

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**YENİ POLİFUNKSIONAL POLİMETALSEOLİT
KATALİZATORLAR: SİNTEZİ, C₇-C₈ AROMATİK
KARBOHİDROGENLƏRİN ÇEVRİLMƏLƏRİ VƏ
C-C RABİTƏLƏRİNİN ƏMƏLƏGƏLMƏ
REAKSİYALARINDA XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2307.01 – Fiziki kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Fuad Şəmsəddin oğlu Kərimli**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2024

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Fiziki və kolloid kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçilər: – kimya elmləri doktoru, professor
Sabit Eyyub oğlu Məmmədov;
– kimya elmləri doktoru, akademik
Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov

Rəsmi opponətlər: – AMEA-nın müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor
Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev;
– AMEA-nın müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor
İslam İsrəfil oğlu Mustafayev;
kimya elmləri doktoru, professor
Elza Əbdüləziz qızı Salahova
kimya elmləri doktoru, dosent
Yasin İsa oğlu Cəfərov.



Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
İbrahim Qərib oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent
Fərid Nadir oğlu Nağıyev

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
Dünya Məhəmməd qızı Babanlı



GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Katalitik sistemlərin seçiciliyinin nizamlanması katalizin ən vacib məsələlərindən biridir.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin izomerləşmə, disproporsionlaşma, transalkilləşmə və neft xammalına alternativ olan metanolun və bioetanolun karbohidrogenlərə çevrilmə prosesləri üçün paraseçici katalizatorların hazırlanmasının elmi əsaslarının işlənməsi ən vacib istiqamətlərdən biridir.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin para-izomerləri çox mühüm məhsullardır, üzvi və neft kimyəvi sintezdə geniş istifadə olunurlar. Bu karbohidrogenlərin arasında p-ksilol və p-dietilbenzol xüsusi yer tutur. p-Ksilol tereftal turşusunun, polietilentereftalatın, liflərin, plastifikatorların istehsalında xammal kimi tətbiqini tapmışdır. Son illər p-ksilolun istehsalını artırmaq üçün mordenit növlü seolit katalizatorları iştirakında toluolun disproporsionlaşma və C₈-aromatik fraksiyanın izomerləşməsi proseslərindən istifadə olunur. Lakin bu proseslərdə ksilol fraksiyasında p-ksilolun miqdarı 22-24 % olduğuna görə onu m-ksiloldan ayırmaq çətinliklər yaradır¹.

Alkilaromatik karbohidrogenlərin digər izomeri olan p-dietilbenzol qiymətli xammal olaraq əsasən ion mübadilə qətranlarının və p-divinilbenzolun istehsalında, həmçinin adsorbsiya üsulu ilə p-ksilolun C₈-aromatik fraksiyasından ayrılması prosesində desorbent kimi istifadə edilir².

Sənayedə p-dietilbenzolu həm iqtisadi cəhətdən əlverişsiz alkilaromatik karbohidrogenlərin qarışığından adsorbsiya üsulu ilə, həm də ekoloji tələbətlərə cavab verməyən aqressiv Fridel-Krafts katalizatorları iştirakında etilbenzolun disproporsionlaşması prosesi ilə istehsal edirlər.

¹ Albahar, M. The effect of ZSM-5 zeolite crystal size on p-xylene selectivity in toluene disproportionation / M.Albahar, L.Chaozhou, V.L.Zholobenko [et al] // Microporous and Mesoporous Materials, – 2020. vol.302, – p.110221-110225.

² Glotov, A. Bizeolite Pt/ZSM-5:ZSM-12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C-8 fraction with various ethylbenzene content / A.Glotov, N.Demikhova, M.Rubtsova [et al.] // Catalysis Today, – 2021. vol.378, – p.83-95.

Heterogen katalizatorun iştirakında mono- və dialkilbenzolların istehsalının inkişafında seolitlərin tətbiqi Fridel-Krafts katalizatorlarına xas olan toksiki və aqressiv uçucu komponentlərin qarşısını aldığı üçün daha perspektiv istiqamətdir. Seolit əsaslı katalizatorlar iştirakında qatranəmələgəlmə və tullantılar çox aşağı səviyyədə olduğundan onlar yüksək aktivliyə, seçiciliyə və regenerasiya olunma qabiliyyətinə malik olur.

Ədəbiyyat mənbələrinin araşdırılması göstərir ki, 2D kanallar sisteminə malik mordenit (kanalların ölçüləri 6,5×7,0A; 2,6×5,7A) və Y (kanalların ölçüsü 7,4×7,4A) seolitləri əsasında katalizatorlar alkilaromatik karbohidrogenlərin və spirtlərin çevrilməsində kifayət qədər aktivliklərini tez itirirlər, alınan məhsulların tərkibində isə ağır aromatik karbohidrogenlər üstünlük təşkil edir. Daha yüksək aktivlik və stabillik 3D kanallar sisteminə malik orta məsaməli ZSM-5, ZSM-11 və β (beta) seolitləri göstərilir. Məsamələrin diametri 5,1-6,0 A olan seolitlər orta məsaməli seolitlərə aid olunur və bu qrup seolit əsasında katalizatorlar reagentlərin və məhsulların molekullarına görə seçicilik göstərilir.

Yüksək silisiumlu seolitlərin arasında kəşişən düz və sinusoidal kanallara (ölçüləri 5,1×5,3A) malik ZSM-5 seoliti kiçik ölçülü aromatik karbohidrogen molekullarının sintezinə imkan verməklə polikondeksləşmiş aromatik karbohidrogenlərin məsamələrdə yığılmasına imkan vermir və bu səbəbdən katalizatorun stabil işləməsinə şərait yaradır³.

Seolit katalizatorları iştirakında metanolun və etanolun aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsinə dair çoxlu sayda işlərin olmasına baxmayaraq onların çevrilməsini p-ksilol istiqamətinə yönəldən tədqiqatlar olduqca məhduddur⁴.

³ Farshadi, M., Falamaki C. Ethylbenzene disproportionation and p-xylene selectivity enhancement in xylene isomerization using high crystalline desilicated HZSM-5 // Chinese Journal of Chemical Engineering, – 2018. vol.26, –p.116-126.

⁴ Bai, Y. Conversion of Methanol to Para-Xylene over ZSM-5 Zeolites Modified by Zinc and Phosphorus / Y.Bai, X.Niu, Y.-E.Du [et al.] // Molecules, – 2023. vol.28, – p.4890-4906.

ZSM-5 seolitlərin paraseçiciliyinin promotorların daxil edilmə üsulundan, onların təbiəti və qatılığından, katalizatorun turşu mərkəzlərinin gücündən, paylanmasından, Luis və Brensted turşu mərkəzlərinin nisbətindən, seolitın məsamələri və tekstur xassələrindən asılılığının öyrənilməsinə az diqqət verilmişdir.

Məhz buna görə də ZSM-5 seolitinin müxtəlif üsullarla: keçid, nadir torpaq metalları, qeyri metallar və şpinel quruluşlu birləşmələrin nanotozları ilə modifikasiya etməklə, paraseçici katalitik kompozisiyaların sintezinin elmi əsasların işlənməsi, onların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri arasında qarşılıqlı əlaqənin qanunauyğunluqlarının müəyyənəşdirilməsi, alınan nəticələrin sistemləşdirilməsi və tədqiq olunan reaksiyalar üçün paraseçici katalizatorun seçilməsi mühüm elmi məsələ olmaqla fundamental və tətbiqi əhəmiyyət kəsb edir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektləri toluol, m-kisilol, etilbenzol, metanol, bioetanol və onların çevrilmə məhsulları, eləcə də ZSM-5 seoliti əsasında keçid, lantanoid metalları və lantanoidlərlə dopinq olunmuş $\text{NTE}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ şpinel quruluşlu nanotozlarla modifikasiya olunmuş katalizatorlardır. Predmeti isə alınmış katalitik sistemlərin müasir fiziki-kimyəvi metodlarla turşu xassələrinə, Brensted və Luis turşu mərkəzlərin qüvvəsinə, paylanmasına, nisbətinə və tekstur xarakteristikalarına təsirinin öyrənilməsidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. $\text{C}_7\text{-C}_8$ aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, izomerləşmə, metanolun və etanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesləri üçün katalitik sistemlərin seçilməsinin elmi əsaslandırılması, keçid, lantanoid metalları və lantanoidlərlə dopinq olunmuş $\text{NTE}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ şpinel quruluşlu nanotozlarla HZSM-5 seoliti əsasında nanohissəcikli katalitik kompozisiyaların sintezi onların fiziki-kimyəvi, turşu, tekstur xassələri ilə katalitik aktivliyi və paraseçiciliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin müəyyənəşməsi, eləcə də həmin proseslər üçün polifunksional xassəyə malik paraseçici katalizatorların işlənməsi işin əsas məqsədi olmuşdur.

Məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll olunmuşdur:

- $\text{C}_7\text{-C}_8$ aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşması, izomerləşməsi, metanolun və etanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi

prosesləri üçün keçid və lantanoid metalları, eləcə də $NTE_xMg_{1-x}Al_2O_4$ spinel quruluşlu nanotozların HZSM-5 seoliti ilə polifunksional xassəyə, yüksək paraseçiciliyə malik yeni katalitik kompozisiya sistemlərin işlənməsi, onların fiziki-kimyəvi, turşu və katalitik xassələrinin tədqiqi;

- Modifikasiyanın katalitik sistemin turşu xassələrinə, Brensted və Luis turşu mərkəzlərin qüvvəsinə, paylanmasına, nisbətində və tekstur xarakteristikalarına təsirinin öyrənilməsi;

- Katalitik kompozisiya sistemlərin paraseçiciliyinin modifikatorun təbiətindən, miqdarından, turşu mərkəzlərin nisbətindən və məsamələrin həcmindən asılılığının aşkar edilməsi;

- Katalitik kompozisiya sistemlərin iştirakında C_7 - C_8 aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşması, izomerləşməsi, metanolun və etanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;

- Tədqiq olunan proseslər üçün yüksək paraseçiciliyə malik optimal katalitik sistemlərin seçilməsi;

Tədqiqat metodları. Dissertasiyanın tədqiqatının yerinə yetirilməsində azotun aşağı temperaturu adsorbsiyası metodları (BET və BJH), ammoniyakın xemosorbsiyası, İQ spektroskopiya, rentgen faza analizi, skanedici elektron mikroskopu, AAC tədqiqat metodları daxil olmaqla fiziki-kimyəvi analiz metodlarından geniş istifadə olunmuşdur. Karbohidrogen məhsullarının tərkibinin təyini ГОСТ Р 52714-2007 uyğun Agilent 7890A markalı qaz-maye xromatoqrafiya metodu ilə həyata keçirilmişdir. Aromatik karbohidrogenlərin, metanolun və etanolun çevrilməsi prosesində katalizatorların testdən keçirilməsi prosesi müxtəlif şəraitlərdə aparmağa imkan verən sıxışdırma reaktorlu axın tipli qurğuda aparılmışdır.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

- C_7 - C_8 aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, izomerləşmə, metanolun və bioetanolun karbohidrogenlərə çevrilməsində modifikatorların təbiətinin, miqdarının seolite daxil edilmə üsullarının ZSM-5 seoliti əsasında bi- və polimetallik katalizatorların aktivliyinə, eləcə də disproporsionlaşma, izomerləşmə və aromatikləşmə seçiciliyinə təsiri;

- seolitin turşu və tekstur xassələrinin modifikatorun təbiəti və miqdarı arasında asılılıq;
- seolitin turşu mərkəzlərinin qatılığına, qüvvəsinə, təbiətinə modifikatorun təsiri;
- katalizatorun paraseçiciliyinin modifikatorun miqdarından, turşu mərkəzlərin nisbətindən və məsamələrin həcmindən asılılığı;
- keçid lantanoid metalları və şpinel quruluşlu nanotozlarla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsaslı katalizatorların iştirakında toluolun, etilbenzolun, C₈ aromatik fraksiyanın, metanolun və etanolun çevrilməsinin qanunauyğunluqları;
- ZSM-5 seoliti əsasında paraseçici katalizatorların işlənməsinin əsas prinsipləri;
- dissertasiyanın əsas nəticələrinin istifadə olunması perspektivi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. C₇-C₈ aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşması, izomerləşməsi, metanolun və etanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesləri üçün ZSM-5 seolitin müxtəlif üsullarla keçid, lantanoid metalların, fosforun birləşmələri və NTE ilə dopinq edilmiş şpinel quruluşlu NTE_xMg_{1-x}Al₂O₄ nanotozlarla modifikasiya olunmuş yüksək paraseçiciliyə malik katalitik kompozisiyaların sintezinin elmi əsasları işlənilib hazırlanmışdır.

- Modifikatorların təbiəti, miqdarı və modifikasiya üsullarının ZSM-5 seoliti əsasında polifunksional katalitik sistemlərin xassələrinə, para-əvəzli aromatik, izoparafın və C₂-C₄ olefin karbohidrogenlərin əmələgəlmə seçiciliyinə təsiri haqqında yeni nəticələr əldə edilmişdir.

- Modifikasiyanın ZSM-5 seolitinin tekstur xassələrinə, turşu mərkəzlərin təbiətinə, qüvvəsinə, qatılığına, paylanmasına və katalitik sistemin paraseçiciliyinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması, yeni daha qüvvətli Luis turşu mərkəzlərinin yaranması səbəbindən B/L mərkəzlərinin nisbəti dəyişir.

- Seolitin xarici səthində və məsamələrində metal, yaxud metal oksid nanohissəcikləri lokallaşaraq hidro-dehidrogenləşdirici

mərkəzlər əmələ gətirməklə yanaşı seolitinin giriş pəncərələrinin, eləcə də məsamələrin həcmnin azalması; mikro və mezo məsamələrin payının artması baş verir ki, bu da katalitik sistemin paraseçiciliyinin artmasına səbəb olur.

Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində kationlar, fosfat qrupları HZSM-5 seolitinin “körpücük” hidrosil qrupları ilə əlaqədə olaraq protonların bir hissəsini əvəz edərək onun səthində və məsamələrində qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin sayının azalmasına, yeni Luis turşu mərkəzlərinin yaranmasına, seolitinin səthində və məsamələrində metal və ya metal oksidin nanohissəciklərinin lokallaşmasına səbəb olur.

Aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşması, izomerləşməsi, metanolun və etanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi reaksiyalarında bir neçə növ aktiv mərkəzlər (Brensted və Luis turşu mərkəzləri, metal və ya metal oksid nanohissəcikləri) iştirak edir ki, bu mərkəzlərin sayı və nisbəti modifikatorun təbiəti və miqdarından asılı olur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Təqdim olunan işdə alınan nəticələr C_7-C_8 aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, izomerləşmə, metanolun və bioetanolun olefin, izoparafin və aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesləri üçün ZSM-5 seolitinin keçid lantanoid metallarla, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ və $Ho_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nanotozlara yeni effektiv katalitik kompozisiya sistemlərin seçilməsi prinsiplərinin müəyyən edilməsinə zəmin yaratmışdır.

Katalitik kompozisiyaların azotun aşağı temperaturlu adsorbsiyası, ammoniyakın xemosorbsiyası, rentgen faza, İQ spektroskopiya, SEM metodlarla aparılan fiziki-kimyəvi tədqiqatlar, katalizatorlarda aktiv mərkəzlərin formalaşması, paraseçiciliyə təsir edən faktorların aşkar olunması, paraseçici katalitik kompozisiyaların işlənməsi, gələcəkdə yeni bu tip sistemlərin işlənilib hazırlanmasına imkan verir.

Dissertasiyanın nəticələri aromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, izomerləşmə və alternativ xammal olan doymuş biratomlu spirtlərin olefin, yüksək oktanlı komponentlərə çevrilməsi istiqamətlərində tədqiqatlarla məşğul olan mütəxəssislər tərəfindən istifadə edilə bilər.

İşin aprobasiyası: Dissertasiya işinin mövzusunə aid 56 elmi əsər, o cümlədən 23 məqalə (11-i indekslənməmiş jurnallarda), 33 tezis (18-i beynəlxalq) çap olunmuşdur. İşin əsas hissələri Rusiya Federasiyasında və Azərbaycanda keçirilən Beynəlxalq və Respublika elmi konfranslarda məruzə edilmişdir: Ümummillə lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 85, 87, 88, 89, 90, 91, 93, 94, 95, 96 illik yubileylərinə həsr olunmuş Respublika elmi konfranslarının materialları -Bakı (2007, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2016, 2017, 2018, 2019), Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri -Bakı (2008), «Цеолиты и мезопористые материалы-достижения и перспективы» Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конференции -Звенигород (2008), Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları -Bakı (2009), «Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri» Respublika elmi konfransının materialları -Sumqayıt (2009), Отраслевая научно-производственная конференции «Интеграция науки и производства» -Салават (2013), «Цеолиты и мезопористые материалы-достижения и перспективы» Тезисы докладов 7-ой Всероссийской цеолитной конференции -Звенигород (2015), Химия и химическое образование XXI века -Санкт-Петербург (2017), Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализе» -Плес, Иванова (2017), II международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» -Казань (2017), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии -Звенигород (2018), Химия, химическая технология и экология: наука, производство, образование -Махачкала (2018), Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева -Баку (2018), III всероссийская научная конференция с международным участием. Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов -Иваново «Серебряный плес» (2018), III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists -Vinnytsia (2020), Актуальные вопросы химической технологии и защиты

окружающей среды, Сборник материалов VIII Всероссийской конференции -Чебоксары (2020), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XIV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları-Bakı (2021), Сборник тезисов докладов XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) -Грозный (2021), XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2021" -Харків (2021), XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения" -Иваново (2021), Current chemical problems V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists -Vinnytsia (2022), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimya və kimya texnologiyası» mövzusunda Respublika Elmi Konfrans -Bakı (2022), VII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 50-летию академической науки на Урале Техническая химия. От теории к практике -Пермь (2022), International Conference: Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry -Baku (2022).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Təqdim olunan dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin «Fiziki və kolloid kimya» kafedrasında kafedranın mövzusunə uyğun yerinə yetirilmişdir (Dövlət qeydiyyat №0103Az00160).

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş hissədən (18075 simvol), 6 fəsil (I fəsil 119270 simvol, II fəsil 24234 simvol, III fəsil 47525 simvol, IV fəsil 41667 simvol, V fəsil 31150 simvol, VI fəsil 46588 simvol), nəticələr (5420 simvol), istifadə olunmuş 270 ədəbiyyat istinadından, 94 şəkindən, 59 cədvəldən ibarət olmaqla 292 kompyuter səhifəsindən ibarətdir.

Aparılan tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi töhfəsi. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı mövzu ilə əlaqəli son illərin dünya ədəbiyyatının icmalının analizində, tədqiqatın məqsədinin

qoyuluşunda, katalizatorların sintezində, katalitik sınaqların aparılmasında, fiziki-kimyəvi tədqiqatların və katalitik nəticələrin analizində, eləcə də interpretasiyasında, onları məqalə yaxud teziş şəklində hazırlayaraq çapında, eləcə də qarşıya qoyulan digər məsələlərin həllində müəllif bilavasitə iştirak etmişdir.

İŞİN QISA MƏZMUNU

Dissertasiya işinin “Giriş” bölməsində dissertasiya mövzusunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi, tədqiqatın obyektı və predmeti, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, tədqiqat metodları, müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar, tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, tədqiqat işinin aprobasiyası, işin yerinə yetrildiyi təşkilatın adı, dissertasiyanın strukturu və tədqiqatçının işdə şəxsi tövhəsi verilmişdir.

Birinci fəsildə ədəbiyyat icmalının təhlili öz əksini tapmışdır. Bu fəsildə seolitlərin quruluşu, fiziki-kimyəvi xassələri və aromatik karbohidrogenlərin, spirtlərin çevrilməsi reaksiyalarında katalitik xassələrinin təhlili verilmişdir. Ədəbiyyat təhlillərinin nəticələrinə əsasən qiymətli məhsullar olan alkilaromatik karbohidrogenlərin para izomerlərinin alınması istiqamətində yeni prespektivli parasektiv seolit katalizatorların sintezinin mümkünlüyü və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinin elmi əsaslarının hazırlanmasının vacibliyi fikiri formalaşmışdır.

İkinci fəsildə eksperimental hissə verilmişdir. Burada istifadə olunan reaktiv və materiallar, mono, bi və polimetal seolit katalizatorlarının hazırlanma üsulları, sintez olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi və turşu xassələrinin tədqiqi metodları, məhsulların analizi metodları və toluolun, etilbenzolun, C₈ fraksiyasının, metanolun, bioetanolun çevrilmə reaksiyalarını aparmaq üçün katalitik qurğunun təsviri öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə modifikasiya olunmuş seolitlər əsasında sintez olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi və toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında katalitik xassələrinin tədqiqi təsvir olunmuşdur.

Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında qalliumla modifikasiyanın ZSM-5 seolitinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsirinə effekti. Geniş tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında ZSM-5 əsaslı katalizatorlar daha seçicidir. Toluolun disproporsionlaşması transakilləşmə reaksiyası ilə müşahidə olunur.

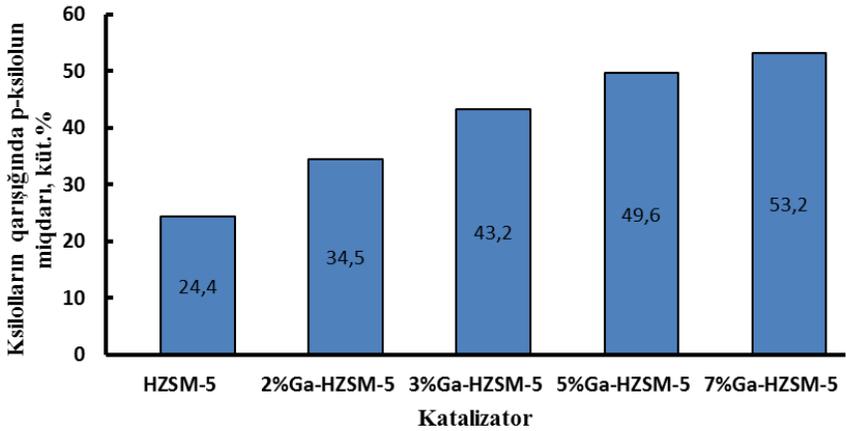
Cədvəl 1-də modifikasiya olunmamış HZSM-5 seolitinin iştirakında temperaturdan asılı olaraq toluolun disproporsionlaşma reaksiyasından alınan nəticələr verilmişdir. Görünür ki, məqsədli məhsullardan benzol və ksilollar ilə yanaşı kənar məhsul olaraq trimetilbenzollar (TMB) da alınır.

Cədvəl 1
HZSM-5 seolitinin iştirakında toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında temperaturun toluolun çevrilmə dərəcəsi və məhsulların paylaşmasına təsiri

T, °C	Çevrilmə dərəcəsi, %	Məhsulların miqdarı, küt.%			Benzol + ksilollara görə seçicilik, %	Ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarı, %
		Benzol	Ksilollar	TMB		
450	31,8	15,2	14,3	2,3	92,7	26,2
500	40,7	19,8	17,1	3,8	90,7	24,4
550	49,8	25,0	18,9	5,9	88,2	24,1

Reaksiyanın temperaturunun 450°C-dən 550°C-ə qədər qaldırıldıqda toluolun çevrilmə dərəcəsi 31,8%-dən 49,8%-ə qədər, məhsulların tərkibində benzol+ksilolların miqdarı isə 29,5%-dən 43,9%-ə qədər artır. Lakin reaksiyanın temperaturunu qaldırıdığında TMB miqdarı 2,3%-dən 5,9%-ə qədər artdığından benzol+ksilollara görə seçicilik 92,7%-dən 88,2%-ə qədər azalır. Reaksiyanın temperaturu ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarına az təsir edir və termodinamik tarazlığa yaxın olur (24-26,2%).

Qalliumla modifikasiya olunmuş nümunələrdə qalliumun HZSM-5 seolitdə miqdarı artdıqca ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarı da artır (Şəkil 1).



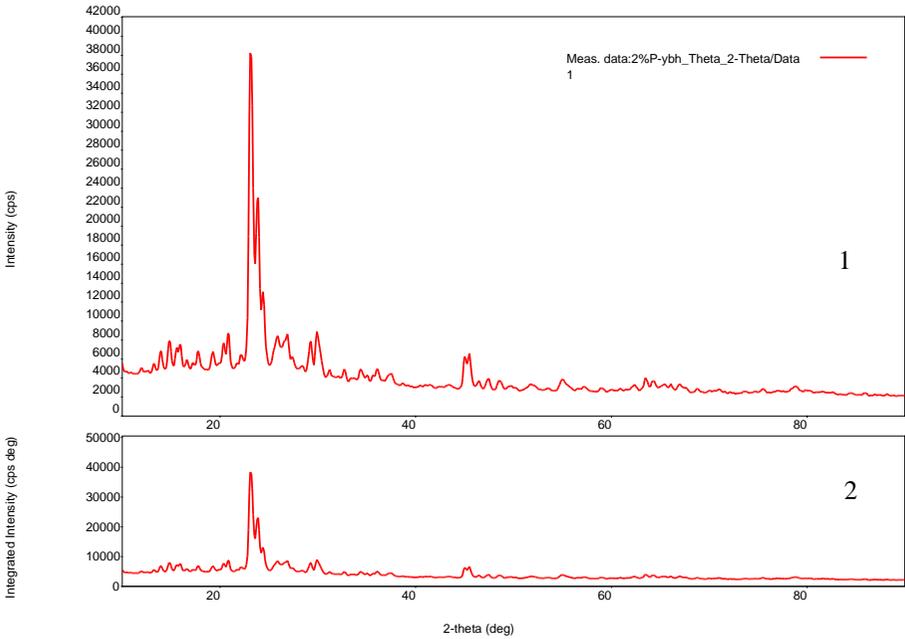
Şəkil 1. HZSM-5 seolitinin tərkibində qallium miqdarından ksilollar qarışığında p-ksilolun miqdarının asılılığı

HZSM-5 seolitinin tərkibinə 2,0 küt.% miqdarında qallium daxil etdikdə p-ksilola görə seçicilik 24,4 %-dən 34,5 %-ə qədər artır. p-Ksilola görə əhəmiyyətli dərəcədə seçiciliyin artması tərkibində 5,0-7,0 küt.% qalliumla modifikasiya olunmuş katalizatorlarda baş verir və p-ksilola görə seçicilik 49,6 %-53,2 % olur.

Beləliklə, tolulun disproporsionlaşma reaksiyasında HZSM-5 seolitinin tərkibində qalliumun miqdarı benzol+ksilollar qarışığında katalizatorun paraseçiciliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir.

Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında fosforun miqdarının HZSM-5 seolitinin xassələrinə təsiri. Fosforla modifikasiyanın HZSM-5 seolitinin xassələrinə təsirinə effektivini öyrənmək üçün hopdurulma üsulu ilə HZSM-5 seoliti ammonium hidrofosfat duzunun məhlulu ilə modifikasiyası aparılmışdır. Müxtəlif miqdarda (1,0-8,0 küt.%) fosforla modifikasiya olunmuş nümunələr RFA, BET, NH₃-ün TPD üsulları ilə tədqiq olunmuşdur.

Rentgen difraktoqramlarından (Şəkil 2) görünür ki, HZSM-5 seolitinin kristallik quruluşuna fosfor daxil olmur. Səthdə fosfor oksidinə aid piklər müşahidə olunmamışdır. İlkin HZSM-5 seoliti ilə müqayisədə modifikasiya olunmuş nümunələrdə piklərin intensivliyi tədricən azalır. Bu da PO₄- qrupunun turşu xassəli körpücük OH qrupları ilə qarşılıqlı əlaqədə ola bilməsi ilə əlaqədar ola bilər.



Şəkil 2. 2%P-HZSM-5 (1) və HZSM-5 (2) katalizatorlarının rentgenoqramları

Cədvəl 2-də modifikasiya olunmuş katalizatorların tekstur xassələri verilmişdir.

**Cədvəl 2
Fosforun miqdarının ZSM-5 seolitinin məsələlərinin struktur parametrlinə təsiri**

Göstəricilər	HZSM-5	1%P HZSM-5	3%P HZSM-5	5%P HZSM-5	8%P HZSM-5
S_{BET} (m ² /q)	266,3	254,5	233,7	183,6	160,2
$V_{məsamə}$ (sm ³ /q)	0,266	0,221	0,178	0,167	0,155

Alınmış nəticələr göstərir ki, seolitinin tərkibində fosforun miqdarı artdıqca BET-ə görə xüsusi səthin sahəsi və məsələlərin həcmi azalır. Bu nəticələr ZSM-5-in kanallarının qismən modifikatorla bloklanmasını təsdiq edir. İQ spektroskopiyaya, RFA və azotun aşağı temperaturu desorbsiyası metodlarının uzlaşması göstərir ki,

hopdurulma və közərmə nəticəsində fosforun müxtəlif formaları ZSM-5 seolitinin kanalına daxil olur, müəyyən qismi kanalların səthində lokallaşır və bu səbəbdən modifikasiya olunmuş nümunələrin xüsusi səthinin sahəsi və məsələlərin həcmi azalır.

Amonyakın TPD üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, HZSM-5 seolitinin tərkibində fosforun miqdarı artdıqca zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı azalır. HZSM-5 seolitinin tərkibində fosforun miqdarını 3,0 küt.%-ə qədər artırıdığında qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarı 544 mkmol/q-dan 197 mkmol/q-a qədər azalır. Fosforun miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər artırıdığında isə qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarı 4,9 dəfə (112 mkmol/q) azalır. HZSM-5 tərkibində fosforun miqdarının sonrakı artımı (8,0 küt.%) qüvvətli turşu mərkəzlərin tamamilə yox olmasına səbəb olur (Cədvəl 3).

Cədvəl 3

Fosforun miqdarının HZSM-5 seolitinin turşu xassələrinə təsiri

Fosforun miqdarı, küt.%	NH ₃ -in T _{max} °C desorbsiyası		Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q	
	I forma	II forma	I forma	II forma
0	198	418	618	544
1	197	368	472	438
3	190	302	314	197
5	184	253	198	112
8	178	-	186	-

Modifikasiya nəticəsində disproporsionlaşma və transalkilləşmə reaksiyalarının getməsində iştirak edən qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarının 2,7 dəfə azalması hesabına toluolun çevrilmə dərəcəsi (24,7-34,2 %) və TMB-ın seçiciliyininin (1,9-2,3 %) kəskin azalması baş verir. Fosforun miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər artırıdığında paraseçicilik 25,2 %-dən 46,7%-ə qədər yüksəlir.

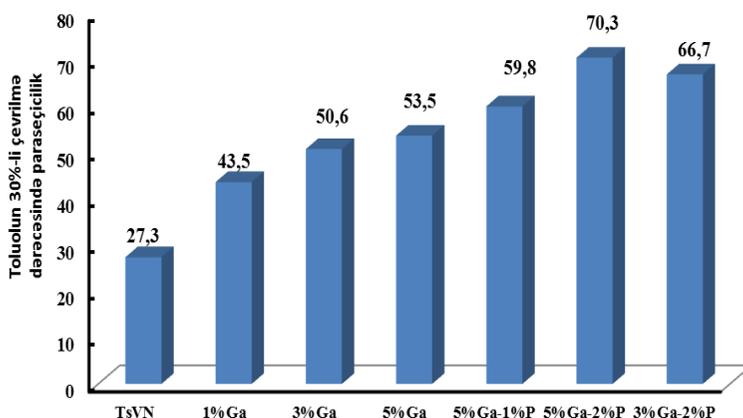
HZSM-5 seolitinin tərkibində fosforun miqdarını 8,0 küt.% daxil etdikdə qüvvətli Brensted turşu mərkəzləri tamamilə yox olur və yalnız zəif turşu mərkəzlərə (186 mkmol/q) malik olur. Bu səbəbdən 8%P-HZSM-5 katalizatoru toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında aktivlik göstərmir.

Qallium və fosforla modifikasiya olunmuş TsVN seolitinin toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri. Cədvəl 4-dən görünür ki, 5%Ga-TsVN katalizatorunun tərkibinə 1,0 küt.% fosfor daxil etdikdə kənar məhsulların (TMB) əmələ gəlmə seçiciliyi azalır, cəmi 0,7-1,3 küt.% təşkil edir. Gallium tərkibli katalizatorun tərkibinə 3,0 küt.% fosfor daxil etdikdə isə 500°C-də toluolun çevrilmə dərəcəsi 28,7%-dən 20,4%-ə qədər azalır.

Cədvəl 4

Toluolun disproporsionlaşmasında fosforun miqdarının 5%Ga-TsVN katalizatorunun katalitik xassələrinə təsiri

Katalizator	T, °C	Çevrilmə dərəcəsi, %	Seçicilik,%			Benzol və ksilolların cəmi, %
			Benzol	Ksilollar	TMB	
5% Ga-1% P-TsVN	500	28,7	49,8	49,5	0,7	64,8
	525	31,8	50,2	48,9	0,9	59,2
	550	37,3	50,6	48,1	1,3	55,3
5% Ga-2% P-TsVN	500	25,8	50,0	49,8	0,2	75,1
	525	30,4	50,2	49,5	0,3	70,3
	550	35,2	50,5	48,9	0,6	61,7
5% Ga-3% P-TsVN	500	20,4	50,0	50,0	-	77,8
	525	24,7	50,3	49,7	0,1	72,1
	550	29,6	50,6	49,1	0,3	66,7



Şəkil 3. Toluolun 30%-li çevrilmə dərəcəsinə modifikasiyanın TsVN əsaslı katalizatorlarının paraseçiciliyinə təsiri

Bundan başqa fosforla modifikasiya nəticəsində p-ksilola görə seçicilik mühüm dərəcədə yüksəlir.

Tədqiq olunan katalizatorların arasında benzola və ksilollara görə daha yüksək paraseçicilik 5%Ga-2%P-TsVN katalizatorları nümayiş edir (Şəkil 3).

Cədvəl 5

Modifikasiya olunmuş TsVN-də aktivləşmə enerjisinin qiymətinə görə turşu mərkəzlərin miqdarı

Katalizator	$E < 95$, kC/mol	$95 \leq E < 130$ kC/mol	$E > 130$ kC/mol	Yüksək tempera- turlu qol ($> 175^\circ\text{C}$)	$130 < E < (160-175^\circ\text{C})$ kC/mol
H-TsVN	632	218	316	-	-
3%Ga- TsVN	248,6	265,6	136,8	39,4	97,4
5%Ga-TsVN	267,4	286,2	114,7	45,7	69,6
5%Ga-1%P-TsVN	281,8	314,3	96,4	41,2	55,2
5%Ga-2%P-TsVN	294,5	338,7	78,5	31,6	46,9

Qallium tərkibli seolitin fosforla əlavə modifikasiyası orta turşu mərkəzlərin sayını əhəmiyyətli dərəcədə artırır (314,3-338,7 mkmol/q) və güclü Luis turşu mərkəzlərin sayını bir qədər azaldır (55,2-46,9 mkmol/q) və B/L nisbəti azalır (Cədvəl 5).

Cədvəl 6

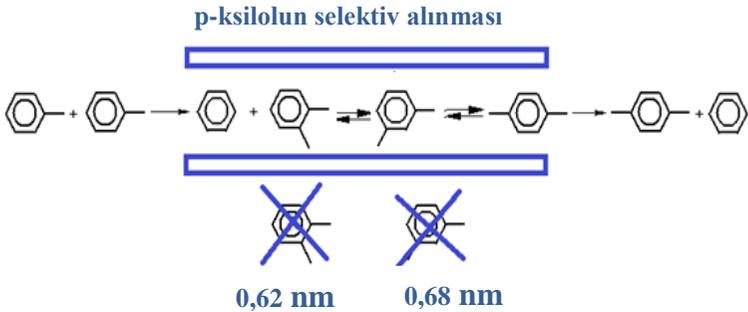
Modifikasiyanın TsVN seolitinin tekstur xarakteristikalarına təsiri

Katalizatorlar	S_{BET} , m^2/q	$V_{\text{məsamə}}$, sm^3/q	V_{mikro} , sm^3/q	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{məsamə}}$, %
TsVN	288	0,21	0,102	48,5
1%Ga-TsVN	274	0,20	0,098	49,1
3%Ga-TsVN	256	0,18	0,094	52,2
5%Ga-TsVN	232	0,16	0,091	56,8
5%Ga-2%P-TsVN	214	0,14	0,088	62,8
5%Ga-3%P-TsVN	196	0,13	0,084	64,0

Həqiqətən də, cədvəl 6-daki məlumatlardan görüldüyü kimi, TsVN-ni fosfor və qallium birləşmələri ilə modifikasiya etdikdə,

onun məsamələrinin həcmi, xüsusi səth sahəsi və mikroməsəmə həcmi azalır. Ümumi məsamədə mikroməsəmələrin həcmi 64%-ə qədər artır.

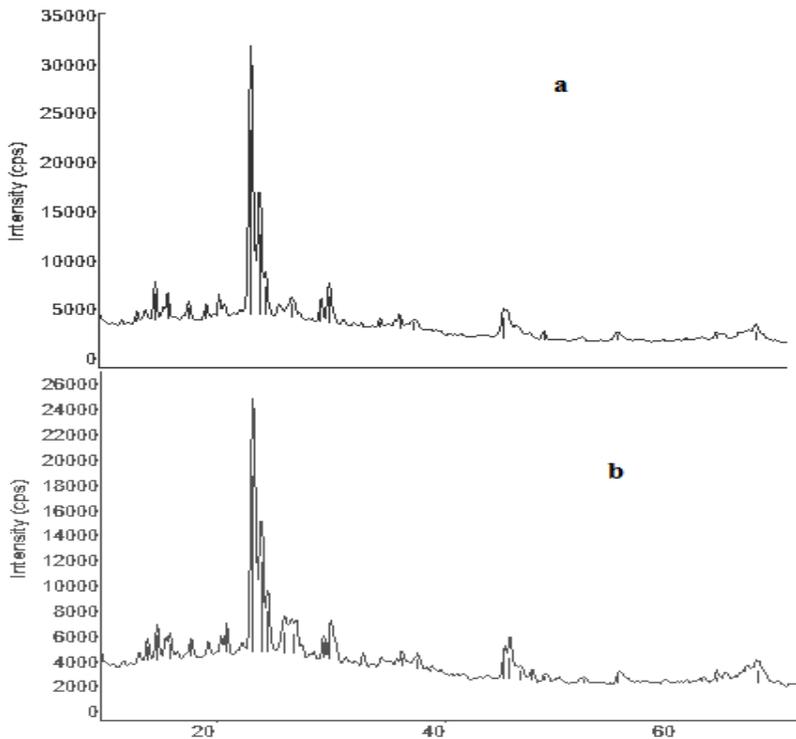
İkiqat modifikasiya olunmuş katalizatorlarda xüsusi səth sahəsi və ümumi məsamə həcmi müvafiq olaraq 196-214 m²/q və 0,13-0,14 sm³/q-a qədər azalır. Turşu mərkəzləri ilə yanaşı katalizatorun məsaməli quruluşu da onun paraseçiciliyinə təsir edir. TsVN seoliti əsaslı modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında məhsula görə seçicilik müşahidə olunur.



Şəkil 4. TsVN seolitinin iştirakında toluolun çevrilməsi sxemi

Şəkil 4-də TsVN seolitinin molekulyar ələk xassəsi təsvir edilmişdir. Toluol molekulunun diametri TsVN seolitinin giriş pəncərələrinin ölçülərindən kiçik olduğu üçün onların seolitinin kanallarına çox asan diffuziyası baş verir və orada yerləşən Brensted turşu mərkəzlərdə disproporsionlaşma nəticəsində termodinamik tarazlıqda olan benzol və ksilollar əmələ gəlir. Əmələ gələn m- və o-ksilolların molekullarının kinetik diametrləri böyük olduğundan (0,62-0,68 nm) onların seolit kanallarından diffuziyasına sterik çətinliklər yaranır. Əksinə benzol və p-ksilolun molekullarının kinetik diametri seolit kanallarının ölçülərinə və çıxış pəncərələrinə (~0,55 nm) uyğun olduğu üçün onlar kanallardan çox asanlıqla qaz fazaya keçirlər və qaz faza p-ksilolla zəngin olur.

Şəkil 5-də 3%Ga-TsVN və 5%Ga-2%P-TsVN katalizatorlarının rentgenoqramları verilmişdir. Şəkildən görünür ki modifikasiya nəticəsində HZSM-5 seolitinin quruluşuna xarakterik olan piklər dəyişmişdir.



Şəkil 5. 3%Ga-TsVN (a) və 5%Ga-2%P-TsVN (b) katalizatorlarının rentgenoqramları

Beləliklə modifikasiyanın nəticəsində seolitin quruluşunda dəyişiklik baş vermir. Qallium oksid yüksək dispers şəkildə səthdə və kanallarda lokallaşdığı üçün pikin intensivliyi aşağı olur. Ehtimal ki, fosforun miqdarı azaldıqca HTsVN-ə xarakterik olan piklərin intensivliyi azalır. Bu onunla əlaqədardır ki, fosfor seolitin karkasında alüminumla qismən əlaqədə olur və dealüminumlaşma gedir.

ZSM-5-in modifikasiya üsulunun toluolun disproportionlaşmasında seolitin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. Tədqiqat üçün silikat modulu 33 olan ZSM-5 seolitindən istifadə olunmuş, onun modifikasiyası ion mübadilə və hopdurulma üsulu ilə aparılmışdır. İon mübadilə üsulu ilə ZSM-5 seolitin H- və kation formaları (La, Yb, Ho), hopdurulma üsulu ilə müxtəlif tərkibli fosfor və lantanla modifikasiya olunmuş katalizatorlar sintez

edilmişdir (Cədvəl 7). Kation formalarının xüsusi səthi və məsamələrin həcmi çox az dəyişdiyindən ion mübadilə üsulu ilə ZSM-5 seoliti modifikasiya olunduqda onun kanallarının ölçüləri də çox az dəyişir.

Cədvəl 7
İon mübadilə və hopdurulma üsullarla modifikasiya olunmuş katalizatorların tekstur xassələri

Katalizator (İon mübadilə)	S_{xüs} (m²/q)	V_{məs} (sm³/q)	Katalizator (Hopdurma)	S_{xüs} (m²/q)	V_{məs} (sm³/q)
0,85 H-ZSM-5	266,3	0,226	3% P-ZSM-5	222,6	0,177
0,73 La-ZSM-5	258,8	0,213	10% La-ZSM-5	213,5	0,157
0,68Yb-ZSM-5	257,7	0,217	6% La-3% P-ZSM-5	216,3	0,161
0,73Ho-ZSM-5	259,1	0,223	10% La-3% P-ZSM-5	211,2	0,152

Hopdurulma üsulu ilə HZSM-5 seolitinin fosfor və lantanoidlərlə (La, Yb, Ho) modifikasiyasının onun katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir (Cədvəl 8) və müəyyən olunmuşdur ki, HZSM-5 seolitinin 3,0 küt.%-i fosforla modifikasiyası paraseçiciliyin artmasına səbəb olur.

500°C temperaturda H- forma katalizatorla müqaisədə (Cədvəl 1) fosforla modifikasiya nəticəsində toluolun çevrilmə dərəcəsi 28,4 %-ə qədər azalır, paraseçicilik isə 38,1 %-ə qədər artır. HZSM-5 seoliti 3,0 küt.% lantanla modifikasiya olunduqda onun paraseçiciliyi daha yüksək olur (41,3%). HZSM-5 seolitinin tərkibində lantanın miqdarını 10,0 küt.%-ə qədər artırıdığında paraseçicilik mühüm dərəcə artaraq 70,3%-ə qədər yüksəlir. Lakin bu zaman toluolun çevrilmə dərəcəsinin kəskin aşağı düşməsi baş verir. Həmin temperaturda 10%La-3%P-HZSM-5 katalizatorun paraseçiliyi daha yüksək olur (85,1 %).

Bu katalizatorların arasında 500-550°C temperatur intervalında toluolun 13,8-15,8 % çevrilmə dərəcəsində daha yüksək paraseçiciliyə 6% La-3%P-HZSM-5 katalizatorun iştirakında nail olunur (71,3-59,2%).

Cədvəl 8

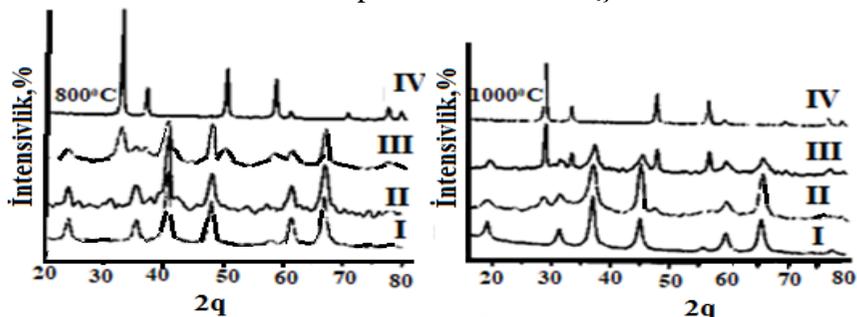
Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında modifikatorun miqdarının HZSM-5 seolitinin katalitik xassələrinə təsiri

Katalizator	T, °C	Toluolun çevrilmə dərəcəsi, küt.%	Seçicilik %		Ksilollar qarışığında p-ksilolların miqdarı, %
			Benzol	Ksilol	
3% P-HZSM-5	500	28,4	51,5	47,5	38,1
	550	37,6	53,4	44,6	32,3
3% La-HZSM-5	500	24,7	51,2	47,8	41,3
	550	34,2	52,2	45,8	34,1
6% La-HZSM-5	500	15,9	50,6	48,9	50,4
	550	24,2	51,2	47,8	40,1
10% La-HZSM-5	500	9,6	50,3	49,4	70,3
	550	16,7	50,9	48,5	56,2
6% La-3%P-HZSM-5	500	13,8	50,8	48,6	71,3
	550	15,8	51,1	48,0	59,2
6% Yb-3%P-HZSM-5	500	17,6	50,9	48,2	66,6
	550	27,4	51,6	47,3	54,3
10% Yb-3%P- HZSM-5	500	10,3	50,4	49,0	81,3
	550	19,4	51,1	47,9	64,7
6% Ho-3%P -HZSM-5	500	16,2	50,9	48,3	68,6
	550	25,7	51,3	47,8	57,8
10%Ho-3%P-HZSM-5	500	9,1	50,4	49,2	83,4
	550	18,2	51,9	48,1	66,6
10%La-3%P-HZSM-5	500	7,8	50,4	49,4	85,1
	550	14,1	50,7	48,6	68,4

Aparılmış fiziki-kimyəvi tədqiqatların nəticəsinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, HZSM-5 seolitinin tərkibində modifikatorun miqdarı artdıqca qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarı azalır, orta qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı isə artır. HZSM-5 seolitini fosfor və lantanla birgə modifikasiya olunduqda qüvvətli Luis turşu mərkəzlərin miqdarı bir qədər azalır.

Beləliklə, 6% La-3%-P-ZSM-5 və 10% La-3%-P-ZSM-5 katalizatorlarının iştirakında toluolun disproporsionlaşma yolu ilə toluolun 14,1-15,8% çevrilmə dərəcəsində 59,2-68,4% seçiciliklə para-ksilol almaq olar.

Şpinel növlü nanohissəciklərin ZSM-5 seolitlə katalitik kompozisiyanın fiziki-kimyəvi xassələri və toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında aktivliyi. Ce və Ho-la doping olunmuş şpinel quruluşlu $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ və $Ho_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nanotozlarla nanoquruluşlu məsamələrə malik (0,51x0,53 nm) HZSM-5 seoliti ilə nanokompozitlər hazırlanmışdır⁵.



Şəkil 6. Yanma üsulu ilə 800°C-də və 1000°C-də alınmış $MgAl_2O_4$ (I), $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (II), $Ce_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (III), CeO_2 (IV) tərkibli tozların rentgenoqramları

Müəyyən olunmuşdur ki, termiki emaldan sonra şpinel quruluşlu fazalar ($Ho_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$, $Ho_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$, $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$, $Ce_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$) əmələ gələn zamanı onlarla yanaşı CeO_2 , Ho_2O_3 fazaları da əmələ gəlir.

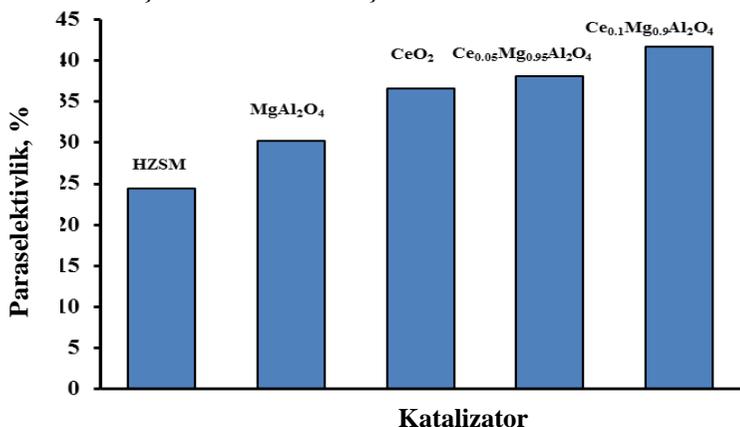
Cədvəl 9
Termiki emaldan keçmiş hissəciklərin ölçüləri (nm)

Fazanın tərkibi	Müxtəlif temperaturlarda hissəciklərin ölçüləri (nm)	
	800°C	1000°C
$MgAl_2O_4$	9,98	10,65
$Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$	10,25	15,45
$Ce_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$	10,70	16,54
CeO_2	20,60	33,0

⁵ Махмудова Н.И. Синтез наночастиц $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ и исследование их физико-химических и каталитических свойств в композиции с цеолитом ZSM-5 в превращении метанола в п-ксилол // Махмудова Н.И., Вердиева Л.Р., Ильяслы Т.М. [и др.]. Журнал Фундаментальные исследования, – 2017, – № 10 (часть 3) – с. 483-491.

Sintez zamanı serium və holmium qəfəsin düyünlərində maqnezium ionlarını əvəz edərək maqnezium - alüminium şpinelinin qəfəsinə daxil olur. Hissəciklərin ölçülərinin termiki emal temperaturundan asılılığı təyin edilmişdir (Cədvəl 9).

3,0 küt.% $MgAl_2O_4$, CeO_2 , $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$, $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ nanotozlarla modifikasiya olunmuş nanokompozit katalizatorların katalitik xassələri şəkil 7-də verilmişdir



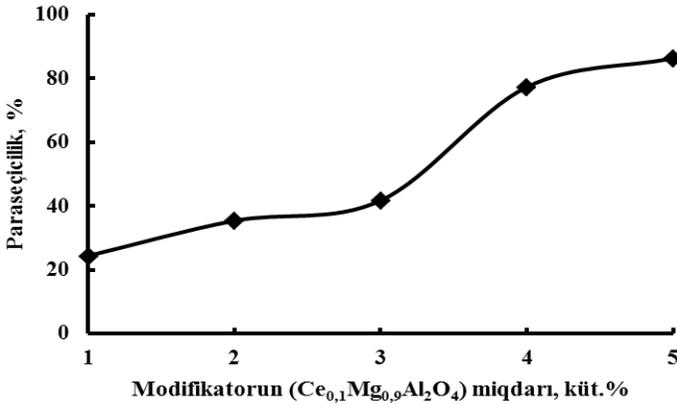
Şəkil 7. Toluolun disproporsionlaşmasında modifikatorun təbiətinin katalizatorun paraseçiciliyinə təsiri ($T=500^{\circ}C$, $V=1,0$ saat⁻¹)

Modifikasiya olunmayan HZSM-5 seoliti ilə müqayisədə HZSM-5 seolitin tərkibinə 3,0 küt.% şpinel quruluşlu nanotozların daxil edilməsi onun paraseçiciliyini 24,4%-dən 41,7%-ə qədər artırır. HZSM-5 seoliti modifikatorlarla modifikasiya olunduqda katalizatorların p-kisilola görə seçiciliyi aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Tədqiq olunan nümunələrin arasında p-kisilola görə daha yüksək seçicilik 41,7%-dir. Bunu da 3% $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ nanotoz ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiya nümayiş etdirir.

Toluolun disproporsionlaşma reaksiyasında $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ nanotozunun miqdarının HZSM-5 seolitin katalitik xassələrinə təsiri şəkil 8-də verilmişdir.



Şəkil 8. Katalitik kompozisiyanın tərkibində Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozunun miqdarının onun paraseçiciliyinə təsiri (500°C)

Cədvəl 10-da modifikasiya olunmuş katalizatorlarda Brensted və Luis turşu mərkəzlərinin qatılığı və paylanması verilmişdir. Katalitik sistemdə Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozunun miqdarının artması ilə Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı azalır və bu daha zəif mərkəzlərin qatılığının artmasına səbəb olur.

Cədvəl 10

Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozunun miqdarının HZSM-5 seolitlə katalitik sistemdə B və L turşu mərkəzlərin qatılığı və paylanması

Modifikatorun miqdarı, kütl.%	B-mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q			L-mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q			B/L
	Zəif və orta (200°C)	Qüvvətli (300°C)	Cəmi	Zəif və orta (200°C)	Qüvvətli (300°C)	Cəmi	
0	542	360	902	145	110	255	3,53
1	95	200	295	210	80	290	1,02
3	80	170	250	460	70	530	0,47
5	65	160	225	720	60	780	0,29
7	60	150	210	830	50	880	0,24

Bundan başqa modifikasiya nəticəsində daha qüvvətli Luis turşu mərkəzlərin qatılığının azalması baş verir. B- və L-turşu mərkəzlərin yenidən paylanması nəticəsində katalizatorada B/L-mərkəzlərin nisbəti mühüm dərəcədə azalması baş verir.

Cədvəl 11

Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozun miqdarı və katalizatorun xüsusi səthinin sahəsi və məsamələrin həcmi arasında asılılıq

Katalizator	Modifikatorun miqdarı, küt. %	S _{BET} , m ² /q	V _{məs} , sm ³ /q
HZSM-5	0	266	0,24
Ce _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	1	262	0,23
Ce _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	3	239	0,18
Ce _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	5	221	0,16
Ce _{0,1} Mg _{0,9} Al ₂ O ₄	7	214	0,15

Xüsusi səthin sahəsi 266 m²/q-dan 262 m²/q-a qədər, məsamələrin həcmi isə 0,24 sm³/q-dan 0,23 sm³/q-a qədər azalır. Katalizatorun tərkibində modifikatorun miqdarını 3,0 küt.%-ə qədər artdıqda xüsusi səthin sahəsi və məsamələrin həcmi azalır (Cədvəl 11).

Etilbenzolun disproporsionlaşma reaksiyasında yüksək silisiumlu ultrasil seolitın turşu və katalitik xassələrinə silikat modulunun təsiri. Silikat modulunun (SiO₂/Al₂O₃) seolitın turşu və katalitik xassələrinə təsirini öyrənmək üçün modul nisbəti 24, 61, 103 və 200 olan ultrasil seoliti tədqiq olunmuşdur (Cədvəl 12).

Cədvəl 12

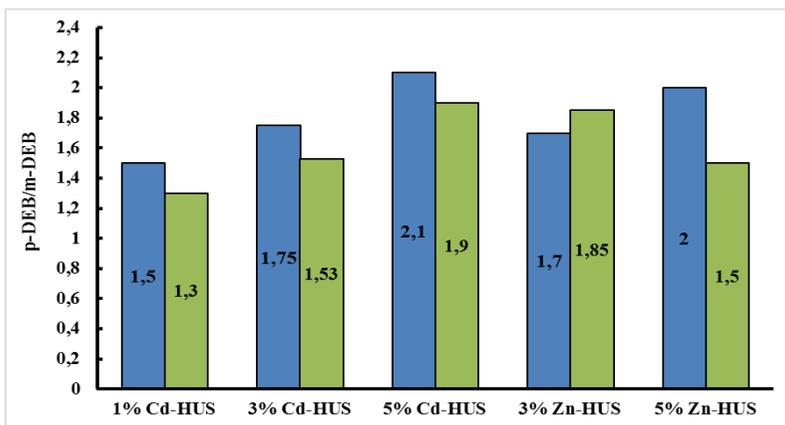
Silikat modulunun H-ultrasil seolitın turşu mərkəzlərin qatılığına təsiri

Silikat modulu mol nisbəti	T _{max} °C		Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q		L/B
	I forma	II forma	I forma	II forma	
24	200	421	634	554	1,14
61	195	408	625	528	1,18
103	192	372	597	374	1,60
200	188	358	585	321	1,82

Ultrasildə silikat modulu artdıqca zəif Luis mərkəzlərin qatılığı Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı ilə müqayisədə az dəyişir.

Silikat modulu 103 və 200 olan H-ultrasillər 1,5-1,7 dəfə az Brensted turşu mərkəzlərinə malik olduğundan kənar reaksiyaların sürəti kəskin azalır və disproporsionlaşma seçiciliyi artır.

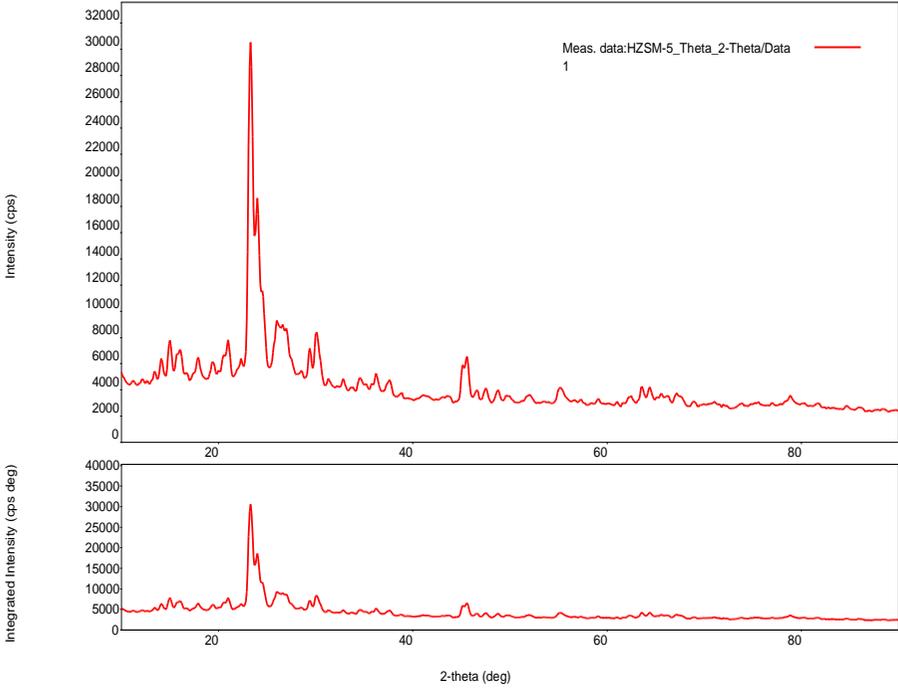
Etilbenzolun disproporsionlaşma reaksiyasında Zn və Cd-un miqdarının ZSM-5 seolitın katalitik xassələrinə təsirinin effekti. Modifikatorların seolitın katalitik xassələrinə təsirinin effektini aşkar etmək üçün ZSM-5 seolitın analoqu olan ultrasil seoliti ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$) hopdurulma üsulu ilə 1,0-5,0 küt.% Zn və Cd-la modifikasiya olunmuş və onların H-ultrasil seolitın katalitik xassələrinə təsiri tədqiq olunmuşdur (Şəkil 9). Daha yüksək para seçicilik 5,0 küt.% modifikatorlarla modifikasiya olunan nümunələr göstərilir (2,0-2,1).



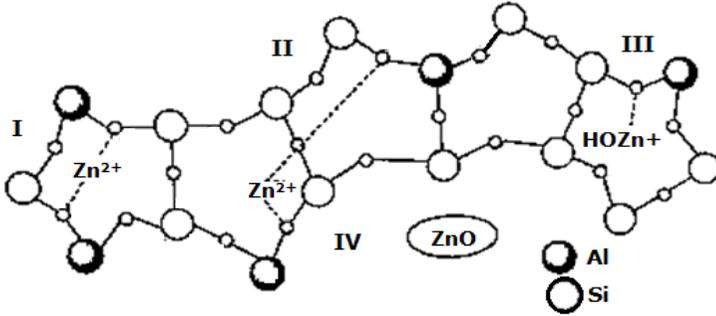
Şəkil 9. p-DEB/m-DEB nisbətini modifikatorun miqdarından asılılığı
■ -300°C ■ -400°C

Etilbenzolun disproporsionlaşmasında modifikatorun H-ultrasil seolit katalitik xassələrinə təsirinin effekti kənar məhsulların (toluolun, TMB-in) və o-DEB-un əmələ gəlməsinin qarşısını almaq və DEB qarışığında p-DEB-un miqdarını, yəni paraseçiciliyini artırmaqdan ibarətdir.

Modifikasiya olunmuş ultrasil seolitın fiziki-kimyəvi, tekstur xassələri və onların katalizatorun paraseçiciliyi ilə əlaqəsi. Şəkil 10-da modifikasiya olunmayan H-ultrasinin rentgenoqramı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, H-ultrasil seolitində ZSM-5 seolitinə xarakterik olan piklər müşahidə olunur.



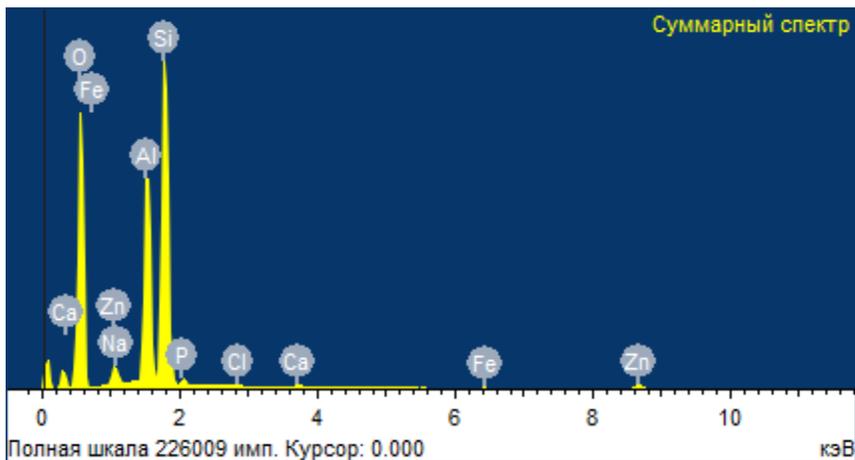
Şəkil 10. H-ultrasilin rentgenogramması



Şəkil 11. Modifikasiya olunmuş seoliddə aktiv mərkəzlərin təsviri

Zink və yaxud kadmiumla modifikasiya nəticəsində seoliddə bir neçə aktiv mərkəzlər yaranır: karkasdan kənar izolə olunmuş kationlar (Zn^{2+} , Cd^{2+} ; ZnOH^+ yaxud CdOH^+) seolitın xarici səthində və kanallarda lokallaşan nanoölçülü ZnO, yaxud CdO oksidləri (Şəkil 11).

EDS spektrindən (Şəkil 12) görünür ki, katalizatorun tərkibində sinkin müxtəlif formaları mövcuddur.



Şəkil 11. 3%Zn-H-ultrasil seolitinin EDS spektri

Cədvəl 13-dən görünür ki, H-ultrasilin tərkibində Zn-in miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər artırıqda onun xüsusi səthinin sahəsi $222 \text{ m}^2/\text{q}$ -a və məsamələrin həcmi $0,19 \text{ sm}^3/\text{q}$ -a qədər azalır. Məsamələrin həcmnin azalması modifikasiya nəticəsində mikroməsamələrin həcmnin azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 13

Sinklə modifikasiyanın H-ultrasilin xüsusi səth sahəsinə və məsamələrin həcminə təsiri

Katalizator	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{q})$	$V_{\text{məsamə}} (\text{sm}^3/\text{q})$
H-ultrasil	266	0,24
1,0 % Zn/H-ultrasil	265	0,23
2,0 % Zn/H-ultrasil	264	0,22
3,0 % Zn/H-ultrasil	240	0,20
5,0 % Zn/H-ultrasil	222	0,19
7,0 % Zn/H-ultrasil	211	0,17

Etilbenzolun disproporsionlaşma reaksiyasında nadir torpaq elementlərin (NTE) təbiətinin və miqdarının H-TsVM seolit fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. Cədvəl 14-dən görünür ki, 300°C -də HZSM-5 kifayət qədər aktivlik göstərir.

Etilbenzolun disproporsionlaşma məhsullarının tərkibi

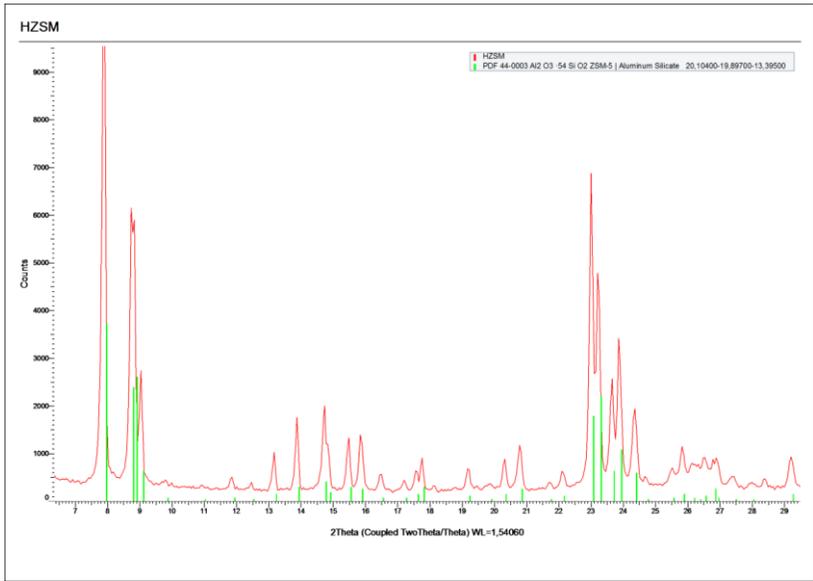
T, °C	EB-un çevrilməsi, %	Məhsulların çıxımı, küt.%								
		Benzol	Toluol	Ksilollar	TEB	m-DEB	p-DEB	o-DEB	PS*, %	S _{dis.} ** , %
250	5,1	1,3	0,1	-	-	2,0	1,7	-	45,9	98,1
300	20,2	6,1	0,1	-	0,4	7,8	5,8	-	42,6	97,5
350	40,0	13,5	0,2	0,5	1,7	14,3	9,6	0,2	40,1	92,7
400	62,4	25,5	0,7	2,8	4,8	9,7	6,0	3,5	38,2	70,8

PS* - paraseçicilik; S_{dis.}** -disproporsionlaşma seçiciliyi

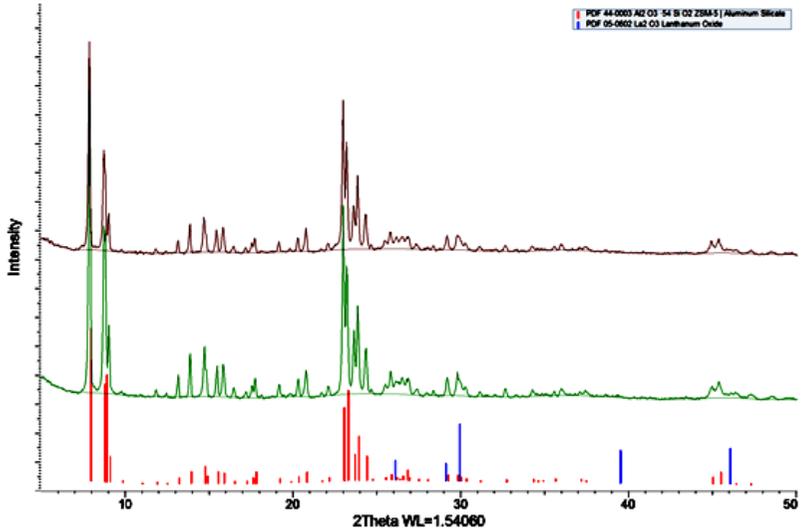
Həmin temperaturda etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi 20,2 küt.%-ə qədər çatır. DEB-ar qarışığında p-DEB-a görə seçicilik (PS) 42,6 % təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunun 400°C-ə qədər qaldırıldıqda etilbenzolun çevrilmə dərəcəsi 62,4 küt.%-ə qədər yüksəlir, m-DEB-un miqdarı artır və 9,7 küt.%-i təşkil edir. Bundan başqa məhsulların tərkibində toluolun, ksilolların trietilbenzolların və o-DEB miqdarının artması müşahidə olunur. Bu səbəbdən katalizatorun paraseçiciliyi (PS) və disproporsionlaşma seçiciliyin azalması baş verir. Reaksiyanın temperaturunu 300°C-dən 400°C-ə qədər artırıqda PS 42,6%-dən 38,2%-ə qədər, disproporsionlaşma seçiciliyi isə 98,1%-dən 70,8% -ə qədər azalır.

Katalizatorun disproporsionlaşma seçiciliyinə və paraseçiciliyinə onun modifikasiyaedici metalların təbiəti və miqdarı mühüm dərəcə təsir edir. Modifikasiya olunmuş katalizatorlar paraseçiciliyin azalmasına görə aşağıdakı kimi sıraya düzülür.

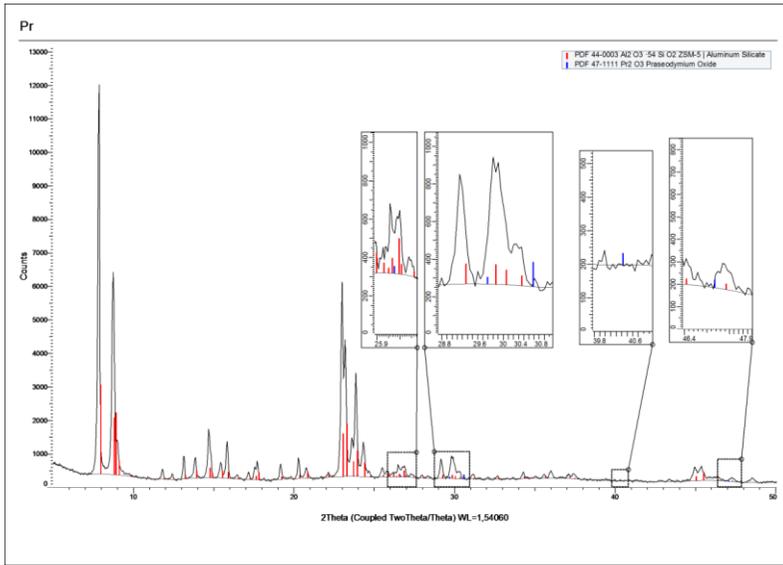
La- H-TsVM > Ho- H-TsVM > Pr- H-TsVM > H-TsVM



Şəkil 12. HZSM-5 katalizatorunun rentgenoqramı ($2\Theta=0-30^{\circ}$)



Şəkil 13. HZSM-5 və 3% La-H-ZSM-5 katalizatorların rentgenoqram və ştrix diaqramları



Şəkil 14. Pr-HZSM-5 katalizatorunun rentgenoqramı

Şəkil 12, 13 və 14-də H- forma, La və Pr-la modifikasiya olunmuş mümunələrin müqaisəli şəkildə rentgenoqramları verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində HZSM-5 seolitinin quruluşunda heç bir dəyişiklik baş vermir, lantan oksidinə aid piklər aşkar olunmur. Ehtimal olunur ki katalizatorun səthində metal oksidin növləri dispers şəkildə paylanıb.

Cədvəl 15

Modifikasiyanın katalizatorun xüsusi səthinə və məsamələrin ümumi həcminə təsiri

Katalizator	NTE-in miqdarı, küt %	AAS metodu ilə NTE-nin miqdarı, küt %	S_{BET} (m^2/q)	$V_{m\acute{e}s}$ (sm^3/q)
H-TsVM	-		266,3	0,22
La/ H-TsVM	1,0	0,89	264,5	0,21
La/ H-TsVM	3,0	2,87	236,2	0,17
La/ H-TsVM	5,0	4,83	224,3	0,16
La/ H-TsVM	10,0	9,71	212,4	0,15
Pr/ H-TsVM	3,0	2,89	255,8	0,19
Ho/ H-TsVM	3,0	2,91	247,7	0,18

NTE-tərkibli seolitlərin yüksək paraseçicilik göstərməsi modifikasiya nəticəsində seolitın Brensted və Luis turşu mərkəzlərinin qüvvəsinin azalması və onun məsəmə quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqədar ola bilər (Cədvəl 15).

Cədvəl 16
E-nin qiymətinə görə turşu mərkəzlərin paylanması

Katalizator	E<95	E<95<130	E>130 (160-175)	130<E<(160-175)
H-TsVM	618	216	326	-
3%La- H-TsVM	324	247	120	40
5%La- H-TsVM	286	268	52	45
10%La- H-TsVM	252	297	68	22
5%Ho- H-TsVM	285	260	59	54
5%Pr- H-TsVM	292	254	70	62
10%Pr- H-TsVM	267	282	28	30

H-TsVM seolitın paraseçiciliyinin artmasına modifikasiya nəticəsində onun turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması və dəyişməsi səbəb ola bilər (Cədvəl 16).

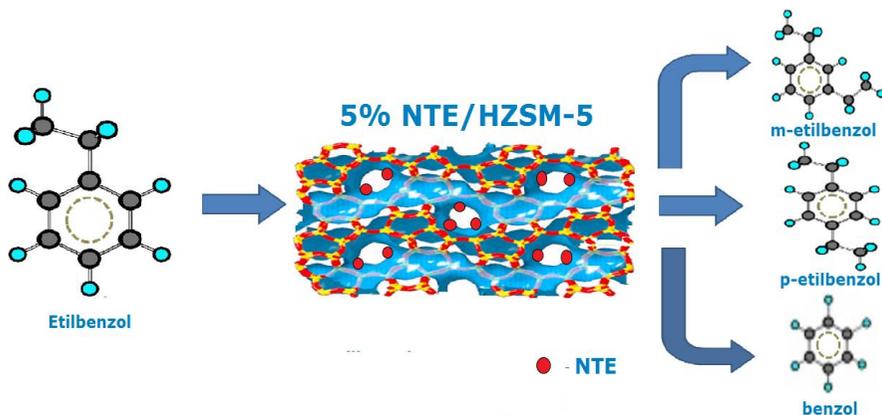
Lantanla modifikasiyasının seolitdə B- və L-mərkəzlərinin qatılığına təsiri cədvəl 17-də göstərilmişdir.

Cədvəl 17
Brensted və Luis turşu mərkəzlərin qatılığı və paylanması

Katalizator	B-turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q			L-turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q			
	Zəif və orta 200 °C	Qüvvət li 350 °C	Cəmi	Zəif və orta 200 °C	Qüvvət li 350 °C	Cəmi	B/L
HZSM-5	530	350	880	150	110	260	3,42
1,0%La/HZSM-5	75	180	255	220	75	295	0,86
3,0%La/HZSM-5	60	165	225	400	55	455	0,49
5,0%La/HZSM-5	50	160	210	770	40	810	0,26
7,0%La/HZSM-5	60	150	210	860	40	900	0,23

Görünür ki, seolitdə lantanın miqdarının artması ilə hər iki turşu mərkəzinin qatılığı azalır, bu da daha zəif Luis turşu mərkəzlərin miqdarının artmasına səbəb olur. Həmçinin daha güclü

Luis turşusu mərkəzlərin qatılığının azalması B/L mərkəzlərinin nisbətinin 3,42-dən 0,23-ə qədər əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb olur. Modifikasiya olunmuş katalizatorların aktivliyinin və parasektivliyinin dəyişməsinin səbəbi bu amildir.



Etilbenzolun disproporsionlaşma seçiciliyi və DEB izomerlərinin əmələ gəlmə ehtimalı (Sxem) məsələlərinin ölçüsündən, molekulalarının, konfigurasiyasından və seolitdə B/L turşu mərkəzlərindən asılı olur.

Etilbenzolun disproporsionlaşma reaksiyasında lantanoidlərlə modifikasiyanın ZSM-5 (TsVM) seolitinin xassələrinə təsirinin effekti. Katalizatorlar lantanoidlərin nitrat duzlarından istifadə olunmaqla hopdurulma üsulu ilə hazırlanmış, onların katalizatorlarda miqdarı 1,0-7,0 küt.% diapazonunda dəyişdirilmişdir. Modifikasiyadan sonra katalizatorun tərkibində modifikatorların real miqdarı atom-adsorbsion üsulla (AAS) təyin olunmuş və alınan nəticələr cədvəl 18-də verilmişdir.

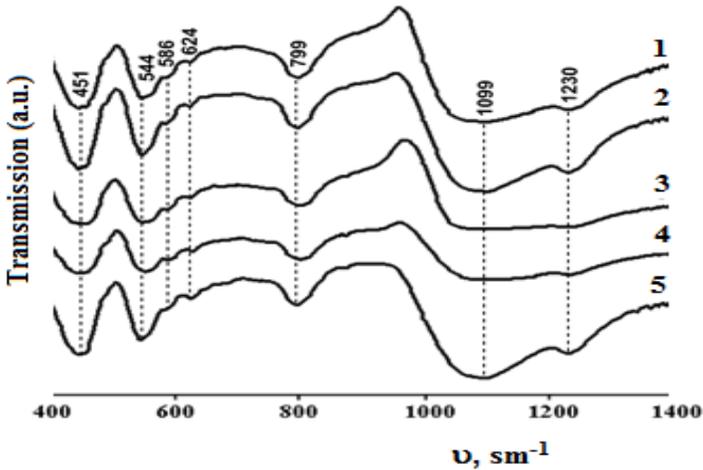
Cədvəl 18

AAS üsulu ilə Ln/HZSM-5 katalizatorlarda Ln-in real miqdarı

Lantanoidin hesablanmış miqdarı	Ln-in təyin olunmuş miqdarı, küt.%			
	Pr-HZSM-5	Gd-HZSM-5	Ho-HZSM-5	Yb-HZSM-5
1	0,56	0,60	0,63	0,65
3	2,69	2,72	2,77	2,80
5	4,77	4,81	4,84	4,87
7	6,81	6,85	6,87	6,89

Alınmış nəticələr təsdiq edir ki, lantanoidlər uğurla seolitin tərkibinə daxil edilmişdir. Seolitin modifikasiyasını sadələşdirmək üçün Ln/HZSM-5 nümunələrdə modifikatorun miqdarı 1, 3, 5, və 7 küt%-ir.

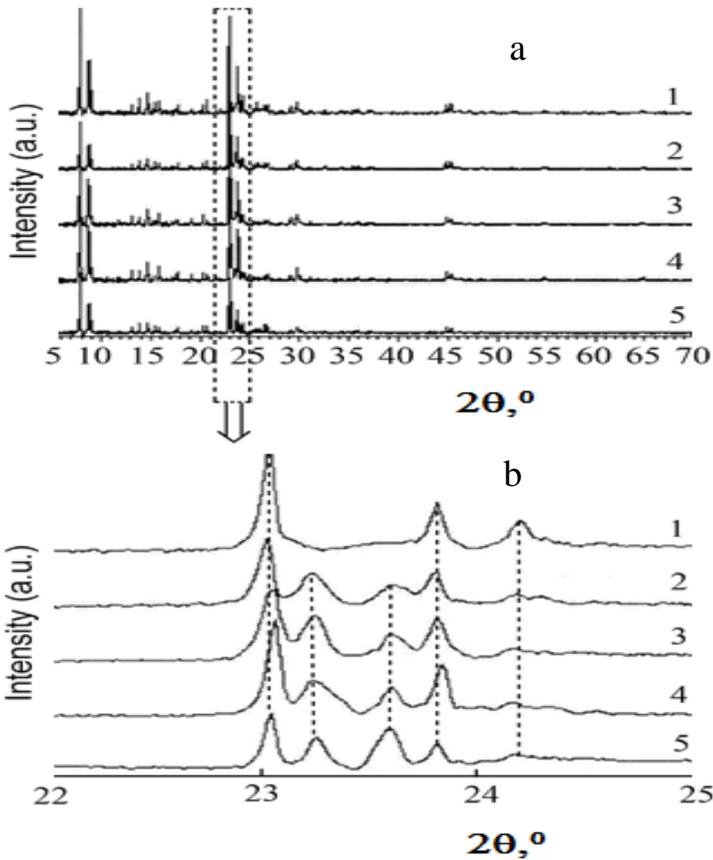
Modifikasiya nəticəsində HZSM-5 seolitin karkasında dəyişikliklərin baş verməməsini 400-1400 sm^{-1} oblastda İQ-spektrləri də təsdiq edir (Şəkil 15). Modifikatorun hopdurulma üsulu ilə seolitə daxil edilməsi Si-O-Si və Si-O-Al fraqmentlər üçün xarakterik udma zolaqlarına təsir etmir. Katalizatorlarda TO_4 tetraedrinə aid ($\sim 799 \text{ sm}^{-1}$) xarakterik İQ rəqslərin və TO ikiqat halqaları birləşdirən asimmetrik və simmetrik rəqslərin ($\sim 624, 586, 544$ və 451 sm^{-1}) olması müşahidə olunur. La/HZSM-5 nümunələrdə La-O fraqmentlərə aid İQ spektrlər aydın müşahidə olunmur, lakin bu zaman intensivlikləri azalmaqla TO ikiqat halqaları birləşdirən zolaqların ($\sim 624, 544$ və 451 sm^{-1}) batoxrom sürüşməsi baş verir.



Şəkil 15. Katalizatorların İQ spektrləri: HZSM-5 (1), Pr/HZSM-5 (2), Gd/HZSM-5 (3), Ho/HZSM-5 (4), Yb/HZSM-5 (5) (5 küt.% Ln)

Şəkil 16a ($2\theta=5-70^\circ$) və şəkil 16b ($2\theta=22-25^\circ$)-də ZSM-5 seolitinin quruluşunu xarakterizə edən piklər ($7,8^\circ, 8,7^\circ, 23,0^\circ, 23,8^\circ, 24,2^\circ$) aydın görünür. Ln/HZSM-5 və HZSM-5 katalizatorların RFA analizi göstərir ki, modifikasiyadan sonra seolitin ümumi quruluşunda dəyişikliklər baş vermir. Həmin katalizatorların

difraksiyon pikləri HZSM-5 seolitinin piklərinə uyğun gəlir. Digər tərəfdən Ln/HZSM-5 katalizatorlarda intensivliyi çox zəif olan yeni piklər ($2\theta = 23,6^\circ, 30,2^\circ, 44,9^\circ$ və $45,5^\circ$) görünür. $23,6^\circ$ -dəki pikin intensivliyi lantanoidin ion radiusunun azalması ilə artır ($\text{Pr} > \text{Gd} > \text{Ho} > \text{Yb}$). Bu effekt lantanoidlərin seolitinin karkası ilə qarşılıqlı əlaqədə olmasını göstərir. NTE_2O_3 oksidlərinə xas olan piklər aydın deyil. Ehtimal ki, lantanoidlərin nanoölçülü oksidləri seolitinin səthində və məsamələrində dispers şəkildə paylanır. Beləliklə HZSM-5 seolitinin səthində lantanoidlərin müxtəlif növləri yüksək dispers şəkildə paylanır.



Şəkil 16. Katalizatorların rentgenoqramları: (1) HZSM-5, (2) Pr/HZSM-5, (3) Gd/HZSM-5, (4) Ho/HZSM-5, (5) Yb/HZSM-5 (5 küt.% Ln)

ZSM-5 seoliti əsaslı katalizatorların m-ksilolun izomerləşməsində katalitik xassələri. H-ultrasil iştirakında m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi 34,8-49,4 küt.% təşkil edir (Cədvəl 19). Lakin reaksiyanın temperaturu artdıqca kənar məhsulların artması hesabına PK və OK-a görə seçicilik aşağı düşür (90,8 %-dən 84,8 %-ə qədər). Bu şəraitdə arzuolunmayan məhsulların (TMB+digər ARK) seçiciliyi 9,2 %-dən 15,2 %-ə qədər yüksəlir. Katalizatorun tərkibində Zn-in miqdarını 3,0 küt.%-ə qədər artırıqda onun aktivliyi kifayət qədər aşağı düşür. Aktivliyin aşağı düşməsi daha çox aşağı temperaturda özünü biruzə verir. Məsələn, 300°C-də m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi 34,8 %-dən 25 %-ə qədər düşür. Lakin modifikasiya nəticəsində PK və OK-ın cəminin seçiciliyi kifayət qədər yüksəlir (91,7-93,8 %), kənar məhsullara görə seçiciliyin aşağı düşməsi (9,2-7,0 %) müşahidə olunur. H-ultrasilin tərkibində Zn-in miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər artırıqda katalizatorun aktivliyi mühüm dərəcə aşağı düşür.

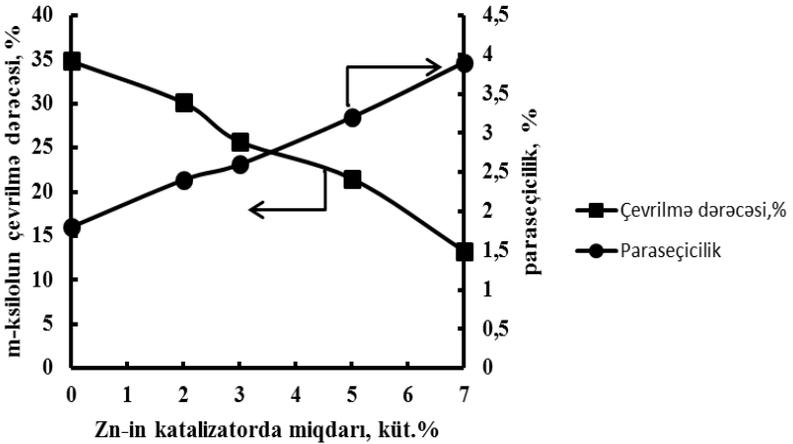
Cədvəl 19

m-Ksilolun izomerləşmə reaksiyasında sinkin miqdarının H-ultrasilin katalitik xassələrinə təsiri

Zn-in miqdarı, küt.%	T, °C	Çevrilmə dərəcəsi, %	Məhsullara görə seçicilik, %			
			PK+OK	PK	TMB	Digər ARK
0	300	34,8	90,8	58,3	6,1	3,1
	330	43,2	87,1	56,5	8,6	4,4
	350	49,4	84,8	54,5	10,3	4,9
2	300	30,1	91,7	64,3	5,6	2,7
	330	38,8	88,6	63,0	7,5	3,9
	350	45,1	86,9	61,5	8,9	4,2
3	300	25,7	93,8	67,2	4,3	2,7
	330	33,1	92,9	66,8	7,5	3,9
	350	39,3	91,8	65,5	8,9	4,2
5	330	21,5	94,9	72,2	3,2	1,9
	350	26,8	93,8	70,1	4,3	2,5
7	330	13,3	95,4	76,2	3,0	1,6
	350	17,1	93,2	75,0	4,1	2,7

PK və OK – p- və o- ksilollar; TMB - trimetilbenzollar; Digər ARK- benzol, toluol, etilbenzol

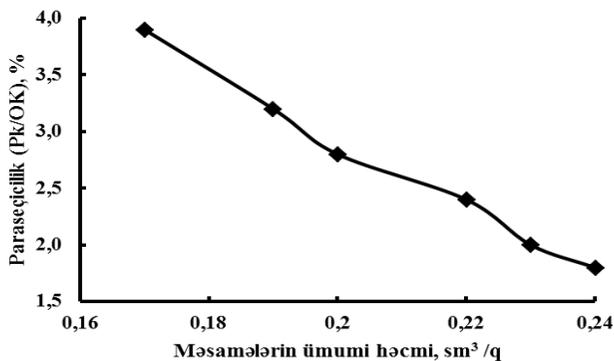
Lakin bu halda PK və OK-ın seçiciliyin cəmi 93,8-94,9 %-ə qədər yüksəlir, kənar məhsulların seçiciliyi isə 5,1-6,8 %-ə qədər azalır. H-ultrasildə Zn-in miqdarını 7,0 küt.%-ə qədər artırıdıda onun aktivliyi kəskin aşağı düşür. Bu nümunənin iştirakında 330°C-də PK və OK-ın seçiciliyinin cəmi 95,4 %-ə qədər yüksəlir, kənar məhsulların seçiciliyi isə 4,6 %-ə qədər aşağı düşür.



Şəkil 17. m-Ksilolun çevrilmə dərəcəsi və PK/OK nisbətinin (paraseçicilik) katalizatorunda sinkin miqdarından asılılığı (T=330°C)

Şəkil 17-də görünür ki, katalizatorunda sinkin miqdarı artdıqca katalizatorun aktivliyi azalır və paraseçiciliyi yüksəlir. H-ultrasilin tərkibində sinkin miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər artırıdıda m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi 43,2 %-dən 21,5 %-ə qədər, demək olar ki iki dəfə azalır. Lakin bu zaman paraseçicilik əhəmiyyətli dərəcədə artır (2,4-dən 3,2-ə qədər). Katalizatorunda sinkin miqdarını 7,0 küt.%-ə qədər artırıdıda paraseçicilik 3,9-a qədər yüksəlir. Lakin bu zaman m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi çox aşağı olur (13,3 %). Bunu nəzərə alaraq katalizatorunda sinkin optimal miqdarını 5 küt.%-i hesab etmək olar.

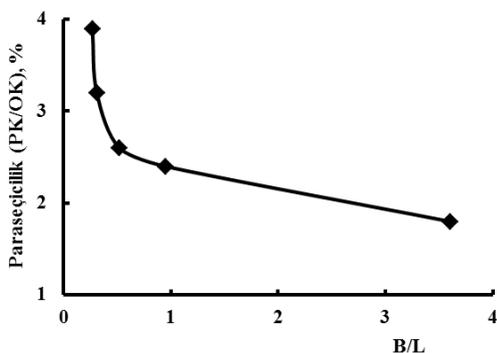
Şəkil 18-dən görünür ki, katalizatorun məsamələrinin həcmi də paraseçiciliyə təsir edir. Məsamələrin həcmi azaldıqca katalizatorun paraseçiciliyi artır.



Şəkil 18. Katalizatorun paraseçiciliyi və məsamələrin həcmi arasında asılılığı

Həqiqətən şəkil 19-dan görünür ki, modifikasiya nəticəsində daha qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılılığı azalır, orta qüvvətli Luis turşu mərkəzlərin qatılılığı artır. Bu dəyişikliklərin nəticəsində B/L turşu mərkəzlərin nisbəti 3,6-dan 0,27-ə qədər azalır.

B/L turşu mərkəzlərin nisbəti azaldıqca paraseçiciliyin artması baş verir. Daha yüksək paraseçicilik B/L turşu mərkəzlərin 0,27-0,31 nisbətlərinə nail olunur.

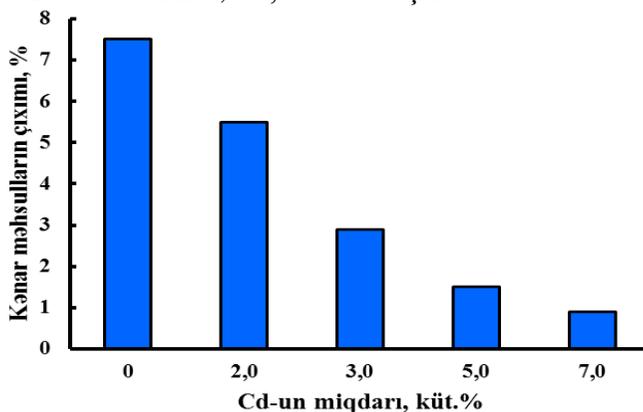


Şəkil 19. Katalizatorun paraseçiciliyi və B/L turşu mərkəzlərin nisbəti arasında asılılıq

Buradan aydın olur ki, m-ksilolun çevrilməsində hər iki turşu mərkəzləri iştirak edir. Lakin m-ksilolu əsasən izomerləşmə istiqamətinə yönəltmək üçün orta qüvvətli Luis turşu mərkəzlərin

qatılığı Brensted turşu mərkəzlərin qatılığından 3,2-3,6 dəfə çox olmalıdır. m-Ksilolun izomerləşməsi üçün az miqdarda qüvvətli Brensted turşu mərkəzləri (170-180 mkmol/q) tələb olunur.

m-Ksilolun izomerləşməsində kadmiumla modifikasiya olunmuş ultrasil seolitın katalitik xassələri. Dövrü sistemin II B qrupunun digər metalı olan kadmiumun modifikator kimi H-ultrasilin m-ksilolun izomerləşməsində katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, H-ultrasilin tərkibində kadmiumun miqdarı 3,0 küt.%-dən çox olduqda m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi mühüm dərəcədə azalır, paraseçicilik isə yüksəlir. Şəkil 20-dən görünür ki, kadmiumun miqdarı kənar məhsulların çıxımına mühüm dərəcədə təsir edir. Katalizatorada kadmiumun miqdarı artdıqca kənar məhsulların çıxımı azalır. Katalizatorun tərkibində kadmiumun miqdarı 5,0-7,0 küt.% olduqda kənar məhsulların çıxımı 5,0-9,0 dəfə azalır və cəmi 0,9-1,5 küt.% təşkil edir.



Şəkil 20. Katalizatorada kadmiumun miqdarının kənar məhsulların çıxımı arasında asılılıq (T=330°C)

Beləliklə, 5,0-7,0 küt.% sink və ya kadmium olan H-ultrasil katalizatorun iştirakında m-ksilol əsasən izomerləşməyə məruz qalır və kənar məhsulların alınmasının qarşı alınır. 5% Zn-H-ultrasil və 5% Cd-ultrasil katalizatorları müqayisə etdikdə (330°C) məlum olur ki, sink ilə modifikasiya olunan nümunədə m-ksilolun çevrilmə dərəcəsi bir qədər (2,2 küt.%), lakin kadmiumun modifikasiya olunan nümunədə paraseçicilik daha yüksək olur.

m-Ksilolun izomerləşmə reaksiyasında lantanoidlərin HTsVM seolitinin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. Cədvəl 20-də lantanoidlərlə modifikasiya olunmuş HTsVM əsasında katalizatorların aktivləşmə enerjisinin qiymətinə (E , kC/mol) görə əsasən turşu mərkəzlərin miqdarının (mkmol/q) paylanması verilmişdir. Nümunələrin tərkibində lantanoid metalların miqdarı artdıqca qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin ($E > 130$ kC/mol) qatılığı azalır və orta qüvvətli Luis və Brensted turşu mərkəzlərin ($95 \leq E < 130$ kC/mol) qatılığı artır.

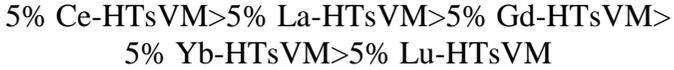
Modifikasiya həmçinin ammoniyakı möhkəm saxlayan mərkəzlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. HTsVM və H-ultrasil seolitlərin tərkibinə lantanoid metalları daxil etdikdə yeni daha qüvvətli ($130 < E < (160-175)$ kC/mol) Luis turşu mərkəzləri əmələ gəlir.

Cədvəl 20

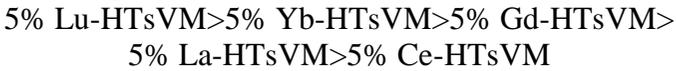
Lantanoidlərlə modifikasiya olunmuş pentasillərdə aktivləşmə enerjisinin qiymətinə görə turşu mərkəzlərin miqdarını

Katalizator	$E < 95$ kC/mol	$95 \leq E < 130$ kC/mol	$E > 130$ kC/mol	Yüksək temperaturlu qol	$130 < E <$ (160- 175), kC/mol
HTsVM	620	215,7	316,3	-	-
H-ultrasil	625	213,5	314,5	-	-
1% Yb-HTsVM	396,4	228,6	178,7	60,3(>160°C)	118,4
5% Yb-HTsVM	264,3	253,7	92,4	46,1(170°C)	46,3
10% Yb-HTsVM	275,6	274,6	54,2	31,6(>165°C)	22,6
5% La-HTsVM	286,0	268,0	52,0	40,6(>170°C)	45,0
10% La-HTsVM	252,0	297,0	46,1	23,4(>165 °C)	22,0
5% Ce-HTsVM	280,2	275,7	84,6	41,6(>170 °C)	43,0
5% Gd-HTsVM	278,3	256,3	89,5	43,7(>170 °C)	45,8
5% Lu-HTsVM	280,2	247,2	94,6	50,8(>170 °C)	43,8
5% La-H-ultrasil	282,5	276,6	86,3	38,8(>170 °C)	70,9
5% Yb-H-ultrasil	274,6	263,3	87,5	42,2(>170 °C)	45,3
5% Lu-H-ultrasil	272,7	252,6	91,2	48,4(>170 °C)	42,8

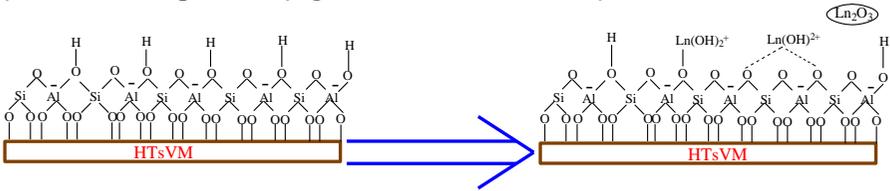
Lantanoid metalların təbiətinə görə müqayisəsi göstərir ki, orta qüvvəli mərkəzlərin qatılığına görə katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığına görə katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Modifikasiyadan sonra pentasillərin turşu xassələrinin dəyişməsinə aşağıdakı kimi izah etmək olar: hopdurulma prosesində H-pentasilə H^+ ionlarının bir hissəsi Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ və $\text{Ln}(\text{OH})_2^{2+}$ ionlarına əvəz olunur. Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ və $\text{Ln}(\text{OH})_2^{2+}$ elektron-akseptor hissəcikləri olduğu üçün Luis turşu mərkəzləri kimi çıxış edirlər. Bu halda Brensted turşu mərkəzlərin bir hissəsi Luis turşu mərkəzlərinə çevrilir və bu proses aşağıdakı sxemdə verilmişdir.



Modifikasiya olunan nümunə hava mühitində termiki emal olunduqdan sonra əmələ gələn Ln_2O_3 (yaxud CeO_2) nanohissəciklərin bir hissəsi seolitin kanallarında və xarici səthində yerləşirlər. Bu səbəbdən modifikasiya prosesində seolitin qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı, gücü azalır, orta qüvvətli mərkəzlərin qatılığı artır, yeni Luis turşu mərkəzləri əmələ gəlir və seolitin məsamələrinin həcmi azalır.

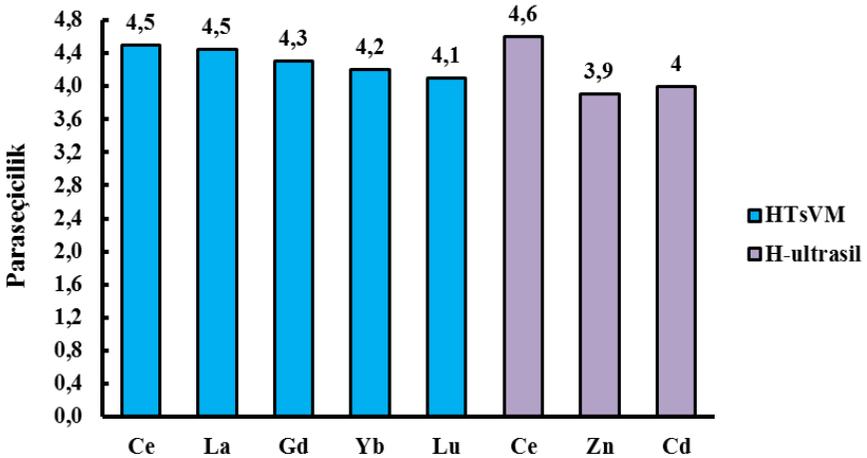
Cədvəl 21-dən görünür ki, H-TsVM-in tərkibində lantanoid metalının miqdarı artdıqca xüsusi səthin sahəsi və məsamələrin həcmi azalır. Katalizatorun tərkibində Ln-ın miqdarı 1,0 küt.% olduqda dəyişiklik cüzi olur. Xüsusi səthin sahəsi 266,3-dən 265,1 m^2/q -a, məsamələrin həcmi isə 0,223-dən 0,216 sm^3/q -a qədər azalır. Seolitin bu xarakteristikalarının dəyişməsi onun tərkibində 3,0 küt.% lantanoid olduqda baş verir. Bu halda katalizatorun xüsusi səthinin sahəsi 241,2 m^2/q -a, məsamələrin həcmi isə 0,167 sm^3/q -a qədər

azalır. Modifikatorun miqdarını 10,0 küt.%-ə qədər artırırdıqda daha kəskin dəyişikliklər baş verir. Xüsusi səthin sahəsi 213,4 m²/q-a, məsamələrin həcmi 0,148 sm³/q-a qədər azalır.

Cədvəl 21
Lantanoidlərlə modifikasiya olunmuş katalizatorların
tekstur xassələri

Katalizator	S _{BET} (m ² /q)	V _{mas} (sm ³ /q)
H-TsVM	266,3	0,223
1%Ce-H-TsVM	265,1	0,216
3%Ce-H-TsVM	241,2	0,167
5%Ce-H-TsVM	228,3	0,155
10%Ce-H-TsVM	213,4	0,148
5%La-H-TsVM	224,3	0,162
5%Ln-H-TsVM	232,4	0,173

Şəkil 21-dən görünür ki, 5%Ce və 5%La-la modifikasiya olunan katalizatorlar daha yüksək paraseçicilik göstərir.



Şəkil 21. Metalın təbiətinin paraseçiciliyə təsiri (T=300 °C)

Beləliklə, H-pentasilər lantanoidlərlə modifikasiya olunduqda turşu mərkəzlərin yenidən paylanması baş verir: qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığı modifikatorun seolit kristallıq karkası ilə qarşılıqlı əlaqədə olmasa səbəbindən mühüm dərəcədə azalır, orta qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı artır, yeni Luis turşu mərkəzləri

əmələ gəlir və seolitin məsələlərin həcmi azalır. Nəticədə lantanla modifikasiya olunmuş katalizatorların m-ksilolun izomerləşməsində paraseçiciliyi yüksəlir.

Platin və palladiumla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit əsasında katalizatorların fiziki-kimyəvi və m-ksilolun çevrilməsində katalitik xassələri. Pt və Pd-un silikat modulu 61-ə bərabər olan ZSM-5 seolitə daxil edilmə üsulunun onun turşu və m-ksilolun izomerləşmə reaksiyasında katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir (Cədvəl 23).

Cədvəl 22-dən görünür ki, hopdurulma üsulu ilə HZSM-5 seoliti Pt-lə modifikasiya olunduqda m-ksilolun çevrilməsi kifayət qədər aşağı düşür və 39,8-44,3% təşkil edir. Modifikasiya nəticəsində kənar məhsulların çıxımının azalması müşahidə olunur.

Cədvəl 22

Pt və Pd-un HZSM-5 seolitə daxil edilmə üsulunun m-ksilolun çevrilməsində onun aktivliyinə və məhsulların çıxımına təsiri

Katalizator	T°C	m- Ksilolun çevrilmə dərəcəsi, %	Məhsulların çıxımı, küt.%			
			PK	OK	TMB	Digər məhsullar
HZSM-5	350	48,1	20,8	21,1	3,4	2,3
	380	53,4	21,3	23,5	5,2	3,4
0,5%Pt/HZSM-5 (hopdurulma)	350	39,8	19,5	17,0	2,1	1,2
	380	44,3	20,6	19,4	2,7	1,6
0,5 %Pt/HZSM-5 [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ (ion mübadilə)	350	26,2	15,3	10,2	1	0,6
	380	34,0	18,2	14,0	0,8	1,0
	400	41,3	20,3	18,4	1,4	1,2
0,5%Pd/HZSM-5 [Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ (ion mübadilə)	350	27,4	15,7	10,6	0,3	0,8
	380	36,2	19,4	14,6	1,0	1,2

HZSM-5 seoliti ion mübadilə üsulu ilə platin və palladiumla modifikasiyası TMB-ın və digər məhsulların (ağır aromatik karbohidrogenlər) çıxımının mühüm dərəcədə azalmasına səbəb olur. Məsələn, 380°C-də TMB-ın və digər ArK-ın çıxımı uyğun olaraq 0,8-1,0 % və 1,0-1,2 %-ə qədər azalır. Məhsulların tərkibində p-ksilolun miqdar o-ksiloldan kifayət qədər üstün olur.

Cədvəl 23

Modifikasiya üsulunun HZSM-5 seolitinin turşu xassələrinə təsiri

Katalizator	$T_{max}, ^\circ C$		Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q	
	I forma	II forma	I forma	II forma
HZSM-5	195	408	625	528
0,5 %Pt-HZSM-5 (hopdurulma)	194	362	429	447
0,5 %Pt-HZSM-5 (ion mübadilə)	192	305	354	103
0,5 %Pd-HZSM-5 (ion mübadilə)	194	310	362	112

Katalizatorun tərkibinə hopdurulma üsulu ilə platin daxil etdikdə qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarı kifayət qədər azalır (447 mkmol/q). HZSM-5 seolit platin yaxud palladiumla ion mübadilə üsulu ilə modifikasiya olunduqda qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin kəskin azalmasına səbəb olur (103-112 mkmol/q) və qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığının azalması ilə yanaşı həmin mərkəzləri qüvvəsi zəifləyir (Cədvəl 23). Beləliklə, HZSM-5 seoliti Pt və Pd-la ion mübadiləsi ilə modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə seçiciliyi 97 %-ə qədər yüksəlir.

C₈ aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsi prosesində lantanla modifikasiyanın H-TsVN seolitinin katalitik xassələrinə təsiri. Ksilolların etilbenzolla qarışığının çevrilməsində HTsVN seolitinin katalitik xassələrinə təsirinin nəticələri cədvəl 24-də verilmişdir. TsVN seolitinin iştirakında ksilolların və etilbenzolun əhəmiyyətli dərəcədə disproporsionlaşma və transalkilləşmə reaksiyaları baş verməsi nəticəsində reaksiya məhsullarının tərkibində benzol, toluol, trimetil-, metiletil- və dietilbenzolların əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Lakin m-ksilolun və etilbenzolun izomerləşməsi cüzi gedir. 350°C-də katalizatda p-ksilollun artımı 3,2 küt.% təşkil etsə də, kənar məhsulların miqdarı 7,9 küt.%-ə çatır.

Seolitinin tərkibində lantanın miqdarını 5,0 küt.%-ə qədər-qədər artırılması onun izomerləşmə aktivliyinin artmasına səbəb olur.

Müxtəlif temperaturalarda TsVN seolitinin izomerləşmə aktivliyinə lantanın miqdarının təsiri

Xammalın tərkibi	Xammalda miqdarı %	TsVN		1% La/TsVN		3% La/TsVN		5% La/TsVN	
		350°C	380°C	350°C	380°C	350°C	380°C	350°C	380°C
C ₆ -C ₈ qeyri aromatik k/h, benzol	1,6	5,7	6,3	4,4	4,9	3,4	3,7	2,9	3,2
Toluol	1,8	3,2	3,5	3,1	3,3	2,9	3,1	2,6	2,8
Etilbenzol	18,7	11,9	11,2	13,0	11,8	12,8	12,0	13,3	12,6
m-Ksilol	55,9	39,9	37,8	39,5	38	41,9	40,7	42,7	41,4
p-Ksilol	10,7	14,2	15,1	16,9	16,3	18,0	17,6	17,8	17,4
o-Ksilol	11,3	17,2	16,8	17,4	17,8	17,0	17,7	17,1	18,0
C ₉ -C ₁₀ ARK	-	7,9	9,3	5,7	7,9	4,0	5,2	3,6	4,6

Katalizatda p- və o-ksilolların miqdarı uyğun olaraq 17,8-17,4 küt.% və 17,1-18,0 küt.% təşkil edir. Lakin bu zaman C₆-C₈ qeyri aromatik karbohidrogenlərin (2,9-3,2 küt.%) və C₉-C₁₀ aromatik karbohidrogenlərin (3,6-4,6 küt.%) miqdarının bir qədər azalması müşahidə olunur. Modifikasiya nəticəsində kənar məhsulların çıxımının azalması səbəbindən izomerləşmə reaksiyasını seçiciliyinin artması müşahidə olunur. Katalizatorun izomerləşmə seçiciliyinin modifikatorun miqdarından mühüm dərəcədə asılı olması alınmış nəticələrdən aydın görünür. Tərkibində 3,0-5,0 küt.% lantanlı modifikasiya olunmuş TsVN seolitinin iştirakında daha yüksək izomerləşmə seçiliyi (92,4-93,6 %) nail olunur.

Ksilolların və etilbenzolun qarışığının çevrilməsində TsVN seoliti əsasında bi- və polimetallik katalizatorların katalitik xassələrinin tədqiqi. Monometallik 3%La/TsVN (KT-3) katalizatorun izomerləşdirici xassəsini artırmaq üçün həmin katalizator əlavə olaraq platin və kobaltla modifikasiya olunmuş və onların əsasında hazırlanmış katalizatorların katalitik xassələri öyrənilmişdir.

Cədvəl 25-də 3%La/TsVN katalizatorun izomerləşdirici xassəsinə platin və kobaltın modifikasiyaedici təsirindən alınan

nəticələr verilmişdir. 3% La/TsVN katalizatorun (KT-3) tərkibinə 0,5 küt.%-ə miqdarında platin daxil etdikdə onun izomerləşdirici qabiliyyətini artıraraq kənar məhsulların miqdarın azaldır. Reaksiyanın temperaturunu 380°C-ə qədər artırırdıqda bimetallik 0,5% Pt 3%La-TSVN (KT-5) katalizatoru 0,2-0,3 küt.% miqdarında kobaltla modifikasiyası onun izomerləşdirici qabiliyyətinin artmasına səbəb olur.

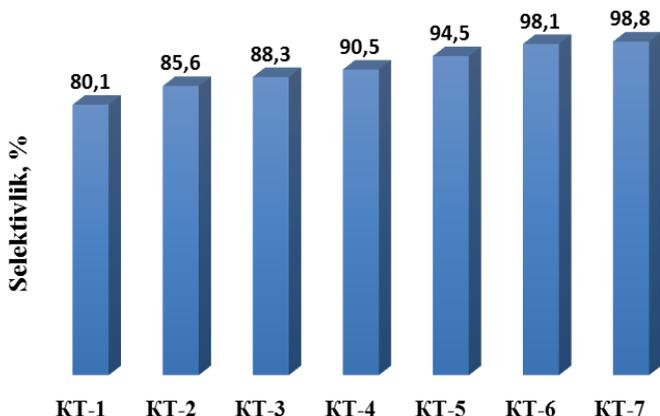
Cədvəl 25

3% La/TsVN katalizatorun platin və kobatla modifikasiyasının onun izomerləşmə aktivliyinə təsiri

Katalizatorun tərkibi, küt.%	0,5%Pt 3%La/ TsVN		0,5%Pt 0,2%Co 3%La/ TsVN		0,5%Pt 0,3%Co 3%La/ TsVN	
	350°C	380°C	350°C	380°C	350°C	380°C
Qeyri aromatik k/h C ₆ -C ₈ , benzol	2,6	3,2	1,9	2,4	1,8	2,3
Toluol	2,7	2,9	2,1	2,6	2,0	2,4
Etilbenzol	11,8	10,6	1,8	9,3	11,0	9,7
m-ksilol	43,5	42,6	42,1	42,8	43,3	43,1
p-ksilol	18,5	18,7	21,8	21,6	21,2	20,9
o-ksilol	18,4	18,8	20,4	20,6	20,7	21,4
Ar/K C ₉ -C ₁₀	2,4	3,2	0,9	1,2	1,1	1,4

Platinlə modifikasiya olunmuş katalizatorun (KT-5) iştirakında 350°C-də katalizatda p- və o-ksilolların miqdarı uyğun olaraq 18,5 və 18,4 küt.%-ə qədər artır, kənar məhsulların (C₆-C₈ qeyri aromatik, benzol və C₉-C₁₀ ARK) miqdarı isə 5,0 küt.%-ə qədər azalır və izomerləşmə seçicili 88,3 %-dən 94,5 %-ə qədər artır (Şəkil 22).

Bimetallik KT-5 katalizatoru 0,2 küt.%-ə miqdarda kobaltla modifikasiya olunduqda 350°C-də p- və o-ksilolların katalizatda miqdarını uyğun olaraq 21,8 və 20,4 küt.% -ə qədər artırır, kənar məhsulların miqdarını 2,8 küt.% -ə qədər aşağı salır və izomerləşmə seçiciliyini 98,1 %-ə qədər artırır (KT- 6). Polimetallik katalizatorun tərkibində kobaltın miqdarını 0,3 küt.%-ə qədər artırırdıqda (KT-7) onun izomerləşmə qabiliyyəti cüzi olaraq azalır, lakin seçicilik bir qədər yüksələrək 98,8 % təşkil edir.



Şəkil 22. İzomerləşmə selektivliyinin katalizatorun təbiətindən asılılığı: $T=350^{\circ}\text{C}$. KT-1 – TsVN; KT-2 – 1%La/ TsVN; KT-3 – 3%La/ TsVN; KT-4 – 5%La/ TsVN; KT-5 – 0,5%Pt 3%La/ TsVN; KT-6 – 0,5%Pt 3%La 0,2%Co/ TsVN; KT-7 – 0,5%Pt 3%La 0,3%Co/ TsVN

TsVN seolitinin tərkibində lantanın miqdarını 3,0 küt.%-ə qədər artırılması onun izomerləşmə seçiciliyini 80,1%-dən 88,3%-ə qədər artırır. La-tərkibli katalizator (KT-3) platinlə (KT-5) modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə seçiciliyi 94,5%-ə qədər artır. Bimetallik (KT-5) katalizatoru əlavə olaraq 0,2-0,3 küt.% miqdarda kobaltla (KT-6, KT-7) modifikasiya olunması onun izomerləşmə seçiciliyinin 98,1-98,8% yüksəlməsinə səbəb olur. C_8 aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsi prosesində yüksək silisiumlu (TsVN) seolit əsasında polimetallik katalizatorlardan istifadə olunmasını daha məqsəduyğun hesab etmək olar (Şəkil 22).

Yüksək silisiumlu ZSM-5 və Ln(lantonoid)-oksidləri əsasında katalitik kompozisiya sistemlərinin fiziki-kimyəvi və metanolun karbohidrogenlərə transformasiya prosesində xassələri. Cədvəl 26-də HZSM-5 seolitinin $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ oksidi ilə katalitik kompozisiyanın metanolun transformasiyasından alınan məhsulların tərkibinə təsiri verilmişdir.

Modifikasiya olunmayan HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) iştirakında məhsulların tərkibində C_1 - C_4 alkanların və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı daha çox olur və uyğun olaraq 42,7 % və 42,3 % təşkil edir. HZSM-5 seoliti qüvvətli Brønsted turşu

mərkəzlərinə malik olması səbəbindən metanolun çevrilməsindən alınan doymamış intermediatlar daha sürətlə hidrogenləşməyə, oliqomerləşməyə və tsikilləşməyə məruz qalaraq əsasən doymuş C₁-C₄ alkanlara və aromatik karbohidrogenlərə çevrilirlər. Bu səbəbdən reaksiya məhsulların tərkibində C₂-C₄ və C₅₊ alkenlərin miqdarı mühüm dərəcə az olur. C₂-C₄ alkenlərin miqdarı 4,1 %, C₅₊ miqdarı isə cüzi olur (0,6 %). Aromatik karbohidrogenlər tərkibcə benzol, toluol, ksilollar və C₉₊ aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olur. Onların arasında ksilolların miqdarı (17,9 %) üstünlük təşkil edir.

Cədvəl 26

HZSM-5-modifikator katalitik kompozisiyanın tərkibində H₂O₃-ün miqdarının metanolun transformasiyasında alınan məhsulların tərkibinə təsirinin effekti

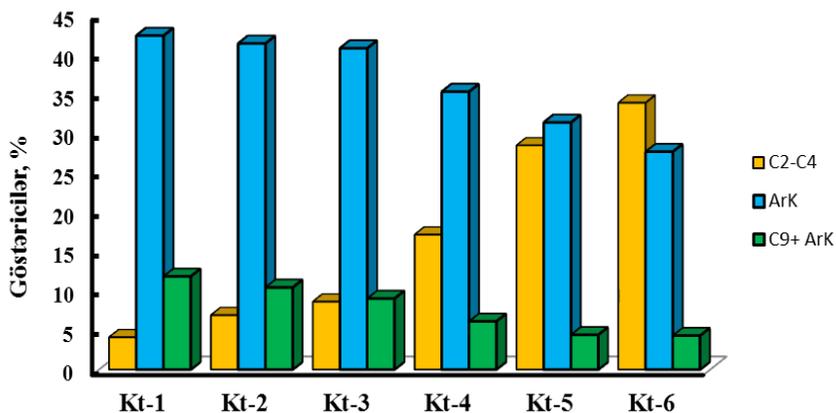
Məhsullar	Katalizator					
	Kt-1 (0)	Kt-2* (0,6)	Kt-3 (1,0)	Kt-4 (3,0)	Kt-5 (5,0)	Kt-6 (6,0)
Alkanlar C ₁ -C ₄	42,7	41,9	38,7	33,7	21,6	18,6
Alkenlər C ₂ -C ₄	4,1	6,9	8,6	17,1	28,4	33,8
Cəmi Σ C ₁ -C ₄	46,8	48,8	47,3	50,8	50,0	52,4
Alkanlar C ₅₊	0,8	0,7	0,9	1,0	1,2	1,3
Alkenlər C ₅₊	0,6	0,5	0,4	0,7	1,0	1,2
İzoalkanlar və tsikloalkanlar C ₅₊	8,5	8,8	10,7	12,3	16,5	17,4
Aromatik karbohidrogenlər (ArK)	43,3	41,2	40,7	35,2	31,3	27,6
Benzol	2,4	1,9	1,7	1,2	0,9	0,7
Toluol	11,2	9,8	9,2	5,8	4,3	3,7
Ksilollar	17,9	19,1	20,8	22,1	21,2	19,1
ArK C ₉₊	11,8	10,4	9,0	6,1	4,9	4,3
Cəmi Σ C ₅₊ +Ar	53,2	54,2	52,7	49,2	50,0	47,6

*Kt-2-holmium ion mübadilə üsulu ilə seolitə daxil olunmuşdur.

Lakin HZSM-5 seolitinin iştirakında doymamış karbohidrogenlərin kondensləşməsi nəticəsində xeyli miqdarda (11,8%) C₉₊ aromatik karbohidrogenlər əmələ gəlir.

HZSM-5 seolitinin tərkibinə ion mübadilə üsulu ilə 0,6 küt.% holmium daxil edilməsi onun katalitik xassələrinə az təsir edir. İon

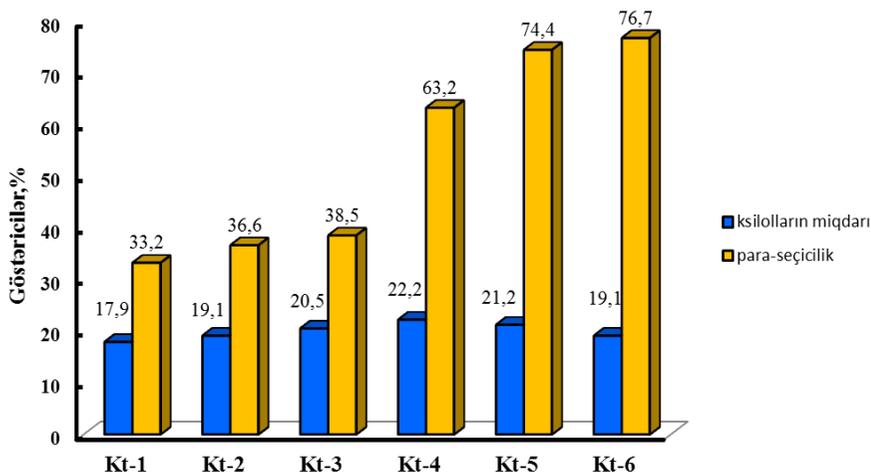
mübadilə üsulu ilə ZSM-5 seolitinin tərkibinə məhdud miqdarda metal daxil olduğun (<1,0 küt.%) nəzərə alaraq mexaniki qarışdırma üsulu ilə HZSM-5 seolitinin H_2O_3 oksidlə katalitik kompozisiyaları hazırlanmışdır. Katalitik kompozisiyada H_2O_3 nanotozunun miqdarı 1,0-6,0 küt.% diapazonunda dəyişdirilmişdir. Tərkibində 5,0-6,0 küt.% modifikator olan nümunələrin iştirakında C_1 - C_4 alkanların miqdarı 18,6-21,6 %-ə qədər azalır, C_2 - C_4 alkenlərin miqdarı isə 28,4-33,8 %-ə qədər artır. Bu nümunələrin iştirakında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 27,6-31,3 %-ə qədər azalır. C_{9+} aromatik karbohidrogenlərin miqdarı modifikasiya olunmayan nümunə ilə müqayisədə 2,4-2,7 dəfə azalır. Tərkibinə 5,0 küt.% olan nümunənin iştirakında ksilolların miqdarı yüksək olur və 21,2 % təşkil edir. Modifikatorun miqdarını 6,0 küt.%-ə qədər artırıqda isə ksilolların miqdarının kifayət qədər azalmasına (19,1 %) səbəb olur.



Şəkil 23. Katalitik kompozisiyada modifikatorun qatılığının C_2 - C_4 , ArK və C_{9+} ArK-in miqdarına təsiri

Şəkil 23-də katalitik kompozisiyanın tərkibində H_2O_3 nanotozunun miqdarının metanolun transformasiyasından alınan C_2 - C_4 alkenləri, aromatik karbohidrogenlərin və C_{9+} ArK-in miqdarına təsiri verilmişdir. Katalitik kompozisiyada modifikatorun miqdarının artması nəticəsində C_2 - C_4 alkenlərin artması, aromatik karbohidrogenlərin və C_{9+} aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması aydın görünür.

Şəkil 24-də katalitik kompozisiyada modifikatorun qatılığının ksilolların miqdarına və ksilollar qarışığında p-ksilola görə seçiciliyinə təsiri verilmişdir.



Şəkil 24. Katalitik kompozisiyada modifikatorun qatılığın ksilolların miqdarına və ksilol qarışığında p-ksilola görə seçiciliyinə təsiri

Katalitik kompozisiyada modifikatorun qatılığını 5,0 küt.%-ə qədər artırırdıqda ksilolların miqdarı cüzi azalır (21,2 %), p-ksilola görə seçicilik isə 71,4 %-ə qədər yüksəlir. Katalizatorada modifikatorun qatılığını 6,0 küt.%-ə qədər artırırdıqda ksilolların miqdarı kifayət qədər azalır (19,1 %), p-seçicilik isə daha kəskin artır (76,7 %).

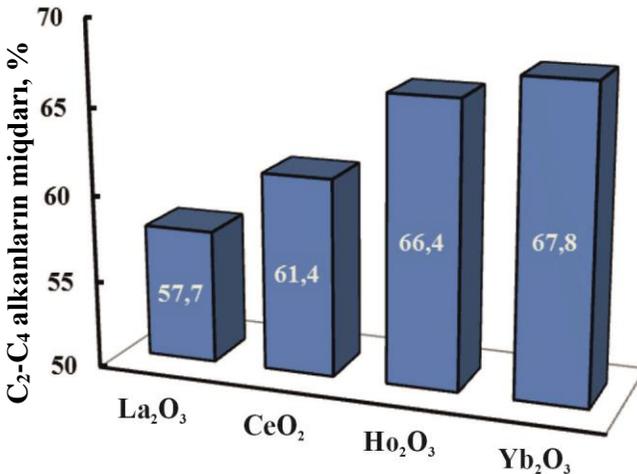
Beləliklə, C₂-C₄ alkenlərin, ksilolların miqdarına və p-ksilolun seçiciliyinə görə daha yüksək aktivlik tərkibində 5,0-6,0 küt.% modifikator olan katalitik kompozisiya nümayiş etdirir.

HZSM-5 seolitinin şpinel quruluşlu Ln-oksidlərinin nanotozları ilə katalitik kompozisiyasının metanolun karbohidrogenlərə transformasiyasında katalitik xassələri. Katalitik kompozisiyalar seolitinin H-forması ilə Ln₂O₃ nanotozlarının mexaniki qarışdırma yolu ilə alınmışdır. Bütün nümunələrdə Ln₂O₃ nanotozların miqdarı 5,0 küt.%-i saxlanılmışdır. Hazırlanmış katalitik kompozisiyaların iştirakında metanolun çevrilməsindən alınmış məhsulların tərkibi cədvəl 27-də verilmişdir.

Cədvəl 27

Şpinel quruluşlu Ln_2O_3 nanotozların təbiətinin metanolun çevrilmə məhsullarının tərkibinə və paylanmasına təsiri

Məhsullar	Katalitik kompozisiya ($\text{HZSM}+\text{Ln}_2\text{O}_3$)			
	La_2O_3	CeO_2	Ho_2O_3	Yb_2O_3
Alkanlar $\text{C}_1\text{-C}_4$	17,1	17,3	20,3	21,5
Alkenlər $\text{C}_2\text{-C}_4$	33,8	36,4	31,6	29,4
Cəmi $\sum \text{C}_1\text{-C}_4$	50,9	53,7	51,5	50,9
Alkanlar C_{5+}	1,1	0,9	1,2	1,3
Alkenlər C_{5+}	1,2	1,0	1,3	1,4
İzoalkanlar və tsikloalkanlar C_{5+}	18,8	19,7	17,9	16,2
Aromatik karbohidrogenlər (ArK)	28,0	24,7	27,7	30,2
Benzol	0,8	0,5	0,6	1,0
Toluol	4,1	3,4	3,8	5,0
Ksilollar	19,7	17,7	18,8	19,1
ArK C_{9+}	3,4	3,1	4,5	5,1
Cəmi $\sum \text{C}_{5+}$	49,1	46,3	48,1	49,1



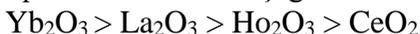
Şəkil 25. Katalitik kompozisiyada modifikatorun təbiətinin qaz fazada $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefinlərin miqdarına təsiri

Məhsulların tərbində C₂-C₄ alkenlərin daha yüksək miqdarı (36,4%) CeO₂ nanotozları ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyada alınır (Şəkil 25).

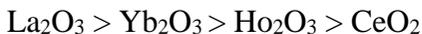
Katalitik kompozisiyada modifikatorun təbiətinə görə C₂-C₄ alkenlərin miqdarının azalması üzrə düzülür:



Aromatik karbohidrogenlərin daha yüksək miqdarı (30,2 %) Yb₂O₃ nanotozları ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyada müşahidə olunur. Modifikatorun təbiətinə görə aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



CeO₂ ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyanın iştirakında ksilolların miqdarı (17,7%) nisbətən aşağı olur. Ksilolların miqdarı (19,7 %) daha yüksək La₂O₃ nanotozlarla modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyada əldə olunur. Məhsulların tərkibində ksilolların miqdarının azalması modifikatorun təbiətinə görə aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Şpinel quruluşlu nanotozların HZSM-5 seolitlə katalitik kompozisiyalarının metanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesində xassələri. Şpinel quruluşlu Ho₂O₃, MgAl₂O₄, Ho_{0,10}Mg_{0,90}Al₂O₄ və Ho_{0,05}Mg_{0,95}Al₂O₄ nanotozların HZSM-5 seolitlə katalitik kompozisiyaların xassələri metanolun C₂-C₄ olefinlərə və p-ksilola transformasiya prosesində tədqiq olunmuşdur.

Cədvəl 28-də modifikasiya olunmayan HZSM-5 (KT-1) və nanotozlarla (1,0 küt.%) modifikasiya olunan Ho₂O₃ (KT-2), Ho_{0,05}Mg_{0,05}Al₂O₄ (KT-3) və Ho_{0,1}Mg_{0,1}Al₂O₄ (KT-4) katalitik sistemlərin iştirakında metanolun karbohidrogenlərə çevrilməsinin nəticələri verilmişdir.

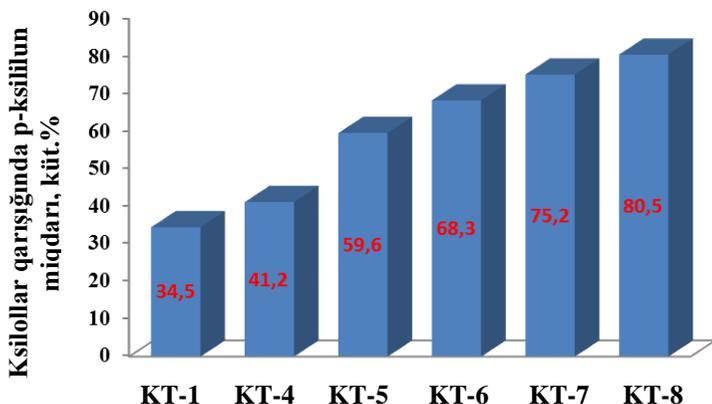
Görünür ki, HZSM-5 seolitinin iştirakında metanolun çevrilməsindən C₁-C₄ alkan və alkenlər, C₅₊ alifatik karbohidrogenlər və aromatik karbohidrogenlər alınır. C₆-C₈ aromatik karbohidrogenlər benzol, toluol və ksilollardan ibarət olur. C₉₊ aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 10,1 küt.% təşkil edir.

Cədvəl 28

Katalitik kompozisiyada nanotozların miqdarının metanolun çevrilmə məhsullarının tərkibinə təsiri

Məhsullar	Məhsulların çıxımı, %			
	KT-1	KT-2	KT-3	KT-4
Alkanlar C ₁ -C ₄	41,8	38,8	34,4	32,6
Alkenlər C ₂ -C ₄	5,40	8,20	12,1	14,7
ΣC ₁ -C ₄	47,2	47,0	46,5	47,3
Alkanlar C ₅₊	1,20	1,00	0,80	1,10
Alkenlər C ₅₊	0,70	0,50	0,30	0,60
İzoalkanlar və tsikloalkanlar C ₅₊	9,70	11,4	13,3	14,1
Aromatik karbohidrogenlər	41,2	40,1	39,1	36,9
Benzol	2,10	1,80	1,50	0,90
Toluol	10,2	8,70	7,60	5,10
Ksilollar	18,8	21,1	23,7	25,2
Aromatik karbohidrogenlər C ₉₊	10,1	8,50	6,30	5,70
ΣC ₅₊	52,8	53,0	53,5	52,7

Aromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarı 41,2 küt.%-ə çatır. Onların arasında ksilollar üstünlük təşkil edir (18,8 küt.%). HZSM-5 seoliti şpinel quruluşlu Ho_{0,05}Mg_{0,05}Al₂O₄ nanotozları ilə modifikasiya olunduqda (KT-3) C₂-C₄ alkenlərin miqdarı 12,1 %-ə, C₅₊-izoalkanların, C₅₊-tsikloalkanların miqdarı 13,3 %-ə qədər yüksəlir. Məhsulların tərkibində ksilolların miqdarı 23,7 %-ə qədər artır. Modifikasiya C₉₊ aromatik karbohidrogenlərin miqdarının kifayət qədər azalmasına (8,5%-dən 6,3%-ə qədər) səbəb olur. HZSM-5 Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ katalitik kompozisiyanın (KT-4) iştirakında metanolun çevrilmə məhsullarının tərkibində C₂-C₄ alkenlərin miqdarı 14,7%-ə qədər yüksəlir. Modifikasiya nəticəsində aromatik karbohidrogenlərin ümumi miqdarı nəzərə çarpacaq qədər azalır (36,9 %-ə qədər), lakin ksilolların miqdarı 25,2 %-ə qədər artır. Məhsulların tərkibində C₉₊ aromatik karbohidrogenlərin miqdarının 5,7%-ə qədər azalması müşahidə olunur.

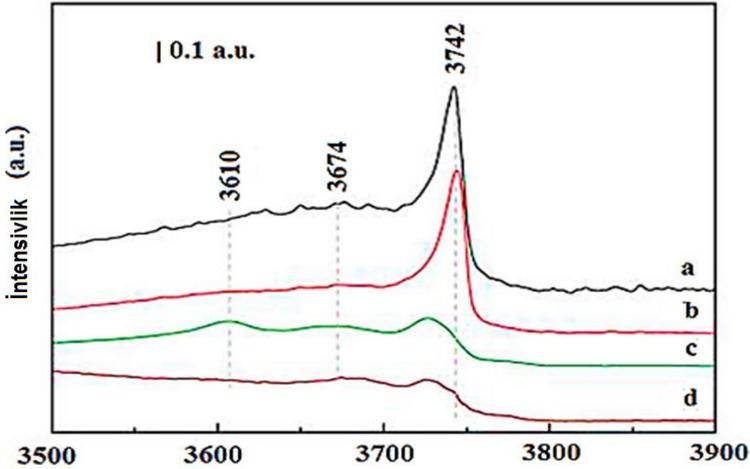


Şəkil 26. Katalitik kompozisiyada modifikatorun miqdarı və ksilollar qarışığında p-kisilolun miqdarının arasında asılılıq

Katalitik kompozisiyada modifikatorun miqdarı artdıqca p-kislola görə seçicilik artır. Şəkil 26-da katalitik kompozisiyada modifikatorun miqdarından asılı olaraq ksilolların qarışığında p-kisilol miqdarı (paraseçicilik) verilmişdir: KT-5 (2 küt.%), KT-6 (3 küt.%), KT-7 (4 küt.%), KT-8 (5 küt.%). Tərkibində 4,0-5,0 küt.% modifikator olan katalitik kompozisiya p-kisilola görə daha yüksək seçicilik göstərilir (75,2-80,5 %).

C_2-C_4 alkenlərin çıxımının yüksəlməsi və p-kisilola görə seçiciliyin artması modifikasiya nəticəsində katalizatorların turşu və tekstur xassələrinin dəyişməsi ilə əlaqədar ola bilər.

200°C-də deqazlaşdırılması aparılmış modifikasiya olunmayan və modifikasiya olunan katalizatorların $3500-3900 \text{ sm}^{-1}$ udma zolağı diapazonunda İQ-spektrləri çəkilmişdir (Şəkil 27). Spektrlərdən görünür ki, bu katalizatorlarda $3742, 3674, 3610 \text{ sm}^{-1}$ udma zolaqları müşahidə edilir. Bu udma zolaqları Si-OH-da (3742 sm^{-1}) və Si(OH)Al-da (3674 və 3610 sm^{-1}) OH-qrupların rəqslərini xarakterizə edir. Məlumdur ki, Si(OH) və Si(OH)Al-da OH-qrupları kataliz üçün Brensted turşu mərkəzlərini təmin edir.



Şəkil 27. 200°C-də deqazlaşdırılmış katalizatorların İQ-spektrləri:
a-HZSM-5, b-2,0 küt.% Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₃/HZSM-5, c-3,0 küt.%
Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄/HZSM-5, d-5,0 küt.% Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄/HZSM-5

HZSM-5 seolit ilə müqayisədə Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄/HZSM-5 katalizatorlar üçün Brensted turşu mərkəzlərinə aid olan OH-qrupları daha aşağı tezliklər oblastına sürüşür. Katalitik kompozisiyada Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozların miqdarı artdıqca həmin udma zolaqların intensivliyi azalır. Alınmış nəticələr modifikatorun seolitnin səthində lokallaşan hidrosil qrupları ilə qarşılıqlı əlaqədə olmasını təsdiq edir. HZSM-5 seoliti Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄ nanotozları ilə modifikasiya olunması turşu xassəli OH-qrupların sıxlığının azalmasına səbəb olur.

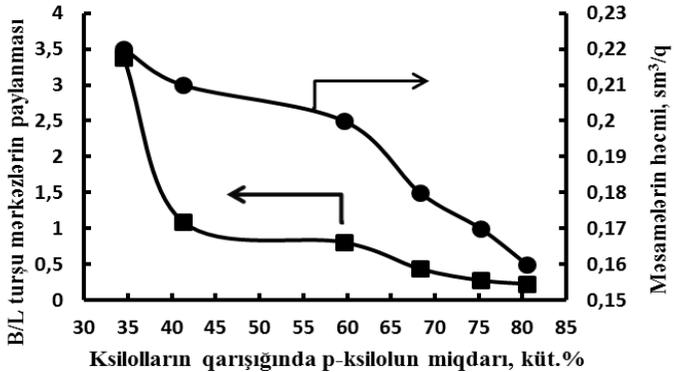
Cədvəl 29

Modifikatorun miqdarının katalitik kompozisiyanın tekstur xassələrinə təsiri

Katalizator	Modifikatorun miqdarı Ho_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄, küt.%	S, m²/q	V_{por}, sm³/q
KT-1	0	288	0,22
KT-4	1	282	0,21
KT-5	2	269	0,20
KT-6	3	258	0,18
KT-7	4	241	0,17
KT-8	5	230	0,16

Alınmış nəticələrdən görünür ki (Cədvəl 29), modifikatorun miqdarı katalizatorun tekstur xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Katalizatorun tərkibində modifikatorun miqdarı 4,0-5,0 küt.% olduqda onun xüsusi səthinin sahəsi və məsamələrin həcmi mühüm dərəcədə azalır. Katalizatorun xüsusi səthinin sahəsi 230-241 m²/q-a , məsamələrin həcmi 0,16-0,17 sm³/q-a qədər aşağı düşür.

Şəkil 28-də katalizatorun p-kxilola görə seçiciliyin B/L turşu mərkəzlərin nisbətindən və məsamələri arasında asılılıq verilmişdir.



Şəkil 28. Katalizatorun p-kxilola görə seçiciliyin B/L turşu mərkəzlərin nisbətindən və məsamələrin həcmi arasında asılılıq

Görünür ki, katalizatorun p-kxilola görə seçiciliyi və C₂-C₄ alkenlərə görə çıxımı B/L turşu mərkəzlərin nisbətindən və məsamələrin həcmindən azalması ilə artır.

Sinklə modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsaslı katalizatorun iştirakında bioetanolun çevrilməsi. Müxtəlif temperaturalarda HZSM-5 seoliti iştirakında bioetanolun çevrilməsindən alınan məhsulların paylanması cədvəl 30-da verilmişdir. Temperatur artdıqca alkenlərin çıxımı azalır, C₃ və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır. 300°C-də məhsulların əsas hissəsini propan+propilen (12,2 %), C₄-C₆ izoalkanlar (11,7 %) və C₆-C₈ aromatik karbohidrogenlər (10,5 %) təşkil edir.

Reaksiyanın temperaturunu 300°C-dən 400°C-ə qədər artırıqda C₁-C₂ krekinq məhsulların miqdarı 0,2 %-dən 2,9 %-ə qədər artır, etilenin miqdarı 5,1 %-dən 0,9 %-ə qədər azalır,

propan+propilenin miqdarı isə 12,2 %-dən 17,3 %-ə qədər yüksəlir. Tədqiq olunan temperatur intervalında n-C₄-C₅ və n-C₇-C₁₄ karbohidrogenlərin miqdar az olur və uyğun olaraq 0,5-0,8 % və 0,1-0,6 % təşkil edir.

Cədvəl 30

HZSM-5 iştirakında bioetanolun çevrilmə məhsulları

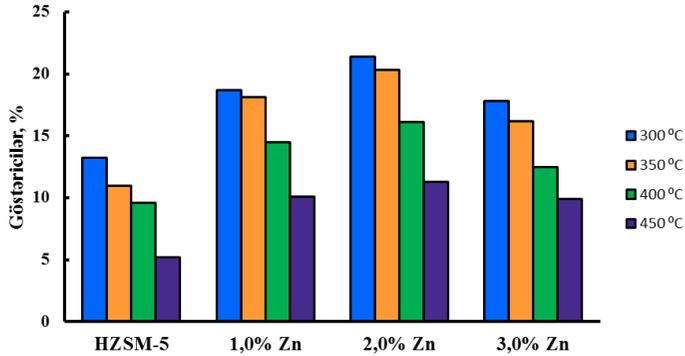
Məhsul	HZSM-5			
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
H ₂	-	-	0,1	0,1
C ₁ -C ₂	0,2	0,6	1,9	2,9
C ₂ H ₅ OH	1,8	1,2	-	-
C ₂ H ₄	5,1	6,1	1,5	0,9
C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆	12,2	13,8	15,8	17,3
n-C ₄ -C ₅	0,5	0,8	0,7	0,6
n-C ₆ -C ₁₄	0,6	0,2	0,1	-
izo-C ₄ -C ₆	11,7	9,9	8,8	4,7
izo-C ₇ -C ₁₄	1,5	1,1	0,8	0,5
n-C ₇ -C ₁₄	0,4	0,3	0,2	0,1
Alken C ₄ -C ₆	2,4	1,1	0,8	0,4
Alken C ₇ -C ₁₄	0,9	0,3	0,2	0,2
C ₆ H ₆ *	0,7	1,0	1,4	1,9
ArK C ₆ -C ₈	10,5	13,5	15,3	17,8
ArK C ₉ -C ₁₄	2,0	3,4	5,3	8,4
Naften C ₅ -C ₆	-	0,1	0,3	0,1
Naften C ₇ -C ₁₄	0,2	0,3	0,3	0,4
H ₂ O	50,0	47,3	47,8	45,6

* - C₆-C₈ ArK-nın tərkibinə benzolun kütlə payı daxil edilib

300°C-də izo-C₄-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı kifayət qədər yüksək olur (11,7 %) təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 450 °C-yə qədər artırıqda izo-C₄-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 4,7%-ə qədər azalır. İzo-C₄-C₆ karbohidrogenlərlə müqayisədə izo-məhsulların tərkibində izo-C₇-C₁₄ karbohidrogenlərin miqdarı çox az olur (0,5-1,5 %). C₄-C₆ və C₇-C₁₄ alkenlərin miqdarının az olması (0,1-1,5 %) alkenlərin HZSM-5 seolitin qüvvətli turşu mərkəzlərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi ilə izah oluna bilər.

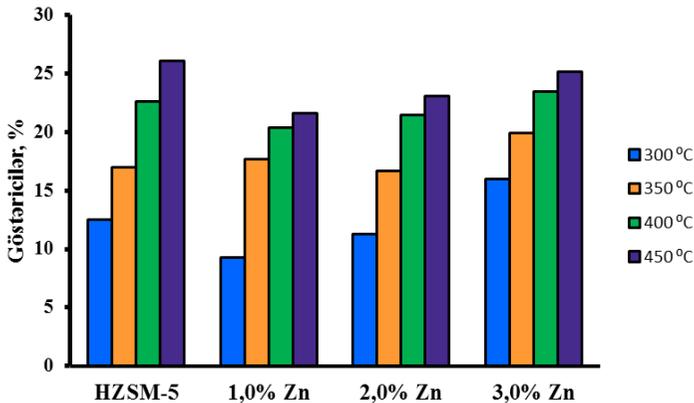
Alınmış nəticələrdən aydın olur ki, bioetanolun çevrilməsində HZSM-5 seoliti yüksək krekinq və aromatikləşdirici aktivlik göstərir.

Şəkil 29-da bioetanolun çevrilməsində Zn-in qatılığının HZSM-5 seolitinin tərkibində izo-C₄-C₆+izo-C₇-H₁₆ cəminin miqdarına təsiri verilmişdir.



Şəkil 29. Müxtəlif temperaturdan asılı olaraq Zn-in HZSM-5 seolitinin tərkibində qatılığının Σ izo-C₄-C₆+izo-C₇-C₁₄ karbohidrogenlərin cəminin miqdarına təsiri

Beləliklə, 300-350°C temperatur intervalında həmin nümunələrin arasında daha yüksək izomerləşdirici aktivlik 2 %Zn-HZSM-5 katalizatoru göstərir. İzo-C₄-C₆+izo-C₇-C₁₄ karbohidrogenlərin məhsulların tərkibində miqdarı 20,3-21,4 %-ə qədər yüksəlir.



Şəkil 30. Müxtəlif temperaturalarda HZSM-5 seolitinin tərkibində Zn-in qatılığının Ar Σ C₆-C₈+C₉-C₁₄ miqdarına təsiri

Şəkil 30-dan görünür ki, 1,0 küt.% və 2,0 küt.% sinklə

modifikasiya olunmuş nümunələrin iştirakında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 9,3-21,6 % və 11,3-23,3 % təşkil edir. İzoparafın karbohidrogenlərdən fərqli olaraq reaksiyanın temperaturunu 300°C-dən 450°C-ə qədər artırıqda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır. HZSM-5 seolitinin tərkibində Zn-in qatılığını 3,0 küt.%-ə qədər artırıqda onun aromatikləşdirici aktivliyinə promotlaşdırıcı təsir edir.

Cədvəl 31-də 2%Zn-HZSM-5 katalizatoru iştirakında müxtəlif temperaturalarda alınan maye karbohidrogen məhsullarının (katalizat) oktan ədədləri verilmişdir.

Cədvəl 31

Katalizatın oktan ədədinin temperaturdan asılılığı

Temperatur, °C	300°C	350°C	400°C	450°C
TM görə oktan ədədi	100	115	117	119

TM-tədqiqat metodu

300-350°C temperatur intervalında alınmış maye karbohidrogen məhsullarının tərkibində çoxlu miqdarda yüksək oktanlı komponentlərdən (izoparafınlar 41,5-43,2 %; aromatik karbohidrogenlər 22,1-28,6 %) ibarət olur. Katalizatda benzolun miqdarı 1,0 küt.%-dən artıq olmur. Yüksək oktanlı katalizatın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 30%-dən, benzolun miqdarı 1,0 küt.%-dən aşağı olması onun “Avro-5” mühərrik yanacaqlarına qoyulan tələbatı ödəməsini göstərir.

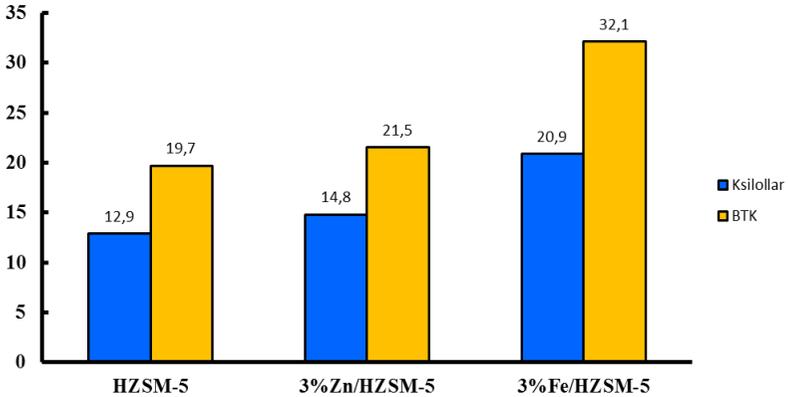
Dəmir və xromla modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsaslı katalizatorların iştirakında bioetanolin çevrilməsi. ZSM-5 seolitinin tərkibində keçid metalların təbiətinin bioetanolin çevrilmə prosesindən alınan məhsulların paylanmasına və tərkibinə təsiri öyrənmək üçün 2,0-3,0 küt.% dəmir və xromla modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsaslı katalizatorların katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur. Alınmış nəticələr cədvəl 32-də verilmişdir.

Görünür ki, Zn-HZSM-5 katalizatorları ilə müqayisədə Fe/HZSM-5 katalizatorları daha yüksək aromatikləşdirici aktivliyə malik olurlar. HZSM-5 seolitinin tərkibinə dəmir daxil etdikdə onun izomerləşdirici aktivliyi azalır. Katalizatorda dəmirin miqdarın 3,0 küt.%-ə qədər artırıqda izomerləşdirici aktivliyi daha kəskin azalır.

Cədvəl 32

Modifikasiya olunmuş katalizatorun iştirakında dəmirin miqdarının bioetanolun çevrilmə məhsullarının paylanmasına və tərkibinə təsir effekti

Məhsullar	Məhsulların miqdarı, küt.%					
	2%Fe/HZSM-5			3%Fe/HZSM-5		
	350 °C	400 °C	450 °C	350 °C	400 °C	450 °C
H ₂	0,2	0,9	1,1	0,3	1,3	1,5
C ₂ H ₅ OH	2,7	1,8	0,2	1,8	0,4	-
C ₂ H ₄	1,9	1,2	0,4	1,4	0,2	0,1
C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆	13,1	11,7	9,8	11,9	10,1	8,4
n-C ₄ -C ₁₄	1,6	1,3	0,6	1,4	0,9	0,4
İzo-C ₄ -C ₆	8,3	7,8	4,2	7,6	6,5	2,4
İzo-C ₇ -C ₁₄	1,6	1,2	0,9	1,2	1,0	0,3
C ₄ -C ₁₄ -alkenlər	1,1	0,8	0,4	0,7	0,6	0,4
C ₆ -C ₁₄ -ArK	19,5	20,1	33,8	24,7	30,6	37,1
C ₅ -C ₁₄ naftenlər	0,8	0,7	0,4	0,6	0,5	0,4
H ₂ O	49,2	47,5	48,6	48,4	47,9	49,0

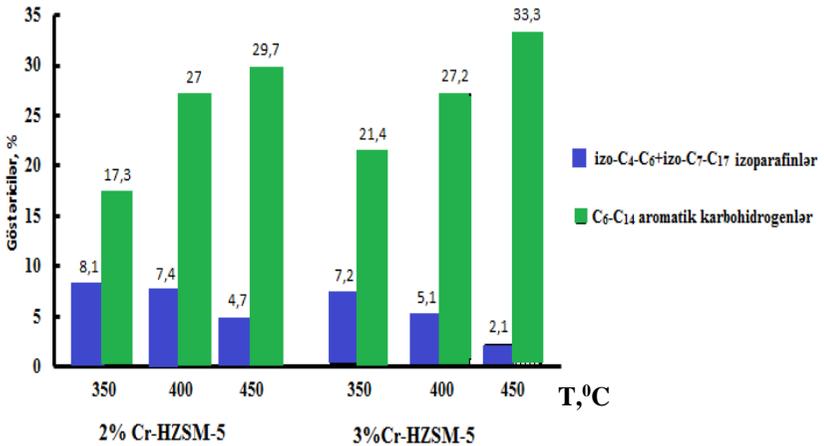


Şəkil 31. Sink və dəmirlə modifikasiya olunmuş katalizatorlar iştirakında bioetanolun çevrilmə məhsullarında ksilol və BTK fraksiyasının miqdarı (T=450°C)

Şəkil 31-dən görünür ki, modifikatorun təbiəti katalizatorun tərkibində ksilol və BTK fraksiyalarının miqdarına mühüm dərəcədə təsir edir. Bioetanolun 450°C-də müxtəlif katalizatorların iştirakının

çevrilməsindən alınan ksilol və BTK (benzol, toluol, ksilol) fraksiyaların miqdarını müqayisə etdikdə məlum olur ki, HZSM-5 seoliti Fe və Zn-lə modifikasiya olunduqda məhsulların tərkibində həmin fraksiyaların miqdarı artır. HZSM-5 seolitinin tərkibinə 3,0 küt.% Zn daxil etdikdə ksilol və BTK fraksiyaların miqdarı uyğun olaraq 12,9 və 19,7%-dən 14,8 və 21,5%-ə qədər artır. Daha yüksək promotorlaşdırıcı effekt 3,0 küt.% dəmirlə modifikasiya olunan katalizatorunda nail olunur. 3%Fe-HZSM-5 katalizatorun iştirakında ksilol və BTK fraksiyaların miqdar uyğun olaraq 20,9 və 32,1% təşkil edir.

Şəkil 32-dən görünür ki, HZSM-5 seoliti xromla modifikasiya olunduqda seolitinin məsamələrində əmələ gələn intermediatlar dehidrotsikilləşməyə məruz qalaraq aromatik karbohidrogenlərə çevrilirlər. Bu səbəbdən reaksiya məhsullarının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı yüksək olur.



Şəkil 32. Xromla modifikasiya olunmuş katalizatorun iştirakında bioetanolun çevrilməsindən alınan məhsulların tərkibində C₄-C₆+C₇-C₁₄-izoparafinlərin və C₆-C₁₄ aromatik karbohidrogenlərin temperaturdan asılı olaraq miqdarına təsiri

HZSM-5 seolitinin tərkibində xromun miqdarını artırıqda onun aromatikləşdirici aktivliyi artır. Reaksiyanın temperaturunu 350°C-dən 450°C-ə qədər artırıqda modifikasiya olunmuş nümunələrin aromatikləşdirici aktivliyi artır. 2%Cr-HZSM-5 seolitinin iştirakında temperaturu 350°C-dən 450°C-ə qədər artırıqda məhsulların

tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 17,3 %-dən 29,7 %-ə qədər yüksəlir. Katalizator da modifikatorun miqdarını 3,0 küt.%-ə qədər artırıqda aromatik karbohidrogenlərin maksimal miqdarı 33,3 % təşkil edir

Modifikatorun təbiətindən asılı olaraq aromatikləşdirici aktivliyin dəyişmə sırası müəyyən olunub:



Həmçinin modifikatorun təbiətindən asılı olaraq izomerləşdirici aktivliyin dəyişmə sırası müəyyən olunub:



Beləliklə, sinklə modifikasiya olunmuş ZSM-5 tipli katalizatorların (2% Zn-HZSM-5) bioetanolun 300-350°C temperatur intervalında çevrilməsində izomerləşdirici aktivliyi aromatikləşdirici aktivliyindən üstün olur. Dəmir və xromla modifikasiya olunan katalizatorlar (2,0-3,0% Fe-HZSM-5; 2,0-3,0% Cr-HZSM-5) bioetanolun 350-450°C temperatur intervalında çevrilməsində çox zəif izomerləşdirici və daha yüksək aromatikləşdirici aktivlik göstərirlər.

NƏTİCƏLƏR

1. Yerinə yetirilən fundamental və kompleks tədqiqatlar nəticəsində C₇-C₈ alkilaromatik karbohidrogenlərin disproporsionlaşma, izomerləşmə, metanolun və etanolun izoparafintlərə, eləcə də aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesləri üçün yüksək aktivlik və seçiciliyə malik metalseolit katalitik sistemlərinin hazırlanmasının əsas prinsipləri müəyyən olunmuşdur.
2. Alkilaromatik karbohidrogenlərin, metanolun və etanolun çevrilmələrində katalitik kompozisiyaların aktivliyini, paraseçiciliyini artırmaq məqsədi ilə müxtəlif metodlardan (ion mübadiləsi, nəm tutumuna görə hopdurulma, aşağı temperaturlu yanma və mexaniki qarışma və s.) istifadə etməklə sənayedə istehsal olunan ZSM-5 seolitinin modifikasiyasının qanunauyğunluqları müəyyən olunmuşdur.
3. Müəyyən olunmuşdur ki, katalitik kompozisiyanın polifunksional təbiəti seolit mikroməsələlərində və səthində dispers şəkildə paylanan modifikatorun lokallaşması ilə əlaqədardır. Belə ki, nanoölçülü modifikator seolit kristallıq

qəfəsi ilə qarşılıqlı əlaqədə olub Luis turşu mərkəzləri əmələ gətirməklə qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin miqdarını azaldır.

4. Qallium, lantanoid, digər keçid metalları və fosforla modifikasiya olunan ZSM-5 seoliti əsasında əldə edilmiş katalizatorlar toluolun və etilbenzolun disproporsionlaşmasında, C₈ aromatik karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsində yüksək aktivlik və paraseçicilik nümayiş etdirmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, toluolun disproporsionlaşmasında 5%Ga2%P-HZSM-5, etilbenzolun disproporsionlaşmasında 5%La-HZSM-5 katalitik sistemləri yüksək paraseçicilik (uyğun olaraq 70,3-75,1% və 69,5-72,1%), 0,5%Pt0, 3%Co 3%La-TsVN polimetallik katalitik sistemi isə yüksək izomerləşdirici seçicilik (98,8%) nümayiş etdirir.
5. La, Co, Pt və digər keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş TsVN seolit katalizatorunun 350-380°C temperatur diapazonunda C₈-aromatik karbohidrogenlərin izomerləşməsində tədqiqi göstərmişdir ki, kənar məhsulların çıxımı azalır izomerləşmə seçiciliyi isə artır. Müəyyən edilmişdir ki, La, Co, Pt prosesdə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Eləcə də monometallik katalizatorun (3%La-TsVN) iştirakında izomerləşmə seçiciliyinin 92,4%-ə, bimetallikdə (0,5%Pt3%La-TsVN) 94,5%-ə, polimetallikdə (0,5%Pt 0,3%Co 3%La-TsVN) isə 98,4%-ə qədər yüksəlməsi aşkar olunmuşdur.
6. m-Ksilolun izomerləşmə reaksiyasında 300-350°C temperatur diapazonunda metalların (Zn, Cd, Ce, La, Gd, Yb, Lu) miqdarının HZSM-5 seolitinin (HTsVN, H-ultrasil) fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri RFA, İQ-spektroskopiya, NH₃-ün TPD və azotun aşağı temperaturlu adsorbsiyası (BET, BJH) metodları ilə öyrənilərək aşkar edilmişdir ki, katalitik kompozisiyada modifaktorların miqdarını 1,0küt.%-dən 7,0küt.%-nə qədər artırıqda seolit quruluşunun saxlanılması, xüsusi səth sahəsinin, məsamələrinin həcmnin və qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərin qatılığının azalması, orta qüvvətli Luis turşu mərkəzlərinin qatılığının artması baş verir, B/L nisbəti 3,6-dan 0,77-ə qədər azalır. Maksimal paraseçicilik

(PK/OK=3,9-4,5) 300°C-də modifikatorun 5,0 küt.%-i miqdarında əldə olunur.

7. Tədqiqatlar zamanı lantanidlərlə modifikasiya edilmiş nümunələrdə paraseçiciliyin daha yüksək olması aşkarlanmışdır. Lantanoidlərin içərisində 5,0 küt.%-i seriumla modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyanın paraseçiciliyi 4,5-ə bərabər olmuşdur. Araşdırmalar nəticəsində paraseçiciliyə görə katalizatorlar aşağıdakı ardıcılıqla düzülmüşdür:

Ce/HZSM-5>La/HZSM-5>Gd/HZSM-5>Yb/HZSM-5>

Lu/HZSM-5>Zn/HZSM-5 >Cd/HZSM-5

8. Yüksək temperaturlu yanma üsulu ilə $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$, və $Ho_xMg_{1-x}Al_2O_4$ -dən alınmış şpinel quruluşlu nanoölçülü (10-35 nm) tozlarla modifikasiya edilmiş ZSM-5 seolitinin tədqiqi göstərmişdir ki, kompozisiyanın fiziki-kimyəvi, tekstur və katalitik xassələri nanotozun (1,0-7,0 küt.%) miqdarında asılı olur. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikator HZSM-5 ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq B/L turşu mərkəzlərinin nisbətini 3,61-dən 0,23-ə qədər aşağı salır. Bu isə C₇-C₈ aromatik karbohidrogenlərin paraseçici çevrilmə reaksiyalarının payının artmasında həlledici rol oynayır.
9. Toluolun disproporsionlaşması reaksiyasında p-ksilola görə yüksək seçicilik (65,7%, toluolun 29,7 % çevrilmə dərəcəsində) 550°C-də 0,16 q/sm³ məsamə həcminə və 0,29 B/L nisbətinə malik 5%Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al₂O₄-HZSM-5 katalitik kompozisiyasında baş verir. Eləcə də etilbenzolun disproporsionlaşması reaksiyasında maksimal paraseçicilik (67,5%, etilbenzolun 42,4% çevrilmə dərəcəsində) 400°C-də 0,15 q/sm³ məsamə həcminə və 0,23 B/L nisbətinə malik 5%Yb-HZSM-5 katalitik kompozisiya iştirakında əldə edilir.
10. Metanolun C₂-C₄ alkenlərə, p-ksilola çevrilmə proseslərində $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ və $Ho_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nanotozlarının HZSM-5 seolitlə katalitik kompozisiyalarının katalitik, turşu və tekstur xassələri araşdırılmışdır. Eləcə də C₂-C₄ alkenlərin və p-ksilolun seçiciliyi ilə L- və B- turşu mərkəzlərinin nisbəti, ümumi məsamələrinin həcmi və modifikatorun miqdarı arasında asılılığı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik kompozisiyada $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ və $Ho_xMg_{1-x}Al_2O_4$ nanotozların miqdarı artdıqda

B/L nisbəti və ümumi məsamələrinin həcmi azalır, mezoməsamələrin həcmi isə artır. Bu faktorlar C₂-C₄ alkenlərə və p-ksilola görə seçiciliyin artmasında həlledici rol oynayır, tərkibində 5,0 küt.%-i Ho_xMg_{1-x}Al₂O₄ olan katalitik kompozisiyada alkenlərin maksimal çıxımına (31,6 küt.%-i) və p-ksilola görə seçiciliyə (80,5%) nail olunur.

11. İlk dəfə olaraq, HZSM-5 seoliti ilə Zn, Fe, Cr duzları əsasında katalitik kompozisiyalar hazırlanaraq bioetanolun aromatik karbohidrogenlərə və mühərrik yanacaq komponentlərinə çevrilməsi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikatorun təbiəti, miqdarı, B/L nisbəti və temperatur izomerləşmə və aromatikləşmə seçiciliyinə həlledici təsir göstərir. İzoparafinlərə görə maksimal seçiciliyə (43,9%) 2,0 küt.%-i sinklə modifikasiya olunmuş katalitik kompozisiyada nail olunmuşdur. Araşdırmalar 300-350°C-də alınan katalizatın benzolun (<1,0küt.%-i), aromatik (<30,0küt.%-i) və olefin (<2,0küt.%-i) karbohidrogenlərin miqdarına görə "Avro-5" standartına uyğun gəlməsini göstərmişdir.

**Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər
çap edilmişdir:**

1. Azməmmədova, X.M., Kərimli, F.Ş., Musayeva, A.Ə. [və b.] Modifikasiya olunmuş pentasillər iştirakında ksilollar və etilbenzolun izomerləşməsi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VII Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı: – 2013, – c.62-63.
2. Əzməmmədova, X.M., Kərimli, F.Ş., Məmmədov, S.E. və b. Pt və Pd pentasil katalizatorların fiziki-kimyəvi və m-ksilolun izomerləşmə reaksiyasında katalitik xassələri // Kimya problemləri, – 2013, №3, – s.372-375.
3. Азмамедова, X.M., Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Влияние содержания фосфора на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении ксилолов // Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, – Bakı: –07-08 may, – 2008, – c.25.

4. Азмамедова, Х.М. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. [и др.] Изомеризация м-ксилола на цеолитах типа ультрасила, модифицированных кадмием и цинком // Журнал химических проблем, –2008, №2, –с.272-274.
5. Азмамедова, Х.М., Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Превращение смеси ароматических углеводородов C₈ на La-содержащих пентасилах, модифицированных платиной // Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, – Bakı:– 2008, – с.260.
6. Ахмедов, Э.И., Алиев, И.И., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Влияния концентрации лантана на кислотные и каталитические свойства н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола // Журнал прикладной химии, – 2009, т.82, вып.5, – с.862-863.
7. Бабаева, Т.А., Керимли, Ф.Ш., Мустафаева, А.Л., [и др.] Каталитические свойства РЗЭ-содержащих пентасила в превращении метанола в ароматические и низкомолекулярные углеводороды C₂ -C₄ // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XI Respublika Elmi Konfransının materialları, –Bakı, –2017, – s.22-23
8. Гахраманов, Т.О., Ахмедов Э.И., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Влияние способа модифицирования на физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в превращении насыщенных и алкилароматических углеводородов // «Цеолиты и мезопористые материалы-достижения и перспективы» Тезисы докладов: 5-ая Всероссийская цеолитная конференция, – Звенигород: –8-11 июня, – 2008, – с.172-173.
9. Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Алкилирование ароматических углеводородов метанолом и этанолом на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XIV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, – Bakı: – 2021, – s.402-403.
10. Гахраманов, Т.О., Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Алкилирование ароматических углеводородов на модифи-

- цированных цеолитах типа пентасила // XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", – Иваново: –20–24 сентября, – 2021, – с.297.
11. Исмаилова, С.Б., Ахмедова, Н.Ф., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Селективное диспропорционирование толуола на пентасилах, модифицированных редкоземельными элементами // *Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VI Respublika Elmi Konfransının materialları*, Bakı: – 2012, – с.5.
 12. Керимли, Ф.Ш. Влияние концентрации кадмия на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции диспропорционирования толуола // *Журнал химических проблем*, –2019, №1, –с.129-134.
 13. Керимли, Ф.Ш. Влияние модифицирования на каталитические свойства цеолита НЦВН в процессе изомеризации смеси ароматических углеводородов C_8 // *Башкирский химический журнал*, – 2021, т.28, №3, – с.44-48.
 14. Керимли, Ф.Ш. Диспропорционирование толуола на цеолите ZSM-5 модифицированном галлием // *Вестник Бакинского Университета*, –2022, №2, –с.5-9
 15. Керимли, Ф.Ш. Диспропорционирование этилбензола на цеолите типа ZSM-5 модифицированном лантаном // *Вестник Бакинского Университета*, –2021, №1, –с.14-24
 16. Керимли, Ф.Ш. Селективное диспропорционирование этилбензола на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // *Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «kimya və kimya texnologiyası» mövzusunda Respublika Elmi Konfrans*, – Bakı: – 18-19 may, – 2022, – s.8
 17. Керимли, Ф.Ш., Азмамедова, Х.М., Мамедов, С.Э. [и др.] Каталитические свойства биметаллцеолитных катализаторов в реакции изомеризации м-ксилолов // *Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VIII Respublika Elmi Konfransının*

- materialları, Bakı: – 2014, – с.7-8.
18. Керимли, Ф.Ш., Азмамедова, Х.М., Мамедов, С.Э. Изомеризация м-ксилола на биметаллических цеолитных катализаторах // Журнал химических проблем, –2014, №1, –с.87-89.
 19. Керимли, Ф.Ш., Азмамедова, Х.М., Мусаева, Н.Дж. [и др.] Изомеризация смеси ароматических углеводнів C₈ на модифицированных катализаторах на основе цеолиту типу ZSM-5 // Current chemical problems V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, – Vinnytsia: – March 22–24, – 2022, – p.91.
 20. Керимли, Ф.Ш., Ахмедов, Э.И. Влияние способа модифицирования на физико-химические и каталитические свойства цеолита типа пентасила в реакции изомеризации м-ксилола // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV, Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı: – 2010, – с.14.
 21. Керимли, Ф.Ш., Ахмедов, Э.И., Азмамедова, Х.М. [и др.] Влияние концентрации цинка на кислотные свойства Н-пентасила в реакции изомеризации м-ксилола // II Отраслевая научно-производственная конференция «Интеграция науки и производства», – Салават: –30 ноября, – 2013, – с.12.
 22. Керимли, Ф.Ш., Ахмедов, Э.И., Искандарова, К.А. [и др.] Влияние способа модифицирования на физико-химические и каталитические свойства цеолита типа ультрасила в реакции изомеризации м-ксилола // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı: – 2011, – с.5.
 23. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Азмамедова, Х.М. [и др.] Изомеризация м-ксилола на полиметаллических цеолитных катализаторов // Журнал химических проблем, – 2016. №4, –с.390-393.
 24. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. [и др.] Изомеризация смеси ксилолов и этилбензола на полиметаллическом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, –2017, №9, –с.21-22.

25. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. Влияние концентрации кадмия на физико-химические и каталитические свойства H-ультрасила в реакции диспропорционирования этилбензола // III Всероссийская научная конференция с международным участием. Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов, – Иваново: – 2018, – с.184.
26. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. Влияние природы и концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства H-пентасила в реакции диспропорционирования этилбензола // Журнал химических проблем, – 2017, №4, – с.425-430.
27. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. Диспропорционирование этилбензола на H-пентасилах модифицированных редкоземельными элементами // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии, – Звенигород: – 2018, – с.459-460.
28. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. Изомеризация ароматических углеводородов C₈ на биметаллических цеолитных катализаторах // «Цеолиты и мезопористые материалы-достижения и перспективы» Тезисы докладов: 7-ая всероссийская цеолитная конференция, – Звенигород: –16-18 июня, – 2015, – с.204-205.
29. Керимли, Ф.Ш., Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э. Изомеризация смеси ароматических углеводородов C₈ на полиметаллических цеолитных катализаторах // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», – Плес, Иванова: – 2017, – с.252-253.
30. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Влияние модифицирования и термопаровой обработки на свойства цеолита ZSM-5 в диспропорционировании толуола // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, Сборник материалов VIII Всероссийской конференции, – Чебоксары: –16-17 апреля, – 2020, – с.193.
31. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Влияние мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ на кислотные и каталитические свойства

- цеолита HZSM-5 в реакции диспропорционирования этилбензола // Молодой ученый, – 2017, №27(161), – с.12-14.
32. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Диспропорционирование толуола на пентасилах модифицированных редкоземельными элементами // Молодой ученый, – 2018, №47, – с.233.
 33. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Изомеризация фракции C₈ ароматических углеводородов на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // VII Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 50-летию академической науки на Урале Техническая химия. От теории к практике, – Пермь: –5-9 сентября, – 2022, – с.167.
 34. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Селективное диспропорционирование этилбензола на модифицированных пентасилах // III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, – Vinnytsia: –25-27 march, – 2020, – с.112.
 35. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Селективное диспропорционирование толуола на модифицированных пентасилах // Башкирский химический журнал, – 2020, т.27, №2, –с.64-69.
 36. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Влияние концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства пентасила в реакции этилирования толуола и этилбензола // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XII Respublika Elmi Konfransının materialları, – Bakı: – 2018, – с.140-141.
 37. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Магеррамов, А.М. Селективное диспропорционирование этилбензола на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" XIII Respublika Elmi Konfransının materialları, – Bakı: – 2019, – с.6-8.
 38. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Магеррамов, А.М. Синтез и свойства катализаторов на основе цеолитов типа Y модифи-

- цированных катионами цезия и фтором калия // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" X Respublika Elmi Konfransının materialları, –Bakı: – 2016, – с.6-7.
39. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Магеррамов, А.М. Эффект модифицирования Н-пентасила фосфором в реакции диспропорционирования этилбензола // Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева, – Баку: – 2018, – с.199.
 40. Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э., Мамедзаде, Х.А. [и др.] Исследование каталитических свойств биметаллических цеолитных катализаторов в процессе изомеризации смеси ароматических углеводородов C₈ // XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2021", – Харків: – 2021, – с.131-132.
 41. Керимли, Ф.Ш., Мирзалиева С.Э., Эминова С.Ф. [и др.] Превращение парафиновых и ароматических углеводородов на би- и полиметаллических цеолитных катализаторах // II международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химия и нефтехимии», – Казан: – 2017, – с.83-86.
 42. Магеррамов, А.М., Керимли, Ф.Ш., Мамедов, С.Э. Влияния концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в диспропорционировании этилбензола // Химия и химическое образование XXI века, –Санкт-Петербург: – 2017, – с.81-82.
 43. Магеррамов, А.М., Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Диспропорционирование этилбензола на Н-пентасиле, модифицированном кадмием // Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование, – Махачкала: – 2018, – с.77-78.
 44. Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Изомеризация смеси ксилолов и этилбензола на модифицированных // Нефтепереработка и нефтехимия, –2009, №2, – с.36.

45. Мамедов, С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Закономерности превращения ксилолов на модифицированном природном мордените // Химическая технология, – 2013, т.14, №3, с.134-137.
46. Мамедов, С.Э., Ахмедов Э.И., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Природа активных центров La содержащих цеолитных катализатора изомеризации м-ксилола и алкилирования толуола метанолом // Материалы международной научной конференции, посвященной 90-летию Бакинского Государственного Университета, – Баку: – 2009, – с.330-331.
47. Мамедов, С.Э., Исмаилова, С.Б., Керимли, Ф.Ш. [и др.] Превращение смеси ксилолов и этилбензола на модифицированных ультрасилах // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов, –2009, №3, –с.116-117.
48. Мамедов, С.Э., Керимли, Ф.Ш., Ахмедов, Э.И. Влияние способа модифицирования на физико-химические свойства цеолитов типа пентасил и на селективность алкилирования толуола этанолом // «Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri» Respublika elmi konfransının materialları, – Sumqayıt: – 2009, – с.77.
49. Babayeva, T., Mammadov, S., Karimli, F. [et al.] Methanol into C₂-C₃ olefins and p-xylene conversion over ZSM-5 type zeolites modified with rare earth metals // International Conference: Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry, – Baku, –2022, –p.13
50. Babayeva, T.A., Akhmedov, E.I., Kerimli, F.Sh. [et al.] Catalytic performance of zeolites modified by Zr and W nanopowders for the conversion of the methanol to hydrocarbons // Сборник тезисов докладов XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), – Грозный: –5–9 октября, – 2021, – с.164-165.
51. Kerimli, F.Sh., Ilyasli, T.M., Mammadov, S.E. [et al.] Evaluation of the Properties of ZSM-5 Type Zeolites Modified with Ce_xMg_{1-x}Al₂O₄ Nanopowders in the Toluene Disproportionation Reaction // Petroleum Chemistry, – 2021, vol.61, – p.895–900.
52. Kerimli, F.Sh., Mammadov, E.S. Isomerization of m-xylene on ZSM-5 type zeolite Modified with zinc // Processes of Petro

- chemistry and oil Refining, – 2021, vol.22, №3, – p.363-370.
53. Mahmudov, K.T., Kerimli, F.Sh., Mammadov, E.S. [et al.] Catalytic disproportionation of ethylbenzene over Ln-modified HZSM-5 zeolites // Petroleum Chemistry, – 2022, vol.62, – p.933–941.
 54. Makhmudova, N.I., Mammadov, E.S., Kerimli, F.Sh. [et al.] Study of catalytic properties of the $\text{Ho}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ modified HZSM-5 zeolite in conversion of methanol to $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkenes and p-xylene // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, – 2022, 17(4), – p.725–732.
 55. Mamedov, E.S., Babaeva, B.A., Kerimli, F.Sh. [et al.] Production of High-Octane Gasolines from Bioethanol on Zn-Modified HZSM-5 Zeolite // Moscow University Chemistry Bulletin, – 2021, vol.77. №4, – p.222–229.
 56. Mammadov, E.S., Karimli, F.Sh., Mammadova A.Z. [et al.] Effects Ga- and P-modified high-silica TsVN zeolite based catalysts on toluene disproportionation reaction // Processes of Petrochemistry and oil Refining, – 2023, vol.24, iss.1, – p.89-98.



Dissertasiyanın müdafiəsi 14 fevral 2024-cü il tarixində saat 11:00-da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdində fəaliyyət göstərən ED 2.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1148, Bakı ş., akad. Z. Xəlilov küç. 33, Əsas bina.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Bakı Dövlət Universitetinin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 11 yanvar 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 07.01.2024
Kağızın formatı: 60×84 1/16
Həcm: 78046 simvol
Tiraj: 100 nüsxə