{C}$, $V_h = 2000$ saat⁻¹, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5,3$)

№	Seolitin miqdarı, % küt.	Tsikloheksanın konversiyası, % küt.	1,3-tsikloheksadienə görə prosesin selektivliyi, % küt.	Reaksiya məhsullarının çıxımı, % küt.					
				C_6H_{10}	C_6H_8	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	CO_2
1	Zn (0.2)	14.3	2.8	0.7	0.4	0.3	12.1*	—	0.8
2	Cr (0.1%)	49.3	9.5	8.8	4.7	15.5	7.9	10.5	1.9
3	Cu (0.5%)	49.7	5.8	3.6	2.9	12.5	10.5	17.7	2.5
4	Co (0.1)	41.6	9.4	6.9	3.9	9.8	6.5	10.6	3.9
5	ZnNi (0.2:0.1)	18.2	2.7	0.8	0.5	0.9	14.8*	—	1.2
6	CuCr (0.5:0.1)	39.3	13.9	0.9	5.5	9.8	7.9	8.6	6.6
7	CuSn (0.5:0.1)	34.1	9.6	2.2	3.3	1.3	6.1	15.3	5.9
8	CuMn (0.5:0.1)	33.9	12.1	3.8	4.1	7.5	—	13.8	4.7
9	CuFe (0.5:0.25)	14.6	54.1	0.6	7.9	1.7	3.7	—	0.7
10	CoCr (0.1:0.1)	44.1	18.6	5.4	8.2	9.9	10.8	5.5	4.1
11	CoMnCu (0.1:0.5:0.5)	16.3	41.7	3.5	6.8	1.3	—	3.8	0.9
12	CoMnCr (0.1:0.5:0.5)	43.1	20.6	11.3	8.9	16.7	—	4.9	1.3
13	CuZnCo (0.5:0.2:0.1)	45.6	25.8	16.7	11.8	2.1	7.2	6.5	1.3
14	CoMoCr (0.1:0.5:0.1)	41.4	7.97	7.8	3.3	2.9	13.7	9.3	4.4
15	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	35.8	65.1	—	23.3	0.5	7.1	—	4.9
16	CuZnCoCr (2:2:1.0:0.5)	54.4	29.7	2.5	16.2	3.9	16.9	13.5	1.4

* Heksenin çıxımı.

Klinoptilolitin tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı ($\text{Cu}^{2+} - 0.5\%$; $\text{Zn}^{2+} - 0.2\%$; $\text{Co}^{2+} - 0.1\%$; $\text{Cr}^{3+} - 0.1\%$) və reaksiyanın getməsinin optimal şəraiti ($T=380^{\circ}\text{C}$, $V_0=2000$ saat⁻¹, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5,3$) müəyyən olunmuşdur. Bu şəraitdə 1,3- tsikloheksadienin çıxımı tsikloheksanın 35.8% konversiyasında 23.3 % təşkil edir.

Tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqi

Kinetik tədqiqatlar axın tipli qurğuda atmosfer təzyiqində, $320-380^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında, $V_h=500-3000$ saat⁻¹ həcmi sürətdə, reagentlərin $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=0,05-0,14$ atm. və $P_{\text{O}_2}=0,07-0,25$ atm. parsial təzyiqində aparılmışdır.

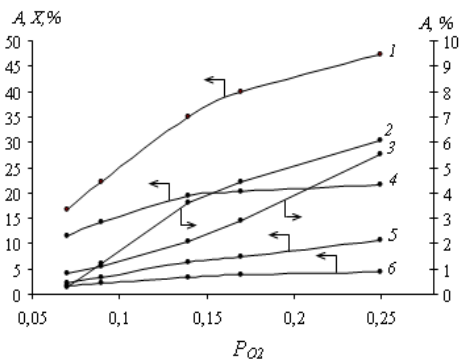
Reaksiyanın baş vermə sahəsinin müəyyən edilməsi üçün kataliza-

tor dənələrinin müxtəlif ölçülərində (0,25-dən 2 mm-dək) və ilkin xammalın müxtəlif xətti sürətlərində bir sıra təcrübələr aparılmışdır.

Xətti sürət $C_6H_{12}:O_2:N_2=1:1:5$. 3 mol nisbətində, $T=380^\circ C$ -də, həcmi sürətin sabit saxlanılması ilə (2000 saat^{-1}) katalizatorun həcmnin dəyişməsi yolu ilə (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 sm^3) dəyişdirilmişdir. Təcrübələr göstərir ki, ilkin reaksiya qarışıqının xətti sürətinin dəyişməsi prosesin əsas göstəricilərinə əhəmiyyətli təsir göstərmir (1,3-tsikloheksadienin çıxımı 23.1-23.4%, 1,3-tsikloheksadienə görə selektivlik 65-65.2% təşkil edir).

Aparılmış tədqiqatlar əsasında bu nəticəyə gəlmək olar ki, daxili və xarici-diffuziya amilləri prosesin sürətinə təsir göstərmir və tədqiq edilən katalizator üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası kinetik sahədə baş verir, bu zaman bütün diffuziya mərhələləri bu reaksiyanın mexanizmini təşkilədən bütün kimyəvi mərhələlərdən xeyli sürətlə baş verir.

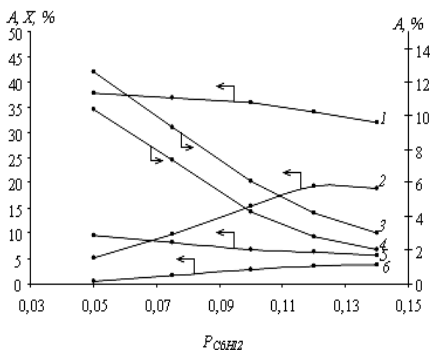
Reagentlərin parsial təzyiqinin reaksiyanın gedişinə təsirinin nəticələri 1 və 2-ci şəkillərdə göstərilmişdir.



Şəkil 1. Tsikloheksanın konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksanol (2), karbon dioksidi (3), tsikloheksadien (4), benzol (5) və tsikloheksenin (6) çıxımının (A) oksigenin parsial təzyiqindən asılılığı. $T=340^\circ C$, $V_h=2000 \text{ saat}^{-1}$, $P_{C_6H_{12}}=0,12 \text{ atm}$.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, P_{O_2} -nin 0.07-dən 0.17 atm-dək artması 1,3-tsikloheksadienin çıxımının 5.9-dan 13.1%-dək artmasına gətirib çıxarır ki, bu da səth oksigeninin qatılığının artması ilə izah edilir, P_{O_2} -nin 0.25 atm-dək sonrakı artımında isə çıxım praktiki olaraq dəyişmir (13.3%). Bütün tədqiq edilən intervalda oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə reaksiya məhsullarının: tsikloheksen, benzol, karbon dioksid və tsikloheksanolun çıxımı və tsikloheksanın konversiyası artır.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, tsikloheksanın $P_{C_6H_{12}}$ parsial təzyiqinin 0.05-dən 0.12 atm-dək artması ilə 1,3-tsikloheksadienin çıxımı 11.7%-dək artır.



Şəkil 2. Tsikloheksanın konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksadien (2), tsikloheksanol (3), karbon dioksidi (4), benzol (5) və tsikloheksenin (6) çıxımının (A) tsikloheksanın parsial təzyiqindən asılılığı. $T=360^{\circ}C$, $V=2000$ saat¹, $P_{O_2}=0,14$ atm.

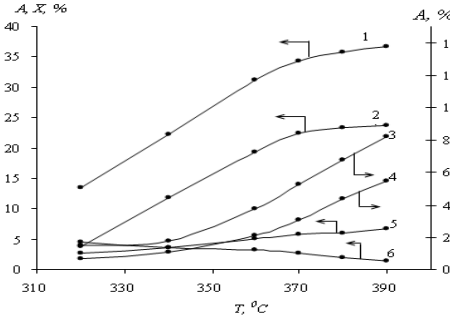
$P_{C_6H_{12}}$ -nin 0.12-dən 0.14 atm-dək sonrakı artımı 1,3-tsikloheksadienin çıxımının cüzi azalmasına gətirib çıxarır, bu zaman tsikloheksenin çıxımı artır, benzolun çıxımı isə azalır. Bu onu göstərir ki, burada tsikloheksandan benzolun əmələ gəlməsinin ardıcıl sxemi reallaşır. Tsikloheksanın parsial təzyiqinin artması ilə karbon dioksid, tsikloheksanolun çıxımının, həmçinin tsikloheksanın konversiyasının azalması onunla izah edilir ki, oksigenin verilmiş parsial təzyiqində tsikloheksanın nisbətən yüksək parsial təzyiqli oksigenin metal-seolit katalizatorunun aktiv mərkəzləri ilə koordinasiyasına mane olur.

Yuxarıda qeyd olunan nəticələrdən görünür ki, 1,3-tsikloheksadienin nisbətən yüksək çıxımının əldə olunduğu reagentlərin optimal parsial təzyiqləri $P_{C_6H_{12}}=0.12$ atm və $P_{O_2}=0.14$ atm hesab edilir.

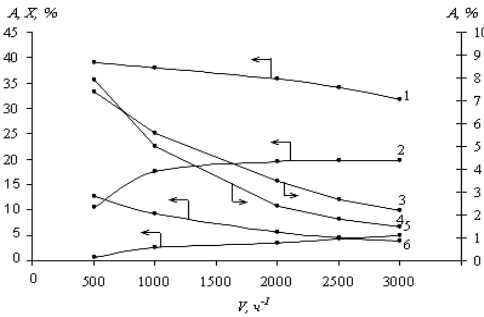
Temperaturun və həcmi sürətin reaksiyanın gedişinə təsiri optimal $P_{C_6H_{12}}$ və P_{O_2} -də tədqiq edilmiş və bu tədqiqatların nəticələri şəkil 3 və 4-də göstərilmişdir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi temperatur $320^{\circ}C$ –dən $380^{\circ}C$ –yə qədər yüksəldikdə 1,3 tsikloheksadienin çıxımı fasiləsiz olaraq artır və $380^{\circ}C$ –də çıxım 23,3% çatır, daha yüksək temperaturlarda ($380^{\circ} - 390^{\circ}C$) isə demək olar ki, praktiki dəyişiklik müşahidə olunmur (23,3 – 23,7%). Bütün tədqiq olunmuş temperatur intervallarında benzolun çıxımının artması yüksək reaksiya qabliyyəti olan tsikloheksen və tsikloheksadienin asanlıqla benzola çevrilməsi ilə əlaqədardır. Bu tsikloheksandan benzolun əmələ gəlmə ardıcıl sxeminin göstəricisidir. Temperaturun artması ilə həmçinin tsikloheksanol və CO_2 -nin çıxımı artır. Bu onunla əlaqədardır ki, yüksək temperaturlarda tsikloheksan, tsikloheksen və 1,3-tsikloheksadienin dərin oksidləşməsi baş verir, həmçinin tsikloheksenin hidratlaşma sürəti artır.

Həcmi sürətin 500-dən 3000 saat⁻¹-dək artması ilə benzol, karbon dioksidin, tsikloheksanolun çıxımı və tsikloheksanın konversiyası azalır ki,

bu da kontakt müddətinin azalması ilə əlaqədardır (şəkil 4). Tsikloheksenin və 1,3 tsikloheksadienin çıxımının artması isə onunla əlaqədardır ki, kontakt müddətinin azalması bu məhsulların benzola və karbon dioksidə dərin ok-sidləşməsinə və tsikloheksanola hidratlaşmasına mane olur.

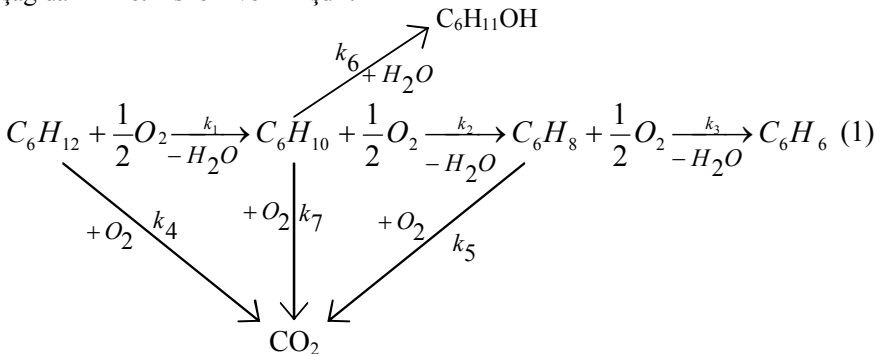


Şəkil 3. Tsikloheksanın konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksadien (2), tsikloheksanol (3), karbon dioksidi (4), benzol (5) və tsikloheksenin (6) çıxımının (A) reaksiyasının temperaturundan asılılığı. $C_6H_{12}:O_2:N_2=1:1:5.3$, $V=2000$ saat⁻¹.



Şəkil 4. Tsikloheksanın konversiyasının (X) və reaksiya məhsullarının: tsikloheksadien (2), tsikloheksanol (3), karbon dioksidi (4), tsikloheksen (5) və benzolun (6) çıxımının (A) reaksiyasının həcmi sürətindən asılılığı. $C_6H_{12}:O_2:N_2=1:1:5.3$, $T=380^{\circ}C$

CuZnCoCr- klinoptilolit metal seolit katalizatoru üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasından alınmış təcrübə nəticələri əsasında aşağıdakı kinetik sxem verilmişdir.



Güman edək ki, tsikloheksen oksigenin dissotiativ adsorbsiya olunmuş molekları ilə tsikloheksanın adsorbsiya olunmuş molekullarının qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir. XİNŞELVUD–LENGİMÜR mexanizminə əsasən bu reaksiya üçün kinetik tənlik aşağıdakı kimi olur:

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (2)$$

Oksigenin dissotiativ adsorbsiya olunmuş molekulları ilə tsikloheksenin adsorbsiya olunmuş molekullarının qarşılıqlı təsirindən 1,3-tsikloheksadien əmələ gəlir. Bu mexanizmə müvafiq kinetik tənlik:

$$r_2 = \frac{k_2 K_3 P_3 \sqrt{K_2 P_2}}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (3)$$

Oksigen və tsikloheksenin adsorbsiya olunmuş molekullarının qarşılıqlı təsirindən CO₂ əmələ gəlir. Bu mexanizm üçün uyğun kinetik tənlik:

$$r_3 = \frac{k_7 K_3 P_3 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (4)$$

Tsikloheksanol qaz fazadakı su molekulları ilə adsorbsiya olunmuş tsikloheksen molekulları arasında əmələ gəlir. Bu mexanizmə müvafiq kinetik tənlik :

$$r_4 = \frac{k_6 K_3 P_3 P_6}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)} \quad (5)$$

(1) kinetik sxeminə əsasən tsikloheksenin əmələ gəlmə sürətinin yekun tənliyi aşağıdakı kimi olar:

$$r_{C_6H_{10}} = r_1 - r_2 - r_3 - r_4 \quad (6)$$

1,3-tsikloheksadienin dərin oksidləşməsi adsorbsiya olunmuş tsikloheksadien və oksigen molekullarının qarşılıqlı təsirindən, benzolun əmələ gəlməsi isə adsorbsiya olunmuş 1,3 tsikloheksadien və dissotiativ adsorbsiya olunmuş oksigen molekullarının qarşılıqlı təsirindən baş verir. Bu mexanizm əsasında CO₂ və C₆H₆ əmələ gəlmə sürətinin tənliklərini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$r_5 = \frac{k_5 K_4 P_4 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (7)$$

$$r_6 = \frac{k_3 K_4 P_4 \sqrt{K_2 P_2}}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (8)$$

(1) kinetik sxeminə əsasən 1,3 tsikloheksadien və benzolun əmələ gəlmə sürətinin yekun tənlikləri verilmişdir:.

$$r_{C_6H_8} = r_2 - r_5 - r_6 \quad (9)$$

$$r_{C_6H_6} = r_6 \quad (10)$$

Karbon-dioksidinin adsorbsiya olunmuş oksigen və tsikloheksan molekullarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlməsini nəzərə alaraq

$$r_7 = \frac{k_4 K_1 P_1 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2\right)^2} \quad (11)$$

və (1) kinetik sxemə əsasən karbon dioksidin əmələ gəlmə sürətinin yekun tənliyini aşağıdakı kimi vermək olar.

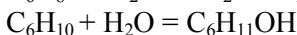
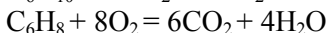
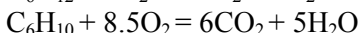
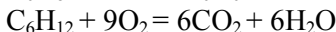
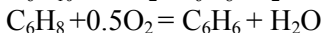
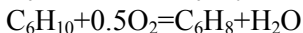
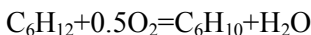
$$r_{CO_2} = r_7 + r_3 + r_5 \quad (12)$$

Tsikloheksanolun əmələ gəlməsi sürətini yekun tənliyi

$$r_{C_6H_{11}OH} = r_4 \quad (13)$$

burada K_i – adsorbsiya tarazlıq sabiti ($K_i = K_i^0 \cdot e^{\frac{Q_i}{RT}}$), k_i – reaksiyanın sürət sabitidir. ($k_i = k_i^0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$)

Brutto-mexanizmi üzrə reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsinin stexiometrik tənlikləri aşağıdakı kimi verilmişdir:



Bu tənliklərdən, reaksiya məhsullarının çıxımından və reagentlərin başlanğıc mol miqdarından istifadə etməklə axında tsikloheksan, tsikloheksen, tsikloheksadien, benzol, karbon dioksid, tsikloheksanol, oksigen və suyun mol sürətləri hesablanmış və material balansı tənlikləri tərtib olunmuşdur:

$$\left. \begin{aligned}
 n_{C_6H_{12}} &= n_{C_6H_{12}}^0 - (A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + A_3 n_{C_6H_{12}}^0 + A_4 n_{C_6H_{12}}^0 + A_5 n_{C_6H_{12}}^0) / 100 \\
 n_{C_6H_{10}} &= A_1 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\
 n_{C_6H_8} &= A_2 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\
 n_{C_6H_6} &= A_3 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\
 n_{CO_2} &= 6 A_4 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\
 n_{C_6H_{11}OH} &= A_5 n_{C_6H_{12}}^0 / 100 \\
 n_{O_2} &= n_{O_2}^0 - \left(\frac{1}{2} A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + \frac{1}{2} A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + 8.5 A_4 n_{C_6H_{12}}^0 \right) / 100 \\
 n_{H_2O} &= (A_1 n_{C_6H_{12}}^0 + A_2 n_{C_6H_{12}}^0 + A_3 n_{C_6H_{12}}^0 + 5 A_4 n_{C_6H_{12}}^0 - A_5 n_{C_6H_{12}}^0) / 100
 \end{aligned} \right\} (14)$$

Reagentlərin parsial təzyiqini aşağıdakı tənliklə ifadə edək:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 – uyğun olaraq tsikloheksen, tsikloheksadien, benzol, karbon dioksid və tsikloheksanolun çıxımı; $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$ – uyğun olaraq tsikloheksan, oksigen, tsikloheksen, tsikloheksadien, benzol və suyun parsial təzyiqidir.

(6), (9), (10), (12), (13), (14) tənlikləri verilən prosesin kinetik modelini təşkil edir..

Reaksiyanın kinetik modeli kinetik verilənlər əsasında statistik analiz olunur.

Reaksiya konstantlarının predeksponensial vuruqlarının $\ln k_i^0$ ($\ln K_i^0$), aktivləşmə enerjisinin (E_i^0) və adsorbsiya istiliyinin (Q_i^0) hesablanması «dəqiqlik hüdudunda dəyişən sərhədlər» və Pael metodlarından istifadə etməklə «Poisk» axtarış sistemində aparılmışdır, məqsədli funksiya aşağıdakı kimi olmuşdur.

$$F = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left(\frac{A_{ji}^{tec} - A_{ji}^{hes}}{A_{ji}^{tec}} \right)^2$$

A_{ji}^{tec} , A_{ji}^{hes} - təcrübələr və i - komponent, j - təcrübə, m -təcrübələrin sayı, n - komponentlərin sayı.

Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətiləri 3-cü cədvəldə verilmişdir. Hesablamalar göstərir ki, təcrübələrin nisbi xətası 8-10% - dən artıq deyildir.

Cədvəl 3. Kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri

$\ln k_i^0 (\ln K_i^0)$		$E_i(Q_i)$, kkal/mol	
$\ln k_1^0$	34.18	E_1	25.25
$\ln k_2^0$	51.77	E_2	31.94
$\ln k_3^0$	32.24	E_3	10.01
$\ln k_4^0$	20.86	E_4	35.15
$\ln k_5^0$	41.52	E_5	21.55
$\ln k_6^0$	23.17	E_6	17.82
$\ln k_7^0$	10.51	E_7	39.79
$\ln K_1^0$	23.16	Q_1	2.49
$\ln K_2^0$	1.02	Q_2	11.00
$\ln K_3^0$	8.75	Q_3	8.57
$\ln K_4^0$	6.84	Q_4	11.00
$\ln K_5^0$	25.48	Q_5	3.19
$\ln K_6^0$	3.027	Q_6	2.49

Aparılmış tədqiqatlar əsasında belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, tərtib olunmuş kinetik model parametrlərinin tədqiq olunan intervalında reaksiyanın mexanizmini tam əks etdirir və prosesin optimal lahiyələndirilməsi üçün riyazi modelin işlənilib hazırlanmasında tətbiq oluna bilər.

NƏTİCƏLƏR

1. Sintetik seolitlər-A,X,Y, təbii seolitlər- klinoptilolit, mordenit və metal kationları (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} və Mo^{2+}) əsasında bir sıra ultra dispers çoxkomponentli metalseolit katalizatorları sintez edilmiş və molekulyar oksigen ilə tsikloheksanın 1,3-tsikloheksadienə buxar fazada oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında onların aktivliyi müəyyən edilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, silikat modulu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$, tərkibində Cu^{2+} - 0,5%: Zn^{2+} - 0,2%: Co^{2+} -0,1%: Cr^{3+} -0,1% olan təbii klinoptilolit baxılan reaksiyada nisbətən yüksək katalitik aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir. 380°C temperaturda, 2000 saat⁻¹ həcmi sürətdə və $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5,3$ mol nisbətində 1,3-tsikloheksadienin çıxımı 23,3%, məqsədli məhsula görə prosesin selektivliyi isə tsikloheksanın 35,8% konversiyasında 65,1% təşkil edir.
3. CuZnCoCr-KI (Cu^{2+} -0,5%: Zn^{2+} -0,2%: Co^{2+} -0,1%: Cr^{3+} -0,1%) metalseolit katalizatoru üzərində 320–380°C temperatur, 500-3000 saat⁻¹ həcmi sürət və reagentlərin parsial təzyiqinin $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=0.05\text{--}0.14$ atm; $P_{\text{O}_2}=0.07\text{--}0.25$ atm. intervalında tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir.
4. Modifikasiya edilmiş seolit katalizatoru CuZnCoCr-KI üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının mümkün mərhələli sxeminin mexanizmi təklif edilmişdir. Ləngmür-Xinşelvd mexanizminə görə 1,3-tsikloheksadien adsorbsiya olunmuş tsikloheksan molekulunun dissosiativ adsorbsiya olunmuş oksigen molekulu ilə qarşılıqlı təsirdən əmələ gəlir. Prosesin kinetik modeli tərtib edilmişdir.
5. Reaksiyanın işlənilib hazırlanmış kinetik modeli təcrübi kinetik məlumatlar əsasında statistik analiz olunmuşdur. Kinetik modelin sabitlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur, həcmi sürət və reagentlərin mol nisbətinin tədqiq edilmiş diapazonunda hazırlanmış kinetik model təcrübi nəticələri adekvat təsvir edir və bu zaman təcrübi və hesabi nəticələrin nisbi xətası 8%-dən çox deyil.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:

1. А.М.Алиев, С.М.Меджидова, А.А.Сарыджанов, К.И.Матиев, З.А.Шабанова, У.А.Маммадова, Ф.В.Алиев, У.М.Наджаф-Кулиев. Ионобменный метод модифицирования цеолитов катионами металлов как предельная модель нанесенного катализатора // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*. 2011. №4. S.9-21.
2. Наджаф-Кулиев У.М. Исследование реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном цеолитном катализаторе. / *Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VI Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı-2012. S.152.*
3. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Али-заде Г.А. Окислительное дегидрирование циклогексана на модифицированном природном клиноптилолите. / *IV Всероссийская Конференция по Химической Технологии ХТ’12, Москва, 2012 г. Сборник тезисов. Т.3, С.605-607.*
4. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Nəcəf-Kuliyev U.M., Mejdova S.M., Ali-zadeh G.A. Selection of an active zeolite catalyst for oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1.3. / *International Conference “Catalysis in organic synthesis” (ICCOS-2012) September 15 – 20, Moscow, 2012. P.105.*
5. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Nəcəf-Quliyev U.M., Mamedova U.A., Ağayeva R.Yu. Selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane into 1,3-cyclohexadiene over CuZnCoCr-clinoptilolite catalyst. / *15th international Congress on Catalysis 2012, Munich, Germany. July 1 – 6, 2012. Poster № 1.01_1508*
6. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Сарыджанов А.А., Ализаде Г.А., Ахмедов А.М. Исследование каталитической активности модифицированных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования циклогексана. / *The V International Conference Perspectives Of Peaceful Use of Nuclear Energy. Book of abstracts. P. 135. November 21-23, 2012. Baku*
7. Əliyev A.M., Nəcəf-Quliyev Ü.M., Şabanova Z.A., Məcidova S.M., Əlizadə G.Ə., Sarıcanov Ə.Ə. Modifikasiya olunmuş seolit katalizatoru üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası-

- nin tədqiqi. / Материалы VIII Бакинской Международной Мамед-алиевской Конференции по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, с.216
8. Əliyev A.M., Nəcəf-Quliyev Ü.M., Şabanova Z.A., Məcidova S.M., Əli-zadə G.Ə., Sarıcanov Ə.Ə. Modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit seoliti üzərində buxar fazada tsikloheksanın selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi. // Kimya Problemləri Jurnalı. 2012. №4. S. 490.
 9. Aliyev A.M., Najaf-Guliyev U.M., Shabanova Z.A., Medzhidova S.M., Alizadeh G.A. Selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane over modified zeolite catalyst. / 7th World Congress on Oxidation Catalysis. Saint Louis, Missouri. 9-12 June, 2013 Poster Presentation C1, Abstract Number 1232. P.43.
 10. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Ализаде Г.А., Сарыджанов А.А. Селективное окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексадиен-1,3 на модифицированных цеолитных катализаторах. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013, № 5, с.27.
 11. Алиев А.М. Шабанова З.А. Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Ализаде Г.А., Сарыджанов А.А. Подбор высокоселективного модифицированного цеолитного катализатора для окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен 1,3. // II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», 17 – 19 сентября 2013 г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С.73.
 12. Əliyev A.M., Şabanova Z.A., Nəcəf-Quliyev Ü.M., Məcidova S.M., Əli-zadə G.Ə., Sarıcanov Ə.Ə. Tsikloheksanın 1,3 tsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün aktiv katalizatorun seçilməsi. / Akademik M.F.Nağıyevin 105-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları Bakı, 2013,s.17
 13. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Бахманов М.Ф., Керимов А.И. Изучение кинетики и механизма реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен 1,3 на модифицированном цеолитном катализаторе. // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва. 2014. №6. С.38-42
 14. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Меджидова С.М., Ализаде Г.А. Исследование кинетических закономерностей реакции окислительного дегидрирования циклогексана на

- модифицированном клиноптилолите. // Химическая промышленность, Москва. 2014. Т.91. №3. С.109-112
15. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М., Бахманов М.Ф., Агаева Р.Ю. Кинетика реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном природном клиноптилолите. // Азерб. хим. журнал 2014, №2, с.9-15
 16. Алиев А.М., Шабанова З.А., Наджаф-Кулиев У.М. Кинетика и механизм окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном клиноптилолите. / II Российский Конгресс по Катализу «Роскатализ». Сборник тезисов. Новосибирск, 2014. С.183
 17. Наджаф-Кулиев У.М., Керимов А.И., Шабанова З.А. Окислительное дегидрирование циклогексановых углеводородов на модифицированных цеолитах / 1 st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisiplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” Book of abstracts. Baku, 2014. P. 421-422
 18. Əliyev A.M., Şabanova Z.A., Nəcəf-Qliyev Ü.M., Məcidova S.M., Əli-zadə G.Ə. Tsikloheksadienin alınma üsulu. № i 2016 0012.

Наджаф-Кулиев Ульви Мехти

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В
ЦИКЛОГЕКСАДИЕН-1,3 НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Р Е З Ю М Е

На основе синтетических (А,Х,У) и природных цеолитов (морденит и клиноптилолит) и катионов металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+}) синтезирован ряд ультра дисперсных многокомпонентных металлцеолитных катализаторов и исследована их каталитическая активность в реакции парофазного окислительного дегидрирования циклогексана молекулярным кислородом в циклогексадиен-1,3.

Установлено, что природный клиноптилолит силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$ содержащий Cu^{2+} - 0,5%: Zn^{2+} - 0,2%: Co^{2+} - 0,1%: Cr^{3+} -0,1% проявляет относительно высокую каталитическую активность и селективность в рассматриваемой реакции.

Экспериментально исследованы кинетические закономерности протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 на активном металлцеолитном катализаторе CuZnCoCr -клиноптилолит. Предложена вероятная стадийная схема механизма протекания реакции и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

Najaf-Guliyev Ulvi Mehdi

**THE STUDY OF KINETICS AND MECHANISM OF THE
REACTION OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF
CYCLOHEXANE TO CYCLOHEXADIENE-1,3 OVER MODIFIED
CATALYST**

SUMMARY

On the basis of synthetic (A,X,Y) and natural zeolites (clinoptilolite, mordenite), metal cations (Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , etc.) multicomponent ultradisperse metal zeolite catalysts have been synthesized and in the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene-1,3 in vapor phase their catalytic activity have been investigated.

It has been determined that, the clinoptilolite modified by Cu^{2+} - 0.5%; Zn^{2+} - 0.2%; Co^{2+} - 0.1%; Cr^{3+} - 0.1% 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 cyclohexane to cyclohexadiene-1,3 over active metal zeolite catalyst CuZnCoCr clinoptilolite have been investigated. The probable stage mechanism of the reaction has been suggested and theoretically based kinetic model of the process have been developed.

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

На правах рукописи

Ульви Мехди оглы Наджаф-Кулиев

**«Изучение кинетики и механизма реакции окислительного
дегидрирование циклогексана в циклогексадиен-1,3 на
модифицированных катализаторах»**

2316.01 – «Химическая кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой
степени доктора философии по химии

БАКУ-2016