

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİT VƏ METAL – OKSİD KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ C₄ – C₈ PARAFİNLƏRDƏN İZOALKANLARIN VƏ ETİLBENZOLDAN STİROLUN ALINMA PROSESLƏRİNİN İŞLƏNİLMƏSİ

İxtisas: 2314.01- Neft kimyası
Elm sahəsi: Kimya
İddiaçı: **Məlahət Tağı qızı Məmmədova**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2023

Dissertasiya işi Azərbaycan Pespublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun "Heterogen kataliz" laboratoriyasında yerinə yeririlmişdir.

Elmi məsləhətçilər: kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev
kimya elmləri doktoru, professor
Səfa İslam oğlu Abasov

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, akademik
Əjdər Əkbər oğlu Məcidov
kimya elmləri doktoru, professor
Minirə Məmmədəli qızı Ağahüseynova
kimya elmləri doktoru, professor
Musa Rza oğlu Bayramov
kimya elmləri doktoru, dosent
Mənzər Nəzaməddin qızı Əmiraslanova

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Pespublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.16 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Vaqif Məhərrəm oğlu Abbasov

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya elmləri doktoru, dosent
Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, dosent
Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələri, adətən, məsələn, etilbenzolun CO_2 -nin iştirakı ilə stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsində karbon-monooksidin və ya n-alkanların izomerləşməsində qaz halında olan məhsulların və katalizatorların səthində yığılaraq onların deaktivləşməsinə səbəb olan karbon çöküntülərinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxaran əlavə reaksiyaların getməsi ilə müşayiət olunur. Katalitik prosesləri müşayiət edən bu çatışmazlıqların aradan qaldırılması neft kimyası və neft emalının aktual problemlərindəndir. Sənaye proseslərinin əmələ gələn arzuolunmaz əlavə məhsullarının əsas prosesə təsir etmədən, sərf olunduqları qoşulmuş reaksiyalara cəlb edilməsi belə problemlərin innovativ həlli ola bilər.

Stirol istehsalı durmadan artan polimer materialların sintezi üçün mühüm monomerdir. Stirol istehsalı üçün əsas sənaye prosesi etilbenzolun böyük enerji sərfiyyatlı birbaşa dehidrogenləşdirilməsidir. Stirol istehsalına çəkilən xərcləri onun etilbenzolun birbaşa dehidrogenləşdirilməsindən alınma prosesindən CO_2 -dən oksidləşdirici kimi istifadə edilən etilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinə keçilməsi vasitəsi ilə azaltmaq mümkündür. Bu halda stirolun əmələ gəlməsi “xüsusi hazırlanmış” CO_2 -nin ekvivalent sərfi və müvafiq miqdarda karbon-monooksidin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunacaqdır.

$\text{C}_5\text{-C}_6$ karbohidrogen qarışıqlarının yüksək oktanlı benzin izokomponentlərinə emalı kimi mühüm bir proses böyük enerji və material tutumuna malikdir. İzomerləşmə prosesinin stabilliyinə yüksək hidrogen təzyiqindən istifadə etmək və katalizatora yüksək molekullu karbohidrogen çöküntülərinin yığılmasının qarşısını alan, lakin eyni zamanda izoalkanların hidroparçalanmasına imkan yaradan hidrogenolizləşdirici komponentin (Pt və s.) daxil edilməsi ilə nail olunur.

Qeyd olunan bu iki prosesin və onların həyata keçirilmə şəraitlərinin fərqli olmasına baxmayaraq, göstərilən çatışmazlıqları əlavə məhsulların vahid reaksiya məkanında qoşulma reaksiyalarına

cəlb edilməsi vasitəsilə aradan qaldırmaq olar.

CO₂-nin iştirakı ilə etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi halında, belə qoşulma reaksiyası buxar konversiyası vasitəsilə karbon-monooksidin karbon dioksida oksidləşməsi ola bilər. C₅-C₆ parafinlər qarışığının izomerləşməsi halında isə, qaz halında olan məhsulların maye parafinlərlə bimolekulyar intermediatlar əmələ gətirməsi və yaranan intermediatların izomerləşməsi prosesinin bu intermediatların məqsədli məhsullara hidroparçalanması ilə qoşulması mümkün ola bilər.

Belə reaksiyaların aparılması kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə mümkündür. Belə katalitik sistemlərin komponentləri əsas reaksiyanın məlum katalizatorları və qoşulmuş reaksiyada aktiv olan katalizatorlar ola bilər.

Kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə belə proseslərin işlənilib hazırlanması çox perspektivlidir, lakin praktiki olaraq kifayət qədər öyrənilməmişdir və sistemli tədqiqatlar aparılmasını tələb edir.

Qeyd olunan qoşulmuş reaksiyaların stirol və ya aromatik karbohidrogenlərin məhdud miqdarına malik müasir benzinlərin istehsalı kimi iri miqyaslı istehsal proseslərinin həyata keçirilməsində istifadə edilməsinin əsaslarının yaradılması təkcə bu prosesləri sadələşdirmək və intensivləşdirmək və ya onların ətraf mühitə mənfi təsirlərini deyil, həm də digər neft-kimya istehsal sahələrinin oxşar çatışmazlıqlarını aradan qaldırmaq baxımından mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Tədqiqatın obyekti: etilbenzol, karbon qazı, oksigen (hava), C₃-C₆+n-alkanları və onların qarışıqları, qaz benzini və propan-butan fraksiyası.

Tədqiqatın pridiyeti: Etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin CO-nin buxar konversiyası ilə qoşulması və kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə maye və qaz alkanlar qarışığının şaxələnməmiş bimolekulyar intermediatlara çevrilməsinin onların əsasən şaxəli quruluşlu C₅-C₆ parafinlərinə hidroparçalanması ilə qoşulması.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri: Komponentləri ayrı-ayrılıqda qoşulan reaksiyalarda aktiv olan kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə qaz alkanları və maye C_{7+} parafinlər qarışığının bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsinə cəlb edilməsinin onların $140-200^{\circ}C$ -də yüksəkotanlı benzinlərin C_5-C_6 komponentlərinə hidroparçalanması ilə əlaqələnməsi və etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulmasından ibarət olan innovativ qoşulma proseslərinin işlənilib hazırlanması.

Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq üçün işdə aşağıdakı vəzifələr yerinə yetirilmişdir:

- ✓ Müxtəlif metaloksidləri əsasında katalizatorlar sintez edilmiş və onların etilbenzolun stirola adi atmosfer təzyiqində oksidləşdirici dehidrogenləşməsidə aktivlikləri öyrənilmişdir;
- ✓ O_2 və CO_2 -nin iştirakı ilə etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin qanunauyğunluqları araşdırılmışdır;
- ✓ etilbenzolun stirola konversiyası reaksiyası ilə karbon-monooksidin dönər buxar konversiyasının qoşulması araşdırılmışdır;
- ✓ etilbenzolun hər iki oksidləşdiricinin iştirakı ilə stirola çevrilmə mexanizmi araşdırılmışdır;
- ✓ sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitlər əsasında kompozisiya tərkibli katalizatorlar sintez edilmiş və onların izomerləşdirici aktivliyi yoxlanılmışdır;
- ✓ model reaksiyalar kimi n-alkanların fərdi izomerləşməsi və onların butanla qarışığının birgə izomerləşməsi tədqiq edilmişdir;
- ✓ yuxarıdakı tədqiqatlar əsasında ən effektiv izomerləşmə katalizatoru seçilmiş və onun üzərində qaz benzininin izomerləşdirici çevrilməsi tədqiq edilmişdir;
- ✓ propan-butan fraksiyasının qaz benzininin izomerləşdirici çevrilməsinə cəlb edilməsi tədqiq edilmişdir;
- ✓ kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə maye və qaz alkanlar qarışığının bimolekulyar intermediatlara çevrilməsinin onların C_5-C_6 parafinlərinə hidroparçalanması ilə qoşulması araşdırılmışdır.

Tədqiqat metodları. Xammalın tərkibini, etilbenzolun konversiya məhsullarını, izomerləşmə məhsullarını analiz etmək üçün qaz xromatoqrafik analizindən, katalitik sistemləri tədqiq etmək üçün isə TPD, TPR, RFA, EPR və İQ spektroskopiyasından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- ✓ metal oksidi katalizatorlarından MgO , $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ və $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sistemləri etilbenzolun stirola konversiyasında daha aktiv katalizatorlardır;
- ✓ etilbenzolun CO_2 -nin iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi yüksək selektivliklə stirol almağa imkan verir;
- ✓ mis (II) oksidin katalizatorların tərkibinə daxil edilməsi etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsini karbon-monooksidin dönər buxar konversiyası ilə əlaqələndirməyə imkan verir və bu zaman yüksək çıxımla iki qiymətli məhsul - stirol və hidrogen ekoloji cəhətdən zərərsiz alınır;
- ✓ sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitdən ibarət katalitik sistem n-alkanları və onların qarışığını yüksək selektivliklə aşağı temperaturda izomerləşdirməyə imkan verir;
- ✓ n-alkanlar və onların qarışığının sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitdən ibarət katalitik sistemlər üzərində çevrilməsi izoquruluşlu bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi və hidroparçalanmasının qoşulması ilə gedir;
- ✓ propan-butan qarışığının sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitdən ibarət katalitik sistem üzərində qaz benzini və birbaşa qovulma benzini ilə birgə emala cəlb edilməsi bu qazlardan yüksək oktanlı yanacaq komponentlərinin alınmasında istifadə etməyə imkan verir.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

- ✓ ZrO_2 əsaslı katalizatorlardan istifadə edilməsinin etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə temperaturunu aşağı salmağa imkan verməsi;

- ✓ etilbenzolun stirola konversiyasının intensivliyinin sənayedə etilbenzoldan stirolun alınma prosesi ilə müqayisədə 4 dəfə artırılması;
- ✓ etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin karbon-monooksidin dönər buxar konversiyası ilə əlaqələndirilməsi;
- ✓ n-alkanların sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitdən ibarət katalitik sistem üzərində aşağı temperaturda yüksək selektivliklə izomerləşdirilməsi;
- ✓ qaz benzininin yüksək oktanlı benzin komponentinə emalının mümkünlüyü;
- ✓ səmt qazlarının yüksək oktanlı maye yanacağın alınmasına cəlb edilməsi.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

- ✓ $\text{MgO}, \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorundan istifadə edərək etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə yüksək çıxımla və nisbətən aşağı temperaturda aparmaq olar;
- ✓ ortofosfat turşusu ilə işlənmiş $\text{MgO}, \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru uzun müddət aktivliyini saxlayır;
- ✓ etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulmasının ekoloji cəhətdən zərərsiz stirol və hidrogen alınmasına imkan verməsi;
- ✓ n-alkanların, qaz benzininin sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitdən ibarət katalitik sistem üzərində yüksək selektivliklə izomerləşməsinin effektiv katalizatoru və reaksiya şəraitinin tapılması;
- ✓ səmt qazlarının maye yanacaq komponentlərinin alınmasına cəlb edilməsi;
- ✓ izomerləşmə-disproporsiyalaşmanın mexanizminin yaradılması;
- ✓ etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ilə alkanların bifunksional izomerləşmə mexanizmi arasında əlaqənin ortaya çıxarılması.

Nəşrlər: Dissertasiya işi üzrə 45 əsər çap olunub, onlardan 19 məqalə (9-u həmmüəllifsizdir), 26 beynəlxalq və Respublika elmi konfranslarında məruzələrin tezisi. İşin nəticələri Respublika və beynəlxalq jurnallarda çap olunmuşdur: Neft kimyası və neft emalı

prosesləri (Azərbaycan) – 5 məqalə; Kimya problemləri – 1 məqalə (Azərbaycan); Azərbaycan kimya jurnalı (Azərbaycan) – 2 məqalə; Tətbiqi kimya (Прикладная химия - Rusiya) – 3 məqalə; Neft emalı və neft kimyası (Нефтепереработка и Нефтехимия - Rusiya) -3 məqalə; Neft və qaz kimyası (Нефтегазохимия - Rusiya) – 1 məqalə; Butlerov məlumatları (Бутлеровские сообщения –Rusiya) – 1 məqalə, Kataliz sənayedə (Катализ в промышленности - Rusiya) – 1 məqalə, International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (Hindistan) – 1məqalə, Journal of Physical Chemistry and Biophysics (İspaniya) – 1 məqalə.

Aprobasiya: Dissertasiyanın əsas nəticələri beynəlxalq və respublika konfranslarında şifahi və ya stend məruzələri formasında məruzə olunmuş və müzakirə edilmişdir: EcoMod 2015 (Boston, 2015); X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Svetlogorsk, Russia, 2016); V Российская конференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева (Звенигород, Россия, 2016); V Российская научная конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (г.Звенигород, 2016г); IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку,2016); III Российский конгресс по катализу (Нижний Новгород, 2017); 3rd International Turkic World Conference on Sciences and Techno-logies (Baku, 2017); Международная наuchнотехническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова (Баку, 2017); 8-th World Congress on Oxidation Catalysis (Krakow, 2017); Научная Конференция посвященная 110-летию академика М.Нагиева (Баку, 2018); IV International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Ukraine, Kiev 2018); Международная научно-практическая конференция, посвящённая 110-летию академика В.С.Алиева (Баку, 2018); III Scientific-Technological Symposium Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (Lyon, 2018); IV Всероссийский (с международным участием) научный симпозиум (Иваново-Суздаль, 2019); International

Conference on Actual Problems of Chemical Engineering (Baku, 2020); IV Scientific–Technological Symposium Catalytic Hydro-processing in Oil Refining (Novosibirsk, 2021); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021); Akademik Nadir Mir-Ibrahim oğlu Seyidovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı “Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar” (Bakı, 2022); “Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials” (Novosibirsk, 2022); 6-th International Turkic World Conference on Chemical Science and Technologies (Baku, 2022).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilat: Bu dissertasiyada təqdim olunan tədqiqat işi Azərbaycan Pespublikasi Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun “Heterogen kataliz” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi töhfəsi: Problemlərin formalaşdırılması, ədəbiyyat məlumatlarının toplanması və ümumiləşdirilməsi, eksperimentlərin işlənilib hazırlanması və aparılması, nümunələrin sonrakı tədqiqatlar üçün hazırlanması, nəticələrin sistemləşdirilməsi, məqalələrin və tezislərin hazırlanması, fiziki-kimyəvi analizlərin məlumatlarının şərhə və ümumiləşdirməsi, dissertasiyanın yazılması.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi 294 səhifə kompyuter mətnində təqdim edilmişdir və giriş 9 səhifə (14 967 işarə); 6 fəsil: ədəbiyyat icmal – 63 səhifə (117811 işarə), təcrübə hissəsi – 20 səhifə (28 937 işarə), alınmış nəticələrin müzakirəsi (3-6 fəsillər) – 157 səhifə (195112 işarə), nəticələr – 3 səhifə (3814 işarə), istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı - 290 biblioqrafik addan ibarətdir. Dissertasiyaya 69 cədvəl, 73 şəkil və 20 sxem daxildir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 370730 işarədən (cədvəllər, şəkillər və istinadlar siyahısı olmadan) ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, vəzifələr, elmi yeniliyi, alınmış nəticələrin nəzəri və praktiki əhəmiyyəti göstərilmiş və disseptasiya işinin nəticələrinin aprobasiya siyahısı verilmişdir.

Birinci fəsildə stirol istehsalının müasir vəziyyəti, burada mövcud

olan problemlər, onların həlli yollarına aid toplanmış ədəbiyyat məlumatları, n-alkanların izomerləşdirilməsinin müasir vəziyyəti, onlardan yüksək oktanlı benzin komponenti kimi istifadə edilməsi, izomerləşmənin katalizatorları haqqında toplanmış ədəbiyyat məlumatlarının təhlili verilmişdir.

İkinci fəsildə katalizatorların sintez metodları, xammalın və məhsulların analiz üsulları, təcrübələrin aparılma metodikası, fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları təqdim olunur.

Üçüncü fəsildə etilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi, karbon-monooksidin buxar konversiyasının erilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ilə qoşulmasının tədqiqinin nəticələri müzakirə olunur.

Dördüncü fəsildə n-alkanların, onların qarışığının, qaz benzini və onun propan-butan fraksiyası ilə qarışığının sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seoltdən ibarət kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində izomerləşdirici çevrilməsinin, katalizatorların tərkibinin, katalizator komponentlərinin hər birinin bu çevrilməyə təsirinin öyrənilməsinin nəticələri müzakirə olunur. Burada reaksiya şəraitinin qaz benzinin çevrilməsinə təsiri, prosesin optimal şəraitinin tapılması, katalizatorun optimal tərkibinin seçilməsi və ən effektiv katalizator üzərində prosesin gedişinin öyrənilməsinin nəticələri müzakirə edilir.

Beşinci fəsildə katalizatorların fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri müzakirə olunur.

Altıncı fəsildə etilbenzolun metal oksid katalizatorları üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsi və normal alkanlar, onların qarışığının sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seoltdən ibarət kompozisiya tərkibli katalitik sistem üzərində izomerləşdirici çevrilməsinin mexanizmləri, bu mexanizmlər arasında əlaqə müzakirə edilir.

İŞİN ÜMUMİ MƏZMUNU

Dissertasiya işində qarşıya qoyulan əsas vəzifələri yerinə yetirmək üçün MgO , ZrO_2 və Cr_2O_3 oksidlərinin γ -alüminium oksid üzərinə çökdürülməsi və alınan sistemin ortofosfat turşusu, CuO ilə

modifikasiyası əsasında katalizatorlar sintez edilmişdir. Bu katalizatorlar üzərində O_2 və CO_2 -nin iştirakı ilə etilbenzolun stirola konversiyasının qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, ZrO_2 -nin katalitik sistemə daxil edilməsi prosesin temperaturunu azaldır, ortofosfat turşusu ilə işlənilmə katalizatorun stabilliyini artırır, mis ilə modifikasiya isə etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulmasını təmin edir. Hazırlanmış katalitik sistemlər stirol və H_2 -nin eyni vaxtda, yüksək selektivliklə və ekoloji cəhətdən zərərsiz alınma üsulunu yaratmağa imkan verir.

Yüksək oktanlı benzinlərin izokomponentlərini almaq məqsədi ilə n-alkanların, onların qarışığının, qaz benzininin, qaz benzini və propan-butan fraksiyası, eləcə də birbaşa qovulma benzini və propan-butan fraksiyası qarışığının izomerləşdirilməsi üçün sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid və metalla modifikasiya olunmuş seolitlər (HM(17) və HZSM-5(23)) əsasında kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər sintez edilmişdir. Bu sistemlər üzərində n-alkanlar və qaz benzininin izomerləşmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemin komponentləri ayrı-ayrılıqda alkanların və qaz benzininin aşağı temperaturlu izomerləşməsində aktiv olmadıqları halda, onların kompozisiya tərkibli katalitik sistemləri bu prosesdə yüksək izomerləşdirici aktivlik nümayiş etdirirlər. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər səmt qazlarını yüksək oktanlı benzin komponentlərinin sintezi prosesinə cəlb etməyə imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərdə alkanlar və onların qarışığının çevrilməsi bimolekulyar intermediatların əmələgəlməsi və izomerləşməsinin onların hidrokrekinqi ilə qoşulması yolu ilə gedir.

Katalizatorlar və tədqiqat metodları. Tədqiqatlar Me_xO_y/Al_2O_3 (Me —Mg, Zr, Cr) və $Co(Ni)/HMOR$ (HZSM-5)- SO_4^{2-}/ZrO_2 katalitik sistemlərinin iştirakı ilə aparılmışdır. MgO/Al_2O_3 , ZrO_2/Al_2O_3 və $ZrO_2, MgO/Al_2O_3$ katalizatorları müvafiq metalın duzunun suda məhlulunun əvvəlcədən 120-150⁰C-də qurudulmuş, 550⁰C-də kö-

zərdilmiş γ – Al_2O_3 -ə hopdurulması və sonrakı termiki ilənilmə metodu ilə hazırlanmışdır. $\text{ZrO}_2, \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorları iki üsulla: ardıcıl və birgə hopdurma üsulları ilə hazırlanmışdır.

Hazırlanmış $\text{ZrO}_2, \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizator nümunələrinin bir hissəsi ortofosfat turşusu ilə işlənilmişdir. Bunun üçün onlar 24 saat ortofosfat turşusu məhlulunda saxlanıldıqdan sonra su fazası buxarlandırılmış, alınan ekstrudatlar 80-120 və 300°C-də 3 saat müddətində qurudularaq 500 - 600°C-də közərdilmişdir. Nümunələrdə fosforun miqdarı P_2O_5 hesabı ilə 5% təşkil edir.

Sintez olunmuş 1% $\text{ZrO}_2, 2\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunəsindən bir qədər götürərək onun əsasında $\text{ZrO}_2, \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO} + \text{P}_2\text{O}_5$ katalizatorları hazırlanmışdır. $\text{MgO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunəsinə müəyyən qatılıqlı mis (II) nitrat məhlulu hopdurulur və ammonium karbonatla işlənir, qurudulur, yuyulur, filtr kağızından cüzüldükdən sonra 24 saat müddətində ortofosfat turşusunda saxlanılır. Bundan sonra buxarlandırılır. Alınan kütlə 80 – 120 və 300°C-də üç saat müddətində qurudulur və 500 – 600°C-də gözərdilir. Hazır nümunədə misin miqdarı (CuO-ya görə) 1 küt.%, fosforunku isə 5 küt.% (P_2O_5 -yə görə) təşkil edir.

Alüinoxrom katalizatorlarının sintezində alüminium komponenti kimi sənaye pastavari alümogelindən istifadə edilmiş, xrom komponenti isə kalium bixromatdan istifadə edilməklə sintez edilmişdir. Hazır nümunənin 30 küt.% Cr_2O_3 , qalanı isə Al_2O_3 olur. Bu nümunənin bir hissəsi kalium karbonatla promotorlaşdırılır. Hazır katalizatorada K_2CO_3 miqdarı 15 küt.% təşkil edir. Bu katalizator (30% $\text{Cr}_2\text{O}_3/15\%\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) AXM-1 kimi adlandırılmışdır. Nümunənin qalan hissəsi mislə modifikasiya edilmiş və K_2CO_3 ilə promotorlaşdırılmış və AXM-2 (30% $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.5\%\text{CuO}/15\%\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) adlandırılmışdır. Bu katalizatorlar “model” katalizatorlar adlandırılmışdırlar.

Alüinoxrom katalizatorlarının ikinci seriyası “Sabic” firmasının karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsində tətbiq etdiyi istifadə olunmuş alüinoxrom katalizatorları əsasında sintez edilmişdir. Katalizatoru səthində yığılmış karbon çöküntülərindən azad etmək üçün o əvvəlcədən havada 650-700°C-də 3 saat közərdilir və

temperatur otaq temperaturuna qədər aşağı salınır. Bu nümunəni aqat həvəngdəstəsində xırdalayır və ehtiyatla qarışdırmaqla onu qatı KOH məhlulu ilə işləyirlər (48 saat). Nəticədə nümunənin dənələri yumşalır və çöküntü pastavari hal alır. Çöküntünü süzgəcdən süzür, distillə suyu ilə dekantasiya edir, 24 saat havada qurudur, sonra isə 3 mm diamertli filerdən keçirir, elektrik közərmə lampası (24 saat) altında havada qurudur, 5-6 mm hündürlüklü silindrlərə doğrayır, fincana qoyaraq 80°C (3 saat), 120°C-də (3 saat) qurudur və tədricən temperaturu yüksəldərək (100°C /1.5 saat) 3 saat ərzində 700° C-də közərdirlər. Bu nümunəni üç hissəyə bölürlər. Birinci hissəni kadium karbonat məhlulu ilə işləyirlər. Bunun üçün nümunəni bu məhlulda 24 saat saxladıqdan sonra buxarlandırır və yuxarıda göstəriləni kimi qurudur və gözərdirlər. Hazır katalizatorunda K₂CO₃ miqdarı 15% təşkil edir. Bu katalizator nümunəsi C-1 adlandırılmışdır.

Qalan iki hissəni çini kasalara yerləşdirərək üzərinə əvvəlcədən hazırlanmış müəyyən qatılıqlı mis-2 nitrat məhlulu tökürlər. Nümunələr məhlullarda 48 saat qaldıqdan sonra buxarlandırılır. Qurudulmuş nümunələr qatı natrium-hidrokarbonat məhlulu ilə işlənir, distillə suyu ilə dekantasiya edili, 80°C (3 saat) və 120°C-də (3 saat) qurudulur və yuxarıda göstərilən qaydada K₂CO₃ ilə işlənir. Modifikasiya olunmuş nümunələrdə CuO-nun miqdarı katalizatorun kütləsinin 1.0 və 1.5 küt.%-ni təşkil edir (katalizatorlar uyğun olaraq C-2 və C-3 adlandırılmışdır), hər iki katalizatorunda K₂CO₃ promotorunun miqdarı 15 küt.% təşkil edir.

Alkanların izomerləşdirilməsi komponentləri Al₂O₃, metalla modifikasiya olunmuş mordenit(modulu 17) və ya ZSM-5(modul 23) növ H-seolitlər və sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksiddən ibarət olan kompozisiya tərkibli Co(Ni)/HMOR(HZSM-5 və ya Al₂O₃)-SO₄²⁻/ZrO₂ katalitik sistemlər üzərində öyrənilmişdir. Qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq ilkin seolitlərin modifikasiyası dekationlaşdırma, alüminiumsuzlaşdırma, müxtəlif metalların ion-hopdurma üsulu ilə daxil edilməsi ilə, sirkonium dioksidin modifikasiyası isə SO₄²⁻-ionlarının SO₃-yə hesablanmış müəyyən qatılığına malik sulfatlaşdırıcı maddənin məhlulunu hopdurmaqla həyata keçirilmişdir. Sintez edilmiş katalizatorların tərkibi aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Reaktant kimi etilbenzol, O₂, CO₂, CO, su buxarı, n-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄, n-C₇H₁₆, Qaradağ Qaz Emalı zavodundan alınmış qaz benzini, H.Əliyev adına Neft Emalı zavodundan alınmış birbaşa qovulma benzini və propan-butan fraksiyasından istifadə edilmişdir.

Təcrübələr stasionar katalizator layına malik kvarts reaktorla təchiz edilmiş axın tipli katalitik qurğuda yerinə yetirilmişdir.

Reaksiya məhsulları qaz xromatoqrafiyası ilə analiz edilmişdir.

Cədvəl 1

Sintez edilmiş kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin tərkibi

Katalizatorun işarəsi	Katalizatorun tərkib
M-1	0.4%Co/HMOR
M-2	0.4%Co/HMOR/10%ZrO ₂
M-3	HMOR/10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)
M-4	0.4%Co/HMOR/10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)
M-5	0.4% Ni/HMOR /10%ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻ (6%)
A - 6	0.4%Co/Al ₂ O ₃ /10% ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (6%)
K- 2	0.4%Co/HZSM/10% ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (2%)
K - 4	0.4%Co/HZSM/10% ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (4%)
K- 6	0.4%Co/HZSM/10% ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (6%)
K - 8	0.4%Co/HZSM/10% ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ (8%)

*bütün nümunələr 25% Al₂O₃-ə malikdir

Konversiya, çıxım və selektivlik komponentlərin reaktantdakı ilkin və katalizatda qalan miqdarı əsasında hesablanmışdır.

Katalizatorların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri adsorbsiya, TPD, TPR, rentgen faza analizi, infraqırmızı spektroskopio və elektron-paramaqnit rezonansı metodları ilə öyrənilmişdir.

Etilbenzolun MgO/Al₂O₃, ZrO₂/Al₂O₃ və ZrO₂,MgO/Al₂O₃ katalizatorları üzərində oksigenin iştirakı ilə stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi. Katalizatorların hazırlanmasında istifadə edilən ilkin alüminium-oksidi xüsusi səth sahəsi 200 q/m² olan γ-Al₂O₃-dür. Təcrübələr göstərir ki, bu oksid EB-nin oksidləşdirici dehidrogenləşməsində elə də aktiv deyildir. Mg, Zr (əsas xarakterli) oksidlərinin təsiri ilə etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşmə kataliza-

torlarının aktivliyini yüksəltmək olar. Bu oksidlərin γ - Al_2O_3 -ün katalitik xassələrinə təsirinin tədqiqinin nəticələri göstərmişdir ki, alüminium oksidin üzərinə 2 %-ə (mol %) qədər MgO-nun hopdurulması onun aktivliyinə praktik olaraq təsir etmir, MgO-nun miqdarının 2%-dən 4%-ə qədər artırılması EB-nin konversiyasının 61.2, stirola görə selektivliyin isə 90%-ə çatmasına gətirib çıxarır. MgO-nun miqdarının sonrakı artımı həm aktivliyin, həm də selektivliyin azalmasına səbəb olur.

ZrO_2 -nin alüminium oksid üzərinə hopdurulması halında isə ZrO_2 miqdarının 0.4%-dən 2.0%-ə (mol %) qədər artması ilə nümunələrin aktivliyi 63.5%-ə qədər (ZrO_2 -nin miqdarı 1.3%) yüksəlir, sonra isə azalır. Etilbenzolun stirola oksidləşməsinin selektivliyi də ZrO_2 miqdarının 0.4%-dən 1.3%-ə qədər artması ilə monoton şəkildə 86.3%-dən 91.5%-ə qədər artır, sonra isə azalır.

MgO və ZrO_2 -nin γ - Al_2O_3 üzərinə birgə hopdurulması ilə sintez edilmiş katalizatorların EB-un St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsində aktivliyinin öyrənilməsi maraq doğurur. 0.4% ZrO_2 ilə modifikasiya olunmuş $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorları üzərində EB-un oksigenin iştirakı ilə stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin nəticələri göstərir ki, alüminomagneziyum katalizatorları üçün standart olan şəraitdə (500°C, cədv.2) ZrO_2 -nin katalizatorun tərkibinə daxil edilməsi onların katalitik xassələrini dəyişir. Bu dəyişmə bir mənalı deyildir və ZrO_2 , $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunələrinin aktivliyi yalnız MgO-nun miqdarından asılıdır. Al_2O_3 -də MgO-nun miqdarını 2.0%-ə qədər artırıqda ZrO_2 -nin daxil edilməsi həm nümunənin aktivliyinin artmasına, həm də St-un çıxımının yüksəlməsinə imkan yaradır. MgO-nun miqdarının sonrakı artımı katalizatorun aktivliyini azaldır. 0.4 % ZrO_2 -in MgO-nun böyük miqdarlarına malik $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunələrinə daxil edilməsi MgO-nun kiçik miqdarına malik nümunələrə daxil edilməsinə nisbətən aktivliyin daha kəskin azalmasına gətirib çıxarır. Bu faktı aydınlaşdırmaq üçün MgO-nun $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunəsinə daxil edilməsinin bu nümunənin EB-un St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsində göstərdiyi aktivliyə təsiri araşdırılmışdır (cədv. 2).

Cədvəl 2-dən görünür ki, MgO-nun $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nümunələrinə

daxil edilməsi də EB-un St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə birmənalı təsir göstərmir. Tərkibindəki ZrO_2 -nin miqdarı 1.3 %-ə qədər artdıqca aktivlikləri yüksələn ZrO_2/Al_2O_3 nümunələrindən fərqli olaraq, 2.0% MgO daxil edilməsi yalnız 1.0%-ə qədər ZrO_2 -yə malik ZrO_2/Al_2O_3 nümunələrinin aktivliyinin artmasına gətirib çıxarır. ZrO_2 -nin miqdarı 1%-dən yuxarı olan nümunələrdə 2.0% MgO əlavə edilməsi aktivliyin azalması ilə nəticələnir. ZrO_2 -nin miqdarının sonrakı artımı (2.0%-ə qədər) katalizatorun aktivliyinin azalmasına gətirib çıxarır.

Cədvəl 2
EB-nın ZrO_2 , MgO/ Al_2O_3 katalizatorları üzərində stirola konversiyası. MHS=0.5 s⁻¹; T =500°C; EB:hava = 1:6 (mol).

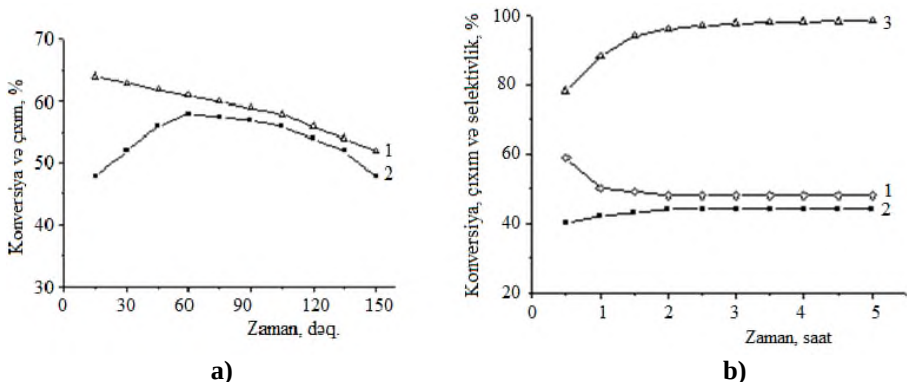
MgO, mol %	ZrO_2 , mol%	Konver- siya, %	St çıxımı, küt.%	ZrO_2 , mol%	MgO, mol%	Kon- versi- ya, %	St çıxımı, küt.%
4.0	0.0	61.2	50.4	1.3	0.0	63.5	58.1
2.0	0.4	63.0	52.1	0.4	2.0	55.7	50.1
4.0	0.4	60.5	49.3	0.7	2.0	60.2	54.8
6.0	0.4	59.5	48.5	1.0	2.0	63.5	58.4
8.0	0.4	57.4	42.3	1.3	2.0	60.2	51.2
10.0	0.4	40.4	32.9	2.0	2.0	53.6	44.5

ZrO_2/Al_2O_3 nümunələrinin MgO ilə, eləcə də MgO/ Al_2O_3 nümunələrinin ZrO_2 ilə modifikasiyası reaksiyanın temperaturunu 475 – 480°C-yə qədər aşağı salmağa imkan verir. Bu zaman məqsədli məhsulun selektivliyi 94%-ə qədər (1.0% ZrO_2 , 2.0% MgO / Al_2O_3) yüksəlir.

Beləliklə, aktivləşdirici ZrO_2 və MgO komponentlərinin daxil edilmə ardıcılığının təsirinin öyrənilməsi göstərir ki, bu komponentlərin daxil edilmə ardıcılığı ZrO_2 , MgO/ Al_2O_3 nümunələrinin EB-nın St-a konversiyasında göstərdikləri katalitik xassələrə əhəmiyyətli təsir etmir. Bu nümunələrin aktivliyini ehtimal ki, aktivləşdirici komponentlərin ümumi miqdarı və onların miqdarlarının bir-birinə olan nisbəti məhdudlaşdırır.

St-nın əmələ gəlməsinin xarakterik xüsusiyyəti reaksiyanın gedişində katalizatorun aktivliyinin təxminən 1 saata başa çatan inkişafıdır. İlkin katalizatorun digər xüsusiyyəti öyrənilən reaksiyada

stabil olmamasıdır. Şəkil 1a-dan göründüyü kimi, katalizator St-nın maksimum çıxımına çataraq bu çıxımla bir qədər (~ 1 saat) işlədikdən sonra aktivliyini itirir.

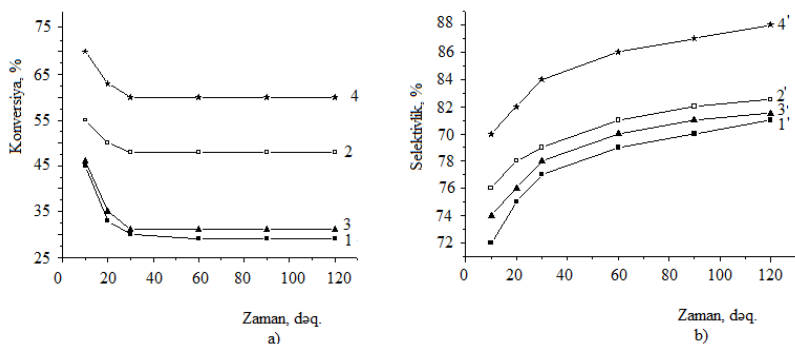


Şəkil 1. 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ (a) və 1.0%ZrO₂, 2.0% MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅ (b) katalizatorlarının EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsində aktivliyinin təcrübənin davam etmə müddətindən asılılığı. MHS=0.5 s⁻¹, 480°C, EB:hava = 1:6 (mol nisbəti). 1-konversiya, 2-çıxım (küt.%), 3-selektivlik.

Ortofosfat turşusu ilə modifikasiyanın 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ katalizatorunun fəaliyyətinə təsiri öyrənilmiş və nəticələr şəkil 1 b-də göstərilmişdir. Məlum olmuşdur ki, EB-un çevrilməsində nümunənin maksimum aktivliyi (63.5%) və St-un maksimum çıxımı (58.4%) (500°C-də) ortofosfat turşusu ilə işləndikdən sonra da dəyişmir. Şəkildən görünür ki, ortofosfat turşusu ilə modifikasiya olunma nümunənin aktivliyinin inkişafı effektini aradan qaldırmır, yalnız bu prosesi bir qədər sürətləndirir (stiolun ilkin çıxımı 15-ci dəqiqədə 44% deyil 52% olur). Ortofosfat turşusu ilə modifikasiyanın mümkün əhəmiyyəti katalizatorun stabilliyinin yüksəlməsindən ibarətdir. Şəkil 1 b-də təsvir olunmuş nəticələr göstərir ki, ortofosfat turşusu ilə modifikasiya olunmuş nümunənin aktivliyi inkişaf dövrünü keçərək 5 saat müddətində işlədikdən sonra belə azalmır və St-nın çıxımı katalizatorun aktivliyinin görünən inkişafından sonra (2 saat) nail olunan yüksək selektivliyi ilə fərqlənir (şəkil 1b-də 3 əyrisi).

Etilbenzolun alümoxtrom katalizatorları üzərində oksigenin iştirakı ilə stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi. EB-nın model alümoxtrom katalizatorları üzərində çevrilməsi əvvəlcə oksigenin iştirakı olmadan aparılmışdır. Bu halda prosesin hidrodinamik parametrlərini saxlamaq üçün hava inert qazla (azot) əvəz edilmiş, mayenin verilməsinin həcmi sürəti isə 0.5 saat^{-1} olmuşdur. Reaksiyanın başlanğıc anında katalizatorun aktivləşməsinə uyğun gələn müəyyən zaman intervalı müşahidə olunur. Bu zaman müddətində katalizatorun aktivliyi 30%-ə çatır və praktik olaraq sabit qalır (şəkil 2 a və b, əyri 1 və 1').

Reaksiyanın oksidləşdiricinin – havanın oksigeninin iştirakı ilə aparılması (şək.2. a və b, əyri 2 və 2') göstərir ki, EB-nın St-a çevrilməsinin əsas qanunauyğunluqları praktik olaraq dəyişmir. Bu həm katalizatorun aktivləşmə müddətinə, həm də 80% səviyyəsində qalan stirola görə selektivliyə aiddir. Bununla yanaşı, oksigenin prosesə



Şəkil 2. EB-nın model alümoxtrom katalizatorları üzərində stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsi. $T = 600^{\circ}\text{C}$, $MHS = 2s^{-1}$, EB : hava = 5 : 1 (mol).

Kat. AXM-1: 1,1'-birbaşa dehidrogenləşmə; 2,2'- oksidləşdirici dehidrogenləşmə.

Kat. AXM-2: 3,3' – birbaşa dehidrogenləşmə; 4,4' oksidləşdirici dehidrogenləşmə.

1, 2, 3 və 4 -konversiya; 1', 2', 3' və 4' – selektivlik.

daxil edilməsi eyni şəraitdə EB-nın konversiyasını 20%-ə qədər artırır. Bu halda oksidləşdiricinin təsiri hesabına prosesin həcmi

sürəi təxminən 4 dəfə artır (mayeyə görə 2 saat⁻¹) və beləliklə, prosesin intensivliyi də yüksəlir.

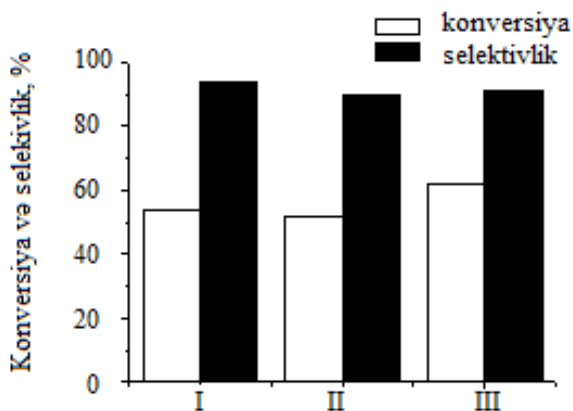
Model katalizatorun mislə modifikasiyası EB-nın konversiyasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Şəkil 2 *a* və *b*-dən (əyri 4 və 4') görünür ki, oksigenin iştirakı olduqda mislə modifikasiya olunma nəinki EB-nın konversiyasının artmasına, həm də məqsədli məhsul olan St-a görə selektivliyin yüksəlməsinə (4 – 6%) gətirib çıxarır. Şəkildən o da görünür ki, oksidləşdiricinin iştirakı olmadan EB-nın mislə modifikasiya olunmuş alüminoks katalizatoru üzərində konversiyası missiz alüminoks katalizatoru üzərindəki konversiya ilə eynidir – 1 və 3; 1', 3' ayrıləri üst-üstə düşür. Bu göstərir ki, alüminoks katalizatorunun mislə modifikasiyası onun "təmiz" dehidrogenləşdirici qabiliyyətinə təsir etmir. Beləliklə, mislə modifikasiyadan sonra alüminoks katalizatoru üzərində EB-nın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında katalizatorun aktivliyinin yüksəlməsi və reaksiyanın stiroulun alınması istiqamətinə yerdəyişməsi katalizatorun əmələ gələn hidrogeni selektiv oksidləşdirmə qabiliyyətinin artması ilə əlaqədar ola bilər.

"Sabic"firmasına məxsus olan və artıq istifadə edilərək aktivliyini itirmiş alüminoks katalizatoru əsasında hazırlanmış C-1, C-2 və C-3 katalizatorları etilbenzolun oksigenin iştirakı ilə stirola konversiyasında model alüminoks katalizatorlarından heç nə ilə fərqlənmirlər.

1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃ katalizatorları üzərində CO₂-nin iştirakı ilə EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi. CO₂-nin iştirakı ilə EB-nın stirola sirkoniun-maqnezium-alüminium oksid katalizatorları üzərində konversiyasının tədqiqinin nəticələri göstərmişdir ki, EB-nın bu katalizatorlar üzərində St-a çevrilməsi əhəmiyyətli dərəcədə CO₂:EB (mol/mol) nisbətindən asılıdır. 1.0%ZrO₂,2.0 %MgO/Al₂O₃ üzərində bu nisbətin 4 – 5-ə qədər yüksəlməsi ilə EB-nın konversiyası 53 – 54%-ə qədər artır, St-a görə selektivlik isə 94%-ə çatır. 1.0%ZrO₂,2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅ katalizatoru üzərində EB:CO₂=1:5 (mol/mol) nisbəti çərçivəsində EB-nın konversiyası adi dehidrogenləşmə ilə müqayisədə 2.5 dəfə artır və St-un çıxımı 46%-ə çatır. EB:CO₂ nisbətinin 5-dən 10-a

qədər sonrakı artımı EB-nın konversiyası və St-nın çıxımına əhəmiyyətli təsir göstərmir. Ortofosfat turşusu ilə modifikasiya EB-nın konversiyası və selektivliyə əhəmiyyətli təsir göstərmir (konversiya 3-4%, selektivlik isə 2% azalır) (şəkil 3) və eyni ilə oksigenin iştirakı ilə çevrilmədə olduğu kimi, katalizatorun stabilliyini artırır.

Ortofosfat turşusu ilə işlənmiş $1\%ZrO_2, 2.0\%MgO/Al_2O_3$ katalizatorunun mis (II) oksidlə promotorlaşdırılması EB-nın konversiyasının daha da artmasına səbəb olur, artıq $CO_2 : EB = 4$ (mol/mol) nisbətində EB-nın konversiyası 62%-ə çatır, lakin bu zaman St-a görə selektivlik cüzi azalaraq 91%-ə enir (şəkil 3).



Şəkil 3. Sirkonium-maqnezium-alüminium oksid katalizatorları üzərində EB-nın CO_2 iştirakı ilə stirola konversiyası. $T=500^{\circ}C$; $MHS=1s^{-1}$, $QHS=500s^{-1}$; $CO_2:EB = 4:1$ (mol/mol), $\tau = 2$ saat.

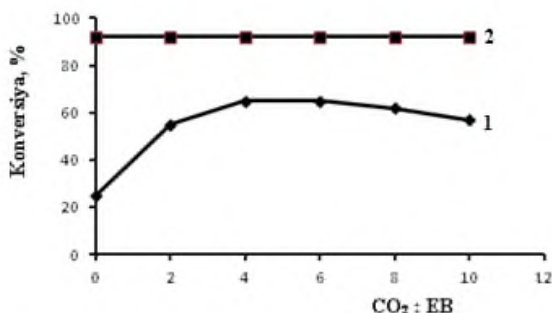
I- $1.0\%ZrO_2, 2.0\%MgO/Al_2O_3$;

II- $1.0\%ZrO_2, 2.0\%MgO/Al_2O_3 + 5.0\%P_2O_5$;

III- $1.0\%ZrO_2, 2.0\%MgO /Al_2O_3 + 5.0\%P_2O_5 + 1\%CuO$

Model alüminokrom katalizatoru üzərində CO_2 -nin iştirakı ilə EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsi. EB-nın St-a çevrilməsində oksigenin CO_2 ilə əvəz edilməsi stirola görə selektivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Şəkil 4-də təsvir olunmuş nəticələr EB-

nın model alümoxtrom katalizatoru üzərində stirola çevrilməsinə CO_2 -nin təsirini göstərir. Reaksiya məhsullarının analizi göstərir ki, stirolla yanaşı cüzi miqdarda benzol, toluol, və kiçik molekuldu C_1 - C_2 karbohidrogenləri də əmələ gəlir. Bu karbohidrogenlərin St görə 90–92% selektivliyə uyğun təqribi tərkibi (%) belədir: $\text{CH}_4=0.3$; $\text{C}_2=0.7$; $\text{C}_6\text{H}_6=2.2$; $\text{C}_7\text{H}_8=1.8$. Stirola görə selektivliyin artması EB-nın daha dərin oksidləşməsinin baş verməməsinin nəticəsidir, əlavə karbohidrogen məhsullarının əmələ gəlməsi isə hidroparçalanmanın baş verdiyini göstərir.



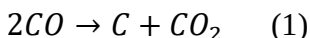
Şəkil 4. CO_2 -nin EB-nın model AXM-2 üzərində St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə təsiri. $T = 580^\circ\text{C}$; $\text{MHS} = 2 \text{ s}^{-1}$. 1 – konversiya; 2 – selektivlik.

CO_2 -nin təsiri ilə EB-nın konversiyası yüksəlir. Lakin CO_2 -nin əsas reaksiyaya təsiri mürəkkəb xarakter daşıyır. $\text{CO}_2 : \text{EB}$ nisbəti 0-dan 4-ə qədər artdıqca EB-nın konversiyası 28-dən 65%-ə qədər artır və bu qiymət $\text{CO}_2 : \text{EB} = 6$ nisbətinə qədər sabit olaraq qalır. Sonra isə $\text{CO}_2 : \text{EB}$ nisbətinin artımı EB-nın konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır. $\text{CO}_2 : \text{EB}$ qarışığının çevrilməsi zamanı AXM-2 katalizatorunun sabilliyi yüksək olmur. Katalizatorun aktivliyini itirməsi istifadə olunan $\text{CO}_2 : \text{EB}$ qarışığının tərkibindən demək olar ki, asılı deyildir və təcrübənin 30-cu dəqiqəsində 30%-dən aşağı düşür. Lakin şəkil 4-ün $\text{CO}_2 : \text{EB}$ qarışığının çevrilməsi üzrə məlumatlarını $\text{N}_2 : \text{EB}$ konversiyası (şəkildə $\text{CO}_2 : \text{EB} = 0$ nöqtəsinə uyğundur) ilə müqayisə etdikdə görünür ki, CO_2 EB-nın

St-a dehidrogenləşməsinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Bu zaman çevrilmə məhsullarında çıxımı CO_2 : EB nisbətindən asılı olmayaraq St-un çıxımına uyğun olan CO qeydə alınır.

Oksigenin iştirakı ilə etilbenzolun stirola oksidləşdirici dehidrogenləşməsində olduğu kimi CO_2 -nin iştirakı ilə gedən prosesdə də “Sabic” firmasının istifadə olunmuş alümin oksid katalizatoru əsasında hazırlanmış C-1, C-2 və C-3 katalizatorları özlərini model alümin oksid katalizatorları kimi aparırlar və aktivliklərinə görə onlardan geri qalmırlar.

$\text{ZrO}_2, \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlarının karbon-monooksidin buxar konversiyasında katalitik aktivliyi. CO-nun $1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru üzrəsində konversiyasının öyrənilməsi bu birləşmənin çevrilməyə uğramadığını göstərir. Bununla belə, CO ilə təmasdan sonra katalizator qara rəng alır. Katalizatorun rənginin belə dəyişməsi (ağdan qara çevrilməsi) onun kokslandığını göstərir. Katalizator üzərində koksün ayrılması onun üzərində Buduar reaksiyasının getdiyini göstərir:



Oxşar prosesin $\text{CO} : \text{H}_2\text{O}$ qarışığı ilə aparılması qarışığın komponentlərinin nisbətini 1–2.5 arasında dəyişdikdə $400\text{--}500^\circ\text{C}$ -də karbon-monooksidin birbaşa buxar konversiyasının, yəni (2) reaksiyasının getmədiyini göstərir:



Lakin, bununla yanaşı, bu şəraitlərdə katalizatorun kokslanması müşahidə olunur ki, bu da Buduar reaksiyasının getməsi ilə izah edilə bilər. Ancaq temperaturun 600°C -yə qədər yüksəldilməsi (2) reaksiyasının $1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru üzərində getməsinə imkan yaradır. CO-nun konversiyası H_2 -nin selektiv əmələ gəlməsi ilə 20%-ə çatır.

$1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorunun ortofosfat turşusu və mislə modifikasiyası onun aktivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Belə ki, $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ qarışığının $1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ və $1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{P}_2\text{O}_5 + 1\% \text{CuO}$ katalizatorları üzərində konversiyasının müqayisəsi nəticələrin fərqləndiyini göstərir. Əgər 500°C -də CO-nun $1.0\% \text{ZrO}_2, 2.0\% \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{P}_2\text{O}_5 +$

1%CuO katalizatoru üzərində konversiyası 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO /Al₂O₃ üzərində konversiyadan fərqlənmirsə, reaksiyaya H₂O molekullarının daxil edilməsi 500⁰C-də 1.0%ZrO₂,2.0%MgO /Al₂O₃+5%P₂O₅+1% CuO üzərində (2) reaksiyasını aktivləşdirir (cədvəl 3).

Cədvəl 3

Su buxarlarının karbon-monooksidin 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/ Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO katalizatoru üzərində konversiyasına təsiri. T =500°C; QHS = 500s⁻¹

H ₂ O:CO, mol/mol	CO-nun konversiyası, %	τ*,dəq	H ₂ -nin çıxımı, mol	(CO ₂ +H ₂)–yə görə selektivlik, %
0	İzləri	-	-	-
0.25	11	15	0.029	26
0.5	18	40	0.07	38
1.0	37	55	0.17	48
2.0	43	20	0.4	93
2.5	43	120	0.41	96

* katalizatorun stabil işləmə müddəti

H₂O:CO qarışığının tərkibindən asılı olaraq CO-nun konversiyasını 40%-dən yuxarı qaldırmaq olar və H₂O : CO nisbəti artdıqca katalizatorun stabilliyi də artır (cədvəl 3).

Reaksiya qarışığına (H₂O:CO=2.5 mol/mol) H₂-nin əlavə edilməsi göstərir ki, reaksiyanın məhsulu – hidrogen CO-nun konversiyasına təsir göstərmir, yəni reaksiyanın getməsinin qarşısını almır.

AXM-2 katalizatorunun karbon-monooksidin buxar konversiyasında katalitik aktivliyi. 580⁰C-də CO-nun AXM-2 katalizatoru ilə təması katalizatorun koksleşməsinə və karbon-dioksidin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Beləliklə, CO AXM-2 üzərində Buduar reaksiyasına (1) məruz qalır və karbon çöküntüsü hesabına katalizator deaktivləşir.

Reaksiyaya su molekullarının daxil edilməsi ilə, yəni AXM-2

katalizatorunun CO:H₂O qarışığı ilə təması CO-nun konversiyasının xarakterini kəskin dəyişir. Bu halda qarışığın komponentlərinin nisbətindən asılı olaraq katalizatorun stabilliyi və CO-nun konversiyası artır (cədvəl 4).

Cədvəl 4

CO–nun model AXM-2 katalizatoru üzərində konversiyasına H₂O-nun təsiri. T =580°C; QHS = 500s⁻¹

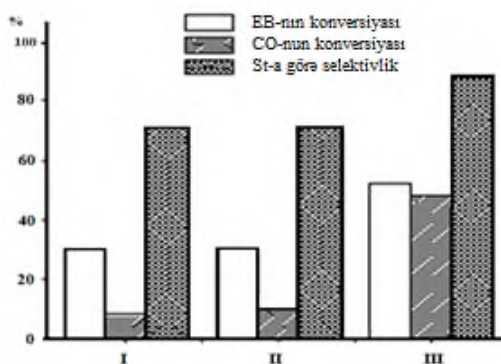
H ₂ O : CO, mol	CO-nin konversiyası,%	τ^* , dəq	H ₂ -nin çıxımı, mol	CO ₂ + H ₂ görə selektivlik, %
0	13	-	-	-
0.25	36	30	0.017	88
0.5	62	60	0.013	93
1.0	94	75	0.0205	97
2.0	>97	120	0.0215	98
2.5	>97	120	0.0217	100

* katalizatorun stabil işləmə müddəti

ZrO₂, MgO/Al₂O₃ katalizatorları üzərində EB-nın St-a konversiyasının karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulması. 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ katalizatorları üzərində EB-nın St-a konversiyasının karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulmasının tədqiqinin nəticələri göstərmişdir ki, karbon-monooksid özü EB-nın konversiyasına təsir etmir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, Buduar reaksiyası hesabına kokslaşma katalizatoru deaktivləşdirir. EB-nın St-a konversiyasının karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulması EB-nın konversiyasını və St-nin çıxımını artırır. İlk maddələrin və reaksiya məhsullarının analizi göstərir ki, karbon-monooksidin konversiyası çox kiçik, 8%-ə qədər olur. Bu isə öz növbəsində, öyrənilən reaksiyaların bir-birindən müəyyən qədər asılı olduğunu göstərir. H₂O:CO qarışığının iştirakında EB konversiyasının və St-a görə selektivliyin artması, şübhəsiz reaksiyanın məhsulların alınması istiqamətinə yerdəyişməsi

ilə əlaqədardır, bu isə əmələ gələn hidrogenin reaksiya zonasından effektiv çıxarılması fikrinə gətirib çıxardır. CO-nun oksidləşdiricilik qabiliyyətinin aşağı olduğunu nəzərə alaraq, belə fərz etmək olar ki, reaksiyaların qarşılıqlı təsirinin (qoşulmanın) əsasında ya karbon-monooksidin buxar konversiyasının məhsulu olan CO₂, ya da onun metana qədər intensiv hidridləşməsi durur. Lakin yuxarıda göstərildi ki, hidrogen karbon-monooksidin su buxarı ilə konversiyasına təsir etmir. Ona görə də uyğun prosesin EB-nın St-a konversiyasına təsiri çox əhəmiyyətsiz dərəcədədir.

1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃ nümunəsinin ortofosfat turşusu ilə işlənilməsi və CuO ilə promotorlaşdırılması H₂O:CO qarışığının iştirakında EB konversiyasının və St-a görə selektivliyin artmasına gətirib çıxarır. Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, bu katalizatorla karbon-



Şəkil 5. EB-nın H₂O:CO iştirakı ilə stirola konversiyası.

I–1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃;

II–1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅;

III– 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO/Al₂O₃+5%P₂O₅+1%CuO.

T = 500°C; MHS_{EB}=0.5 s⁻¹, QHS_{H₂O : CO}=500s⁻¹, H₂O:CO= 2.5.

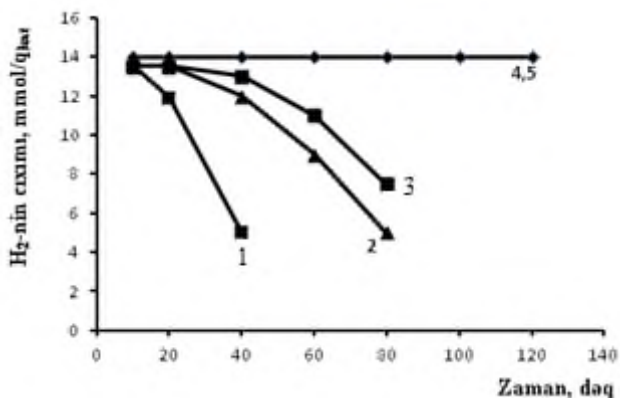
monooksidin konversiyası artdıqca EB-nın konversiyası və St-a görə selektivlik də artır. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, 1.0%ZrO₂, 2.0%MgO /Al₂O₃ nümunəsinin ortofosfat turşusu ilə işlənilməsi katalizatorun aktivliyinin inkişaf müddətini azaldır. Nəzərə

alsaq ki, dehidrogenləşmə prosesinin katalizatorlarının aktivliyinin inkişafı katalizatorların səthində sıxlaşma məhsullarının (SM) əmələ gəlməsi ilə izah edilir, onda ortofosfat turşusunun təsirini ancaq əmələ gəlməsi turşu mərkəzlərinin iştirakı ilə gedən SM toplanmasını sürətləndirməsi ilə məhdudlaşdırmaq olar. Ona görə də katalizatorun aktivliyinin məqsədli reaksiyada artması təkcə katalizatorun SM ilə modifikasiyasının hesabına asanlaşan (aktivləşən) karbon-monooksidin disproporsiyalaşma məhsullarının toplanması ilə deyil, çox güman ki, daha çox CuO-nun karbon-monooksidin su buxarı ilə konversiyasını aktivləşdirməsi hesabınadır. Hər iki halda ümumi olan CO₂-nin toplanmasıdır.

Beləliklə, CO₂, yəni karbon-monooksidin su buxarı ilə konversiyası reaksiyasının məhsulu EB-nın St-a konversiyasında müşahidə olunan dəyişikliyin mümkün mənbəyidir.

AXM-2 katalizatorları üzərində EB-nın St-a konversiyasının karbon monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulması. H₂O-nun EB:CO₂=1:5 qarışığının çevrilməsinə təsirinin xarakterik xüsusiyyəti model AXM-2 katalizatorunun sabilliyinin gözlənilən yüksəlməsidir. H₂O:(EB:CO₂=1:5) nisbətinin (mol) 0.25-dən 2.0-a qədər artırılması ilə katalizatorun işləmə sabilliyi monoton artır. Su buxarının qatılığının sonrakı H₂O:(EB:CO₂=1:5)=2.5 nisbətinə qədər yüksəldilməsi öyrənilən şəraitdə (120 dəq.) prosesin sabilliyinə praktiki olaraq təsir etmir.

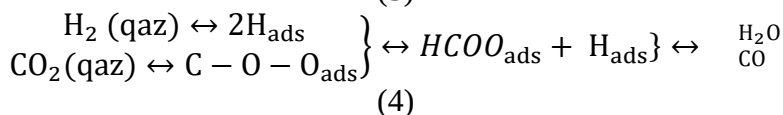
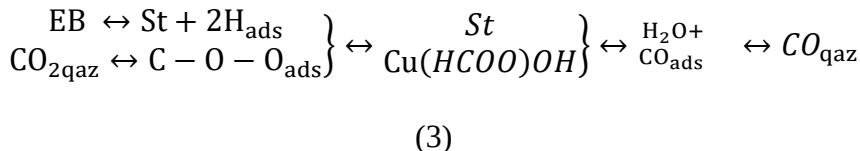
EB-nın konversiya məhsullarının analizi yuxarıda göstərilmiş nəticələrə uyğun nəticələr verir. Lakin EB:CO₂ qarışığının H₂O-nun iştirakı ilə konversiya məhsullarının analizi göstərir ki, H₂O buxarlarının qatılığı artdıqca CO-nun çıxımı azalır, hidrogenin çıxımı isə artır (şəkil 6). Ümumiyyətlə, hidrogenin çıxımının dəyişməsi EB-nın konversiyasının dəyişməsi ilə korrelyasiya olunur və CO+H₂ molyar cəmi miqdarı olaraq strolun mol çıxımına uyğun gəlir.



Şəkil 6. EB:CO₂ (1:5 mol/mol) qarışığının model AXM-2 katalizatoru üzərində stirola konversiyasında H₂O-nun H₂-nin çıxımına təsiri. T=580°C; MHS = 2 s⁻¹; selektivlik 90 – 92%; H₂O : (EB : CO₂ = 1 : 5): 1- 0.25; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2.0; 5 – 2.5.

CO molekullarının praktik olaraq olmaması, EB və CO₂ qarışığının konversiyası zamanı hidrogenin çıxımının EB-nin St-a konversiyası prosesi ilə korelyasiyası karbon-monooksidin birbaşa buxar konversiyası reaksiyasının getdiyini göstərir. Su buxarlarının iştirakı hesabına reaksiyanın məqsədli məhsulu olan stirolun çıxımı asanlaşır, həm də AXM-2 katalizatorunun deaktivləşməsinə imkan yaradan Buduar reaksiyasının gedişi blokladılır.

Beləliklə, CO₂-nin iştirakı ilə EB-nin St-a konversiyasını karbon-monooksidin buxar konversiyasının mexanizmi haqqında təsəvvürlərə əsaslanaraq aşağıdakı sxemlə təsvir etmək olar:



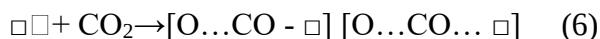
Reaksiya məhsullarında CO-nun olmaması göstərir ki, AXM-2 katalizatoru üzərində EB-nın St-a konversiyasında (4) reaksiyası tamamilə CO_2 и H_2 məhsullarının əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir.

(3) sxeminə uyğun olaraq, EB-nın St-a dehidrogenləşməsi reaksiyası müstəqil olaraq gedir və ayrılan hidrogenin CO_2 -nin reduksiyasına sərf olunması hesabına məqsədli məhsulun alınmasına doğru yönəlmişdir. Digər tərəfdən, CO-nun reaksiya məhsullarında olmaması və bu məhsullarda hidrogenin miqdarının St-nin çıxımına uyğun gəlməsi göstərir ki, St-nin sənayedə EB-dan alınma şəraitinə yaxın şəraitdə (4) mərhələsi karbon-monooksidin buxar konversiyası məhsullarının əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir. AXM-2 katalizatoru tərəfindən aktivləşdirilən karbon-monooksidin buxar konversiyasının (KMOBK) düznə və tərsinə istiqamətlərinin qoşulmuş xarakteri EB-nın St-a dehidrogenləşməsi və KMOBK reaksiyalarının qoşulma sxemində CO_2 -yə oksigenin tsiklik daşıyıcısı kimi baxmağa imkan verir.

Etilbenzolun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi təbii ki, oksidləşdirici sıxlaşma məhsullarının (OSM) əmələ gəlməsi və toplanması ilə müşayiət olunur və nəticədə aşağı aktivlik katalizatorun aktivliyinin inkişafı baş verir. Ehtimal olunur ki, prosesin ilkin qeyri-stabil mərhələsində Lyuis turşu mərkəzlərində St əmələ gəlir, sonra bu mərkəzlərin və oksigenin iştirakı ilə OSM əmələ gəlir. OSM EB-nın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə cavabdehdir. OSM-in monotəbəqə əmələ gəlməyə qədər yığılması katalizatorun stabil vəziyyətdə işləməsinin başlanğıcıdır. OSM-in katalitik fəaliyyətinin mümkün səbəbi EB ilə OSM-in səthində yerləşən mərkəzlər arasındakı həndəsi uyğunluq ola bilər. Bunun nəticəsində səthdə St-nin əmələ gəlməsinə cavabdeh olan karbon-oksigen mərkəzlərinin yüksək konsentrasiyası yaranır. Bundan əlavə, səthin oksigenli qruplarında olan oksigenin EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsində iştirak üçün kifayət qədər aktiv olduğu güman edilir. Belə bir sxem EB-nın oksigenlə hər hansı bir intermediat əmələ gətirməsini nəzərdə tutmur. Buna görə də, oksidləşdirici dehidrogenləşmədə OSM-in əmələ gəlməsindən əvvəl

yaranan sıxlaşma məhsulları (SM) EB-nin birbaşa dehidrogenləşməsi zamanı əmələ gələn SM ilə eynidir. Bu baxımdan güman etmək olar ki, CO₂-nin EB-nin adi dehidrogenləşməsi nəticəsində əvvəlcədən əmələ gələn SM ilə qarşılıqlı təsirindən də analogi OSM formaları yaranır.

Beləliklə, EB-nin St-a konversiyasında O₂ və CO₂-nin iştirakı ilə SM-də aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsinin aşağıdakı sxemini təklif etmək olar:



burada $\square\square\square$ - SM-də olan karbon defektləridir;

$[O\dots CO - \square] [O\dots CO \dots \square\square]$ CO₂-nin SM-də olan karbon mərkəzləri (defektləri) ilə qarşılıqlı təsirini və onun oksigen atomuna və CO-ya dissosiasiyasını göstərir.

Beləliklə, St-nin EB-dan CO₂-nin iştirakı ilə birbaşa dehidrogenləşmə ilə müqayisədə daha yüksək həcmi sürətlə (2 s⁻¹) alınması, prosesinin KMOBK ilə qoşulmuş reallaşdırılması və reaksiya məhsullarında CO-nun olmaması mövcud sənaye texnologiyasında əhəmiyyətli dəyişikliklər etmədən, ətraf mühitə zərər vurmada bu mühüm prosesi intensivləşdirməyə imkan verir.

n-Alkanların kompozisiya tərkibli katalizatorlar üzərində izomerləşdirici-disproporsiyalaşdırıcı konversiyası

n-Butanın konversiyası. ZSM-5 tipli seolitinin və sintetik mordenitin dekarbonlaşdırılmış formalarının ilkin tədqiqindən məlum olmuşdur ki, aşağıda göstərilən şəraitdə ZSM-5 tipli seolitlər n-butanın konversiyasında demək olar ki, aktiv deyildirlər, HMOR isə 250-350°C-də aktivlik göstərir. Konversiya zamanı izobutan, propan, n- və izopentanlar əmələ gəlir. Reaksiyanın 20-ci dəqiqəsinə qədər izobutanın çıxımı artaraq maksimum qiymətə (300°C-də 13.8%-ə) çatır, sonra isə azalaraq 60-cı dəqiqədə 3.9%-ə düşür. Reaksiyanın əsas əlavə məhsulu olan propanın maksimal çıxımı reaksiyanın

əvvəlində 27%-ə çatır, sonra isə 60 dəqiqə ərzində 12%-ə qədər azalır.

Izopentanin və pentanın çıxımı 60 dəqiqə ərzində uyğun olaraq 2.5-2.8 və 1.0-1.5% səviyyəsində qalır. Temperaturu 250°C qədər azaldıqda propanın çıxımı izobutanın çıxımına nəzərən daha çox azalır ki, bu da selektivliyin izomerləşmə reaksiyası istiqamətində artmasına gətirib çıxardır.

Mordenitin tərkibinə kobalt ionlarının daxil edilməsi (M-1 katalizatoru) nümunənin aktivliyini artırır. Məsələn, 300°C-də izobutanın çıxımı kobaltlı mordenitdə (M -1) 16.3% təşkil edir (cədvəl 5). HMOR üzərində izobutanın çıxımı, artıq qeyd edildiyi

Cədvəl 5

Mordenit əsaslı katalizatorlar üzərində n-butanın konversiyası.

QHS = 150 s⁻¹, H₂ : n-C₄H₁₀ = 2 : 1

Katalizator	T, °C	n-C ₄ H ₁₀ konversiyası, %	Çıxım, kut. %		
			C ₃ H ₈	i- C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂
HMOR ₁₇	300	46.9	27.2	15.5	2.8
	220	24.5	11.0	12.0	0.6
M-1	220	28.9	10.8	12.9	3.3
	300	55.2	34.8	16.3	2.6
M-2	190	12.7	1.6	9.1	1.6
	220	54.5	20.7	28.5	5.3
M-3	190	36.4	7.5	25.7	2.6
	200	46.1	11.7	27.7	4.6
	220	50.3	14.5	30.0	4.9
M-4	190	47.6	16.4	33.5	4.7

kimi, 20-ci dəqiqədə maksimal qiymətə çataraq bundan sonra azaldığı halda, M-1 üzərində izobutanın çıxımı yalnız reaksiyanın 40-cı dəqiqəsindən sonra azalır, yəni kobalt prosesə əhəmiyyətli dərəcədə stabilləşdirici təsir göstərir. Nəticələr göstərir ki, M-1-in tərkibinə 10% ZrO_2 -nin daxil (M-2 katalizatoru) edilməsi həm butanın konversiyasını, həm də izobutanın çıxımını artırır (cədvəl 5).

Mordenit-sirkonium katalizatorları üzərində n-butanın konversiyasının əsas məhsulları propan, izobutan, izopentandır. Cüzi miqdarda C_1 - C_2 və n-pentan karbohidrogenləri də əmələ gəlir.

Katalizatorun tərkibinə sulfat anionlarının daxil edilməsi onun aktivliyini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. 190-220°C temperatur intervalında n-butanın konversiyası 36.4-50.3% olduqda i-butanın çıxımı 25.7-30.0% aralığında yerləşir (M-3 katalizatoru). Sulfatlaşdırmadan sonra katalizatorların aktivliyinin nəzərə çarpacaq dərəcədə artımı 190°C-də müşahidə olunur. M-2 ilə müqayisədə n-butanın konversiyası 12.7%-dən 36.4%-ə, i-butanın çıxımı isə 9.1%-dən 25.7%-ə qədər artır. Temperatur azaldıqda propanın çıxımı aşağı düşür və bunun hesabına da reaksiyanın izoselektivliyi artır (cədvəl 5).

Alınmış nəticələr göstərir ki, M-4 katalizatorunda ZrO_2 və SO_4^{2-} -ün olması 190°C-də n-butanın konversiyasının 47.6% qiymətində i-butanın çıxımının 33.5 kütlə % çatmasına, yəni məqsədli məhsula görə selektivliyin 70.4%-i ötməsinə imkan verir.

Müxtəlif mordenit katalizatorları üzərində reaksiya məhsullarının müqayisəli analizi (cədvəl 5) göstərir ki, seolitin modifikasiyası ilə təkcə n-butanın konversiyası deyil, reaksiya məhsullarının paylanması da dəyişir. Pentan və propanın əmələ gəlməsi prosesin aktiv C_{8+} bimolekulyar intermediatlarının əmələ gəlməsi ilə getdiyini göstərir. Katalizatorun sulfat anionları ilə promotorlaşdırılması bimolekulyar intermediatların toplanmasına imkan yaradır və bu i- C_4H_{10} -nun selektiv olaraq əmələ gəlməsinə, katalizatorun aktivliyinin artmasına gətirib çıxardır.

n-Butanın oxşar konversiyası HZSM-5 seoliti əsasında sintez edilmiş kompozisiya tərkibli K-6 katalizatoru üzərində də müşahidə

olunur. Mordenit əsaslı M-4 və HZSM-5 əsaslı K-6 katalizatorlarının aktivliklərinin müqayisəsi göstərir ki, bu katalizatorlar bir-birindən güclü şəkildə fərqlənmirlər və izomerləşmə reaksiyasının optimal temperaturu 180 -190°C-dir (cədvəl 6). Beləliklə, bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi SO_4^{2-} -ZrO₂-nin iştirakı ilə gedir.

Cədvəl 6

n-Butanın K-6 və M-4 katalizatorlar üzərində konversiyası.

QHS = 150 s⁻¹, H₂ : n-C₄H₁₀ = 2 : 1

T, °C	K-6			M-4		
	Konversiya, %	Selektivlik, %		Konversiya, %	Selektivlik, %	
		i – C ₄	C ₃ +C ₅		i-C ₄	C ₃ +C ₅
160	34.0	68.1	31.9	39	67.5	32.5
180	38	72	28	47.6*	70*	30*
200	46.0	51.5	48.5	54	52.8	47.2

*190°C-də

n-Pentanın konversiyası. n-Butanda olduğu kimi, n-pentanın da aşağı temperaturlu izomerləşməsi sintez edilmiş kompozisiya tərkibli katalizatorların komponentlərinin n-pentanın konversiyasına təsirinin mərhələli şəkildə öyrənilməsi yolu ilə tədqiq edilmişdir. Cədvəl 7-dən göründüyü kimi, hidrogen olmadıqda n-pentanın M-1 üzərində

Cədvəl 7

n-Pentanın M-1 üzərində çevrilməsi. MHS = 2 s⁻¹

T, °C	Zaman, dəq	C ₁ -C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	i-C ₆	n-C ₆
280	15	8.2	0.03	0.20	7	36.8	13.6	34
	30	11.2	0.5	0.4	12.7	42.1	13.2	33
	15*		1.5	1.6	13.4	21	10.1	52.4
300	15	32.1	1.1	0.5	11.6	29.8	10.7	14.2
	30	19.6	0.2	0.11	13.6	31.7	14.1	20.6
	15*	6.7	1.8	0.7	14.7	27.9	13.7	34.4

* H₂-nin iştirakında

konversiyasının məhsulları C_1 - C_3 qazları, n - C_4 , i - C_4 , i - C_5 , n - C_6 və i - C_6 alkanlarıdır. Bu məhsulların paylanması temperatur və reaksiya müddətindən asılıdır. Temperaturun artması ilə C_1 - i - C_5 məhsullarının miqdarı artır və eyni zamanda, n - C_6 və i - C_6 miqdarı azalır.

Sistemə hidrogenin verilməsi n -pentanın konversiya məhsullarının tərkibinə əhəmiyyətli təsir göstərir. 280°C -də C_1 - C_3 qazlarının əmələ gəlməsi tamamilə dayanır, n - C_5 konversiyası və n - C_6 -nın çıxımı artır. Sistemə 300°C -də hidrogen daxil edildikdə isə, C_1 - C_3 qazlarının çıxımı 4.8 dəfə azalır, izomer məhsulların çıxımı isə 1.3 dəfə artır. Eyni zamanda, n - C_5 -in konversiyası praktiki olaraq dəyişməz qalır, n - C_6 -nın çıxımı isə 2.4 dəfə artır. Beləliklə, hidrogenin reaksiya sisteminə daxil edilməsi onu göstərir ki, hidroizomerləşmə adi izomerləşmədən daha səmərəlidir və hidrogen n -pentanın çevrilməsinin soredantıdır.

ZrO_2 -nin katalizatorun tərkibinə daxil edilməsi reaksiya temperaturunu 200°C -ə endirməyə imkan verir. Temperaturun artması ilə C_1 - C_3 qazlarının çıxımı bir qədər artır və izomerlərə görə selektivlik azalır.

Katalitik sistemə sulfat anionlarının daxil edilməsi onun izomerləşdirmə qabiliyyətini əlavə olaraq artırır. Bu halda izomerlərə görə selektivlik əhəmiyyətli dərəcədə artır və 180°C -də maksimumdan keçir. Temperaturun artması ilə konversiya da artır. 200°C -də C_1 - C_3 karbohidrogenlərin miqradı kəskin artır ki, bu da hidrokrekinqin artmasını göstərir.

n-Heksanın konversiyası. 250 – 320°C temperatur intervalında tərkibin-də Co olan mordenit katalizatoru (M-1) *n*-heksanın izomerləşməsində yüksək aktivlik nümayiş etdirir. 320°C temperaturda və *n*-heksanın həcm sürəti 2s^{-1} olduqda M-1 üzərində izoselektivlik 97.4 %, izoheksanların (o cümlədən 2,2-dimetilbutanın çıxımı 18.3 kütl.%) çıxımı isə 73.5 kütl.% təşkil edir.

ZrO_2 -nin M-1 katalizatoruna daxil edilməsi (M-2 katalizatoru) həm *n*-heksanın konversiyasına, həm də məhsulların çıxımına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Temperaturun 200°C -dən 250°C -ə qədər artması reaksiya məhsullarının paylanmasına nəzərəcərpacaq təsir göstərir. 250°C və daha aşağı temperaturda *n*-heksanın konver-

siya məhsulları həm aşağı, həm də yüksək molekullu karbohidrogenlərdir. Eyni zamanda, tədqiq olunan bütün temperatur diapazonunda izoheksanların çıxımı sabit qalır, C_4 və C_5 karbohidrogenlərinin çıxımı isə daha mürəkkəb şəkildə dəyişir. Temperaturun 290°C -ə qədər artması katalizatorun ümumi aktivliyinin azalmasına səbəb olur. Burada xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, C_{7+} karbohidrogenlərinin çıxımı 0-a qədər azalır.

Cədvəl 8-də göstərilən məlumatlardan görünür ki, sulfatlaşdırma izoselektivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Eyni temperaturda izomerlərə görə selektivlik M-2 ilə müqayisədə 6 dəfə artır, krekinq məhsullarının çıxımı azalır. Beləliklə, sulfatlaşdırılmış ZrO_2 -yə malik katalizatorlar izomerləşmə reaksiyalarını n-parafinlərin quruluş izomerləşməsi üçün termodinamik cəhətdən məqbul olan daha aşağı temperaturda yüksək selektivliklə aparmağa imkan verirlər.

Cədvəl 8

M-4 katalizatoru üzərində heksanın konversiyası.

MHS=2 s⁻¹, H₂:CH = 3 : 1, QHS_{H2} = 350 s⁻¹

T, °C	Konversiya, %	Selektivlik, %			
		C ₁	C ₂ -nC ₅	iC ₄ -C ₆	Σ C ₇₊
160	60	0.6	3.5	93.4	2.5
180	86	0.9	3.6	90.1	5.4
200	90	10	4.6	80	3.4

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ alkanların konversiyası təkcə izomer məhsulların deyil, həm də zəncirində ilkin n-alkana nisbətən daha çox və daha az sayda karbon atomu olan molekulların əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur. C_4 - C_6 n-alkanların konversiyasında katalizatorun belə aktivliyi intermediatların əmələ gəlməsinin mümkün bimolekulyar mexanizmini və onların hidroparçalanmasını göstərir. *n*-Heptanın izomerləşməsi. Təcrübələrin növbəti hissəsində n-heptanın M-4 və K-6 katalizatorları üzərində konversiyası öyrənilmişdir.

n-Heptanın bu katalizatorların komponentlərindən biri olan HMOR və ya HZSM-5 ilə qarşılıqlı təsirinin tədqiqi göstərmişdir ki, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 280°C -dən aşağı temperaturalarda bu seolitlər üzərində çevrilməyə məruz qalmır. Bu komponentlərdən fərqli olaraq onlar əsasında hazırlanmış M-4 və M-6 kompozisiya tərkibli katalizatorlar

n-heptanın çevrilməsində yüksək aktivlik göstəririlər (Cədvəl 9).

Cədvəl 9

Temperaturun n-heptanın M-4 və K-6 üzərində izomerləşdirici konversiyasına təsiri. MHS=2 s⁻¹, H₂:CH = 3 : 1

T, °C	Konversiya, %	Çıxım, küt.%			Selektivlik, %
		C ₃ -C ₄ [*]	C ₅ -C ₆	i-C ₇	i-C ₇
M-4					
140	51.0	5.5	1.1	44.4	87
160	72.0	32.8	2.1	37.1	51.4
180	80.0	52.8	1.8	26.4	33
200	90.0	79.2	1.6	9.2	10.2
K-6					
140	43.0	4.5	5.3	33.2	77.2
160	64.0	29.2	6.5	28.3	44.2
180	72.0	36.7	7.3	28.0	38.9
200	93.0	80.5	2.5	10.0	10.8

*C₁-C₂ miqdarı 1%-dən çox olur.

Nəticələrdən göründüyü kimi hər iki katalizator üzərində konversiyanın qanunauyğunluğu eynidir və onların izomerləşdirici aktivliklərində cüzi fərq var. 140 – 300°C temperatur intervalında hər iki katalizator üzərində konversiya prosesinin əsas məhsulu izoheptandır, C₅ - C₆ parafinləri isə əlavə məhsullardır. Temperaturun ilk 20°C artımı hər iki katalizator üzərində C₃ – C₄ alkanların çıxımının kəskin artması və i-C₇ çıxımının azalması ilə müşayiət olunur. Temperaturun sonrakı yüksəlməsi zamanı isə C₃-C₄ alkanlarının çıxımı monoton olaraq artır. Bu zaman C₅ – C₆ alkanların çıxımında cüzi dəyişiklik müşahidə olunur. Cədvəl 9-da verilmiş məlumatlara əsasən belə bir fikir irəli sürmək olar ki, C₃-C₄-ün əmələ gəlməsi i-C₇H₁₆ molekulunda üçlü karbon atomuna nəzərən β-hidroparçalanmanın nəticəsidir, n-C₇H₁₆-nın aktivləşməsi isə C₇+ intermediatının əmələ gəlməsi, müvafiq tsikloalkil keçidi və hidrid ionunun miqrasiyası vasitəsilə izomerləşmə, yəni izomerləşmənin monomo-

lekulyar mexanizmi üzrə baş verir.

Beləliklə, $n\text{-C}_4\text{-n-C}_6$ alkanlarından fərqli olaraq, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ molekulları bimolekulyar intermediatlar əmələ gətirmir.

Qaz və maye n-alkanlar qarışığının konversiyası

n-Butanın və n-heksanın kompozisiya tərkibli katalizatorlar üzərində birgə konversiyası. M-4 katalizatoru üzərində $n\text{-butan}$ və $n\text{-heksan}$ qarışığının birgə konversiyasının nəticələri cədvəl 10-da verilmişdir.

Cədvəl 10

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ və $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (1:1 mol/mol) qarışığının M-4 katalizatoru üzərində konversiyası

T, °C	Konversiya,* %		Selektivlik, %				
	$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_1\text{-C}_3$; $n\text{-C}_5$	i-C ₄	i-C ₅	i-C ₆ **	$\sum i\text{C}_7$
120	18 (12)	32(35)	6	5.8	38.4	19.8 (7.2)	30
170	60 (32)	65(86)	9	8.8	42.3	21.9 (6.5)	18
220	88 (67)	92(95)	37	2.8	34.8	15.4 (6.0)	10

* Mötərizədə $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ və $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ -ün fərdi konversiyası verilmişdir

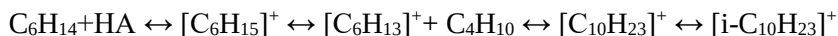
** Mötərizədə 2,3-dimetil butanın i-C₆-da miqdarı verilmişdir

$n\text{-Butan:n-heksan}$ qarışığının konvrsiya məhsulları $\text{C}_4\text{-C}_6$ izoalkanları, $\text{C}_1\text{-C}_3$ və $n\text{-C}_5$ alkanlarıdır. Bu zaman daha yüksək molekullu C_7+ karbohidrogenləri də əmələ gəlir. C_7+ -da normal alkanların miqdarı 5-8%-dən çox deyildir. Temperaturun 120°C -dən 170°C -yə qədər artması ilə izoməhsullar artır, C_7+ komponentlərinin əmələ gəlməsi isə azalır. Temperatur 220°C -yə qədər yüksəldikcə reaksiya məhsullarında i-C₄-C₆ komponentlərinin payı azalır, aşağı molekullu əlavə məhsulların miqdarı isə artır. Bu, izomerləşmədən hidrokrekinqə keçidi göstərir.

Xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, daha az aktiv olan $n\text{-butanın}$ konversiyası $n\text{-heksanın}$ təsiri altında artır və $n\text{-heksanın}$ konversiyası onun fərdi konversiyasından aşağı olur. Çox güman ki,

daha az aktiv olan butan n-heksanı aktivləşdirən mərkəzləri tutur.

n-Butanın konversiyasının artması ilkin olaraq n-heksan molekullarından $[C_6H_{15}]^+$ intermediatlarının əmələ gəlməsi və bu intermediatların n-butanı birgə bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsinə cəlb etməsi ilə əlaqədardır:



Alınmış nəticələrdən belə çıxır ki, temperaturun artması ilə həm $[i-C_{10}H_{23}]^+$ törəməsinin, həm də əmələ gələn C_{7+} intermediatının disproporsiyasını əhatə edən destruksiya reaksiyaları baş verir. Lazımı izomer karbohidrogenlərin - benzinin yüksək oktanlı komponentlərinin alınması reaksiya şəraitinin (reaktantların verilmə sürəti, nisbəti, təzyiq, katalizator) seçilməsi ilə mümkündür.

n-Butan:n-heptan qarışığının konversiyası. M-4 üzərində n-butan:n-heptan qarışığının konversiyası zamanı qarışıq komponentlərinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində bu maddələrin fərdi konversiyası ilə müqayisədə n- C_4H_{10} -un konversiyasında kəskin azalma, n- C_7H_{16} -nın konversiyasının isə demək olar ki, iki dəfə azalması müşahidə olunur (Cədvəl 11).

Cədvəl 11

n- C_4H_{10} :n- C_7H_{16} (1:1 mol/mol) qarışığının M-4 üzərində konversiyasının temperaturdan asılılığı

T, °C	Konversiya, %		Selektivlik, %			
	n- C_4H_{10}	n- C_7H_{16}	C_3	C_4	$C_5 - C_6$	i- C_7
140	2.7	27.1(51)	2.2	-	56.2	41.6
160	4.6(39)	40.3(72)	8.2	-	44.9	46.9
180	7.5(48)	45.4(80)	13.6	-	36.8	49.6
200	-(54)	57.6(90)	28.3	30	23.6	17.9

Mötərizədə n- C_4H_{10} və n- C_7H_{16} -nın fərdi konversiyası verilmişdir.

Butanın reaksiyaya cəlb edilməsi katalizatda C_5-C_6 alkanların miqdarının əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Temperaturun

160°C-dən 180°C-yə yüksəlməsi C₅-C₆-alkanların çıxımının monoton azalmasına və izo-C₇ alkanların çıxımının artmasına səbəb olur. Bu temperatur intervalında C₃ çıxımı təmiz heptanın konversiyası ilə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə aşağıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, C₃ və C₅ alkanlarının əmələ gəlməsində butanın payı cüzidir və C₃ C₇-nin parçalanma məhsuludur.

Reaksiya məhsullarında C₁-C₂ karbohidrogenlərinin olmaması və 2.7-dən 7.5%-ə qədər ilkin butanın olması onu deməyə əsas verir ki, C₅-C₆ alkanlarının əmələ gəlməsi [C₄+C₇] bimolekulyar intermediatının yaranması və hidroparçalanmasının nəticəsidir. Temperaturun 200°C-yə qədər artması ilə C₅-C₆ və i-C₇ reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsində kəskin azalma müşahidə olunur. Bu halda proses təbiətə təmiz n-C₇H₁₆-nın konversiyasına yaxındır. Butanın sərfinin kəsilməsi və C₅-C₆ alkanlarının çıxımının kəskin azalması [C₄ + C₇] intermediatının heptanın konversiya prosesinə töhfəsinin azaldığını göstərir. n-C₄H₁₀-un iştirakı ilə heptanın konversiyasının 90%-dən 57.6%-ə qədər azalması (cədvəl 11) göstərir ki, n-butan hidrogenin aktivləşdirilməsində iştirak edən mərkəzlər uğrunda rəqabət aparır və beləliklə, C₇ intermediatlarının hidroparçalanmasının qarşısını alır.

n-C₄H₁₀ : n-C₆H₁₄ qarışığının konversiyasında olduğu kimi, K-6-nın iştirakı ilə n-C₇H₁₆-nın konversiyası n-C₄H₁₀-un təsiri altında azalır (cədvəl 12). n-C₇H₁₆-nın konversiyasının temperaturdan asılılığı daha mürəkkəb olur. Temperatur 160°C-dən yuxarı olduqda, C₇H₁₆ konversiyası azalır. Oxşar temperaturdan asılılıq, bütün digər şərtlər bərabər olduqda, butan-heptan qarışığının C₅-C₆ konversiya məhsullarının çıxımı üçün də müşahidə olunur. Temperatur artdıqca C₃-ün çıxımı artır, lakin cədvəl 12-də təqdim olunan məlumatlardan görüldüyü kimi, 140-180°C diapazonunda i-C₇ məhsullarının çıxımı artır və daha yüksək molekullu C₈ parafinlərinin əmələ gəlməsi müşahidə olunur.

Cədvəl 12

	Konversiya, %	Selektivlik, %
--	---------------	----------------

T, °C	nC ₄ H ₁₀	nC ₇ H ₁₆	C ₃	C ₅ – C ₆	iC ₇	C ₈
140	21.5	28.2 (43)	21.0	54.2	24.8	-
160	30.6 (39)	41.0 (64)	28.2	40.6	28.6	2.6
180	43.4 (47.6)	36.7 (72)	19.0	36.6	39.9	4.5
200	5.0 (54)	23.5 (93)	46.9	30.3	22.8	-

n-C₇H₁₆: n-C₄H₁₀ (1:1) qarışığının K-6 üzərində konversiyası

C₃-ün yüksək çıxımını nəzərə alsaq, çox güman ki, C₃ və C₈ reaksiya məhsulları bimolekulyar [C₄+C₇] intermediatının hidroparçalanmasının nəticəsidir. 140⁰C-də reaksiya məhsullarında C₈-in olmaması və 160 - 180⁰C temperatur intervalında aşağı çıxımı onların həm daha yüksək qaynama temperaturu, həm də yüksək reaktivliyi ilə əlaqələndirilə bilər. Bu effektlərin nəticəsi, 160 - 180⁰C temperatur intervalında heptanın konversiyasının azalmasına baxmayaraq, 140-180⁰C intervalında butanın konversiyasının monoton artmasıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun 200⁰C-yə qədər artması butan və heptan arasında qarşılıqlı təsirin xarakterini dəyişir. Qarışığın konversiyası zamanı temperaturun 200⁰C-yə qədər artması ilə butanın konversiyasının kəskin azalması bimolekulyar [C₄+C₇] intermediatının əmələ gəlməsi ehtimalının azalmasının nəticəsi ola bilər. Butanın iştirakı ilə 200⁰C-də heptanın konversiyasının azalması onu göstərir ki, sonuncu birincinin anionmodifikasiya olunmuş ZrO₂-nin iştirakı ilə hidroparçalanmasının qarşısını almaq qabiliyyətini özündə saxlayır.

Beləliklə, komponentləri metal (Co, Ni)/H-seolit (MOR və ya ZSM-5) və anion (SO₄²⁻)/sirkonium dioksid olan kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər qaz halında olan C₄ və maye C₇ parafinləri bu molekullardan bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi, izomerləşməsi və ardınca izokomponentlərin yüksək miqdarına malik

C₅-C₆ alkanlarına hidroparçalanması yolu ilə izomerləşdirici disproporsiyalaşma prosesinə cəlb etmək qabiliyyətinə malikdirlər.

Qaz benzininin kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində izomerləşməsi. Qaz benzininin (QB) kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin ayrı-ayrı komponentləri üzərində izomerləşməsi baş vermir. Belə ki, Co/H-seolit 140-200⁰C-də bu prosesdə aktiv deyildir, SO₄²⁻-ZrO₂ (SZ) isə çox tez aktivliyini itirir.

Modifikasiya olunmuş mordenit katalizatorları üzərində qaz benzinin izomerləşməsi. n-Alkanların mordenit (HMOR₁₇) izomerləşmə katalizatorları ən aktiv orta temperaturu seolit izomerləşmə katalizatorlarıdır. Qaz benzinin izomerləşməsi üçün belə katalizatorların istifadəsi göstərdi ki, bu katalizatorlar üzərində onun C₄- və C₇₊ komponentləri əsasən i-C₅ (az miqdarda, i-C₆) və n-C₅-ə çevrilir. Bu katalizatorlara VIII B qrup metallarının, ZrO₂ və sulfat anionlarının daxil edilməsi prosesin temperaturunu aşağı salmağa və katalitik sistemin izomerləşdirmə aktivliyini artırmağa imkan verir (cədvəl 13).

Cədvəl13-də verilmiş nəticələr M-4 katalizatorunun bu katalizatorlar arasında ən yüksək izomerləşdirici aktivliyə malik olduğunu göstərir. Onun üçün normal C₅ çıxımının i-C₅-i-C₆ çıxımına nisbəti ən aşağıdır (n-C₅/i-C₅-C₆ = 0.02 – 0.08).

Qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq edilmiş bütün hallarda aşağı molekullu C₄- alkanları effektiv şəkildə prosesə cəlb edilir, QB-nın tərkibində onların ilkin miqdarı 5.5% təşkil etdiyi halda katalizatda bu komponentlərin miqdarı 1% və bəzən bundan da aşağı olur.

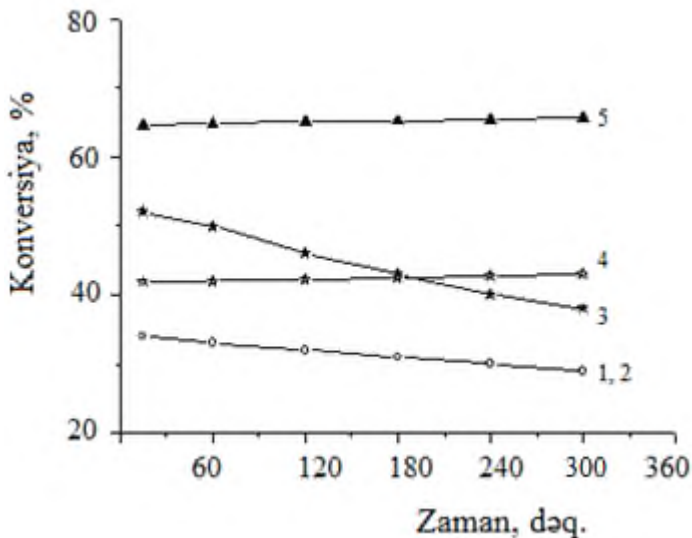
Yuxarıdakı katalizatorlarda QB-nın konversiyasında əsas konversiya olunan komponentlər C₄- və C₇₊ karbohidrogenləri, alınan məhsullar isə, əsasən n-C₅, i-C₅ və i-C₆ olduğundan belə bir fikrə gəlmək olar ki, proses zamanı əvvəlcə C₄- və C₇₊ karbohidrogenləri bimolekulyar [C₄-C₇₊] intermediatını əmələ gətirir, sonra isə bu intermediat i-C₅ və C₆ və ya n-C₅ və i-C₆-ya parçalanır. Deməli, QB-nın yüksək və aşağı molekullu komponentləri orta molekullu komponentlərə çevrilir. Bu ortalanma SZ ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlar üzərində izomerlərin üstün əmələ gəlməsi ilə gedir.

Cədvəl 13

M-1, M-2 və M-4 ilə təmasda QB-nın konversiyası.**H₂/CH = 1 : 3; MHS = 2s⁻¹**

T, °C	C ₄ - və C ₇ +-nin konversiyası, %	nC ₅ -in çıxımı, küt.%	iC ₅ -iC ₆ -nın çıxımı, küt.%	iC ₅ -iC ₆ -ya görə selektivlik %	nC ₅ /iC ₅ -iC ₆
M-1					
300	39	11.3	11.4	51	1
320	32.2	10.2	8.6	46.5	1.2
M-2					
160	96	7.4	15.6	69	0.5
180	84.8	6.1	19.2	78.4	0.32
200	94.8	6.2	16.4	73.5	0.4
M-4					
180	49	0.8	18.1	97.8	0.02
200	49.7	2	17.1	92.4	0.08

Beləliklə, mordenit tərkibli katalizatorlar aşağı temperaturda n-alkanları və onların təbii qarışığı olan QB-nı quruluş izomerlərinin yüksək miqdarına malik C₅-C₆ alkanlarına çevirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Buna görə də, bu sistemlərin sabitliyinin tədqiqi maraqlıdır. Bu istiqamətdə aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərir ki, kompozisiya tərkibli katalitik sistemin sabitliyi seolit komponentinin hidrogenləşdirici elementlə modifikasiyasından və nümunənin hidrogenlə işlənilmə temperaturundan asılıdır (şəkil 7).



Şəkil 7. Kompozisiya tərkibli katalizatorların hidrogenlə reduksiya temperaturunun QB-nın konversiyasında onların sabitliyinə təsiri. 1 –M-3(380°C), 2- M-3(500°C), 3-M-4 (380°C), 4- M-4 M(500°C), 5-M-5 (380°C).

Tərkibində hidrogenləşdirici element olmayan M-3 katalizatorunun 380–500°C intervalında hidrogenlə işlənilməsi onun sabitliyinə təsir göstərmir (şəkil 7).

Kompozisiya tərkibli katalitik sistemin seolit komponentinə hidrogenləşdirici element kimi kobalt və ya nikelin daxil edilməsi QB-nın konversiyasına fərqli təsir göstərir. Nikelin kompozisiya tərkibli katalitik sistemə daxil edilməsi 380°C-də hidrogenlə ilkin emaldan sonra M-5 nümunəsinin işini sabitləşdirməyə imkan verirsə (şəkil 7), oxşar işlənilmə kobalt tərkibli M-4-ə təsir göstərmir. 380°C-də hidrogenlə işlənilməyə məruz qalan M-4, metalla modifikasiya olunmamış M-3 ilə katalitik xüsusiyyətlərinə görə oxşardır. Bununla belə, M-4-ün hidrogenlə işlənilmə temperaturunun 500°C-yə qədər artması katalizatorun sabitliyinin artmasına kömək edir, lakin bu halda onun aktivliyi azalır (şəkil 7). Göründüyü kimi, bu elementlərlə modifikasiya kompozisiya tərkibli katalizatorun (KK) stabil iş-

ləməsi problemini həll etməyə imkan verir. Tədqiqatlar göstərir ki, KK-nın deaktivləşmə sürəti katalizator səthində bi- və ya polimolekulyar intermediatların toplanma sürəti ilə düz, onların hidrokrekinq/hidrogenoliz yolu ilə disproporsiyalaşması ilə isə tərs mütənəsibdir.

Qaz benzininin HZSM-5 əsaslı kompozisiya tərkibli katalizatorlar üzərində konversiyası. Seolit təbiətinin sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid katalizatorunun izomerləşdirici aktivliyinə təsirini araşdırmaq və daha effektiv aşağı temperaturlu izomerləşdirici katalizator seçmək üçün sintez edilmiş seolit/SZ katalizatorunda mordenit seoliti HZSM-5seoliti ilə əvəz edilmiş və alınmış katalizatorun QB-nın konversiyasında aktivliyi öyrənilmişdir. Bu tədqiqatın nəticələri cədvəl 14-də göstərilmişdir.

Cədvəl 14

K - 6 katalizatoru üzərində qaz benzininin konversiyasının temperaturdan asılılığı. $H_2/CH = 1 : 3$; $MHS = 2s^{-1}$, $\tau = 30 d\text{əq}$

T, °C	C ₄ - və C ₇₊ konversiyası, %	n-C ₅ çıxımı, küt.%	Izomerlərin çıxımı, küt.%	Izoselektivlik, %	nC ₅ /iC ₅ -C ₆
180	74	7.2	16.6	69	0.44
200	75	9.1	15.6	66	0.51
220	79.6	12.4	12.6	50	1

QB-nın HZSM-5 əsaslı K-6 katalizatoru üzərində konversiya qanunauyğunluğu mordenit əsaslı katalizator üzərində olduğu kimidir. Məlum olmuşdur ki, QB-nın aşağı və yüksək molekullu karbohidrogenləri (C₄- və C₇₊ komponentləri) n-C₅, i-C₅ və i-C₆-ya çevrilir. Reaksiya müddətindən və temperaturdan asılı olaraq QB-nın C₄- və C₇₊ komponentlərinin konversiyası və ayrı-ayrı məhsulların çıxımı dəyişir. Temperatur yüksəldikcə n-C₅/i-C₅-C₆ nisbəti vahidə yaxınlaşır, katalizatorun izomerləşdirici aktivliyi azalır, hidrokrekinq qabiliyyəti artır (cədvəl 14).

Seolit komponentinə görə fərqlənən M-4 və K-6 katalizatorlarının aktivliklərinin müqayisəsindən belə nəticə çıxır ki, 180°C-də QB-nın HZSM-5 əsaslı K-6 katalizatoru üzərində konversiyası mordenit əsaslı M-4 katalizatoru üzərindəkindən 1.5 dəfə yüksəkdir.

İzomerlərə görə seçicilik baxımından isə M-4 K-6-dan 1.5 dəfə aktivdir. n-C₅-in çıxımına gəldikdə isə, K-6-nın aktivliyi M-4-dən 7.2 dəfə yüksəkdir. Bu qanunauyğunluq temperaturdan asılı deyildir. Hər iki katalizatorda temperaturun artması ilə izomerlərə görə selektivlik azalır və n-C₅-in çıxımı artır.

Mordenitin n-alkanların quruluş izomerləşməsi üçün orta temperaturu katalizator olduğunu nəzərə alsaq, belə nəticəyə gəlmək olar ki, sintez edilmiş katalizatorların metal seolit və sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid komponentləri arasında güclü qarşılıqlı təsir mövcuddur: SZ seolitinin işləmə temperaturunu aşağı salır, metal-seolit komponenti isə SZ-nin izomerləşmə qabiliyyətini artırır.

Modifikasiya olunmuş alüminium oksidi katalizatoru üzərində QB-nın konversiyası. Kompozisiya tərkibli katalitik sistemin mikroməsəməli metal/seolit komponentlərinin mezoməsəməli metal/Al₂O₃ ilə əvəz edilməsi göstərir ki, Al₂O₃ əsaslı katalizatorun izomerləşdirmə qabiliyyəti zəifdir və onun əsas xüsusiyyəti hidrokrekinqdır (cədvəl 15). Al₂O₃ əsaslı katalizatorun seolitlər əsaslı katalizatorlarla müqayisədə aşağı izomerləşdirici aktivliyi sintez edilmiş katalitik sistemin komponentləri arasında qarşılıqlı əlaqəni bir daha sübut edir. Həqiqətən də n-alkanların orta temperaturda izomerləşməsinin

Cədvəl 15

Qaz benzinin A-6 katalizatoru üzərində konversiyası.

H₂/CH = 1 : 3, MHS = 2s⁻¹

T, °C	C ₄ - və C ₇₊ -nin konversiyası, %	nC ₅ çıxımı, küt.%	Izomerlərin çıxımı, küt.%	Izo-selektivlik, %	nC ₅ /iC ₅ -C ₆
180	33	6.2	5	36	1.8
220	63	13.2	11.1	43	1.3

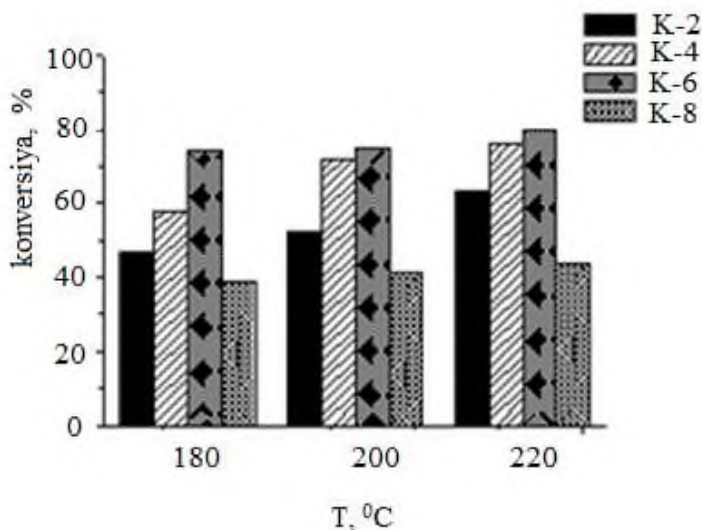
katalizatorları olan seolitlər yüksək turşuluq və mikroməsəməlilik xüsusiyyətləri hesabına Al₂O₃ ilə müqayisədə yüksək aktivliyə və izoselektivliyə səbəb olurlar. Katalizatorlarda turş komponentlərin dəyişdirilməsi bu sistemlərdə hidroparçalanma xassələrinə təsir edir.

Kompozisiya tərkibli katalitik sistemin tərkibinin QB-nın

konversiyasına təsiri. Kompozisiya tərkibli katalitik sistemin komponentlərinin kütlə nisbətinin onun aktivliyinə təsiri HZSM-5 əsaslı katalizatorlar üzərində öyrənilmişdir.

Sulfat anionlarının miqdarının kompozisiya tərkibli katalitik sistemin aktivliyinə təsiri tərkibində uyğun olaraq 2, 4, 6 və 8% SO_4^{2-} anionları olan K-2, K-4, K-6 və K-8 katalizatorları üzərində öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, QB-nin K-2, K-4, K-6 və K-8 üzərində konversiyası temperaturun artması ilə artır. Bununla belə, şəkil 8-də göstərildiyi kimi, sulfat anionlarının konsentrasiyasının



Şəkil 8. K - 2, K - 4, K - 6 və K - 8 üzərində QB-nin konversiyası. $\text{H}_2/\text{CH} = 1:3$, $\text{MHS} = 2\text{s}^{-1}$.

artması ilə QB-nin C_4 - və C_{7+} komponentlərinin konversiyası maksimumdan keçir. Əgər sulfat anionlarının konsentrasiyasının 2-dən 6%-ə qədər artması QB-nin C_4 - və C_{7+} komponentlərinin konversiyasının artmasına səbəb olursa, konsentrasiya 8%-ə çatdıqda

temperaturdan (180-220°C) asılı olmayaraq, konversiya azalır.

İzomerlərin çıxımı həm sulfat ionlarının miqdarından, həm də temperaturdan asılıdır. Temperatur artdıqca bütün katalizatorlarda izomerlərə görə selektivlik azalır. Lakin 180-200°C intervalında daha çox selektiv olan K-2-nin selektivliyi 220°C-də kəskin şəkildə azalır və K-4-ün selektivliyindən aşağı olur. Bu temperaturda tərkibində 4% sulfat anionları olan K-4 katalizatoru daha selektivdir. Sulfat anionlarının konsentrasiyasının artması ilə selektivliyin azalması, görünür, nümunələrin hidrokrekinq aktivliyinin artması ilə əlaqədardır. İzomerləşmə və hidrokrekinq reaksiyalarının məhsullarının nisbəti əmələ gələn intermediatın katalizatorun səthində qalma müddətindən asılıdır. Turşuluq çox güclü deyilsə, bu intermediatların katalizator səthində qalma müddəti qısa olur, onlar tez izomerlərə çevrilir, hidridləşir və səthi izomerlər şəklində tərk edirlər. Səthin turşuluğu yüksəldikdə əmələ gəlmiş intermediatlar güclü adsorbsiya hesabına səthdə daha uzun müddət qala bilirlər və hidrokrekinqə məruz qalırlar.

180- 200°C-də ən kiçik $n - C_5 / \sum i - C_5 - iC_6$ nisbəti K - 2-yə məxsusdur. Bu bir daha sübut edir ki, ən izoselektiv katalizator tərkibində 2% SO_4^{2-} anionları olan K-2 katalizatorudur. Bununla belə, onun selektivliyi temperatura daha həssasdır və temperaturun artması ilə daha tez azalır, həmçinin bu katalizator üzərində QB-nın C_4 - və C_7+ komponentlərinin konversiyası və n-pentanın çıxımı aşağıdır. K-6 katalizatoru izoselektivliyinə görə K-4 və K-2-dən geri qalır, lakin onun selektivliyi temperatura daha az həssasdır, temperaturun 180°C-dən 200°C-yə qədər dəyişməsi onun izoselektivliyinin cüzi dəyişməsinə gətirib çıxarır. K-6 bütün digər katalizatorlardan aktivdir. Beləliklə, K-6 katalizatoru QB-nın C_4 - və C_7+ komponentlərinin yüksək konversiyası və n-pentanın alınması üçün effektiv katalizatorudur, K-2 katalizatoru isə yüksək izoselektivliyi ilə xarakterizə olunur.

Reaksiya şəraitinin QB-nın konversiyasına təsiri

Temperaturun təsiri. Alınmış nəticələrə əsasən, QB-nın tərkibinin dəyişməsinə göstərdiyi təsirə görə reaksiya temperaturunu iki intervala bölmək olar: 140 - 180°C və 200 - 250°C (cədvəl 16). Birin-

ci temperatur intervalında C_5 - C_6 izomerlərinin intensiv yığılması və C_4 - C_{7+} komponentlərinin sərf olunması müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, 140–180⁰C temperatur intervalında sistemdə əmələ gəlmiş intermadiatların iki əsas çevrilmə yolundan biri olan hidroizomerləşmə üstünlük təşkil edir.

İkinci temperatur intervalında həm C_4 -, həm də C_{7+} -nin konversiyasında nəzərəcarpacaq dərəcədə azalma müşahidə olunur və i- C_7 -nin yığılması baş verir. Məhsullarda C_1 - C_2 karbohidrogenlərinin görünməsi 200 - 250⁰C temperatur intervalında hidrokrekinqin üstünlük təşkil etdiyini göstərir. C_4 - və C_{7+} -nin sinxron dəyişməsi onların QB-nın konversiya məhsullarını əmələ gətirən intermadiatların yaranmasında birgə iştirak etmələrini göstərir.

Cədvəl 16

QB-nın K-6 üzərində konversiyasının temperaturdan asılılığı
 $H_2/CH = 1 : 3$, $MHS = 2s^{-1}$

T, ⁰ C	$\sum C_{4-}$	iC ₅	C ₅	iC ₆	C ₆	iC ₇	$\sum C_{7+}$
Xammalın tərkibi, %							
	5.5	25.2	19.2	18	8.4	5.4	18
Katalizatın tərkibi, %							
140	4.5	28	20.3	20.2	6.3	4.2	16.5
160	1.8	34	24.4	21.6	2.8	3.6	11.8
180	1.0	37.5	26	22.6	2.6	4.5	5.8
200	0.4	26.6	32.2	19.8	2.7	7.9	10.4
220	1.0	26	31.0	19.4	1.5	9.0	12.2
250	2.0	25.4	27	20.0	2.0	10	14.0

QB-nın verilməsinin həcmi sürətinin təsiri. Bu tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, QB-nın verilməsinin həcmi sürətinin 1saat⁻¹-dən – 3saat⁻¹-ə qədər artması ilə qaz benzininin C_4 - və C_{7+} komponentlərinin konversiyası və i- C_5 - C_6 alkanlarının çıxımı artaraq 2 saat⁻¹-də maksimuma malik olur. Həcmi sürətin sonrakı artımı ilə prosesin bu göstəriciləri azalır. Beləliklə, sintez edilmiş kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərin iştirakı ilə qaz benzininin aşağı temperaturlu izomerləşməsi üçün ən optimal həcmi sürət 2.0 saat⁻¹-dir.

H_2/CH nisbətinin təsiri. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen/kar-

bohidrogen nisbətinin dəyişməsi QB-nın kompozisiya tərkibli katalitik sistemlərlə təması zamanı katalizatın tərkibinə təsir göstərir. Bu nisbətin katalizatın tərkibinə təsirinin öyrənilməsinin nəticələri cədvəl 17-də verilmişdir.

Cədvəl 17

H₂/CH nisbətinin qaz benzinin konversiyasına təsiri.

K-6; T = 180⁰C; MHS = 2s⁻¹

H ₂ /CH	Xammalın tərkibi, küt.%						
	C ₄₋	iC ₅	nC ₅	iC ₆	nC ₆	iC ₇	C ₇₊
	5.5	25.2	19.2	18	8.4	5.4	18.3
	Katalizatın tərkibi, küt. %						
1:1	3.2	32	24	24.2	4.6	4.2	8.0
1:2	2.0	34	28	25.1	2.0	3.2	5.2
1:3	0.5	37.5	30	26	1.0	1.1	4.2
1:4	2.5	33	27.5	22.8	2.5	3.3	8.4
1:5	3	31	26.8	21.2	3.6	4.4	10

Göstərilmişdir ki, H₂/CH nisbəti 1-dən 3-ə qədər dəyişdikdə QB-nın C₄₋ və C₇₊ komponentlərinin konversiyası, izoalkanların və n-C₅-in çıxımı monoton olaraq artır. H₂/CH = 1 : 4 nisbətindən başlayaraq bu göstəricilər azalmağa başlayır. Konversiyanın azalması katalizatorun aktivliyinin zəifləməsi deməkdir ki, bu da hidrogenin katalizatorun deaktivləşməsinin qarşısını almasını, yəni səthdə yığılmış karbon çöküntülərini hidrogenolizə uğradaraq səthdən çıxarmasını göstərir. H₂/CH nisbətinin 1:1 və 1 : 2 qiymətlərində C₄₋ komponentlərinin konversiyasının aşağı, C₇₊ komponentinin konversiyasının yüksək olması isə hidrogenin hidrokrekinqdə iştirak etməsini, bu nisbətin 1 : 3 qiymətində izomerlərin çıxımının yüksək olması isə hidrogenin hidroizomerləşmədə iştirakını göstərir. Beləliklə, hidrogen prosesdə həm reagent kimi, həm də daşıyıcı qaz kimi iştirak edir və hidrogenin miqdarının xammalın miqdarına nisbəti 1:3 olduqda proses daha effektiv gedir.

QB və propan-butan fraksiyasının birgə konversiyasında bimolekulyar intermediatların qoşulmuş əmələ gəlməsi, izomerləşməsi və hidroparçalanmasının rolu. QB-nin konversiyası zamanı C₄-alkanların C₅-C₆ parafinlərin əmələ gəlməsi prosesində iştirak etməsini nəzərə alaraq, C₅-C₆ alkanların xammal mənbələrinin artırılması problemini həll etmək üçün səmt qazlarının yanacağı (benzin) alınması prosesinə cəlb edilməsinin mümkünlüyünü araşdırmaq olar.

Alınan nəticələr (cədvəl 18) göstərir ki, hətta 160°C temperaturda QB : PBF (1:1) qarışığının tərkibində intensiv dəyişiklik baş verir. PBF, C₄ komponentlərinin tam udulması ilə intensiv sərfə məruz qalır. Bu zaman QB-nin yüksək molekululu komponentlərinin 50%-ə qədər sərfi müşahidə olunur. Qarışığın çevrilmə məhsullarında i-C₅ - i-C₆ izomer komponentlərinin miqdarı 27%-ə qədər, n-C₅-in miqdarı isə 2 dəfə artır.

Kompozisiya tərkibli katalizatorların ayrı-ayrı komponentlərində uyğun aktivliyin olmamasını, proses nəticəsində alınan məhsulları, Co/H-seolitın hidrokrekinq aktivliyini nəzərə alaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, QB və PBF qarışığının konversiyası C₇₊ və C₄-komponentlərinin iştirakı ilə [C₄ - C₇₊] intermediatlarının əmələ

Cədvəl 18

Temperaturun qaz benzininin butan-propan fraksiyası ilə qarışığının (1:1) konversiyasına təsiri. K-6; MHS= 2 s⁻¹, QHS_{PBF}=500s⁻¹

T, °C	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	C ₅	iC ₆	C ₆	iC ₇	C ₇₊
İlkin qarışığın tərkibi (QB : PBF = 1 : 1)										
	5	17.8	9.9	16.7	15.1	12.3	8.1	3.7	2.4	9
Katalizatın tərkibi, kütl.%										
160	-	-	-	8.8	24.3	25.8	25.6	3	8	4.5
180	-	-	-	5.4	26.2	27.2	27.6	2.0	9.2	2.4
200	-	-	-	3.5	24	21.2	23.5	1.8	12.5	13.5

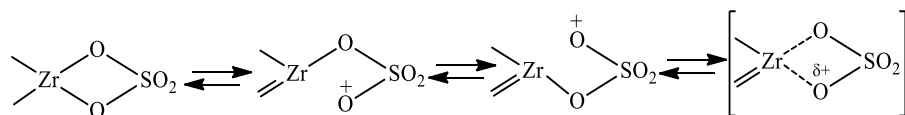
gəlməsi və izomerləşməsinin onların hidrokrekinqi ilə qoşulması yolu ilə gedir. Bu çevrilmənin nəticəsi C₅ - C₆ karbohidrogenlərinin yığılması, yəni prosesdə karbohidrogenlərin molekul çəkisinin ortalanmasıdır. Bu proses şərti olaraq "sinkretizasiya" adlanır (yunanca "ortalanma" sözündəndir). Sinkretizasiya prosesinin qaz alkanların iştirakı ilə getməsi onun səmt neft qazının utilizasiyası üçün effektiv

proses ola biləcəyini göstərir.

Qaz halında olan C₄- və maye n-C₇₊ alkanlar qarışığının izomerləşdirici-disproporsiyalaşdırıcı konversiyasının dinamik sxemi.

Komponentləri sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksit və kobaltla modifikasiya olunmuş H-seolit (MOR və ya HZSM-5) olan kompozisiya tərkibli katalizatorların (KK) iştirakı ilə n-alkanlar və onların qarışığının konversiyasının nəticələri göstərir ki, prosesin əsas məhsulu i-C₅-C₇ alkanlarıdır. Bu zaman bəzən C₁ – C₅, və C₇₊ alkanları da əmələ gəlir. Bu məlumatlar monomolekulyar və bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsini və onların sonradan izomerləşməsini və ya müvafiq məhsullara hidroparçalanmasını göstərir. Temperatur yüksəldikcə izomer məhsulların çıxımı azalır. İzomer məhsulların çıxımının azalması və C₁ - C₅ karbohidrogenlərinə görə selektivliyin artması onu göstərir ki, temperaturun artması ilə katalizatorun hidrokrekinq aktivliyi artır.

Alkanların KK üzərində konversiyasını çox mərhələli bir sxemlə təsvir etmək olar. Alkanın aktivləşməsi onun KK-nın aktiv mərkəzləri ilə qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır. KK-da belə mərkəzlər SO₄²⁻ - ZrO₂ sistemində mütəhərrik tarazlıq nəticəsində yaranan bilən elektrofil oksigen atomlarından ibarət olan Lyuis turşusu mərkəzləri ola bilər:

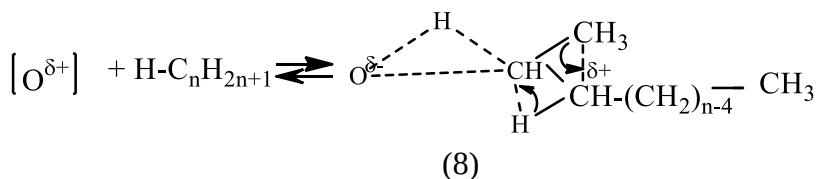


(7)

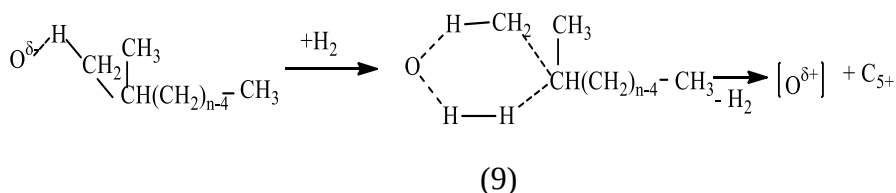
və ya



n-Alkanın belə mərkəzlərlə qarşılıqlı təsiri artıq müsbət yüklə malik olan alkoksi qrupların əmələ gəlməsinə və sonradan onların skelet izomerləşməsi üçün xarakterik olan metil qrupunun miqrasiyası və hidrid ionlarının ötürülməsi ilə stabilləşməsinə gətirib çıxarır:



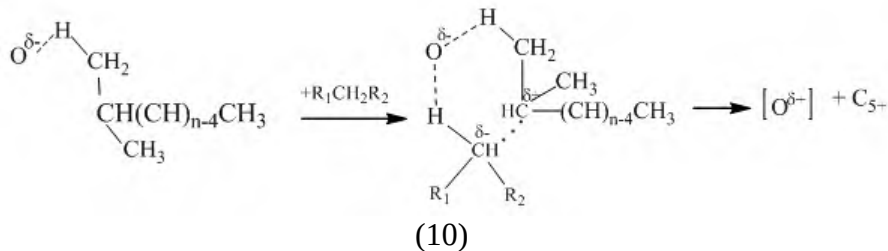
Alınan monomolekulyar intermediatların hidrogen molekulaları ilə qarşılıqlı təsiri sxem (9) üzrə məhsulların desorbsiyasına imkan yaradır:



Hidrogen, C-C rabitəsini aşağı molekul kütləli məhsulların əmələ gəlməsi ilə hidrogenləşdirir (β -parçalanma) və temperaturun artması ilə bu reaksiyanın payı artır.

Alkanlar qarışığının KK üzərində çevrilməsi fərdi alkanların çevrilmə mexanizminə oxşar mexanizmlə gedir və bu zaman H_2 -ni digər daha aşağı molekuldu alkanlar əvəz edir. Qarışıqların çevrilməsinin əsas məhsulları C_5 - C_6 alkanları (əsasən izoalkanlar), əlavə məhsulları isə C_1 - C_3 karbohidrogenləridir. Bu halda əsasən izoquurluşlu yüksək molekuldu C_{7+} karbohidrogenləri də əmələ gəlir. C_{7+} karbohidrogenlərinin və izomer alkanların mövcudluğu bimolekulyar intermediatların ilkin olaraq əmələ gəlməsi, onların izomerləşməsi, daha sonra aşağı və yüksək molekuldu karbohidrogenlərə parçalanması-disproporsiyalaşması ilə izah edilə bilər.

Aralıq tsiklik vəziyyətə malik (10) sxemi n-alkanların birgə



çevrilməsini izah edir. Bu halda hidrogen molekullarının SZ ilə sxem (9)-a uyğun qarşılıqlı təsiri ikinci - aşağı molekullu n-alkan molekulları ilə əvəz olunur: aşağı molekullu n-alkan molekulları artıq müsbət yüklə malik hidrogen atomunun $O^{\delta-}$ -ə tərəfə sürüşməsi nəticəsində güclü qütbləşməyə məruz qalır, mənfi yükü artıq olan alkil qrupu isə ilkin alkanın əmələ gətirmiş olduğu intermediatın müsbət yüklü karbon atomu tərəfindən cəzb edilir. İkinci kiçik molekullu alkan, çevrilmənin bifunksional xarakteri hesabına, SZ ilə sxem (8) üzrə qarşılıqlı təsir uğrunda yüksək molekullu ilkin alkanla rəqabət apara bilər. Məsələn, n-butan və n-heksan qarışığının konversiyasında olduğu kimi. Bu halda n-butanın konversiya məhsullarında C_5 və propanın olması, KK üzərində n- C_6H_{14} -ün konversiyasının azalması bu ehtimalı təsdiqləyir. Bununla belə, reaksiya qabiliyyəti yüksək olan n- C_6H_{14} reaksiyanın bu mərhələsində daha yüksək aktivlik göstərə bilər. Hidrogenin SZ ilə qarşılıqlı təsirinin n-butan tərəfindən bloklanması əmələ gələn izomer heksanların tərkibinin dəyişməsinə səbəb olur. Bu zaman n-heksanın konversiya məhsulları onun fərdi çevrilməsində müşahidə olunan normal və monoalkil əvəzli alkanlarla müqayisədə asanlıqla hidrokrekinqə uğrayan çoxşaxəli izomerlərlə zənginləşir (cədvəl 10).

Yuxarıda qeyd olunanlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, metal-oksid katalizatorları üzərində etilbenzolun stirola oksidləşdirici çevrilməsi və sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid ilə metalmodifikasiya olunmuş seolitdən ibarət olan kompozisiya tərkibli katalizatorlar üzərində n-alkanların izomerləşməsi reaksiyalarının mexanizmləri üçün təklif olunan sxemlər göstərir ki, bu proseslərin hər ikisi oksigenin iştirakı ilə gedir. Bundan əlavə, bu proseslər zamanı sistemdə iki reaksiyanın qoşulması baş verir.

Beləliklə, EB-nin St-ə oksidləşdirici çevrilməsinin dəm qazının buxar konversiyası ilə, C_4 - qaz və C_{7+} maye parafinlərdən bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi və izomerləşməsinin onların hidrokrekinqi ilə qoşulmasının əsas qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Belə qoşulmuş proseslər əlavə məhsulların vahid reaksiya sistemində utilizasiyasına, prosesləri “yaşıl kimyanın” tələblərinə

uyğun aparmağa, onları sadələşdirməyə və intensivləşdirməyə imkan verir.

NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən olunmuşdur ki, MgO , ZrO_2 -nin birlikdə Al_2O_3 üzərinə hopdurulması və alınan nümunənin H_3PO_4 ilə promotorlaşdırılması vasitəsi ilə EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin yüksək, stabilliyə, aktivliyə və selektivliyə malik katalizatorunu ($1.0\%\text{ZrO}_2$, $2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{P}_2\text{O}_5$) hazırlamaq olar. Reaksiya şəraiti $\text{MHS}=0.5\text{s}^{-1}$; EB : hava = 1:6 və ya EB : CO_2 = 1:5; 480°C olduqda O_2 -nin iştirakı ilə bu katalizator üzərində EB-nın konversiyası 62%-ə, St-a görə selektivlik 90%-ə, CO_2 -nin iştirakı ilə isə bu göstəricilər uyğun olaraq 54 və 94%-ə çatır.
2. Sintez olunmuş $30\%\text{Cr}_2\text{O}_3/15\%\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorundan istifadə etdikdə EB-nın verilməsinin həcmi sürətini sənayedə stiolun etilbenzolun birbaşa dehidrogenləşməsindən alınması ilə müqayisədə 4 dəfə artırmaq mümkün olur və bu zaman reaksiya şəraiti $\text{MHS}=2\text{s}^{-1}$, CO_2 : EB = 4, 580°C olduqda CO_2 -nin iştirakı ilə EB-nın konversiyası 64%, stirola görə selektivlik 95% olur.
3. Misin sintez edilmiş katalizatorların tərkibinə daxil edilməsi onların aktivlik və selektivliyini yüksəldir. Reaksiya şəraiti $\text{MHS}=1\text{s}^{-1}$, $\text{QHS}=500\text{s}^{-1}$, 500°C olduqda $1.0\%\text{ZrO}_2, 2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{P}_2\text{O}_5+1\%\text{CuO}$ üzərində CO_2 -nin iştirakı ilə EB-nın konversiyası 62%, St-a görə selektivlik isə 96% olur. $30\%\text{Cr}_2\text{O}_3/1.5\%\text{CuO}/15\%\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ üzərində isə bu göstəricilər 600°C ; $\text{MHS}=2\text{s}^{-1}$; EB: CO_2 =1:4 reaksiya şəraitində uyğun olaraq 67 və 98% olur.
4. Misin sintez edilmiş katalizatorların tərkibinə daxil edilməsi EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulmasına imkan verir. Bu reaksiyaların qoşulması EB-nın St-a konversiyasını yüksəldir. Bu halda $1.0\%\text{ZrO}_2, 2.0\%\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{P}_2\text{O}_5+1\%\text{CuO}$ katalizatoru üzərində 500°C , $\text{MHS}=0.5\text{s}^{-1}$, $\text{QHS}=500\text{s}^{-1}$ reaksiya şəraitində EB-nın konversiyası 65%, St-a görə selektivlik 92%, $30\%\text{Cr}_2\text{O}_3/$

- 1.5%CuO /15%K₂CO₃/Al₂O₃ katalizatoru üzərində isə 580°C, MHS=2s⁻¹ şəraitində bu göstəricilər uyğun olaraq 68 və 92% olur.
5. Müəyyən olunmuşdur ki, CO₂-nin iştirakı ilə EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin karbon-monooksidin buxar konversiyası ilə qoşulması stirol və hidrogenin eyni zamanda və ekoloji cəhətdən zərərsiz alınması prosesini yaratmağa imkan verir.
 6. Karbohidrogenlərin ənənəvi dehidrogenləşmə katalizatoru olan işlədilmiş alüminoksid katalizatorundan EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin effektiv katalizatorunun hazırlanma üsulu müəyyən edilmişdir.
 7. Sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksit və metallarla (Co, Ni) modifikasiya olunmuş seoliddən ibarət katkompozisiya tərkibli katalitik sistemlər n-alkanlar, onların qarışığı, qaz benzini, qaz benzini ilə propan-butan fraksiyasını və birbaşa qovulma benzini ilə propan-butan fraksiyasının qarışığını aşağı temperaturlarda yüksək selektivliklə izokomponentlərə çevirməyə imkan verir. Bu katalitik sistemin komponentləri ayrı-ayrılıqda alkanların aşağı temperaturda izomerləşməsində aktiv deyildirlər və onlar yalnız birlikdə bu prosesi aparırlar.
 8. Müəyyən olunmuşdur ki, MHS_{QB} = 2 s⁻¹, H₂/CH = 1 : 3, 180°C reaksiya şəraitində 0.4%Co/HZSM-5/10%ZrO₂-SO₄²⁻(6%) tərkibli ən effektiv katalizator üzərində QB-nın C₄- və C₇₊ komponentlərinin konversiyası 74%, izo-C₅-C₆ alkanlara görə selektivlik 69% olur.
 9. MHS_{QB}=2 s⁻¹, QHS_{PBF}=500s⁻¹ və 180°C reaksiya şəraitində 0.4%Co/HZSM-5/10% ZrO₂-SO₄²⁻(6%) katalizatoru üzərində QB : PBF qarışığının (1 : 1) konversiyası 84.2%, izoselektivlik isə 44.4% olur.
 10. Alınmış nəticələri izah etmək üçün izomerləşmənin katalizatorun valentlik baxımından doymamış oksigen atomlarının iştirakı ilə baş verən mono- və bimolekulyar mexanizmi irəli sürülmüşdür. Müəyyən olunmuşdur ki, sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksit və metalla modifikasiya olunmuş seoliddən ibarət kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində n-alkanlar və onların

qarışığının, o cümlədən də, qaz benzininin və onun propan-butan fraksiyası ilə qarışığının çevrilməsi bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsi və izomerləşməsinin onların hidrokrekinqi ilə qoşulması yolu ilə gedir

11. EB-nın St-a oksidləşdirici dehidrogenləşməsi və alkanların izomerləşmə reaksiyalarının mexanizmi arasında əlaqə müəyyən edilmişdir. Bu proseslərin hər ikisi oksigenin iştirakı ilə gedir. Aşağı temperaturlu izomerləşmədə bu katalizatorun səthinin elektrofil oksigeni, yüksək temperaturlu oksidləşdirici dehidrogenləşmədə isə bu nukleofil oksigen- reagentdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə nəşr edilmişdir:

1. Тагиев, Д.Б. Влияние оксидов щелочноземельных металлов и неорганических кислот на каталитические свойства оксида алюминия в реакции окислительного дегидрирования этилбензола/ Д.Б. Тагиев, М.Т. Аббасова, К.А. Гюлиева, Н.С. Асадов, Ф.М. Насирова //Азер.Хим. журн., - 2011. №3, -с.80-83.
2. Агаева, С.Б. Превращение н-бутана и н-гексана на цирконий содеожаящих цеолитных катализаторах/ С.Б.Агаева, Д.Б. Тагиев, М.Т. Мамедова, Е.С. Исаева, А.А. Иманова, А.А. Искендерова, Р.В. Стариков, Ф.М. Насирова, С.И. Абасов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, - 2014. № 3, -с.269 – 278.
3. Абасов, С.И. Влияние паровой конверсии СО на превращение этилбензола в стирол в присутствии СО₂ на дегидрирующем алюмохромовом катализаторе /С.И. Абасов, Р.Р. Зарбалиев, М.Т. Мамедова, А.А. Искендерова, Д.Б.Тагиев // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, -2014. Т.15, №4, (60), -с.392 – 399.

4. Абасов, С.И. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах /С. И. Абасов, С. Б. Агаева, Р. В. Стариков, М.Т. Мамедова, А. А. Искендерова, Е. С. Исаева, А. А. Иманова, Д. Б. Тагиев // Журнал Катализ в промышленности, -2015. Т.15, №4., -с.73 – 78.
5. Агаева, С.Б. Изоформинг газового бензина на сульфатированных цеолитных катализаторах /С.Б. Агаева, А.А. Алиева, М.Т. Мамедова, А.А. Искендерова, А.А. Иманова, Р.В. Стариков, С.И. Абасов // Нефтепереработка и нефтехимия, -2016. №11, -с.24 – 28.
6. Abasov, S.İ. The joint processing of gaseous alkanes and natural gasoline over the H-zeolite/ $\text{WO}_4^{2-}(\text{SO}_4^{2-})/\text{ZrO}_2$ catalytic systems / S.İ. Abasov, A.A. Aliyeva, S.B. Agayeva, R.R. Zarbaliyev, M.T. Mamedova, H.D. İbrahimov, D.B. Taqiev //International Journal of Scientific Engineerig and Applied Science, -2017.V.3, №6, -p.53 - 60.
7. Abasov, S.İ. Conversion of a mixture of C_2 - C_4 alkanes and natural gasoline / S.İ. Abasov, A.A Aliyeva., S.B. Agayeva, R.R.Zarbaliyev, M.T.Mamedova, H.D. Ibrahimov, M.İ. Rustamov //Processes of Petrochemistry and oil Refining, 2017.Vol. 18, №3, -p.258 - 264.
8. Abasov, S.I. The conversion of n-heptane, n-butane, and there amixture on the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ and HMOR/ $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst systems / S.I.Abasov, A.A. Alieva, S.B. Agaeva, R.R. Zarbaliyev, H.D. Ibragimov, D.B.Tagiev // Journal of Chemical Problems, -2017. V. 15, №.2, p.226-231.
9. Абасов, С.И. Превращение н-гептана, н-бутана и их смеси на каталитических системах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$ и HMOR/ $\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$ / С.И. Абасов, С.Б. Агаева, Е.С. Исаева, А.А. Иманова, А.А. Искендерова, А.А. Алиева, Р.Р.

- Зарбалиев, Д.Б. Тагиев// Журнал прикладной химии,- 2018.Т.91, №6, -с.838 - 845.
10. Мамедова, Т.М. Совместное дегидрирование этилбензола в стирол и паровая конверсия монооксида углерода на магний-циркониевом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, -2019. №9, -с.18 - 22.
 11. Мамедова, М.Т. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene in styrene on $\text{Mg,ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // Processes of Petrochemistry and oil refining, -2019.Vol.20, №4, -p.347 - 355.
 12. Mamedova, M.T. Study of the conjugation of ethylbenzene dehydrogenation to styrene with steam conversion of carbon monoxide on a magnesium-zirconium catalyst //Journal of physical chemistry and biophysics, -2019.V.9, №1, -p.1-5.
 13. Мамедова, М.Т. Низкотемпературное изомеризационное превращение газового бензина на модифицированных цеолитных катализаторах //Бутлеровские сообщения, - 2020. Т.62, №5, -с.43-50.
 14. Мамедова, М.Т. Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на отработанном алюмохромовом катализаторе // Журнал прикладной химии, -2020.Т93, №.3, -с.64 - 70.
 15. Mamedova, M.T. Effect of carbon dioxide on oxidative ethylbenzene dehydrogenation in the presence of aluminium-chronium catalysts // Azerbaijan Chemistry journal, -2021. №2, -p.69-79.
 16. Abasov, S. I. Effect of gaseous alkanes on conversion of straight-run naphtha in the presence of $\text{Co(Ni) (ZSM-5, MOR, Al}_2\text{O}_3)/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ composite catalysts /S. I. Abasov, S. B. Agayeva, D. B. Taghiyev, M. T. Mamedova, R. R. Zarbaliyev, A. A. Iskenderova, A. A. Imanova, E. S. Isayeva,

- F. M. Nasirova // Russian Journal of Applied Chemistry, - 2021. Vol. 94, No.7, -pp. 932–941.
17. Мамедова, М.Т. Низкотемпературное изомеризационно-диспропорционное превращение C_4 – C_7 алканов и газового бензина на композиционном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, -2022. №1, -с.41-45.
18. Мамедова, М.Т. Превращение газового бензина на композиционных каталитических системах //НефтеГазоХимия, -2022. №1-2, -с.5-9.
19. Mamedova, M.T. Initiation of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and low-temperature isomerization of n-alkanes by composite catalytic systems // Processes of Petrochemistry and oil refining, -2022. №1, -p.374-387.
20. Абасов, С. И. , Агаева, С. Б., Мамедова, М.Т., Стариков, Р. В., Исаева, Е. С., Искендерова, А. А., Иманова, А. А., Тагиев, Д. Б. /Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий цеолитных катализаторах //II Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Самара: -2 – 5 октября, - 2014, -с.154.
21. Тагиев, Д.Б., Абасов, С.И., Мамедова, М.Т., Зарбалиев, Р.Р., Агаева, С.Б., Насибова, А.Р. / Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол // S.C. Mehdiyev in 100 illik yubileyinə həsr olunmuş neft-kimya sintezi üzrə respublika elmi-praktik konfransın materialları, Bakı: - 2 – 3 dekabr, -2014, -s.26 – 27.
22. Мамедова, М.Т., Искендерова, А.А., Тагиев, Д.Б. /Превращение этилбензола в стирол в присутствии CO_2 на алюмохромовом катализаторе // А.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II respublika Elmi konfransının materialları, Bakı: - 28 – 29 noyabr, -2014, -s.225 – 228.

23. Агаева, С. Б., Алиева, А.А., Мамедова, М.Т., Искендерова, А. А., Иманова, А. А., Насирова, Ф.М., Насибова, А.Р., Исаева, Е. С., Асадов, Н.С. / Изоформинг газового бензина на цирконий-цеолитных каталитических системах// Akademik Toğrul Şahtaxtinskiy 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı, Bakı: -22 oktyabr, - 2015, -s.203.
24. Мамедова, М.Т., Абасов, С. И., Агаева, С. Б., Стариков, Р. В., Искендерова, А. А., Исаева, Е. С., Иманова, А. А., Тагиев, Д. Б. /Преобразование газового конденсата на морденитных катализаторах, содержащих кобальт, никель и цирконий //7-ая Всероссийская цеолитная конференция с международным участием«Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», Звенигород: -16-18 июня, - 2015 г. -с.191-192.
25. Мамедова, М.Т., Абасов, С. И., Агаева, С. Б., Стариков, Р. В., Искендерова, А. А., Исаева, Е. С., Иманова, А. А., Тагиев, Д.Б. /Сопряжение паровой конверсии монооксида углерода дегидрированием этилбензола стирол на низкотемпературном магнийциркониевом катализаторе //Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans, Gəncə: -05-06 may, - 2015, -s.55-58.
26. Tagiyev, D.B., Agayeva, S.B., Мамедова, М.Т., Starikov, R.V., Zarbaliyev, R.R., Nasibova, A.P. /Cobalt and nikel modified mordenite-zirkonia catalysts for gas condensate components isomerization//Ecomod Conference, Bostan: - 15-17 July, -2015, -p.65.
27. Abasov, S.I., Mamedova, M.T., Zarbaliyev, R.R., Agayeva, S. B., Iskenderova, A.A., Nasibova, A.R., Tagiev, D.B. /Conjugation of carbon monoxide steam conversion with ethylbenzene to styrene dehydrogenation in the presence of

- CO₂ // X international conference "Mechanisms of Catalytic Reactions", Svetlogorsk: -2 – 6 October, -2016, -p.113.
28. Абасов, С.И. ., Агаева, С.Б., Мамедова, М.Т., Тагиев, Д.Б., Алиева, А.А., Искендерова, А.А., Иманова, А.А., Насирова, Ф.М. /Активация совместного превращения газовых и жидких алканов на полифункциональных системах Со/Н-носитель – WO₄²⁻(SO₄²⁻)ZrO₂. //II Всероссийская научная конференция с международным участием. Плес: -20-30 июня, - 2017, -с.203-204.
29. Мамедова, М.Т., Абасов, С.И. ., Тагиев, Д.Б., Агаева, С.Б. /New direction of refining of gaseous alkanes //IV международная конференция Боресковские чтения, Новосибирск: -19-21 апреля, - 2017, -с.79.
30. Məmmədova, M.T., Abasov, S.İ., Ağayeva, S.B., İskəndərova, A.Ə., İmanova, A.Ə., Zərbəliyev, R.R., Nəsiyova, Ə.R., Tağıyev, D.B. /Etilbenzolun stirola dehidrogenləşməsi və karbon monooksidin su buxarı ilə konversiyası reaksiyalarının əlaqələnməsi // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К. Зейналова, Баку:- 29- 30 июня, -2017, -с.147.
31. Tağıyev, D.B., Abasov, S.I., Agayeva, S.B., Mamedova, M.T., Alieva, A.E., İsaeva, Y.S., Iskenderova, A.A., İmanova, A.A. /The effect of hydrogen on the confersion of a mixture of C₇H₁₆:C₄H₁₀ on the MOR/WO₄²⁻ZrO₂ catalytic system // III Scientific-Technological Symposium "Catalytic hydroprocessing in oil refining", Lyon: -16-20 April, -2018, p.212-213.
32. Мамедова, М.Т., Абасов, С.И., Худиев, А.Т., Зарбалиев, Р.Р., Насирова, А.Р., Исаева, Е.С. /Превращение ЭБ в сти-

рол в присутствии воздуха и CO_2 // Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, Баку: -9 – 10 октября -2018, -с. 99.

33. Abasov, S.I., Mamedova, M.T., Agayeva, S.B., Iskenderova, A.A., Imanova, A.A., İsayeva, Y.S., Tagiyev, D.B. /Joint conversion of gas gasoline and butane fraction on the modified zeolite-containing catalysts // 4th International Turkic World Conference of Chemical Science and technologies, Kiev: -07-10 September, -2018,-p. 124.
34. Mamedova, M.T., Tagiyev, D.B., Abasov, S.I., Zarbaliyev, R.R., Nasibova, A.R. /Conversion of ethylbenzene to styrene over modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and alumochromate catalysts //4th International Turkic World Conference of Chemical Science and technologies, Kiev: -07-10 September, -2018,-p. 125.
35. Мамедова, М.Т., Абасов, С.И., Зарбалиев, Р.Р., Насибова, А.Р., Худиев, А.Т., Чалабова, К.С. /Конверсия этилбензола в стирол на $\text{ZrO}_2/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ катализаторе // IV Всероссийский (с международным участием) научный симпозиум: Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов, Суздаль: -1 – 3 июля, - 2019,-с.341-342.
36. Мамедова, М.Т., Агаева, С.Б., Зарбалиев, Р.Р., Худиев, А.Т., Абасов, С.И., Исаева, Е.С., Тагиев, Д.Б. /Изомеризационно-синкретизационное превращение индивидуальных углеводородов и их смеси на композиционных $\text{Me}/\text{цеолит}/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ катализаторах // IV Всероссийский (с международным участием) научный симпозиум: Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных

катализаторов и адсорбентов, Суздаль: -1-3 июля, - 2019,- с.338-340.

37. Мамедова, М.Т. /Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на $\text{MgO}, \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе // The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”. Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Baku: - 2-4 October, -2019, -p.328-333.
38. Mamedova, M.T., Tagiyev, D.B., Abasov, S.I., Agayeva, S.B., Xudiyev, A.T., Imanova, A.A., Nasirova, F.M. /Effect of alkaline earth metal oxides and various acids on the catalytic properties of alumina on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene //5 International Turkic World Conference on Chemical Science and Technologies-ITWCCST, Sakayra: - 25-29 October, -2019, -p.113-114.
39. Mamedova, M.T., Tagiev, D.B., Abasov, S.I., Xudiyev, A.T., Suleymanova, E.I., Zarbaliyev, R.R., Nasibova, A.R. / Conversion of ethylbenzene to styrene on a phosphated zirconium-magnesium-aluminum catalyst //International Conference on Actual Problems of Chemical Engineering, Baku: - 24 – 25 December, -2020, -p.92-97.
40. Мамедова, М.Т., Абасов, С.И., Тагиев, Д.Б., Зарбалиев, Р.Р., Худиев, А.Т., Насибова, А.Р. /Превращение этилбензола в стирол в присутствии CO_2 // IV Российском конгрессе по катализу «Роскатализ», Казань: - 20 -25 сентября, -2021, -с.642-643.
41. Məmmədova, M.T., Abasov, S.İ., Ağayeva, S.B., İskəndərova, A.Ə., Zərbəliyev, R.R., Nəsirova, F.M., Nəsibova, Ə.R. /Qaz benzini və propan - butan fraksiyası qarışığının kompozisiya tərkibli katalizator üzərində konversiyası // Akademik Nadir Mir-İbrahim oğlu Seyidovun 90 illik

- yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı "Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar", Bakı: -19-20 may, -2022, -s.82.
42. Məmmədova, M.T., Abasov, S.İ., Ağayeva, S.B., İmanova, A.A., Xudiyev, Ə.T., İsayeva, Y.S., Çələbova, K.S., Tağıyev, D.B. /Qaz benzinini kompozisiya tərkibli katalizator üzərində çevrilməsinə temperaturun təsiri// Akademik Nadir Mir-İbrahim oğlu Seyidovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı "Katalizatorlar, olefinlər əsaslı yağlar", Bakı: -19-20 may, -2022, -s.86.
 43. Mamedova, M.T. /Similarity between the mechanism of the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene and the isomerization of n-alkanes //Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials", Novosibirsk: -31oktyabr – 3 noyabr, -2022, -p.104-105.
 44. Mamedova, M.T. / Isomerization of mixtures of n-alkanes on modified zirconium sulfate catalysts // Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials", Novosibirsk: -31oktyabr – 3 noyabr, -2022, -p.106-107.
 45. Mamedova, M.T., Abasov, S.I., Tagiev, D.B., Agayeva, S.B., İskenderova, A.A., İsayeva, Y.S., Zərbəliyev, R.R., İmanova, A.S., Asadov, N.S./ Innovative conjugated synthesis reactions of isoalkanes and styrene // 6-th International Turkic World Conference on Chemical Science and Technologies, Bakı: -26-29 October, -2022, -p.85.



Dissertasiyanın müdafiəsi 10 oktyabr 2023-cü il saat 10⁰⁰-da
Azərbaycan Pespublikasi Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.

Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.16 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1025, Bakı şəhəri, Xocalı prospekti 30

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında www.nkpi.az yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 7 sentyabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.09.2023

Kağızın formatı: A5

Həcm: 79393

Tiraj: 100