

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

Əlyazması hüququnda

ELŞƏN TOFİQ oğlu ZEYNALOV

SEOLİTTƏRKİBLİ NİKEL KATALİZATORLARI
ÜZƏRİNDƏ PENTAN-HEKSAN FRAKSİYASININ
İZOMERLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim olunmuş dissertasiyasının

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

BAKI-2017

Dissertasiya işi ADNSU, “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ-nin nəzdində “Neft emalında kataliz” problem laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru,
professor

Əcəmov Keykavus Yusif oğlu

Rəsmi opponetlər:

kimya elmləri doktoru
oğlu

Zeynalov Nizami Allahverdi oğlu

kimya elmləri doktoru, prof.

Qurbanov Hüseyn Ramazan oğlu

Aparıcı təşkilat:

Sumqayıt Dövlət Universiteti

“Neft-kimyası və kimya texnologiya ” kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “ ___ ” _____ 2017-ci ildə saat ___-da AMEA-nın akad.M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəh., H.Cavid pr., 113

e-mail: kqki@kqki.science.az

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

Avtoreferat “ ___ ” _____ 2017-ci ildə paylanıb

Dissertasiya Şurasının elmi katibi

k.ü.f.d, b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktualığı. Bütün dünyada avtomobil benzinlərinin istehsalı həm istismar, həm də ekoloji göstəricilərinə görə sıx tələblərlə xarakterizə olunur. Perspektivli yüksəkoktanlı ekoloji təmiz avtomobil benzini komponenti istehsalını təmin edən neft emalının yeni inkişaf istiqamətlərinin axtarılması bununla əlaqədardır.

Azərbaycanın nisbətən effektivli və ekoloji təhlükəsiz Evro sinif yanacaqə keçidi ölkə qarşısında katalitik krekinq və riforminq komponentləri hesabına özünün ənənəvi benzin fondunun formalaşmasını, yüksəkoktanlı yanacaq komponenti alınmasının yeni proseslərinin axtarışı problemini qarşıya qoyur.

Mövcud məsələnin həlli üçün izomerləşmə prosesinin yeni effektivli daxili katalizatorlarının yaradılması vacibdir. Bu proses yüngül benzin fraksiyasının n-alkanlarını daha yüksək oktan ədədi ilə xarakterizə olunan uyğun izomerlərə skelet izomerləşməsini aparmağa imkan verir. İzomerləşmə prosesinin bütün dünyada geniş yayılmasına baxmayaraq Azərbaycanda bu proses tətbiq tapmamışdır. Xüsusilə nəzərə alsaq ki, izomerləşmə prosesini hidrogenlə təmin etmək qabiliyyətinə malik riforminq qurğusu mövcuddur, bu da onun əlavə istehsalını təşkil etmək zərurətini aradan qaldırır, həmçinin prosesin yumşaq rejimini nəzərə alaraq bu prosesin Respublikamız üçün perspektivliyi artır. Böyük kapital və istismar xərcləri sərf etmədən katalitik izomerləşmə prosesini tətbiq edərək Azərbaycan yüksəkoktanlı ekoloji təmiz benzin əlavəsi almaq imkanı qazanaraq təkcə öz daxili bazarını deyil, həmçinin xarici bazarı da təmin edə bilər.

Bir çox neft-kimya prosesləri kimi, yüngül benzin fraksiyasının izomerləşmə prosesinə bir çox amillər təsir göstərir, lakin əsas amil katalizatorun effektivliyi hesab

olunur. Bununla əlaqədar olaraq, bu sahədə nəşrlərin sayı və müasir tədqiqatçıların böyük marağı aydındır.

İşin məqsədi. Pentan-heksan fraksiyalarının orta temperaturu izomerləşmə prosesində seolittərkibli nikel katalizatorlarının sintezi, modifikatorun daxil edilmə üsulu və aktivliyi arasında əlaqənin müəyyən edilməsi; izomerləşmə prosesinin aktiv və selektiv seolit katalizatorunun sintezi üsulunun seçilməsi; yüksəkətkanlı benzin komponenti almaq məqsədilə texnoloji rejimin optimal parametrlərini müəyyən edilməsidir.

Elmi yeniliyi. Müxtəlif üsullarla seolittərkibli nikel katalizatorları sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlar (27,2%) ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş nümunələrə (20,3%) nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdir. Sintez edilmiş katalizatorların rentgenoqrafik analizi göstərir ki, onların tərkibində nikel duzları NiO şəklində daşıyıcı üzərinə hopmuşdur. Rentgenoqrafik analiz nəticəsində həmçinin müəyyən edilmişdir ki, hopdurma üsulu ilə alınmış katalizatorların kristallikliyi (33,1%) ionmübadilə üsulu ilə alınmış nümunələrə (27,9%) nisbətən yüksəkdir.

Sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorları üzərində pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi prosesinə təsir edən əsas amillər: temperatur, reaksiya müddəti, nikelin miqdarı, hidrogenin xammala nisbəti tədqiq edilərək prosesin optimal rejimi seçilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Sintez edilmiş katalizatorlar pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi prosesində yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir. Proses üçün ən aktiv katalizator hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi hesab edilir. Prosesin optimal şəraitində izomerlərin maksimal çıxımı 57,2% konversiya ilə 27,2% təşkil edir. Alınmış təcrübə nəticələri seolittərkibli nikel katalizatorların pentan-heksan

fraksiyasının izomerləşməsi prosesində pilot sınaqlarında istifadə üçün əsas kimi qəbul edilə bilər.

İşin aprobeiasyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə edilmiş və müzakirə edilmişdir: H.Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş “Azərbaycan 2020: neft-qaz sənayesinin inkişaf perspektivləri” adlı elmi-praktiki konfrans, (Bakı, 2013), Azerbaijan and Caspian Sea Oil & Gas Week 2013 (Baku, 2013), Azərbaycan xalqının Ümummilli Lideri H.Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların II Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2014), Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki Konfransı (Bakı, 2014), “Xəzərneftqazyataq” – 2014 elmi-təcrübi konfrans (Bakı, 2014), Azərbaycan xalqının Ümummilli Lideri H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2015), Akademik T.N. Şahtaxtinskiyin 89 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), “Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XX Respublika elmi konfransı” (Bakı, 2016).

Nəşrlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 16 elmi iş, o cümlədən, 7 məqalə, 9 tezis məruzə dərc edilmişdir.

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 139 səhifədə təsvir edilmişdir, işdə 12 cədvəl və 22 şəkil vardır. Dissertasiya işi girişdən, beş fəsildən, nəticələrdən və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Birinci fəsil izomerləşmə prosesinin müasir vəziyyəti və inkişaf perspektivlərini əks etdirən dövrü ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. İzomerləşmə prosesində istifadə olunan katalizatorların tipləri, onların xarakteristikası, prosesin termodinamiki əsasları göstərilmişdir.

İkinci fəsildə katalizator və istifadə olunan reagentlərin xarakteristikası, katalizatorların hazırlanma metodikası, xammal və reaksiya məhsullarının analiz üsulları, izomerləşmə prosesinin laboratoriya qurğusunun təsviri, katalizatorun tədqiqi üçün fiziki-kimyəvi tədqiqi üsulları göstərilmişdir. Fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları kimi İQ-spektroskopiya, rentgenfaza analizindən və katalizatorun turşu-əsasi xassələrinin tədqiqi üçün buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasından istifadə edilmişdir.

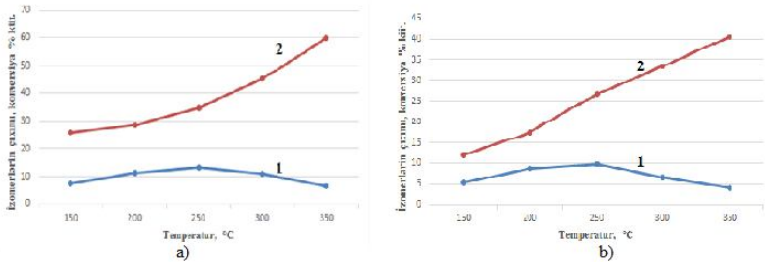
Üçüncü fəsildə sintez edilmiş seolittərkibli nikelkatalizatorlarının pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi prosesində aktivliyi və prosesin termodinamiki hesabı göstərilmişdir. Bundan başqa, həm ilkin daşıyıcı üzərində, həm də hər iki üsulla sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorları üzərində ayrı-ayrılıqda pentan və heksanın izomerləşməsi prosesində katalizatorların aktivliyi tədqiq edilmişdir.

Dördüncü fəsil seolittərkibli nikel katalizatorlarının fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları ilə strukturu və katalitik xassələrinin tədqiqi, katalizatorların faza tərkibi və onların katalitik aktivliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin tədqiqinə həsr edilmişdir. İQ-spektroskopiya və rentgenfaza analizləri əsasında katalizatorların strukturu, faza tərkibi və eləcə də, onların kristalliklik dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasının köməyi ilə katalizatorların turşu-əsasi xassələri müəyyən edilmişdir.

Beşinci fəsildə pentan-heksan fraksiyasının izomerləşmə prosesinin optimal şəraitinin seçilməsi məqsədilə texnoloji rejimin optimal parametrlərinin seçilməsi, aktiv katalizatorun seçilməsi, prosesə təsir edən amillərin müəyyən edilməsi tədqiqatlarının nəticələri göstərilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Müxtəlif katalizatorlar üzərində pentanın izomerləşməsi prosesi 150-350°C temperatur intervalında, atmosfer təzyiqində, xammalın verilməsinin 0,33 saat⁻¹ həcmi sürətində, H₂:xammal = 2:1 nisbətində tədqiq edilmişdir. Müqayisəli təhlil aparmaq məqsədilə ilk növbədə, həmin daşıyıcı üzərində proses aparılmışdır. Prosesin əsas göstəricilərinin (izomerlərin çıxımı və konversiya) temperaturdan asılılığı aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 1. n-pentanın izomerləşməsi:
a – OMNİCAT 210P; b – H-OMNİCAT

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, ilkin katalizator nümunəsi üzərində izomerlərin çıxımı 150°C-də 7,3%-dən 250°C-də maksimumdan (13,2%) keçərək 350°C-də 6,5%-ə qədər azalır. Prosesin digər əsas göstəricisi konversiya isə temperaturun artması ilə artır. Prosesin əvvəlində (150°C) konversiya minimal həddə – 25,6% olmuşdur. 200°C temperaturda 28,4%-dən 350°C-də 59,7%-dək artmışdır.

H-OMNİCAT nümunəsi üzərində də n-pentanın izomerləşməsi analogi qaydada aparılmışdır. Burada da eyni mənzərə müşahidə edilir. Belə ki, izomerlərin çıxımı 150°C-də 5,4%-dən 250°C-də 9,8 %-ə qədər artır və 350°C-də 4,2

%-ə qədər azalır. Konversiya da 150°C-də 12,0%-dən 350°C-də 40,5%-dək artmışdır.

Hopdurma və ionmübadilə üsulları ilə sintez edilmiş katalizatorlar üzərində n-pentanın izomerləşməsi prosesinin nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1

n-pentanın izomerləşməsi prosesində hopdurma və ionmübadilə üsulları ilə sintez edilmiş katalizatorların aktivliyi

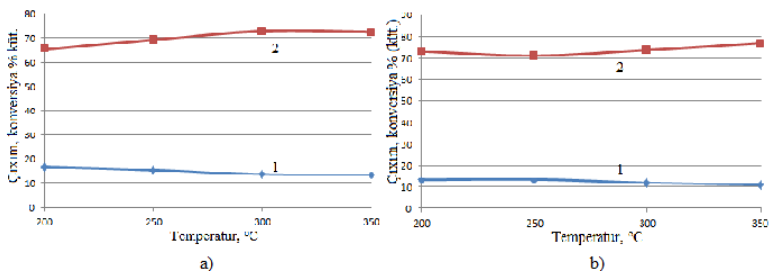
Temperatur, °C	İzomerlərin çıxımı, % (küt.)	
	Hopdurma üsulu	İonmübadilə üsulu
H-OMNİCAT/Ni(NO ₃) ₂		
150	9,0	4,3
200	9,8	6,5
250	14,2	10,9
300	7,6	8,6
350	7,2	5,0
H-OMNİCAT/NiCO ₃		
150	7,3	3,2
200	8,1	5,0
250	11,3	8,4
300	9,8	6,6
350	6,5	3,8
H-OMNİCAT/Ni(HCOO) ₂		
150	6,2	2,5
200	7,5	3,8
250	9,7	6,7
300	8,2	5,1
350	5,8	2,9

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi üzərində

150°C-də izomerlərin çıxımı 9,0%-dən 250°C-də maksimuma qədər (14,2%) artır və 350°C-də 7,2%-dək azalır. H-OMNİCAT/NiCO₃ nümunəsi üzərində izomerlərin çıxımı 150°C-də 7,3%-dən 250°C-də 11,3%-dək artmış, sonradan isə 300°C-də 9,8%-dən 350°C-də 6,5%-dək azalmışdır. Nəhayət, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş sonuncu H-OMNİCAT/Ni(HCOO)₂ katalizator nümunəsi üzərində də analogi hal müşahidə edilir. Belə ki, izomerlərin çıxımı 150°C-də 6,2%-dən 350°C-də 5,8%-dək azalmışdır.

Bundan sonra, ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorları üzərində n-pentanın izomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, bu üsulla sintez edilmiş H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi üzərində izomerlərin çıxımı 150°C-də 4,3%-dən 250°C-də maksimum miqdara (10,9%) qədər artır, sonradan isə əksinə 300°C-də 8,6%-ə, 350°C-də isə 5,0%-dək azalır. H-OMNİCAT/NiCO₃ katalizatoru üzərində izomerlərin çıxımı 150°C temperaturda 3,2%-dən 250°C-də maksimuma (8,4%) çatır və 350°C-də isə 3,8%-ə qədər azalır. H-OMNİCAT/Ni(HCOO)₂ katalizatorunda izomerlərin çıxımı 150°C temperaturda 2,5%-dən 250°C-də 6,7%-dək artır və 350°C-də 2,9%-dək azalır.

Sənaye OMNİCAT 210P və H-OMNİCAT katalizatorları üzərində n-hekstanın izomerləşməsi prosesinin əsas göstəricilərinin temperaturdan asılılığı şəkil 2-də göstərilmişdir.



Şəkil 2. n-hekstanın izomerləşməsi:

a – OMNİCAT 210P; b – H-OMNİCAT

Şəkil 2-dən görünür ki, OMNİCAT 210P katalizatoru üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 16,7% təşkil edir. Temperaturun artması ilə izomerlərin çıxımı 250°C-də 15,5%-dən 350°C-də 13,4%-dək azalır. Konversiya isə əksinə prosesin temperaturunun artması ilə 200°C-də 65,7%-dən 300°C-də 72,8%-dək artmış, temperaturunun 350°C-dək artması nəticəsində isə cüzi azalaraq 72,4% təşkil etmişdir.

H-OMNİCAT üzərində 200°C-də izomerlərin çıxımı 13,1% təşkil edir. Temperaturun 250°C-dək artması ilə çıxım cüzi artsa da (13,3%), temperaturun sonrakı artımı nəticəsində çıxım 300°C-də 11,8%, sonra isə 350°C-də 10,9%-dək azalır. Konversiya isə minimumdan (250°C-də 71,1%) keçərək 200°C-də 73,0%-dən 350°C-də 76,6%-dək artır.

Hopdurma və ionmübadilə üsulları ilə sintez edilmiş katalizatorlar üzərində n-heksanın izomerləşməsi prosesinin nəticələri cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2

n-heksanın izomerləşməsi prosesində ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorların aktivliyi

Temperatur, °C	İzomerlərin çıxımı, % (küt.)	
	Hopdurma üsulu	İonmübadilə üsulu
H-OMNİCAT/Ni(NO ₃) ₂		
200	5,0	6,2
250	8,2	9,5
300	15,5	13,7
350	20,0	18,3
H-OMNİCAT/NiCO ₃		
200	4,6	5,9

250	9,5	7,2
300	13,3	10,3
350	18,2	14,0
H-OMNİCAT/Ni(HCOO) ₂		
200	3,5	5,1
250	7,8	6,9
300	11,4	8,3
350	15,8	11,1

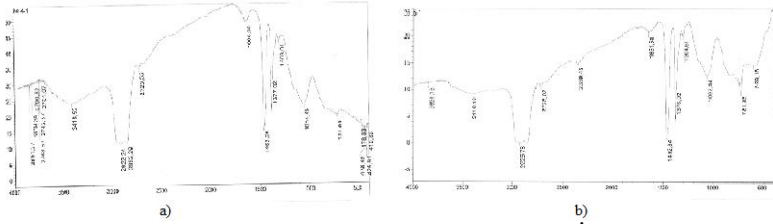
Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, Ni(NO₃)₂ hopdurulmuş nümunə üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 5,0%-dən 350°C-də 20,0%-ə qədər artır. NiCO₃ hopdurulmuş nümunə üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 4,6%-dən 350°C-də 18,2%-dək artır. Nəhayət, Ni(HCOO)₂ hopdurulmuş nümunədə isə izomerlərin çıxımı 200°C-də 3,5%-dən 350°C-də 15,8%-dək artır.

İonmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 6,2%-dən 350°C-də 18,3%-dək artır. NiCO₃ ilə hazırlanmış nümunə üzərində izomerlərin çıxımının 5,9%-dən 14,0%-dək artması, Ni(HCOO)₂ ilə sintez edilmiş nümunə üzərində çıxım 5,1%-dən 11,1%-dək artması müşahidə edilir.

Aparılmış tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş nümunələr içərisində də Ni(NO₃)₂ ilə hazırlanmış nümunə aktivliyi və seçiciliyinə görə digər nümunələrdən üstündür.

Alınmış nəticələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, hər iki üsulla alınmış H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi daha çox aktivlik göstərmişdir. Bununla əlaqədar olaraq, hopdurma üsulu ilə alınmış H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ katalizatorunun katalizdən əvvəl və sonrakı İQ-spektrləri çəkilmişdir (şəkil 3). Katalizdən əvvəlki nümunədə 480-410 sm⁻¹ sahəsindəki udulma zolaqları nümunənin tərkibində nikel birləşmələrinin olduğunu göstərir. Belə ki, ~ 475 sm⁻¹-

də NiO , $\sim 420 \text{ sm}^{-1}$ -də NiCl_2 udulma zolaqları aşkar edilmişdir. Katalizdən sonra həmin udulma zolaqlarının

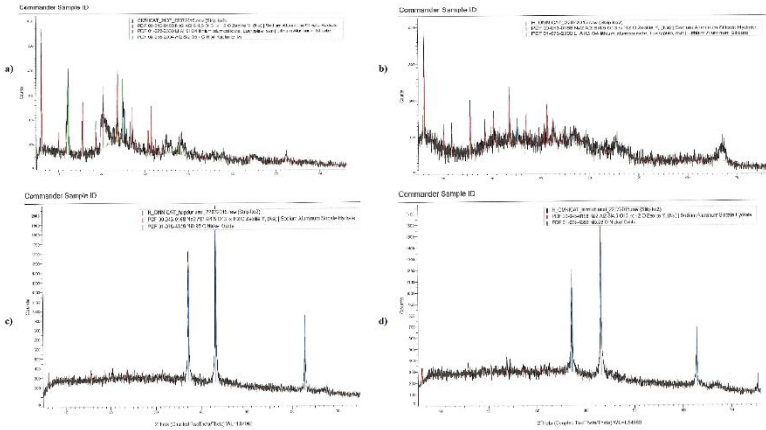
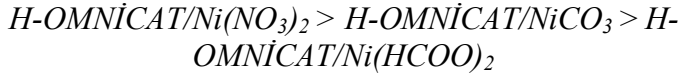


Şəkil 3. Hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş H-OMNİCAT/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nümunəsinin katalizdən əvvəl (a) və katalizdən sonrakı (b) İQ-spektrləri

olmaması hidrogen şəraitində bu birləşmələrin metallik nikelə qədər reduksiyası ilə əlaqələndirilir.

Həm ilkin katalizator nümunəsi, həm də sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorlarının rentgenoqrafik analizi aparılmışdır (şəkil 4). Katalizatorların sintezi üçün götürülmüş ilkin OMNİCAT 210P katalizatorunun tərkibi Y-tipli Na-alüminium silikatdan, az miqdarda litium alümosilikatdan və kaolinit gilindən ibarətdir. H-OMNİCAT katalizatorunun rentgenoqramında Y-tipli Na-alüminium silikat və az miqdarda litium alümosilikat fazaları mövcuddur. Bu nümunədə kaolinit gili fazasının olmaması onun çoxdəfəli emal və yuyulma prosesləri nəticəsində daşıyıcının tərkibindən çıxarılması ilə izah olunur. Daha sonra hopdurma və ionmübadilə üsulları ilə sintez edilmiş nümunələrin rentgenoqramlarında həmçinin alümosilikat fazası və nikel oksid fazası mövcuddur.

Pentan-hekstan fraksiyasının izomerləşməsi prosesi üçün hə iki üsulla sintez etdiyimiz katalizatorların xüsusi səthini müəyyən etmək üçün tərəfimizdən xromatoqrafik üsuldən istifadə edilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 3-də göstərilmişdir. Hər iki üsul ilə sintez edilmiş katalizatorların xüsusi səthinin sahəsinə görə aşağıdakı ardıcılıqla düzülür:



Şəkil 4. Müxtəlif katalizatorların rentgenoqrafik analizi
a – OMNĪCAT 210P; b – H-OMNĪCAT; c – H-OMNĪCAT/Ni(NO₃)₂
(hopdurma üsulu); d – H-OMNĪCAT/Ni(NO₃)₂ (ionmübadilə üsulu)

Cədvəl 3.

Müxtəlif üsullarla sintez edilmiş seolitərkibli nikel katalizatorlarının xüsusi səthi

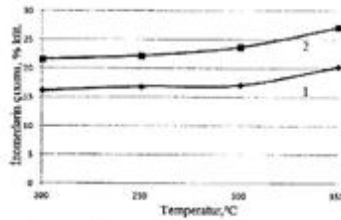
Katalizator	Xüsusi səth, m ² /q
Hopdurma üsulu	
H-OMNĪCAT/Ni(NO ₃) ₂	81,6
H-OMNĪCAT/NiCO ₃	69,2
H-OMNĪCAT/Ni(HCOO) ₂	49,4
İonmübadilə üsulu	
H-OMNĪCAT/Ni(NO ₃) ₂	62,8
H-OMNĪCAT/NiCO ₃	53,2
H-OMNĪCAT/Ni(HCOO) ₂	38,0

Beləliklə, yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək söyləmək olar ki, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlar həm katalitik aktivliyi və selektivliyinə, həm faza tərkibinə və kristallıqlıq dərəcəsinə, həm də xüsusi

səthinin sahəsinə görə ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlardan üstündür.

Pentan-hekstan fraksiyasının izomerləşməsi prosesinin optimal şəraitinin seçilməsi üçün prosesə təsir edən əsas amillərin: sintez üsulunun, temperatur, zaman, hidrogen:xammal nisbətinin təsiri tədqiq edilmişdir. Şəkil 5,a-dan görüldüyü kimi, ionmübadilə üsulu ilə alınmış nümunə üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 16,2%-dən 350°C-də 20,3%-dək, hopdurma üsulu ilə alınmış nümunədə isə 200°C-də 21,6%-dən 350°C-də 27,2%-dək artır.

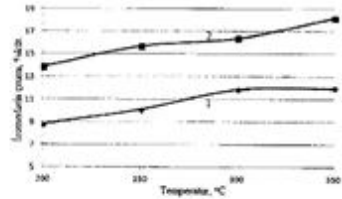
Sintez üsulunun hidroizomerləşmə prosesinə təsiri



1 – H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ (ionmübadilə üsulu); 2 – H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ (hopdurma üsulu)

a)

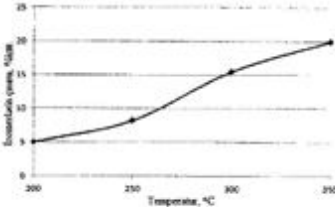
Hidrogen:xammal nisbətinin hidroizomerləşmə prosesinə təsiri



1 – H₂:n-C₆H₁₄ = 3:1; 2 – H₂:n-C₆H₁₄ = 2:1

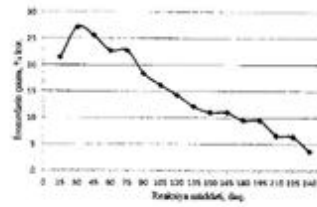
b)

Temperaturun hidroizomerləşmə prosesinə təsiri



c)

Reaksiya müddətinin hidroizomerləşmə prosesinə təsiri



d)

Şəkil 5. Müxtəlif parametrlərin pentan-hekstan fraksiyasının izomerləşməsinə təsiri

Şəkil 5,b-dən görüldüyü kimi, H₂:n-C₆H₁₄=3:1 şəraitində ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş H-

OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 5,2%-dən 350°C-də 8,7%-dək artmışdır. Hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş nümunədə isə izomerlərin çıxımı 200°C-də 8,8%-dən 350°C-də 12,0%-dək artmışdır.

Şəkil 5,b-dən görüldüyü kimi, ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş nümunə üzərində izomerlərin çıxımı 200°C-də 7,4%-dən 350°C-də 15,8%-dək artmışdır. Hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş nümunədə isə izomerlərin çıxımı 200°C-də 13,9%-dən 350°C-də 18,2%-dək artmışdır. Tədqiqatların müqayisəli analizi göstərir ki, n-heksanın izomerləşməsi zamanı hidrogenin xammala nisbəti 2:1-dən 3:1-ə qədər artması nəticəsində izomerlərin çıxımı azalmışdır. Bu onunla əlaqədardır ki, hidrogenin miqdarının artması nəticəsində katalizatorun tərkibində olan NiO metallik nikelə qədər reduksiya olunur və bunun nəticəsində prosesdə dehidrogenləşmə reaksiyalarının baş vermə ehtimalı artır. Bunu nəzərə alaraq, pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi prosesi üçün hidrogen:xammal nisbətini nisbətən aşağı götürmək məqsədəuyğundur.

Şəkil 5,d-dən görünür ki, reaksiya müddəti artdıqca izomerlərin çıxımı 30 dəq-də maksimumdan (27,2%) keçərək azalır. Ümumilikdə izomerlərin çıxımı 15 dəq-də 21,5%-dən 240 dəq-də 3,6%-dək kəskin azalır. Bu azalma onunla izah olunur ki, katalizator hidrogen işlədikdə nikel oksid metallik nikelə reduksiya olunur, bununla da katalizatorun izomerləşmə aktivliyi azalır.

Şəkil 5,c-dən görüldüyü kimi, izomerlərin çıxımı temperaturun artması ilə maksimumdan keçir. Belə ki, H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ katalizatoru üzərində 200°C temperaturda izomerlərin çıxımı 5,0%-dən 300°C-də maksimuma (20,0%) çatır, 350°C-də 15,6%-ə qədər azalır. Bu, onunla əlaqədardır ki, reaksiya temperaturu artdıqca katalizatorun krekinq qabiliyyəti artır, izomerləşmə

qabiliyyəti isə əksinə azalır. Bu zaman reaksiyada parçalanma məhsullarının miqdarının artması ilə izomerlərin çıxımı azalır.

NƏTİCƏLƏR

1. Hopdurma və ionmübadilə üsulları ilə seolittərkibli nikel katalizatorları sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlar (20,0%) ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş nümunələrə (14,0%) nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdir.
2. Sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorların rentgenoqrafik analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sənaye OMNİCAT 210P katalizatorunun tərkibində Y tipli Na-alümosilikat, az miqdarda Li-alümosilikat və kaolinit vardır; H-OMNİCAT katalizatoru Li-alümosilikat və az miqdarda Li-alümosilikatdan ibarətdir; sintez edilmiş katalizatorların tərkibində nikel duzları NiO şəklində daşıyıcı üzərinə hopmuşdur.
3. İQ-spektroskopiya üsulu ilə prosesdən əvvəl və sonra həm sənaye OMNİCAT katalizatoru, həm də hər iki üsulla sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorlarının spektrləri çəkilmişdir. Sintez edilmiş katalizatorlarda NiO-nun mövcudluğu İQ-spektroskopiya üsulu ilə bir daha sübut edilmişdir, prosesdən sonra bu zolaqların olmaması NiO-nun hidrogenlə reduksiya olunaraq metallik nikelə çevrilməsi ilə əlaqədardır.
4. Sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorlarının turşu-əsasi xassələrinin öyrənilməsi üçün xromatoqrafik üsuldən istifadə edilmişdir. Nəzərə alsaq ki, izomerləşmə reaksiyaları turşu mərkəzlərində gedir, onda söyləmək olar ki, hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlar ionmübadilə üsulu ilə sintez edilmiş katalizatorlara nisbətən daha yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər.

5. Pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi prosesinin optimal şəraitinin seçilməsi tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, proses üçün ən aktiv katalizator hopdurma üsulu ilə sintez edilmiş H-OMNİCAT/Ni(NO₃)₂ nümunəsi hesab edilir. Prosesin optimal şəraiti aşağıdakı kimidir: temperatur – 300°C; H₂:n-C₆H₁₄=2:1. Bu optimal şəraitdə izomerlərin maksimal çıxımı 57,2% konversiya ilə 27,2% təşkil edir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ DƏRC OLUNMUŞDUR

1. E.T.Zeynalov, F.Z.Abuzərli, M.N.Əsgərova. C₅-C₈ parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsi prosesinin termodinamiki hesabı. Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya ETİ “Elmi əsərlər” XIII cild, 2012.
2. Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Т.М.Абуль-Фугух, Э.Т.Зейналов. Формирование, свойства и применение наноникеля // “Xəzərneftqazyataq – 2012” elmi-təcrübi konfrans, 4-5 dekabr, 2012.
3. E.T.Zeynalov. Nikel tərkibli katalizatorlar üzərində heksanın izomerləşməsi // H.Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş “Azərbaycan 2020: neft-qaz sənayesinin inkişaf perspektivləri” adlı elmi-praktiki konfrans, 2-7 may 2013.
4. E.T.Zeynalov, F.Z.Abuzərli, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov. Seolittərkibli katalizatorlar üzərində heksanın çevrilməsi. Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya ETİ “Elmi əsərlər” XIV cild, 2013.
5. E.T.Zeynalov, E.Ə.Hüseynova, M.R.Salayev. Nikeltərkibli katalizatorlar üzərində heksanın hidroizomerləşməsi. Azerbaijan and Caspian Sea Oil

- & Gas Week 2013, Baku, 11th-13th November, 2013.
6. E.T.Zeynalov. Seolittərkibli katalizatorlar üzərində heksanın hidroizomerləşməsi // Azərbaycan xalqının Ümummilli Lideri H.Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların II Beynəlxalq elmi konfransı, 18-19 aprel 2014, Bakı.
 7. Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Э.Т.Зейналов. Физико-химические и каталитические свойства наноникеля в процессе превращения изопропилового спирта в ацетон. Наноиндустрия, научно-технический журнал, т. 5, № 51, 2014, с. 46-53
 8. E.T.Zeynalov, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov. Seolittərkibli nikel katalizatorları üzərində heksanın hidroizomerləşməsi // Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki Konfransının materialları, II cild, Bakı, 2-3 dekabr 2014, səh. 144-147.
 9. E.T.Zeynalov, M.N.Əsgərova, K.Y.Əcəmov. Xüsusi səthin katalizatorun izomerləşmə aktivliyinə təsiri // “XƏZƏRNEFTQAZYATAQ” - 2014 elmi-təcrübi konfrans, Bakı, 24-25 dekabr, 2014, səh. 243-245.
 10. Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Э.Т.Зейналов. Промышленный никелькизельгуровый катализатор дегидрирования изопропилового спирта: морфология, каталитические и электронные свойства. Катализ в промышленности, № 2, 2015, с. 53-60.
 11. E.T.Zeynalov, K.Y.Əcəmov. Sintez üsulunun katalizatorun aktivliyinə təsiri // Azərbaycan xalqının Ümummilli Lideri H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc

Tədqiqatçıların III Beynəlxalq elmi konfransı, 17-18 aprel 2015, Bakı, səh. 248-249.

12. E.T.Zeynalov, M.N.Əsgərova, S.E.Yusubova, N.T.Əliyeva. İzomerləşmə prosesinin müxtəlif seolittərkibli katalizatorlarının İQ-spektrləri. Kimya problemləri, №2 (13) 2015, səh. 204-208.
13. E.T.Zeynalov. Müxtəlif üsullarla sintez edilmiş seolittərkibli nikel katalizatorlarının izomerləşmə aktivliyi // Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, oktyabr 2015.
14. E.T.Zeynalov. N-heksanın hidroizomerləşməsi prosesi üçün optimal şəraitin seçilməsi. Sumqayıt Dövlət Universiteti, "Elmi Xəbərər" Təbiət və texniki elmlər bölməsi, cild 16, № 2, 2016, səh. 33-36.
15. Э.Т.Зейналов, Э.А. Гусейнова, Н.Н.Багирова, К.Ю.Аджамов. Влияние метода активации на активность никелевого катализатора. Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri, Beynəlxalq elmi-texniki jurnal, Cild 8, № 2, 2016, səh. 72-78.
16. E.T.Zeynalov. İzomerləşmə katalizatorlarının turşu-əsassı xassələrinin tədqiqi // Doktorantların və gənc elmi tədqiqatçıların XX respublika konfransının materialları, ADNSU, 24-25 may 2016, I cild, Bakı, səh. 101-104.

Minnətdarlıq: Müəllif tədqiqat işləri zamanı göstərdiyi köməkliliyə və daimi diqqətinə görə ADNSU-nun dosenti, k.ü.f.d. E.Ə.Hüseynovaya öz dərinminnətdarlığını bildirir.

Зейналов Эльшан Тофик оглы
«Изомеризация пентан-гексановой фракции в
присутствии цеолитсодержащих никелевых
катализаторов»

РЕЗЮМЕ

Для проведения процесса изомеризации пентан-гексановой фракции были синтезированы различные цеолитсодержащие никелевые катализаторы методами пропитки и ионного обмена. Для этой цели выбран носитель – промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга ОМНИКАТ-210Р, а в качестве промотора выбран никель. Применение ИК-спектроскопического и рентгеновского анализа, а также изучением изомеризирующей активности образцов катализаторов в превращении бутена-1 в бутены-2, позволило определить фазовый и структурный состав, а также выявить кислотно-основную природу катализаторов.

В диссертационной работе приведены результаты подбора наилучшего режима процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Для этого были исследованы основные факторы, влияющий на процесс: время реакции, метод синтеза катализаторов, температура, соотношение водород:сырье. На основе проведенных исследований установлено, что при температуре процесса 300°C, соотношении H_2 : сырьё = 2 : 1 выход изомеров составляет 27,2% при 57,2% конверсии.

Zeynalov Elshan Tofiq
**“Isomerization of pentane-hexane fraction over the
zeolite based nickel catalysts”**

SUMMARY

For the isomerization of the pentane-hexane fraction, various zeolite-containing nickel catalysts were synthesized by impregnation and ion exchange methods. For this purpose, a carrier is chosen, an industrial zeolite catalyst, OMNICAT-210P and various nickel salts are selected as a promoter. Described physicochemical properties of the various zeolite based nickel catalyst used in the isomerization process of pentane-hexane fraction by infrared spectroscopy and X-ray method, and acid-base properties - by isomerization of butene-1 to butenes-2. On the basis of studies to determine the phase and structural composition and found the surface acid centers of catalysts.

In this dissertation work the results of the selection of the best mode of isomerization of the pentane-hexane fraction are presented. For this purpose, the main factors influencing the process were investigated: reaction time, catalyst synthesis method, temperature, hydrogen: feedstock ratio. On the basis of the studies it was found that at a process temperature of 300 ° C, a ratio of H₂: feedstock = 2: 1, the yield of isomers is 27.2% with 57.2% conversion.

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

На правах рукописи

ЭЛЬШАН ТОФИК оглы ЗЕЙНАЛОВ

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ
ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность: 2316.01-Химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

БАКУ-2017