

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

SEOLİT ƏSASLI KOMPOZİSİYA TƏRKİBLİ KATALİZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ BİRBAŞAQQOVULMA BENZİNLƏRİNİN AŞAĞITEMPERATURLU İZOMERLƏŞMƏ-DİSPRORSİALASMA PROSESİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2314.01- Neft kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **İskəndərova Aytən Əliyaz qızı**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunan dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2021


Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Heterogen kataliz" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbərlər: kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağiyev
kimya elmləri doktoru, professor
Səfa İslam oğlu Abasov


Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
Musa Rza oğlu Bayramov
kimya elmləri doktoru, dosent
Ömər Əbdürəhim oğlu Sadıqov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Nahidə Əli qızı Cəfərova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurası


Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik

Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent

Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Benzinlərə olan müasir sərt ekoloji tələblər antidetonasiya xassələrini yüksək saxlamaqla onlarda aromatik karbohidrogenlərin miqdarının son dərəcə məhdudlaşdırılmasını nəzərdə tutur. Bu problemin həlli yollarından biri birbaşa qovulma benzininin yüksəktemperaturlu dehidrotsiklləşdirici emalını aşağıtemperaturlu izomerləşdirici emalla əvəz etməkdir. Birbaşa qovulma benzininin komponentlərinin tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin izomerləşdirilməsi onunla məhdudlanır ki, C_{7+} karbohidrogenlərinin izomerləşməsi şəraitində onlar əlavə C_1-C_4 karbohidrogenlərinə çevrilirlər və katalizatorun aktivliyinin itirilməsinə gətirib çıxarırlar.

n-Parafinlərin izomerləşməsi monomolekulyar və ya bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi və onların sonrakı parçalanması ilə gedə bilər (disproporsionalaşması). Yüksək hidrogen təzyiqinin tətbiqi və izomerləşdirici sənaye tərkibinə yüksək hidrogenolizləşdirici xassəyə malik olan platinin daxil edilməsi aşağı temperaturlarda katalizatorun səthində yığılaraq onun aktivliyinin itməsinə səbəb olan bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsinə imkan vermir. Lakin prosesin bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi və onun izomerləşməsi və disproporsionalaşması ilə aparılması birbaşa qovulma benzininin C_{7+} komponentlərinin, eləcə də qaz alkanlarının prosesə cəlb edilməsinə imkan yarada bilər. Belə reaksiyaların getməsinin mümkün olması heksan-butan və heptan-butan qarışığının komponentləri Co(Ni), H-seolit (MOR və ya ZSM-5) və SO_4^{2-} və ya WO_4^{2-} anionları ilə modifikasiya olunmuş sirkonium dioksid olan kompozisiya tərkibli katalizatorlar üzərində çevrilməsinin nümunəsində göstərilmişdir.^{1,2}

¹Абасов, С.И. Совместная конверсия n-гексана и n-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах /С.И.Абасов, С.Б.Агаева, Р.В.Стариков, М.Т.Мамедова, А.А.Искендерова, Е.С.Исаева, А.А.Иманова, Д.Б.Тагиев//Катализ в промышленности, -2015.-т.15, №4,- с.73-78.

²Абасов, С.И. Превращение n-гептана, n-бутана и их смеси на каталитических системах $Al_2O_3/WO_4^{2-}-ZrO_2$ и $HMOR/WO_4^{2-}-ZrO_2$ / С.И.Абасов, С.Б.Агаева, М.Т.Мамедова, Е.С.Исаева, А.А.Иманова А.А.Искендерова, А.Э.Алиева, Р.Р.Зарбалиев, Д.Б.Тагиев //Прикладная химия,- 2018.-т.91, Вып.6,-с.838-845

C₇₊ komponentlərinin aşağı temperaturlu izomerləşdirici emalla cəlb edilməsi məsələsi neft kimyasının birbaşa qovulma benzinlərinin yüksək oktanlı, aromatik karbohidrogenlərə malik olmayan benzinlərə emalı metodikasının işlənilib hazırlanmasını tələb edən, həll edilməmiş mühüm problemlərdən biridir və ona görə də bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar aktualdır.

Bu problemin həlli üçün, komponentləri qeyd olunan funksiyalara malik, kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər tətbiq etməklə yüksək oktan ədədli C₅-C₆ karbohidrogenlərin resurslarını artırmağa imkan verən aşağı temperaturlu əlaqəli izomerləşmə-disproporsialaşma prosesinə birbaşa cəlb edilməsi yolu ilə mümkündür.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı birbaşa qovulma benzini, nefti müşayiət edən qazlar, qaz halında olan alkanlar, butan və heptan qarışığıdır, predmeti isə birbaşa qovulma benzinlərinin yüksək oktanlı komponentlərinin miqdarını artırmaq məqsədilə birbaşa qovulma benzini, nefti müşayiət edən qazlar, qaz halında olan alkanlar, butan və heptan qarışığının kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə aşağı temperaturlu izomerləşmə-disproporsialaşma prosesinə cəlb edilməsinin öyrənilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri . Təqdim olunan dissertasiya işinin məqsədi yüksək oktan ədədinə malik izo-C₅-C₆ komponentlərin resurslarını artırmaq üçün birbaşa qovulma benzinlərinin mövcud olan yüksək temperaturlu dehidrotsiklləşdirici emalını (riforminq) Me(Co,Ni)H-seolit (ZSM-5,H-MoR)/SO₄²⁻-ZrO₂(SZ) kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərdən istifadə etməklə aşağı temperaturlu izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı emalla əvəz etməkdir.

Qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı konkret vəzifələr yerinə yetirilmişdir :

1. Birbaşa qovulma benzinlərinin C₅-C₆ alkanların əmələ gəlməsilə gedən aşağı temperaturlu izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilməsi üçün komponentləri Ni və ya Co/H-seolit(MOR və ya ZSM-5) və sulfatlaşdırılmış sirkonium-dioksit olan kompozisiya tərkibli katalizatorların sintezi və seçilməsi;
2. Birbaşa qovulma benzinlərinin kompozisiya tərkibli katali-

tik sistemlər üzərində aşağıtemperaturlu izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilmə reaksiyasına cəlb edilmə şəraitinin öyrənilməsi;

3. Kompozisiya tərkibli katalizatorun tərkibinin birbaşa-qovulma benzininin izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilməsinə təsirinin müəyyənləşdirilməsi;
4. Birbaşa-qovulma benzininin kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində çevrilmə mexanizminin əsaslandırılması;
5. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ qarışığının çevrilməsindən ibarət olan model reaksiyanın nümunəsində kompozisiya tərkibli katalizatorun izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı xassəsinin qiymətləndirilməsi;
6. Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində birbaşa-qovulma benzininin və propan-butan fraksiyasının çevrilməsinin əsas qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi.

Tədqiqat metodları. İlk xammalın, izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilmə məhsullarının, kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin tərkibinin dəqiq təyini üçün qaz-xromatoqrafiya analizindən, RFA, EPR, İQ-spektroskopiyadan istifadə edilmişdir.

Nəticələrin etibarlılığı. Alınmış nəticələrin etibarlılıq dərəcəsi müasir fiziki-kimyəvi və analitik analiz metodlarından istifadə edilməklə təsdiq edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Birbaşa-qovulma benzininin komponentləri Co və ya Ni ilə modifikasiya olunmuş H-seolit (MOR və ya ZSM-5) və sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid olan, $\text{C}_5\text{-C}_6$ parafinlərin əmələ gəlməsinə imkan yaradan kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərlə təmasa gətirilmişdir;
2. C_{7+} alkanların ilkin aktivləşməsi və bimolekulyar aralıq məhsulların əmələ gəlməsi SO_4^{2-} - ZrO_2 (SZ) komponentinin aktiv mərkəzlərinin (oksidləşdirici), son məhsullara hidro-parçalanma isə H-seolitinin aktiv mərkəzlərinin (turşu) iştirakı ilə gedir;
3. Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində birbaşa-qo-

vulma benzininin C₅-C₆-ya çevrilmə prosesinin reallaşma şəraiti tapılmışdır;

4. C₇₊ komponentlərinin izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilməsi haqqındakı mülahizə kinetik və təcrübi əsaslandırılmışdır;
5. Propan-butan fraksiyasının birbaşa qovulma benzini ilə izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilməyə cəlb edilməsinin mümkünlüyü təyin edilmişdir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- Birbaşa qovulma benzininin şaxəli quruluşlu komponentlərin yüksək miqdarına malik olan C₅-C₆ karbohidrogenlərin aşağı temperaturu izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı alınma prosesinə bilavasitə cəlb edilməsinin mümkün olduğu müəyyən olunmuşdur;

- Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində birbaşa qovulma benzininin C₅-C₆ komponentlərinin əmələ gəlməsi ilə gedən çevrilmə şəraiti tapılmışdır;

- Birbaşa qovulma benzininin çevrilməsinin, butan – heptan model reaksiyasının kinetik tədqiqi əsasında bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi və son məhsullara parçalanmasının qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir;

- Göstərilmişdir ki, qaz halında olan C₄- və C₇₊ komponentlərinin izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilmə prosesinin ilkin aktivləşdirilməsi oksidləşdirici SZ mərkəzlərinin, bimolekulyar intermediatın stabilləşməsi və onun son məhsullara parçalanması isə seolit komponentinin iştirakı ilə gedir;

- Birbaşa qovulma benzini və qaz halında olan alkanların şaxəli komponentlərin yüksək miqdarda alınması ilə gedən birgə çevrilmə prosesinin mümkün olması ilk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatların nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

İşlənib hazırlanmış kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərdə oksidləşdirici-reduksiyaedici və turşu xassələrinin əlaqələnməsi maye C₇₊ və qaz halında olan C₄ karbohidrogenlərin iştirakı ilə bimolekulyar aralıq məhsulların əmələ gəlməsi və onların məqsədli C₅-C₆ alkanlara parçalanmasını reallaşdırmağa imkan verir;

Birbaşa qovulma benzinin yüksək temperaturu dehidrotsikilləşdirici emalının kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər

üzərində gedən, müasir yüksək oktanlı benzinlərin istehsalı üçün mühüm olan şaxəli komponentlərin yüksək miqdarına malik olan C₅-C₆ parafinlərin resurslarını artırmağa imkan verən aşağı temperaturlu izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı emalla əvəz edilməsinin mümkünlüyü sübut edilmişdir;

Nefti müşayiət edən qazları birbaşa qovulma benzininin çevrilməsi prosesinə cəlb etməyə imkan verir, həmçinin birbaşa qovulma benzinin benzolsuz komponentlərin alınması üçün istifadə olunan və aromatik karbohidrogenlərin miqdarını tənzimləyən fraksiyalara ayırma mərhələsinin vacibliyini aradan qaldırır;

Birbaşa qovulma benzininin emal prosesinin C₅-C₆ alkanların izomerləşməsinin sənaye texnologiyasından istifadə edilməklə sadələşdirilməsi aromatik karbohidrogenlərə malik olmayan yüksək oktanlı benzinlərin istehsalının enerji və material tutumunu azaldır.

Müəllifin şəxsi rolu. Tapşırıqların qoyulması, ədəbiyyat məlumatlarının toplanması və ümumiləşdirilməsi, eksperimentlərin işlənilməsi, nəticələrin sistemləşdirilməsi, məqalələrin və tezislərin tərtibi, habelə fiziki-kimyəvi analizin məlumatlarının şərhli və ümumiləşdirilməsi əsasən müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir

İşin aprobeiasiyası və tərtibi: Dissertasiya işi üzrə 21 elmi əsər çap olunmuşdur ki, bunlardan 9-u məqalə (2-si həmmüəllifsiz), 12-i isə beynəlxalq, regional və respublika elmi konfranslarından məruzələrin tezisləridir.

İşin nəticələri respublika və beynəlxalq jurnallarda çap olunub: Processes of petrochemistry and oil refining (Azərbaycan) – 4 məqalə; Chemical problems -(Azərbaycan) – 1 məqalə; Прикладная химия (Rusiya) – 2 məqalə ; Нефтепереработка и Нефтехимия (Rusiya) -1 məqalə; Молодой учёный (Rusiya) -1 məqalə.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri: X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Svetlogorsk, Russia, 2016); V Российская конференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева (Звенигород, Россия, 2016); V Российская научная конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (г.Звенигород, 2016г); IX Бакинская Международная Мамедалиевская

конференция по нефтехимии (Баку,2016); III Российский конгресс по катализу (Нижний Новгород,2017); 3rd International Turkic World Conference on Sciences and Technologies (Баку, 2017); Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова (Баку, 2017); Научная Конференция посвященная 110-летию академика М.Нагиева (Баку, 2018); IV International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Ukraine, Kiev 2018); Международная научно-практическая конференция, посвящённая 110-летию академика В.С.Алиева (Баку, 2018); IV Всероссийский (с международным участием) научный симпозиум (Иваново-Суздаль, 2019); IV Scientific – Technological Symposium Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (Novosibirsk, 2021); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань,2021) məruzə və müzakirə edilmişdir.

İşin bir qismi Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun maliyyə dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir - Qrant №EIF-KEPTL-2-2015-1(25)-56/20/4.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi yer. Dissertasiyada təqdim olunan tədqiqatlar AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 2016-2019 illərdə “Heterogen kataliz” laboratoriyasında həyata keçirilmişdir.

Dissertasiya işinin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi 143 səhifəlik kompüter mətnində təqdim olunub və giriş - 6 səhifə (10639 işarə); dörd fəsil: ədəbiyyat icmalı - 30səhifə (54597 işarə), eksperimental hissə - 13 səhifə (15309işarə), nəticələrin müzakirəsi (3 və 4 fəsil) – 64 səhifə (86414 işarə); nəticələr - 2 səhifə (2159 işarə); 157 bibliografik addan istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işinə 32 cədvəl və 18 şəkil daxildir. Disertasiya işinin ümumi həcmi 169048 işarədir (cədvəllər, şəkillər, əlavələr və ədəbiyyat siyahısı olmadan).

Girişdə təqdim olunan dissertasiya işinin aktuallığı, birbaşa qovulma benzinin emalının məqsədləri, vəzifələri və problemləri nəzərdən keçirilir.

Dissertasiya işinin birinci fəslində müxtəlif tipli seolit katalitik sistemləri üzərində birbaşa qovulma benzininin çevrilməsinə dair ədəbiyyatda mövcud olan məlumatların təhlili və eləcə də alınmış nəticələrin tətbiq sahələri verilmişdir.

İkinci fəsildə katalizatorların sintez üsulları, təcrübələr, fiziki və kimyəvi tədqiqatlar təqdim olunur.

Üçüncü fəsildə kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə birbaşa qovulma benzininin izomerləşdirici-disproporsiyalaşdırıcı çevrilməsinin tədqiqi zamanı əldə edilmiş əsas nəticələr təqdim olunur. Birbaşa qovulma benzininin, kompozisiya tərkibli katalizatorun tərkibinin və katalizator komponentlərinin modifikasiyasının birbaşa qovulma benzininin çevrilməsinə təsiri göstərilmişdir. Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərdə birbaşa qovulma benzininin aşağı temperaturlu izomerləşdirici-disproporsiyalaşdırıcı çevrilməsinin kinetik xüsusiyyətləri və mexanizmi müzakirə olunur.

Dördüncü fəsildə kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərdə birbaşa qovulma benzini ilə propan-butan fraksiyasının birgə çevrilməsinin, eləcə də model reaksiyası olan n-butan, n-heptan və onların qarışıqlarının çevrilməsinin tədqiqinin əsas nəticələri təqdim olunur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə birbaşa qovulma benzinlərinin çevrilməsi. Sintez olunmuş kompozisiya tərkibli katalizatorlar (KTK) və onların komponentləri 180 -200⁰C temperatur intervalında birbaşa qovulma benzinləri (BQB) ilə təmasda sınaqdan keçirilmişdir. Reaksiyanın əsas texnoloji parametri onun reallaşma temperaturudur. Aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, 220⁰C-dən aşağı temperaturlarda kompozisiya tərkibli katalitik sistemin ayrı-ayrı komponentləri BQB-lərinin çevrilməsində nəzərə çarpacaq aktivlik göstərmirlər. BQB-lərinin ayrı-ayrı komponentlərdən fərqli olaraq, KTK – la təması katalizatda karbohidrogenlərin paylanması əhəmiyyətli dəyişikliyə səbəb olur. Cədvəl 1-dəki məlumatlardan görünür ki, temperaturun 140⁰C –dən 200⁰C-ə qədər artması ilə katalizatda daha yüksək molekululu C₇₊ parafinlərin miqdarı monoton şəkildə azalır. Bu parafinlərin çevrilmə məhsulları

C₆- alkanlardır. Bu alkanların katalizatda paylanması mürəkkəb temperatur asılılığına malikdir.

Nəticələrin təhlili (cədvəl 1) göstərir ki, 140-160°C temperatur aralığında reaksiya məhsullarında izomer və normal alkanların demək olar ki, sabit nisbətində C₅-C₆ alkanların ümumi artımı müşahidə olunur. Temperaturun daha da yüksəlməsi ilə katalizatda karbohidrogenlərin paylanması əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. İz-(C₅-C₆)-ın çıxımının azalması ilə yanaşı, n-C₅ və arzuolunmaz C₄ parafinlərin çıxımı artır.

Cədvəl 1

BQB-nin M-11 (0.4%Co(HZSM)/SO₄²(2%)-ZrO₂) katalizatoru üzərində çevrilməsinin temperaturdan asılılığı; v_{H2}=40ml/dəq; həcmi sürət(h.s.) = 2.5s⁻¹

T,°C	Xammal, küt. %											
	C ₁ -C ₂	C ₃	i-C ₄	C ₄	i-C ₅	C ₅	i-C ₆	DMB*	C ₆	i-C ₇	C ₇	C ₈₊
	-	-	-	1.0	1.0	1.2	5.0	-	3.8	22	6.5	59.5
Reaksiya məhsullarının paylanması, küt.%												
140	-	-	-	-	24.3	2.8	22.6	23.6	3.6	3.2	5.7	37.8
160	-	-	0.9	-	29.3	4.6	28.7	23.0	3.4	4.5	3.4	25.2
180	0.5	2.2	15.2	3.0	24.6	9.7	23.5	18.5	3.3	2.4	2.4	13.8
200	4.8	25.3	27.5	2.4	8.3	12.4	7.9	0.7	2.8	1.8	1.8	6.0

*İzoheksanda dimetilbutanın (DMB) ümumi miqdarı

KTK-un komponentlərinin təbiətinin və ya tərkibinin dəyişməsi katalizatın tərkibində dəyişikliklərə səbəb olur.

BQB-nin M-12 (0,4% Co(HZSM)/SO₄²(6%) - ZrO₂) katalizatoru ilə təması zamanı məhsulun karbohidrogen tərkibi əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir.

BQB-nin 180-220°C temperatur intervalında KTK-la təmasda olması onun yüksək temperaturlu C₈₊ komponentlərinin miqdarının 18,9-27,5% azalmasına səbəb olur ki, bu da məhsulun tərkibində C₅-C₆ komponentlərinin konsentrasiyasının artmasına uyğun gəlir. C₈₊ çevrilməsi qaz halında olan C₄ parafinlərin miqdarının cüzi dəyişməsi ilə gedir, yəni bu zaman C₁-C₃ tərkibli əlavə məhsullar praktiki olaraq əmələ gəlmir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

BQB-nin M-12 (0.4%Co(HZSM)/SO₄²⁻(6%)-ZrO₂) katalizatoru üzərində çevrilməsi. $\tau=30$ dəq., CH/H₂ 1:3, h.s.= 2.5s⁻¹

T, °C	Xammal, küt. %							
	C ₄	i-C ₅	C ₅	i-C ₆	C ₆	i-C ₇	C ₇	C ₈₊
	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	22.0	6.5	59.5
Reaksiya məhsullarının paylanması, küt.%								
180	0.6	2.5	4.0	11.2	10.9	21.8	8.4	40.6
220	1.5	5.2	2.9	12.6	10.6	17.8	17.0	32.0

C₈₊ komponentlərinin miqdarının azalması (yəni BQB-nin daha yüksək molekululu komponentlərinin konversiyası) B-166 üzərində M-12-yə nisbətən yüksək, M-11-ə nəzərən isə aşağıdır. İzo- C₆ və n-C₆ karbohidrogenlərinin göstəriciləri də, uyğun olaraq yüksəkdir. Bu zaman qeyd etmək lazımdır ki, B-166 katalizatoru üzərində izo-C₆/n-C₆ nisbəti M-12-nin analogi göstəricisindən əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olur. Lakin C₈₊ komponentlərinin konversiyasının əsas məhsulu yenə də C₅-C₆ parafinləridir (cədvəl 3).

Cədvəl 3

BQB-nin B-166 (1%Ni (HMOR /SO₄²⁻ (6%)-ZrO₂) katalizatoru üzərində çevrilməsi. $\tau=30$ dəq., CH/H₂ 1:3; h.s. = 2.5s⁻¹

T, °C	Xammal, küt. %							
	C ₄	i-C ₅	C ₅	i-C ₆	C ₆	i-C ₇	C ₇	C ₈₊
	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	22.0	6.5	59.5
Reaksiya məhsullarının paylanması, küt.%								
180	2.6	7.8	5.8	21.0	13.0	20.0	7.5	21.8
200	1.5	5.2	4.5	19.2	15.3	21.0	8.0	24.8
220	2.4	5.5	4.2	17.5	14.2	21.0	9.0	26.2

KTK-da metal-HZSM-5-in metal-HMOR ilə əvəz edilməsi, oxşar KTK-la (B-166) təmasda BQB-nin tərkibinin dəyişməsinin ümumi xarakterinə təsir etmir.

Cədvəl 1-3-ün müqayisəsindən belə çıxır ki, daha az miqdarda SO₄²⁻ - ionları olan katalizatorlarda temperaturun 180-dən 200⁰C-ə qədər artması həm C₈₊ karbohidrogenlərin, həm də izo-C₇ və n-C₇-

nin konversiyasının artmasına gətirib çıxarır. Bununla birlikdə, göstərilən hədlər daxilində temperaturun artması məhsulun tərkibinin nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişməsinə gətirib çıxarmır və əsas məhsullar izokomponentlərin əhəmiyyətli miqdarına malik olan C₅-C₆ alkanları olaraq qalır.

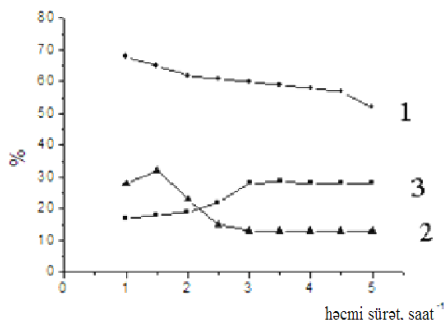
Modifikasiya olunmamış HZSM-5 zeolitlərində n-parafinlərin struktur izomerləşməsinin çətinliyini və əksinə, HM-də belə çevrilmənin asanlıqını nəzərə alsaq, BQB-nin KTK-la təmasından alınan məhsulların paylanmasıdakı belə fərq SO₄²⁻-ZrO₂ (SZ) və metal/H-komponentlərinin BQB-nin çevrilməsi prosesində əlaqəli fəaliyyət göstərmələrini sübut edir.

KTK-ların iştirakı ilə BQB-nin çevrilməsinin əsas məhsullarının C₅-C₆ alkanları olduğunu və onların katalizatda miqdarının, digər şərtlər eyni olduqda, katalizatorun komponent tərkibindən asılı olduğunu nəzərə alsaq, belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, proses metal/H-zeolit/ SZ KTK-lar üzərində ümumi bir qanunauyğunluqla gedir. Nəzəri hesablamalar göstərir ki, kompozisiya tərkibli katalizator üzərindən bir keçiddə birbaşa qovulma benzininin oktan ədədinin 15-20 bal artır.

Şəraitin BQB-nin çevrilməsinə təsiri. Katalizatın tərkibində n-C₅ – C₆ və n-C₄ komponentlərinin miqdarını şərti olaraq KTK-ların izomerləşdirmə aktivliyinin azalması və krekinq aktivliyinin artması ilə əlaqələndirmək olar. BQB-nin KTK-la təması nəticəsində əmələ gələn katalizatın komponentlərinin paylanmasının temperaturdan asılılığı şaxəli quruluşlu karbohidrogen intermediatının əmələ gəlməsi və onun parçalanması (hidrogenoliz/hidrokrekinq) ilə məhdudlaşır. Temperaturun T≥180°C-ə qədər yüksəlməsi KTK-un krekinq aktivliyinin artmasına səbəb olur və 200°C-də isə arzuolunmaz C₄ alkanların miqdarı 60% -ə çatır.

Müəyyən temperaturda katalizatda karbohidrogenlərin paylanmasına BQB-nin KTK-la təması şəraiti təsir edir.

BQB-nin həcmi sürətinin dəyişdirilməsi C₈₊ parafinlərin konversiyasının dəyişməsinə səbəb olur. Ümumiyyətlə, həcmi sürətin artması ilə BQB-nin C₈₊ komponentlərinin konversiyası və qaz halında olan C₄ alkanların çıxımı azalır (şəkil).



Şəkil. BQB-nin həcmi sürətinin onun çevrilməsinə təsiri. Katalizator M-11(0.4%Co(HZSM)/SO₄²(2%)-ZrO₂), T= 180°C
1- C₈₊ -in konversiyası
2- C₄-ün çıxımı
3- DMB miqdarı

Alınmış nəticələr göstərir ki, C₇ parafinlərinin konversiyası həcmi sürətin dəyişməsindən praktiki olaraq asılı deyil, C₈₊-in konversiyası isə 2.0-4.0 saat⁻¹ sürət intervalında sabit qalır.

Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlə təmas nəticəsində BQB-nin karbohidrogen tərkibinin dəyişməsinə təsir göstərən amillərdən biri də hidrogen-karbohidrogen nisbətindən dəyişməsidir.

Müəyyən edilmişdir ki, BQB-nin kompozisiya tərkibli katalitik sistemlə sabit həcmi sürətdə ($v_{H_2} = 2.5 \text{ s}^{-1}$) təması zamanı çevrilməsinə hidrogenin verilməsinin xətti sürətinin (v_{H_2}) təsirinin nəticələri göstərir ki, xətti sürətin artması BQB-nin C₇₊ komponentlərinin çevrilməsinin artmasına gətirib çıxarır və arzuolunmaz qaz alkanlarının çıxımının oxşar artımı ilə müşayiət olunur (Cədvəl 4). v_{H_2} -nin 10-dan 30 ml·dəq⁻¹-ə qədər artması BQB-nin yüksək molekullu komponentlərinin konversiyasının intensiv artmasına və qaz halında olan alkanların əmələ gəlməsinə, yəni hidrokrekin qın artmasına səbəb olur; $v_{H_2} \geq 40 \text{ ml} \cdot \text{dəq}^{-1}$ olduqda qeyd olunan parametrlər artmaqda davam edir, lakin bu artım çox cüzi olur. Katalizatda C₅-C₆ alkanlarının toplanması ekstremal xarakter daşıyır və v_{H_2} -nin artması ilə 20–30 ml·dəq⁻¹ aralığında maksimum qiymətdən keçir.

Cədvəl 4

**BQB-nin M-11(0.4%Co(HZSM)/SO₄²(2%)-ZrO₂) katalizatoru
üzərində çevrilməsinə hidrogenin təsiri
T= 180°C, h.s. =2.5 s⁻¹,τ=30dəq.**

ν _{H2} , ml/dəq	Konversiya, %	Katalizatorun tərkibi, %			
		C ₄	C ₅ -C ₆	C ₇	C ₈₊
0	58.1	7.9	59.6(20.6)*	7.6	24.9
20	74.4	13.0	67.2(19.4) *	4.6	15.2
30	76.1	18.0	63.0(18.5) *	4.3	14.2
40	77.3	20.9	61.1(18.0) *	4.2	13.8
50	76.4	21.0	60.8(17.6) *	4.2	14.0

*heksanda dimetilbutanın yekun miqdarı.

Temperaturun 180°C-yə qədər artması qaz halında olan C₄ alkanların əmələ gəlməsinin intensivləşməsinə səbəb olur (Cədvəl 3.). Bu məhsulların çıxımı da ν_{H2}-dən asılıdır (Cədvəl 1). C₄ çıxımının 10 ≤ ν_{H2} <30 ml · dəq⁻¹ intervalında artması hidrogenin C₇₊ parafinlərin hidrokrekinqində birgə reaktant kimi iştirak etməsini və reaksiya zonasından məhsulların çıxarılmasına imkan yaradan daşıyıcı qaz olmasını sübut edir. C₅-C₆ karbohidrogenlərin çıxımının ν_{H2}-dən ekstremal asılılığı onların formalaşmasına gətirib çıxaran marşrutların mümkün superpozisiyasını göstərir.

Təqdim olunan nəticələrə əsasən güman etmək olar ki, bu marşrutların aralıq maddələri həm BQB-nin yüksək molekullu komponentlərinin iştirakı ilə əmələ gələn monomolekulyar intermediatlar, həm də onların çevrilmə məhsullarının iştirakı ilə əmələ gələn bimolekulyar intermediatlar ola bilər.

Katalizator komponentlərinin tərkibinin BQB-nin çevrilməsinə təsiri. C₈₊ komponentlərinin çevrilməsinin tədqiqi və məhsullar kimi şaxələnməmiş molekulların əhəmiyyətli miqdarına malik olan C₅-C₆ parafinlərinin əmələ gəlməsi, yaranmış intermediatların skelet izomerləşməsini və onların hidroparçalanmasını göstərir. Tərkibində 2 və 6% sulfat ionları olan SZ-ə malik KTK-da seolit komponentinin miqdarının dəyişməsinin BQB-nin çevrilməsinə təsirinin öyrənilməsi göstərdi ki, 2% SZ:Co/HZSM nisbətinin 1:1-dən 1:9 küt. %-ə artması ilə C₈₊-in konversiyası təxminən iki dəfə artır. C₅-C₆ parafinlərin

çıxımı da eyni şəkildə yüksəlir, lakin izomer C₅-C₆ parafinlərin miqdarı monoton şəkildə azalır (cədvəl 5).

Cədvəl 5

Co/HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ üzərində BQB-nin çevrilməsinə komponentlərin təsiri.

2% SZ: Co/HZSM	Məhsulların paylanması,%			6% SZ: Co/HZSM	Məhsulların paylanması,%		
	Konver- siya, %	C ₅ -C ₆	iC ₅ -C ₆		Konver- siya, %	C ₅ -C ₆	iC ₅ -C ₆
1:1	31.0	19.5	61.0	1:1	13.1	6.7	72.0
1:3	47.0	29.6	59.0	1:3	16.3	8.3	64.0
1:9	59.0	37.2	56.0	1:9	40.8	18.2	61.0

Seolit və SZ komponentlərinin sabit nisbətində katalizatorun aktivliyinə modifikasiyaedici anion olan SO₄²⁻-ün konsentrasiyasının təsirinə tədqiqi göstərdi ki, tərkibində 2%-dən 4%-ə qədər SO₄²⁻ olan nümunələr daha effektivdirlər və 180°C-də yüksək aktivliyə malikdirlər (cədvəl 6).

Cədvəl 6

BQB-nin Co/HZSM-5/SZ sistemlərində çevrilməsinə ZrO₂ üzərinə yerləşdirilən SO₄²⁻ anionlarının qatılığının təsiri.

SO ₄ ²⁻	T, °C	Konversiya C ₈₊ , %	Məhsulların paylanması, %	
			C ₅ -C ₆ (i-C ₅ -C ₆) çıxımı	C ₇
2	180	59.0	37.2(56)	59.0
	200	55.8	30.4(52)	55.8
	220	52.8	28.6(54)	52.8
4	180	63.4	36.6(60.5)	63.4
	200	58.3	33.2(58.0)	58.3
	220	56.0	30.4(55.0)	56.0
6	180	40.8	18.2(61)	40.8
	200	50.4	20.8(67)	50.4
	220	71.6	35.9(69)	71.6
10	180	31.8	17.6(48.6)	31.8
	220	46.2	20.6(59)	46.2

Bu nümunələr C₅-C₆ parafinlərinin yüksək çıxımı və onların tərkibində izokomponentlərin olması ilə xarakterizə olunur. Tərkibində daha yüksək konsentrasiyada SO₄²⁻(6-10%) anionları olan nümunələrin iştirakı ilə aparılan proseslər daha yüksək temperatur tələb edir. Lakin bu katalizatorların stabilliyi yüksək deyildir.

Tədqiq olunan prosesdə KTK-ların aktivliyin modifikasiya-edici metalın təbiətindən və reduksiya şərtlərdən asılıdır (cədvəl 7).

Cədvəl 7

Təcrübə müddətinin müxtəlif katalizatorlarda C₈₊-in çevrilməsinə təsiri
T = 180°C, H₂/CH = 3, h.s. = 2.5 s⁻¹

Zaman, dəq	Konversiya C ₈₊ , %		
	Co(HZSM)/SO ₄ ²⁻ (2%)-ZrO ₂ (380°C-də hidrogenlə reduksiya)	Ni, (HZSM) / SO ₄ ²⁻ (2%)-ZrO ₂ (380°C-də hidrogenlə reduksiya)	Co (HZSM) / SO ₄ ²⁻ (2%)-ZrO ₂ (500°C-də hidrogenlə reduksiya)
15	76.0	83.0	52.0
60	72.0	83.6	52.5
120	68.0	83.7	52.8
180	62.0	84.0	53.0
240	54.0	84.3	54.0
300	48.0	84.5	55.0

Ni-ə malik nümunə, bütün digər şərtlər eyni olduqda, Co-a malik nümunədən sabit və daha aktivdir, lakin daha az seçicidir. Kobalt tərkibli nümunənin aşağı sabitliyi nümunənin reduksiya temperaturunu artırmaqla aradan qaldırılır. Amma bu zaman SO₄²⁻-nin qismən reduksiyası nəticəsində nümunənin aktivliyi azalır. Bu halda məqsədli məhsullar olan C₅-C₆ parafinlərin çıxımı azalır, qaz halında olan alkanlarının çıxımı isə artır. Ni- və Co-tərkibli nümunələrdə BQB-nin çevrilməsini xarakterizə edən göstəricilərin müqayisəsindən belə nəticə çıxır ki, VIII qrup elementləri hidrogenoliz/hidrokrekinq məhsullarının əmələ gəlməsinə cavabdehirlər.

BQB-nin çevrilməsinin kinetik tədqiqi. KTK -un iştirakı ilə ayrı-ayrı alkanların, onların qarışıqlarının və BQB-nin çevrilmələrinin öyrənilməsindən əldə edilən kinetik məlumatlar əsasında riyazi modelləşdirmə yolu ilə eyni vaxtda baş verən müxtəlif reaksiyaların optimallaşdırılması üçün reaksiya məhsullarının çıxımının giriş parametrlərindən asılılığını təsvir edən və aşağıdakı şəkildə olan reqressiya tənlikləri tərtib edilmişdir: Prosesin tərtib edilmiş statistik modeli əsasında həll edilmiş pentan və heksanın izomerlərinin çıxımının optimallaşdırılması məsələsi alınmış təcrübə məlumatları qənaətbəxş şəkildə təsvir edir

1. $140 \leq X_1 \leq 200$
 $0,8 \leq X_2 \leq 1,2$
 $X_1 = 143^0\text{C}$; $X_2 = 1.001$ -də $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ üçün $F_{\max} = 30.1\%$
2. $140 \leq X_1 \leq 200$
 $3,7 \leq X_2 \leq 4,0$
 $X_1 = 141^0\text{C}$; $X_2 = 3,8$ -də $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ üçün $F_{\max} = 3,9\%$

Burada F- reaksiya məhsullarının çıxımıdır

Alınmış E və K sürət səbitlərindən görünür ki (cədvəl 8), BQB-nin çevrilməsinin məhdudlaşdırıcı mərhələsi aşağı aktivləşmə enerjisi hesabına daha asan gedən C_{8+} komponentlərinin ilkin izomerləşməsidir. KTK-ların iştirakı ilə BQB-nin çevrilməsinin reaksiya sürətlərinin təsvirləri BQB-nin komponentlərinin çevrilməsinin yüksək ehtimalla kinetik modelə uyğun gələn və bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsini, sonradan onun son məhsullara izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı parçalanmasının daxil olduğu marşrutlar boyunca gəlməsini göstərir.

Cədvəl 8

Hesablanmış sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjilərinin qiyməti.

Karbohidrogen	T, °C	K ₁ (əmələ gəlmənin sürət sabiti)	K ₂ (eks.qar. vuruq).	E, kC/mol
C ₇₊	130	0.0593	1197.80	25.0
	190	0.020858		
	250	0.00144		
	310	0.001064		
i -C ₅ H ₁₂	130	0.1555	2248	24.0
	190	0.025075		
	250	0.0094		
	310	0.001756		
Σ(C ₅ -C ₆)	130	0.0593	16.05	7.0
	190	0.020858		
	250	0.00144		
	310	0.001064		
i- C ₆ H ₁₄	130	1.04	41.62	9.0
	190	0.946529		
	250	0.3222		
	310	0.254593		

KTK-ların iştirakı ilə butan və heptan qarışığının model çevrilmə reaksiyası. n-C₄H₁₀:n-C₇H₁₆ qarışığının çevrilməsi bu maddələrin fərdi çevrilmələrindən fərqlənir. Reaksiyaya n-C₄H₁₀-un daxil edilməsi n-C₇H₁₆-nın M-6a (Co/Al₂O₃/SO²⁻₄-ZrO₂) katalizatoru üzərində çevrilmə məhsullarının paylanmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Nəticədə katalizatda C₅-C₆ alkanlarının miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə artır. Temperaturun 140-dan 180⁰C-yə qədər yüksəldilməsi C₅-C₆-nın çıxımının monoton azalmasına və izo-C₇ alkanlarının çıxımının artmasına səbəb olur (Cədvəl 9). Bu temperatur intervalında C₃-ün çıxımı təmiz n-C₇H₁₆-nın çevrilməsindəki çıxımla müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə aşağıdır.

Cədvəl 9

**n-C₄H₁₀: n-C₇H₁₆-qarışığının (1:1 mol) M-6a
(Co/Al₂O₃/SO²⁻₄ - ZrO₂) üzərində çevrilməsi.**

T, °C	Məhsulların paylanması, %						
	Konversiya, %			Selektivlik, %			
	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₇ H ₁₆	C ₄ + C ₇	C ₃	C ₄	C ₅ -C ₆	i - C ₇
140	2.7	27.1	25.0	2.2	-	56.2	41.6
160	4.6	40.3	30.0	8.2	-	44.9	46.9
180	7.5	45.4	55.0	13.6	-	36.8	49.6
200	-	57.6	57.6	28.3	30.2	23.6	17.9

Reaksiya qarışığında C₄H₁₀-un olması Co/Al₂O₃/SZ katalizatorunun sabitliyini azaldır. Əgər n-C₇H₁₆-nın çevrilməsi zamanı katalizator təcrübə şəraitində 120 dəqiqə stabil işləyirsə, n-C₄H₁₀: n-C₇H₁₆-nın çevrilməsi zamanı təcrübənin 30-cu dəqiqəsində katalizator öz aktivliyini nəzərə çarpacaq dərəcədə azaldır.

Co/Al₂O₃ komponentinin Co/HZSM-5 ilə əvəz edilməsi n-heptanın çevrilməsinə təsir göstərir. 140-180°C intervalında Co/HZSM-5/SZ üzərində n-C₇H₁₆-nın çevrilməsi Co/Al₂O₃/SZ ilə müqayisədə nəzərəçarpacaq dərəcədə aşağıdır (~ 12%) və C₃-C₄ çıxımının azalmasına, C₅-C₆ alkanlarının çıxımının isə artmasına səbəb olur (cədvəl 10).

Cədvəl 10

Temperaturun n-heptanın çevrilməsinə təsiri

T, °C	Co /Al ₂ O ₃ /SZ				Co/HZSM-5/ SZ			
	Konver- siya, %	Çıxım, küt.%			Konver- siya, %	Çıxım, küt.%		
		C ₃ [*]	C ₅	i-C ₇		C ₃ [*]	C ₅	i-C ₇
140	56.0	7.5	2.1	46.4	43.0	4.5	5.3	33.2
160	78.0	35.8	2.1	40.1	64.0	29.2	6.5	28.3
180	84.0	53.8	1.8	28.4	72.0	36.7	7.3	28.0
200	95.0	83.2	1.6	10.2	93.0	80.5	2.5	10.0

*C₁-C₂ miqdarı 1%-dən çox olmur.

Temperaturun 200⁰C-yə yüksəldilməsi, Co/HZSM-5/SZ üzərində n-C₇H₁₆ çevrilməsinin qeyd olunan xüsusiyyətlərini praktiki olaraq aradan qaldırır.

Seolit komponentinin istifadəsi nəticəsində n-C₄H₁₀-un prosese cəlb olunması kəskin şəkildə artır, onun çevrilməsi hər iki SZ tərkibli katalizatorlarda fərdi n-C₄H₁₀-un çevrilməsindən yüksək olur. n-C₄H₁₀-un təsiri altında bu nümunələrdə n-C₇H₁₆-nin çevrilməsi azalır. Üstəlik, n-C₇H₁₆-nin çevrilməsinin temperaturdan asılılığı daha da mürəkkəbləşir, temperaturun 160⁰C-dən yuxarı qaldırılması ilə bu parametrlər azalır (Cədvəl 11). n-C₄H₁₀: n-C₇H₁₆ qarışığının çevrilmə məhsulları olan C₅-C₆-nin çıxımında temperaturdan anoloji asılılıqda da müşahidə olunur.

Cədvəl 11

n-C₄H₁₀:n-C₇H₁₆-qarışığının (1:1 mol) kompozisiya tərkibli Co/HZSM-5/ SZ katalizatoru üzərində çevrilməsi

T, °C	Məhsulların paylanması, %						
	Konversiya, %			Konversiya, %			
	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₄ H ₁₀ + n-C ₇ H ₁₆	C ₃	C ₅ -C ₆	i-C ₇	C ₈₊
140	21.5	28.2	26.0	21.0	54.2	24.8	-
160	30.6	41.0	37.2	28.2	40.6	28.6	2.6
180	43.4	36.7	39.2	19.0	36.6	39.9	4.5
200	5.0	23.5	16.6	46.9	30.3	22.8	-

Məhsullarda C₁-C₂-nin olmamasını, n-C₄H₁₀-un prosese cəlb edilməsini, həmçinin Co/HZSM-5/SZ-də Co/Al₂O₃/SZ ilə müqayisədə C₃-ün çıxımının yüksək olmasını nəzərə alaraq, böyük ehtimalla güman etmək olar ki, reaksiyanın C₃ və C₈ məhsulları bimolekulyar intermediatların [C₄ + C₇] hidroparçalanmasının nəticəsidir. 140⁰C-də reaksiya məhsullarında C₈-in olmaması və 160-180⁰C temperatur intervalında isə çıxımın aşağı olması onların həm daha yüksək qaynama temperaturuna malik olmasının, həm də yüksək aktivliyinin nəticəsi ola bilər. Bu effektlərin nəticəsi 140-180⁰C intervalında n-C₄H₁₀-un çevrilməsini monoton artırırmışdır. Qarışığın 200⁰C-də çevrilməsi zamanı n-C₄H₁₀-un konversiyasının kəskin

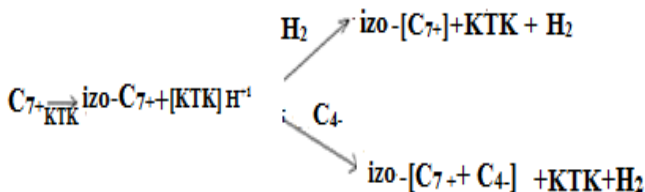
azalması bimolekulyar intermediatların $[C_4+C_7]$ əmələ gəlmə ehtimalının azalmasının nəticəsidir.

$n-C_4H_{10}$ -un $n-C_7H_{16}$ -nın çevrilməsinə təsiri katalizatorun işləmə sabitliyində özünü daha çox göstərir. Alınmış nəticələrdən görünür ki, $n-C_7H_{16}$ -nın M-11 və $Co/Al_2O_3/SZ$ üzərində çevrilməsi 120 dəqiqə ərzində kifayət qədər sabitdirsə, $n-C_4H_{10}:n-C_7H_{16}$ qarışığının eyni şəraitlərdə çevrilməsində katalizatorlar artıq 30 dəqiqə işlədikdən sonra aktivliyini itirməyə başlayır. Katalizatorada seolit komponentinin istifadəsi $n-C_4H_{10}:n-C_7H_{16}$ qarışığının çevrilməsinin sabitləşməsinə gətirib çıxarır. Katalizatorun aktivliyini itirməsinin səbəbi onun aktiv səthinin karbohidrogen çöküntüləri (KhÇ) tərəfindən tutulmasıdır. Katalizatorun stabil işləməsinə xarakterizə edən məlumatların qarışığın çevrilməsi zamanı onun iştirakı ilə gedən KhÇ-nin yığılma məlumatları ilə müqayisə etdikdə aydın oldu ki, 1.31% KhÇ yığılması prosesin zəifləməsinə səbəb olur. KhÇ-nin əlavə yığılması (1,51%) katalizatorun aktivliyinin kəskin azalmasına səbəb olur. Alüminium oksid komponentinin seolitlə əvəz edilməsi nəticəsində KhÇ-nin yığılması kəskin şəkildə azalır: 120 dəq. 1.05%-ə çatır və $Co/HZSM-5/SZ$ nümunəsi bu müddət ərzində sabit işləyir. Beləliklə, SZ tərkibli katalizatorada turşu komponentin olması KhÇ toplanmasının əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına imkan yaradır.

KhÇ-nin element analizi göstərir ki, H/C nisbəti 0.16 -0.18 aralığındadır və $(-CH_2-)_n$ formuluna uyğun gəlir. Güman edilir ki, KhÇ-lər monomolekulyar intermediatların stabilləşməsi nəticəsində əmələ gələn və qaynama temperaturu təcrübələrin temperaturundan yuxarı olan doymuş karbohidrogenlərdir. Seolit komponentinin daxil edilməsi katalizatorun krekinq aktivliyini artırır. $[C_4+ C_7]$ intermediatının C_7 məhsullarına effektiv parçalanması KhÇ-nin yığılmasını azaldır və prosesi stabilləşdirir.

$n-C_4H_{10}:n-C_7H_{16}$ qarışığının çevrilmə məhsullarının əmələ gəlməsi bimolekulyar intermediatın izomerləşmə-disproporsionalaşmasıdır və KTK-un SZ və $Co/HZSM-5$ komponentlərinin katalitik xüsusiyyətlərinin 140-180°C temperatur aralığında meydana çıxan sinergizminin nəticəsidir.

Kompozisiya tərkibli Co/HZSM-5/SZ katalizatorunun iştirakı ilə C₇₊:C₄ parafinləri qarışığının çevrilməsində monomolekulyar və bimolekulyar aktivləşmənin rolu. BQB-nin və ya BQB və propanbutan fraksiyası (PBF) birgə qarışığının yüksək molekullu intermediatlarının hidroparçalanması aşağıdakı sxemlə göstərilə bilər:



Burada KTK – kompozisiya tərkibli katalizatorudur.

Qaz halında olan alkanların təsiri altında KTK üzərində molekul çəkisi [C₇₊+C₄] olan intermediatlar əmələ gəlir ki, bunlar da C₇₊-dan daha aktivdirlər, izomerləşir və şaxəli parafinlərin yüksək miqdarına malik olan C₅-C₇ komponentlərinin əmələ gəlməsi ilə hidrokrekinqə uğrayırlar.

Bununla yanaşı, BQB-nin və ya BQB:PBF qarışığının çevrilmə məhsullarının çıxımı reaktantın həm monomolekulyar C₇₊, həm də bimolekulyar [C₇₊ +C₄] komponentlərinin çevrilməsinin nəticəsidir, yəni bu proses izomerləşmə - disproporsialaşma prosesidir.

BQB:PBF qarışığının bu çevrilmə məhsullarının paylanması aralıq (C₇₊+C₄) məhsulların sonrakı aqreqasiyası hesabına əlavə [(C₇₊+C₄)+C₄] intermediatlarının əmələ gəlməsi nəticəsində mürəkkəb temperatur asılılığına malik olur.

Katalizatorların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri. KTK-ların və Co/HZSM-5-in İQS-nin intensiv udma zolaqlarının (u.z.) maksimumları Co/HZSM-5 və SZ-nin İQ spektrlərindəki udma zolaqlarına bənzər bir sıra zolaqlara malikdirlər. ZSM-5 və SZ-in İQS üçün ədəbiyyatda təsvir edilən, cədvəl 11-də təqdim olunan bu u.z.-in qənaətbəxş uyğunluğunu nəzərə alaraq, Co/HZSM-5/SZ komponentləri arasında birbaşa qarşılıqlı əlaqənin olmadığını güman etmək olar.

M-11 nümunəsinin rentgen difraktoqramına əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, nümunə ZSM-5 strukturuna xas olan seolit fazasına və sirkonium dioksidin tetraqonal və monoklinik fazalarına malikdir.

İQ spektral analizin nəticələrini nəzərə alaraq və Pt / SZ-Al₂O₃ sistemi üçün müəyyən edilmiş faza vəziyyətləri ilə analogiyaya görə kompozisiya tərkibli katalitik sistemi HZSM-5-SZ psevdo-bərk məhlulu kimi qəbul etmək olar.

Yuxarıda göstərilən nəticələrdən və onların şərhindən belə çıxır ki, n-C₄H₁₀, n-C₇H₁₆ və onların qarışıqlarının izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilmə prosesinin ilkin aktivləşməsi SZ-də lokallaşmış Lyuis turşu və ya red-oks mərkəzlərinin iştirakı ilə baş verir. Digər tərəfdən, Brensted turşu mərkəzlərinin daşıyıcısı olan seolit komponenti hesabına n-C₄H₁₀, n-C₇H₁₆ və onların qarışığının çevrilməsinin aralıq maddələrinin disproporsialaşma məhsullarının çıxımı kəskin şəkildə artır.

Co/Al₂O₃-in Co/HZSM-5 ilə əvəzlənməsi nəticəsində KTK-un selektivliyinin dəyişməsi göstərir ki, bərk məhlul halına yaxın faza vəziyyəti hesabına onun müxtəlif komponentlərində yerləşən mərkəzlərin əlaqələnməsi baş verir. Beləliklə, müxtəlif daşıyıcılarda yerləşən mərkəzlərin əlaqələnməsi effekti KTK-un sonrakı eksperimental davranışını əvvəlcədən müəyyən edir.

Qaz alkanların birbaşa qovulma benzinin kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə çevrilməsinə təsiri. BQB:PBF qarışığının sintez edilmiş KTK-larla 160-200⁰C-də təması ilkin qarışıqda olan parafinlərin paylanması əhəmiyyətli dərəcədə dəyişməsinə gətirib çıxardır (cədvəl 12).

Qarışığın qaz halında olan C₄ və yüksək molekullu C₈₊ komponentləri əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Katalizatda C₅-C₇ parafinlərin miqdarının artması müşahidə edilir. Nəticədə, KTK-lar üzərində bu temperaturalarda çevrilmək qabiliyyətinə malik olan (cədvəl 1-3) yüksək molekullu C₈₊ parafinlərin təsiri altında propanbutan fraksiyasının aşağı aktivlikli qaz parafinləri zəncirində çoxlu miqdarda karbon atomu (C₅-C₇) olan məhsulların əmələ gəlməsinə cəlb edilir.

Cədvəl 12

**BQB: PBF qarışığının (1:1) M-11 katalizatoru üzərində
çevrilməsi T = 180°C.**

H/CH	Zaman, dəq.	Xammal, %							
		C ₄	i-C ₅	C ₅	i-C ₆	C ₆	i-C ₇	C ₇	C ₈₊
		47.7	4.3	4.2	3.0	2.0	10.0	3.0	25.8
Katalizatın tərkibi, %									
2	15	15.7	10.7	4.0	15.7	5.7	16.4	18.9	12.9
	30	17.4	10.4	4.2	16.0	4.3	14.2	22.0	11.5
	45	17.9	10.8	4.9	15.9	6.9	14.4	17.3	11.9
	60	20.2	10.3	4.6	15.4	6.0	14.5	17.7	11.3
4	30	4.5	10.5	9.5	26.2	8.5	13.7	11.5	15.6
	45	4.3	11.2	8.7	26.4	8.3	14.0	11.4	15.7
	60	4.7	10.8	8.1	25.5	7.5	13.5	12.9	17.0

Konversiya məhsullarında C₁ - C₂ karbohidrogenlərin olmaması göstərir ki, C₅ - C₇ parafinlərin əmələ gəlməzdən əvvəl C₈₊ və C₄- karbohidrogenlərin iştirakı ilə bimolekulyar intermediatlar əmələ gəlir və onlar sonradan hidroparçalanmaya məruz qalır. Məhsullarda C₅ - C₇ şaxəli alkanların miqdarının artması bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi zamanı onların skelet izomerləşməsinə uğradığını göstərir ki, bu da ara məhsulun hidroparçalanmasını asanlaşdıran amildir. C₄- karbohidrogenlərin C₈₊-in təsiri altında prosesə cəlb olunması C₈₊ komponentlərinin ilkin aktivləşməsinin həm bimolekulyar [C₇₊ + C₄-], həm də monomolekulyar [C₈₊] intermediatların əmələ gəlməsi ilə baş verdiyini göstərir.

NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, birbaşa qovulma benzininin hidrogen mühitində, 0,1 MPa atmosfer təzyiqində komponentləri Co və ya Ni ilə modifikasiya olunmuş H-seolit (MOR; ZSM-5) və sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid (tetraqonal quruluş) olan kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərlə təması C₅-C₆ parafinlərin selektiv əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır [1].

2. Birbaşa qovulma benzininin C_{7+} komponentlərinin şaxəli molekulların yüksək miqdarına malik olan C_5-C_6 parafinlərə çevrilməsi $140-200^{\circ}C$ temperatur intervalında, hidrogen /karbohidrogen nisbətlərinin 2:4 və həcm sürətləri h.s.= $1-4 s^{-1}$ qiymətlərində həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, effektiv katalizator olan $0,4\% Co/HSZM-5/2\% SO_4^{2-} - ZrO_2$ -nin üzərində $180^{\circ}C$, h.s. = $2,5 s^{-1}$ və $H_2/CH = 3$ şəraitində konversiya 77% -ə çatır və 78% -ə qədəri şaxəli komponentlərə malik olan C_5-C_6 parafinlərin katalizatda ümumi miqdarı 11% -dən 61% -ə qədər artır [4].
3. Birbaşa qovulma benzininin C_{7+} komponentlərinin M/H-seolit / $SO_4^{2-}-ZrO_2$ katalitik sistemləri üzərində bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi, onun izomerləşməsi və hidroparçalanması (əsasən β -rabitəsi üzərində) yolu ilə izomerləşdirici-disproporsialaşdırıcı çevrilməsi haqqında fərziyyə irəli sürülmüşdür [5].
4. Göstərilmişdir ki, C_{7+} alkanların ilkin aktivləşməsi və bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi $SO_4^{2-}-ZrO_2$ komponentinin aktiv (oksidləşdirici) mərkəzlərinin, son məhsullara hidroparçalanma isə H-seolitinin aktiv (turşu) mərkəzlərinin iştirakı ilə gedir [2].
5. İlk dəfə model reaksiya nümunəsinin butanın heptanla qarışığının izomerləşmə - disproporsialaşma reaksiyasına cəlb edilməsi yolu ilə nefti müşayiət edən qaz komponentlərinin birbaşa qovulma benzininin "təmiz", yüksəkoktanlı benzinlərin istehsalı üçün vacib olan C_5-C_6 parafinlərinə izomerləşdirici - disproporsialaşdırıcı çevrilməsinə cəlb edilməsinin mümkünlüyü əsaslandırılmış və proses aparılmışdır [8].
6. Müəyyən edilmişdir ki, birbaşa qovulma benzini və propanbutan fraksiyasının birgə emalı üçün effektiv katalitik sistem olan $0,5\%Co/HZSM-5/SO_4^{2-}$ (2%) - ZrO_2 katalizatoru qarışığın C_4 - və C_{8+} komponentlərinin çevrilməsini 63 və 55% , C_5 - C_6 və C_7 parafinlərin çıxımını isə 21 və 23 küt.% səviyyəsində təmin edir [9].
7. Kompozisiya tərkibli katalizatorun seolit komponentinin alüminium oksidi ilə əvəz edilməsi katalitik sistemin

aktivliyinin itirilməsinə səbəb olur, Co/HZSM-nin Co/HMOR ilə əvəz edilməsi və ya sirkonium dioksiddəki sulfat ionlarının qatılığının dəyişməsi isə kompozisiya tərkibli katalizatorun aktivliyinin və birbaşa qovulma benzini: propanbutan fraksiyası qarışığının çevrilmə məhsullarının paylanmasının dəyişməsinə səbəb olur [7].

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. Agaeva, S.B. Low-temperature isomerization of straight-run gaso-line on the zirconium-zeolite composite systems of m/h-zeolite– $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. / S.B. Agaeva, S.I. Abasov, D.B. Tagiev, M.T. Mammadova, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, F.M. Nasirova, A.R. Nasibova // Processes of petrochemistry and oil refining, -2016, Vol.17, №2(66), - p.128-133.
2. Agaeva, S.B. Conversion of straight –run gasoline on sulfated zeolitic catalyst systems of various types / S.B. Agaeva, S.I. Abasov, D.B. Tagiev, M.T. Mammadova, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, F.M. Nasirova, N.S. Asadov, A.R. Nasibova // Processes of petro-chemistry and oil refining, - 2016, Vol.17, №4, -p.278-284.
3. Abasov, S.I. Kinetic features of low-temperature catalytic conversion of straight-run gasoline on Co-HZSM- $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. / S.I. Abasov, S.B. Agaeva, Kh.M. Alimardanov, D.B. Tagiev, F.M. Veliyeva, M.T. Mamedova, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, Y.S. Isayeva. // Processes of petrochemistry and oil refining, - 2018, Vol.19, №2, -p. 191-197.
4. Abasov, S.I. Influence of technological parameters on the catalytic and regeneration properties of CoHZSM- $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ composite systems of low-temperature isomerization of straight-run gasolines. / S.I. Abasov, S.B. Agaeva, Kh.M. Alimardanov, D.B. Tagiev, F.M. Veliyeva, M.T. Mamedova, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, Y.S. Isayeva, F.M. Nasirova // Chemical problems, - 2018, №3(16) , - p. 307-315.

5. Абасов, С.И. Превращение прямогонного бензина в C_5 - C_6 алканы на композиционных катализаторах $Co(Ni)$ HZSM-5/ $SO_4^{2-}/ZrO_2/$ С.И.Абасов, С.Б.Агаева, М.Т. Мамедова, А.А.Искендерова, А.А.Иманова, Р.Р. Зарбалиев, Е.С.Исаева, Д.Б.Тагиев // Журнал прикладной химии , - 2019 , Т.92.Вып.2, с.197-203.
6. Abasov, S.I. Kinetics and mechanism of isomeric-syncretization conversion of straight-run gasolines on composite zeolite systems of Me-zeolite- $SO_4^{2-}/ZrO_2/$ S.I. Abasov, S.B.Agaeva, Kh.M.Alimardanov, D.B.Tagiev, F.M.Veliyeva, M.T.Mamedova, A.A. Iskenderova, A.A.Imanova, Y.S.Isayeva, F.M. Nasirova, A.R.Nasibova // Processes of petrochemistry and oil refining,- 2019, Vol .20, №.1,- p.33-40.
7. Искендерова, А.А. Влияние состава $Co/HZSM-5/SO_4^{2-}/ZrO_2$ катализаторов на гидропревращение прямогонного бензина / Нефтехимия и нефтепереработка,- 2020. №5,- с. 3-6.
8. Искендерова, А.А. Превращение смеси гептана и бутана в присутствии композиционного катализатора и его компонентов. // Молодой учёный , - 2021. №15(357),- с.3-10.
9. Абасов, С.И. Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционных катализаторов $Co(Ni)$ ZSM-5, MOR, $Al_2O_3/SO_4^{2-}/ZrO_2$ / С.И.Абасов, С.Б. Агаева, Д.Б.Тагиев, М.Т.Мамедова, Р.Р.Зарбалиев, А.А.Искендерова, А.А.Иманова, Е.С. Исаева, Ф.М.Насирова // Журнал прикладной химии, - 2021.т.94.Вып.7,- с.909-917.
10. Ağayeva, S.B, Abasov,S.İ, Tagiyev,D.B, Məmmədova, M.T, İskəndərova, A.Ə, İmanova, A.Ə, Starikov, R.V, Nəsirova, F.M, Nəsirova, Ə.R./Birbaşaqovulma benzinlərinin M/H – seolit – SO_4/ZrO_2 kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə SO_4^{2-} -ün miqdarının təsiri // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, – Баку: – 3 – 5 октября, – 2016, – с. 40.
11. Наджафова, М.А, Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Тагиев, Д.Б., Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Стариков,

- Р.В. /Исследования радикальной природы цирконий цеолитных систем изомеризации прямогонных бензинов // V Российская кон-ференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева. Россия г.- Звенигород: –18–21 октября, –2016. – с.130-131.
12. Абасов, С.И, Тагиев, Д.Б, Агаева, С.Б, Наджафова, М.А, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А , Насибова, А.Р. / Каталитические и физико-химические свойства Co/H –цеолит (SO₄⁻²)ZrO₂ композиционных систем низкотем-пературной переработки прямогонных бензинов // III Российский конгресс по катализу. «Роскатализ» г. Нижний Новгород: - 22-26 мая , - 2017.- с.386-387.
 13. Abasov, S.I, Agaeva, S.B, Alimardanov, Kh.M, Tagiev, D.B, Veliyeva, F.M, Mamedova, M.T, Isayeva, Y.S, Iskenderova, A.A, Imanova, A.A / Kinetic studies of the process of low-temperature isomerization of straight-run gasolines on the composite systems of Co/HZSM - SO₄⁻²/ZrO₂. // 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Baku:- 10-13 September, -2017.- p-215.
 14. Ağayeva, S.B, Məmmədova, M.T, İmanova, A.Ə, İskəndərova, A.Ə, Nəsirova, F.M, Çələbova, K.S, Zərbəliyev, R.R, Tağıyev, D.B. /Birbaşa qovulma benzinlərinin M/H-seolit - SO₄⁻²/ZrO₂ kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə seolitnin təbiətinin təsiri // Материалы международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова. Баку:- 29-30 июня,- 2017.- с. -145
 15. Абасов, С.И, Тагиев, Д.Б, Агаева, С.Б, Алимарданов, Х.М, Велиева, Ф.М, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исаева, Е.С, Насибова, А.Р. / Кинетика превращения прямогонных бензинов на композитной системе Me- HZSM -SO₄⁻²/ZrO₂ // Akademik M.F.Nağıyevin 100 illiyinə həsr olunmuş konfrans materialları. Bakı: - 2018. -

s.185

16. Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Искендерова, А.А, Мамедова, М.Т, Иманова, А.А, Насирова, Ф.М, Тагиев, Д.Б /Совместное превращение прямогонного бензина и бутановой фракции на цеолитсодержащих композиционных катализаторах. // Akademik Vahab Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi- praktiki konfrans. Bakı: - 9-10oktyabr,- 2018.-с.89.
17. Mammadova, M.T, Abasov, S.I, Agaeva, S.B, Iskenderova, A.A, Imanova, A.A, Isayeva, Y.S, Nasibova, A.R, Tagiev, D.B. /Joint conversion of straight-run gasoline and propane-butane fraction on zeolite containing modified zeolite-containing catalysts // IV International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Ukraine, Kiev:-7-10 september, - 2018. - p. 124.
18. Мамедова, М.Т, Абасов, С. И, Агаева, С.Б, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исаева, Е.С, Тагиев, Д.Б / Изомеризационно-синкретизационное превращение индивидуальных углеводородов и их смеси на композиционных Me / цеолит / ZrO_2/SO_4^{2-} -катализаторах. //Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов. Иваново – Суздаль:- 1–3 июля., - 2019 .- с.338-339.
19. Tagiyev, D.B, Abasov, S.İ, Agayeva, S.B, Mamedova, M.T, Starikov, R.V, Iskenderova, A.A, İmanova, A.A./ Eco-friendly High-octane Petrol Extracting from Straight-run Gasoline by Low Temperature Reforming // X International Conference «Mechanisms Of Catalytic Reactions. Russia Svetlogorsk,Kaliningrad Region -2-6 october, - 2016.- p.114.
20. Mamedova, M.T, Abasov, S.I, Agaeva, S.B, Iskenderova, A.A, Nasibova, A.R, Nasirova, F.M, Chalabova, K.S. /Joint conversion of straight-run gasoline and propane-butane fraction on zeolite containing composite catalysts // IV Scientific – technological Symposium catalytic hydroprocessig in oil refi-ning. Russia, Novosibirsk:- april 26-30,- 2021.- p.174-175.

21. Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Тагиев, Д.Б, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исаева, Е.С, Насирова,Ф.М. /Совместное превращение газообразных алканов и прямогонного бензина на композиционном катализаторе $\text{Co/ZSM-5/SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2//$ IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» Казань:- 20 - 25 сентября,- 2021.- с. 644-645.

Dissertasiyanın müdafiəsi 27 yanvar 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰ Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1025, Bakı şəhəri, Xocalı pr. 30

Dissertasiya ilə AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA NKPI-nin rəsmi internet saytında (www.nkpi.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 24 dekabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37431

Tiraj : 30