

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİTLƏR ÜZƏRİNDƏ  
METİLTŚİKLOHEKSANIN METİLTŚİKLOHEKSADİENƏ  
SELEKTİV OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏ  
REAKSİYASININ OPTİMAL LAYİHƏLƏNDİRİLMƏSİNİN  
ELMİ ƏSASLARI**

İxtisas: 3303.01 – Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Elm sahəsi: Texnika

İddiaçı: **Əlibala İsmixan oğlu Kərimov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2023**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik Murtuza Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Seolit katalizi" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçi: texnika elmləri doktoru, akademik  
**Ağadadaş Mahmud oğlu Əliyev**

Elmi rəhbər: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Zümrüd Abdilmütəllib qızı Şabanova**

Rəsmi opponetlər: texnika elmləri doktoru, professor  
**Əbülfəz İsmayıl oğlu Babayev**  
texnika elmləri doktoru, dosent  
**Nərminə Rüfət qızı Abdullayeva**  
texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**İradə Həsən qızı Məlikova**

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:



kimya elmləri doktoru, akademik  
**Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Zaur Zabil oğlu Ağamalıyev**

Elmi seminarın sədri:

texnika elmləri doktoru, dosent  
**Səyyarə Qulam qızı Əliyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Asan əldə olunan materiallar əsasında doymamış üzvi birləşmələrin effektiv sintezi proseslərinin sənayeləşdirilməsi müasir kimya texnologiyasının mühüm problemlərindən biri hesab edilir. Bu sinif birləşmələr içərisində xüsusi yer alitsiklik dien karbohidrogenlərinə məxsusdur. Alitsiklik dien karbohidrogenləri müxtəlif sinif polufunksional birləşmələrin sintezi üçün əsas ilkin maddələr hesab olunur. Bu birləşmələrin funksional törəmələri aktiv ikiqat rabitələri hesabına xüsusi təyinatlı polimer və kompozisiya materiallarının, fizioloji aktiv maddələrin və eyni zamanda təbii birləşmələrin analoqlarının və dərman preparatlarının məqsədyönlü sintezində tətbiq olunur.

Alitsiklik dien karbohidrogenlərindən xüsusilə 1,3-metilsikloheksadien reaktiv mühərrik yanacaqları üçün yüksək sıxlıqlı komponentlərin alınmasında, epoksid qatranlarının sərtləşdiricisi, sənayedə və xalq təsərrüfatında tətbiq olunan mühüm üzvi maddələrin sintezi üçün ilkin xammal kimi istifadə olunur.

Hal-hazırda metilsikloheksadien əsasən maye fazada uyğun olefinlərin halogenli törəmələrinin dehidrohalogenləşməsi ilə alınır. Lakin bu üsulların əsas çatışmayan cəhətləri prosesin maye fazada aparılması, məqsədli məhsula görə seçiciliyin aşağı olması və reaksiya məhsullarının ayrılmasının çətinliyi ilə bağlıdır.

Neft və onun emal məhsullarında kifayət qədər geniş resursları olan naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ilə alitsiklik dien karbohidrogenlərinin sintezi oksidləşdirici heterogen katalizdə mühüm istiqamət hesab olunur. Bu baxımdan metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi yolu ilə qiymətli məhsulun – metilsikloheksadien-1,3-ün sintezi mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Hal-hazırda daha çox naften karbohidrogenlərinin oksigensiz şəraitdə katalitik dehidrogenləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuşdur<sup>1</sup>. Məlumdur ki, bu reaksiyalar, termodinamiki məhdudlaşır, sərt şəraitdə

---

<sup>1</sup> Meng, J. A Review of Catalysts for Methylcyclohexane Dehydrogenation / Meng, J., Zhou, F., Ma, H. [et al.] // Top Catal, – 2021. 64, – p.509-520. <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01465-6>

karbohidrogen fraksiyalarının bir qismini qatranlaşmasına və aromatləşməsinə gətirib çıxarır, bundan başqa istifadə olunan katalizatorun deaktivləşməsinə və tez koklaşmasına səbəb olur. Hidrogen akseptoru kimi molekulyar oksigendən istifadə edilməsi bu prosesləri daha yumşaq şəraitdə aparmağa və yuxarıda göstərilən fəsadların qarşısını almağa imkan verir.

Naften karbohidrogenlərinin katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşmə proseslərinin effektiv həyata keçirilməsi məqsədi ilə yüksək aktiv və selektiv katalizatorların alınmasında seolit katalizatorlarının tətbiqi böyük maraq doğurur. Lakin ədəbiyyatda seolit əsaslı katalizatorlar üzərində metilsikloheksanın 1,3-metilsikloheksadienə katalitik oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyaları haqqında ədəbiyyat məlumatları kifayət qədər deyildir. Mövcud katalizatorlar üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası əsasən toluolun alınması istiqamətində gedir.<sup>2,3</sup>

Məhz bu baxımdan metilsikloheksanın aşağı temperaturda və atmosfer təzyiqi altında 1,3-metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşdirməsi üçün yüksək stabilliyə, katalitik aktivliyə və seçiciliyə malik seolit əsaslı katalizatorların işlənilməsi və hazırlanması, bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının, ehtimal olunan mərhələli getmə mexanizminin öyrənilməsi, kinetik model əsasında optimal reaktor tipinin seçilməsi, nəzəri optimallaşdırılmasının aparılması, reaktor elementinin verilmiş məhsuldarlığa uyğun olaraq optimal konstruktiv ölçülərinin hesablanması və prosesin tam riyazi modelinin yaradılması kifayət qədər aktualdır və metilsikloheksanın dehidrogenləşmə prosesinin sənayeləşdirilməsinin əsas məsələsidir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Dissertasiya işində tədqiqat obyektı kimi müxtəlif keçid elementlərinin kationları ilə ion-mübadilə üsulu vasitəsilə modifikasiya olunmuş metalseolit katalizatorları

---

<sup>2</sup> Cromwell, D.K. Enhanced methylcyclohexane dehydrogenation to toluene over Ir/USY catalyst / D.K.Cromwell, P.T.Vasudevan, B.Pawelec [et al.] // Catalysis Today, - 2016. Vol. 259, - p.119-129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.030>.

<sup>3</sup> Сулейманова, Э.Т. Развитие исследований в области получения и использования алициклических углеводородов и их функциональных производных / Э.Т. Сулейманова, Х.М. Алимарданов, М.Ф. Аббасов [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2008. №3-4, – с.35-36.

götürülmüşdür. Tədqiqatın predmeti modifikasiya edilmiş metal-seolit katalizatorları üzərində metiltsikloheksanın uyğun alitsiklik diene oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqi, prosesin kinetik və riyazi modelləşdirilməsi, optimal reaktor tipinin seçilməsi və prinsiplial texnoloji sxemin qurulmasından ibarət olmuşdur.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** Seolit tərkibli katalitik sistemlər üzərində molekulyar oksigenin iştirakı ilə buxar fazada metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadiene oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin sənayedə reallaşdırılması məqsədilə bu proses üçün aktiv tərkibli metalseolit katalizatorunun işlənilib hazırlanması, reaksiyanın mexanizminin aydınlaşdırılması, kinetik və riyazi modellərin və qurğunun prinsiplial texnoloji sxeminin qurulmasından ibarətdir.

Bu məqsədlə tədqiqat işində qarşıya aşağıdakı vəzifələr qoyulmuş və həll edilmişdir:

- Keçid elementlərinin kationları ilə modifikasiya olunmuş metalseolit sintezi, metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında metalseolit katalizatorlarının fiziki-kimyəvi xassələri, quruluş xüsusiyyətləri və katalitik aktivlikləri arasında əlaqənin öyrənilməsi;

- Buxar fazada metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadiene oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün yüksək effektiv və selektiv katalizatorun seçilməsi;

- Seçilmiş aktiv katalizator üzərində bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi tədqiqi;

- Reaksiyanın getmə mexanizminin ehtimal olunan mərhələli sxeminin seçilməsi;

- Prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modelin işlənilib hazırlanması;

- Prosesin tam riyazi modelinin yaradılması və nəzəri optimallaşdırılmasının aparılması;

- Optimal reaktor tipinin seçilməsi və prinsiplial texnoloji sxemin qurulması.

**Tədqiqat metodları.** Kompleks tədqiqatlar və işlər fiziki-kimyəvi analizin müasir metodlarından (AAS, ICP, GC, GC-MS və s.) istifadə olunması ilə, kompyuter texnologiyalarının tətbiqi ilə heterogen katalizin mühüm qanunauyğunluqlarının nəzərə alınması ilə

həyata keçirilmişdir. Təcrübələrin aparılması zamanı müasir cihazlar, ləvazimat, alət və ölçü vasitələrindən istifadə edilmişdir. Təcrübi və nəzəri sınaqlarla aparılmış işlərin nəticələrinin obyektivliyi, dəqiqliyi və doğruluğu müəyyən edilmişdir.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

–Metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə parsial oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv metalseolit katalizatorun seçilməsi üçün aparılan tədqiqatların nəticələri;

–Metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası üçün seçilmiş yeni yüksək effektiv metalseolit katalizatoru;

–Əsas və əlavə reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə və sərf olunma sürətini təsvir edən seolit katalizatorları üzərində metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin ümumi kinetik modeli;

–Metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin ümumi riyazi modeli;

–Metiltsikloheksanın metiltsikloheksadienə parsial oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının nəzəri optimallaşdırılmasının nəticələri.

### **Tədqiqatın elmi yeniliyi:**

- Keçid elementlərinin kationları ilə modifikasiya edilmiş metalseolit katalizatorları üzərində metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası tədqiq olunmuşdur.
- Katalizatorların ayrı-ayrı komponentlərinin onların aktivliyinə təsiri aşkar edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tərkibində keçid metalları olmayan seolitlər metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında aşağı aktivliyi ilə xarakterizə olunur.
- Polikomponentli seolit tərkibli sistemlərin fiziki-kimyəvi və eləcə də keçid elementlərinin katalitik xassələrinin kompleks tədqiqatları nəticəsində metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün kobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) və xrom ( $\text{Cr}^{3+}$ ) kationları ilə modifikasiya edilmiş klinoptilolit seoliti əsaslı metalseolit katalizatoru seçilmişdir.
- Seçilmiş yüksəkeffektiv modifikasiya olunmuş seolit katalizatoru

üzərində metiltsikloheksanın molekulyar oksigen iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş və reaksiyanın ehtimal olunan getmə mexanizmi aydınlaşdırılmışdır.

- Modifikasiya olunmuş metalseolit katalizatorları üzərində metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının seolit səthi üzərində kimyəvi çevrilmələrin əsas marşrutlarını təsvir edən nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır.
- Prosesin nəzəri optimallaşdırılması aparılmış, kinetik model əsasında optimal reaktor tipi seçilmiş, reaktor elementinin verilmiş məhsuldarlığa uyğun olaraq optimal konstruktiv ölçüləri hesablanmış və prosesin tam riyazi modeli yaradılmışdır.
- Metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin sənayedə reallaşdırılması üçün qurğunun prinsiplial texnoloji sxemi hazırlanmışdır.

**Tədqiqatların nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** İşin aparılmasında ilk dəfə olaraq metiltsikloheksanın uyğun alitsiklik dien-1,3 metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesi üçün yüksək effektiv katalitik sistemlərin seçilməsi prinsiplərinin formalaşdırılması üçün nəzəri təsəvvürlər yaradılmışdır. Aparılmış nəzəri və təcrübi tədqiqatlar əsasında metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün yüksək effektiv polikomponentli ultradispers seolit tərkibli katalitik sistemlər işlənib hazırlanmışdır. Bahalı sintetik seolitlər əvəzinə onların təbii analoqlarının, karbohidrogenlərin oksidləşdirici çevrilməsi proseslərində istifadə olunma imkanları nəzəri və təcrübi əsaslandırılmışdır.

Təcrübi nəticələrə əsaslanaraq reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və istehsalata tətbiqi məqsədi ilə uyğun optimal reaktor tipi seçilmiş və prosesin prinsiplial texnoloji sxemi hazırlanaraq təklif olunmuşdur.

Metiltsikloheksanın 1,3-metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün seçilmiş optimal katalizator tərkibi patentləşdirilmişdir.

Dərc olunmuş dissertasiya işinin nəticələri oksidləşdirici

heterogen kataliz və oksidləşdirici çevrilmə proseslərinin modelləşdirilməsi sahəsində tədqiqatlarla məşğul olan mütəxəssislər tərəfindən istifadə edilə bilər.

**Aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiya işi üzrə 18 elmi əsər, o cümlədən 9 məqalə (2 həmmüəllifsiz), 8 məruzələrin tezisi dərc edilmiş və 1 Azərbaycan Respublikasının patenti alınmışdır.

Dissertasiya işinin əsas elmi nəticələri aşağıda adları qeyd olunan jurnallarda çap edilib: Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» (Россия), Azerbaijan Chemical Journal, Chemical Problems Journal (Azerbaijan), Журнал прикладной химии (Россия), Azərbaycan Texniki Universiteti Elmi əsərlər jurnalı.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı Respublika və beynəlxalq konfranslarda müzakirə edilmiş və məruzə edilmişdir:

1-st International Scientific Conference of young scientists and specialists "The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)" (Baku, 2014); 7-я Всероссийская цеолитная конференция "Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы", (Звенигород, 2015); 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, (28 october-1 november, Sarayevo, 2015); Международная научно-техническая конференция «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах» посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова, (Баку, 2017); Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Məruzələrin tezisləri, (Bakı-2015); Azerbaijan national academy of sciences council of young scientists and specialists. ANAS-70, (Baku, 02-04 november, 2015); M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, (Bakı-2015).

### **Müəllifin şəxsi iştirakı.**

Müəllif dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində - işin planlaşdırılmasında, ədəbiyyat materiallarının toplanmasında, əsas eksperimental tədqiqatların, riyazi hesablamaların aparılmasında müstəqil olaraq iştirak etmiş, o cümlədən məqalə, tezis və dissertasiyanın yazılmasında şəxsən özü iştirak etmişdir. Çap olunmuş elmi əsərlərdə



müəllifin payı həlledicidir.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Seolit katalizi” laboratoriyasında həyata keçirilmişdir.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, 124 istifadə olunmuş ədəbiyyat mənbəyindən ibarətdir. Dissertasiya işində 12 cədvəl, 10 şəkil və ümumi həcmi 150 çap vərəqi ilə əhatə olunmuşdur. Dissertasiya işi şəkillər, cədvəllər, ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla 185200 işarədən (giriş 13480, I fəsil 64900, II fəsil 31200, III fəsil 37290, IV fəsil 20900, V fəsil 15300 və nəticə 2130) ibarətdir.

Dissertasiyanın **giriş** hissəsində tədqiqatın mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və vəzifələri formalaşdırılmış, tədqiqatın obyektini və predmetini müəyyən olunmuş, müdafiəyə çıxarılan əsas nəticələr təsvir olunmuş, yerinə yetirilən işlərin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti, həmçinin tədqiqat nəticələrinin aprobeşiyası və nəşrlər üzrə məlumatlar verilmişdir.

**Birinci fəsil** problemin müasir vəziyyəti üzrə qısa icmal verilmiş, mövcud işlər kritik nəzərdən keçirilmiş, məlum katalizatorlar, naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarının kinetika və mexanizmi, bu proseslərin optimallaşdırılmasına aid məlumatlar göstərilmişdir.

Aparatların təsviri, təcrübələrin aparılma və reaksiya məhsullarının analizi metodikaları **ikinci fəsildə** göstərilmişdir. Bu fəsildə axın tipli laboratoriya təcrübə qurğusunun sxemi təsvir olunmuş, metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üzrə təcrübələrin aparılması, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, katalizatorların hazırlanması və eksperimental materialların ilkin emalı metodikaları verilmişdir.

**Üçüncü fəsil** metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün yüksək aktiv və effektiv katalizatorların seçilməsi üzrə tədqiqatların nəticələrinə həsr edilmişdir. Problemin həll edilməsinin ümumi konsepsiyası ümumiləşdirilmiş və aparılmış, ayrı-ayrı katalitik sistemlərin aktivliyi, hazırlanma metodikası və fiziki-kimyəvi xarakteristikaları arasında əlaqə nəzərdən keçirilmişdir.

**Dördüncü** fəsildə aktiv katalizator üzərində metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetikasi və mexanizminin tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir.

**Beşinci fəsildə** isə metiltsikloheksanın metiltsikloheksadiene selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə reaksiyasının nəzəri optimallaşdırılması, kinetik model əsasında uyğun reaktorun seçilməsi haqqında məlumatlar öz əksini tapmışdır.

Dissertasiya işinin xülasəsi olaraq **yekun və nəticələrdə** ümumi nəticələr, əldə edilmiş və aparılmış tədqiqatların əsas nailiyyətləri formalaşdırılmışdır. Sonda istinad olunmuş ədəbiyyat mənbələrinin siyahısı verilmişdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Xammal və reaksiya məhsullarının analizi, reaksiyasının aparılma metodikası və istifadə olunmuş qurğunun təsviri.**

Metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin tədqiqi üçün 3 hissədən - hazırlıq hissəsi, katalitik hissə və analitik hissədən ibarət laboratoriya təcrübə qurğusu yığılmışdır. Hazırlıq hissəsinə qazların (azot, oksigen və helium) təmizləməsi sistemi daxildir. Katalitik hissə tərپәнməz katalizator təbəqəsi olan U formalı kvars reaktordan ibarət olmuşdur. Analitik hissə birbaşa katalitik hissəyə qoşulmuş xromatoqrafdan ibarətdir. Reaksiya məhsulları əvvəlcə GC-MS-də (Agilent 7890 GC, Agilent 5975 MS) keyfiyyətcə identifikasiya edilmiş, TCD və FID (alov ionlaşma detektoru) ilə təchiz edilmiş Agilent 7890 GC qaz xromatoqrafında analiz olunmuşdur.

Tədqiqat zamanı sintetik NaA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0$ ), NaX ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,9$ ), NaY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,2$ ), həmçinin Azərbaycan Respublikasının Aydağ yatağının təbii klinoptilolit ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8,68$ ), Çananab yatağının mordenit ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9,6$ ), eyni zamanda onların  $\text{H}^+$  və keçid elementlərinin kationları ilə modifikasiya olunmuş formalarından istifadə olunmuşdur.

Seolitlərin  $\text{H}^+$  formalarının almaq üçün  $120-150^\circ\text{C}$ -də qurudulmuş seolitləri üçboğazlı kolbada 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (və ya  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) məhlulu

ilə qarışdıraraq üç dəfə, hər dəfə iki saat olmaqla 80-90°C temperaturda qızdıraraq  $\text{NH}_4^+$  formaları alınmışdır. Sonra bu nümunələr  $\text{Cl}^-$  və  $(\text{NO}_3)^-$  ionlarından yuyularaq 80-120°C-də beş saat müddətində quruducu şkafda qurudulmuş və 350-400°C və 500-550°C temperaturda 3-5 saat prosesi aparmaqla onların  $\text{H}^+$  formaları alınmışdır.

Təbii seolitlər əsasında metalseolit katalizatorlarını sintez etməzdən əvvəl təbii seolitlər dealüminiumlaşdırılmışdır. Bunun üçün dənələrinin ölçüsü 0,25-0,63 mm olan fraksiyadan 50 q götürülmüş, litrlik kolbada 1N HCl məhlulu ilə 95-96°C-də 2 dəfə, hər dəfə iki saat olmaqla saxlanmış, yuxarıda göstərilən üsulla ardıcıl olaraq yuyulmuş, qurudulmuş və termiki emal olunmuşdur.

Katalizatorlar aşağıda göstərilən üsulla hazırlanmışdır: müəyyən miqdarda 100-120°C-də quruducu şkafda qurudulmuş seolit nümunəsi litrlik yumrudib kolbaya yerləşdirilmiş, sonra tərkibində seolit kütlesinə uyğun olaraq hesablanmış miqdarda ardıcıl olaraq keçid elementlərinin duzlarının məhlulları damcı-damcı əlavə edilmiş və bu qarışıq kationlar tam mübadilə olunana qədər 5-10 saat müddətində qarışdırılmışdır. Seolit tərkibinə daxil edilmiş metalların miqdarının təyini Agilent 7700 ICP-MS aparatında, ionspektral analiz vasitəsilə müəyyən olunmuşdur. İon mübadiləsi bitdikdən sonra katalizator distillə suyu ilə yuyulmuş, 80-120°C-də qurudulmuş, preslənmiş, sonra dənələrinin ölçüsü 0.25-0.63 mm olan fraksiyaya ayrılmışdır. Alınmış fraksiya 400°C-də 3 saat müddətində termiki emal olunmuşdur.

Reaktora eyni həcmdə (2 sm<sup>3</sup>) katalizator nümunəsi doldurulmuş və hava axınında ( $V=3000$  saat<sup>-1</sup>) 2 saat müddətində 400°C temperaturda aktivləşdirilmişdir.

Metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında katalizatorların aktivliyi isə 280-380°C intervalında, reaksiya qarışığının 1000-3000 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətləri, reagentlərin və qaz durulaşdırıcının müxtəlif mol nisbətində aparılmışdır.

### **Metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv katalizatorların seçilməsi**

Metilsikloheksanın 1,3-metilsikloheksadinə oksidləşdirici de-

hidrogenləşmə reaksiyası üçün yüksək effektiv polikomponentli ultraspers metalseolit katalizatoru seçilmişdir.

Metiltsikloheksanın metalseolit katalizatorları üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə aid aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, müxtəlif amillərdən - seolitın tipindən, quruluş xüsusiyyətlərindən, reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq reaksiya nəticəsində məqsədli məhsul - metiltsikloheksadien ilə yanaşı, metiltsikloheksen, toluol, ksilollar və karbon-dioksidi əmələ gəlir. Reaksiya məhsullarının çıxımına seolitın məsaməli quruluşu, onun fiziki-kimyəvi xassələri, həmçinin seolitın daxil edilən kationların təbiəti, qatılığı və reaksiyanın aparılma şəraiti təsir göstərir.

Əvvəlcə metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyalarında ilkin seolitlərin katalitik aktivliyi tədqiq edilmiş və tədqiqat nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Alınmış nəticələr sübut etmişdir ki, daxilli boşluqları metiltsikloheksan molekulları üçün ölçətan olan fojazit tipli seolitlərin Na – formaları yalnız dərin oksidləşmə zamanı aktivdir və bu seolitlər metiltsikloheksanın metiltsikloheksenə və metiltsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsini aktivləşdirmir. Bu, metiltsikloheksanın fojazitlərdə qüvvətli adsorbsiyası ilə izah olunur. Geniş məsaməli seolitlərdən (NaX, NaY) fərqli olaraq kiçik səthə (8,0-20,0 m<sup>2</sup>/q) malik və məsamələrinin ölçüsü (4,2-4,9 Å) kiçik olan dar məsaməli seolitlər metiltsikloheksanın metiltsikloheksenə selektiv çevrilməsinə səbəb olur.

**Cədvəl 1**

**Seolitlərin ilkin formaları üzərində metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin nəticələri (T=380°C, V=2000 saat<sup>-1</sup>, metiltsikloheksan:O<sub>2</sub> = 1:1)**

Seolit	X, %	S, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %					
			C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
NaX	42,4	-	-	-	35,5	-	-	6,9
NaY	46,3	-	-	-	38,2	0,5	-	7,6
HY	62,1	-	-	-	32,8	3,5	22,3	3,5
Mor.	23,6	0,8	7,3	0,2	13,9	-	-	2,2
H-Mor.	44,4	-	0,5	-	28,9	0,9	13,3	0,8
Klin.	28,2	3,9	13,2	1,1	12,3	-	-	1,6
H-Klin.	36,4	-	2,3	-	25,5	0,3	7,8	0,5

Cədvəl 1-dən görünür ki, klinoptilolit və mordenitin qələvi kation formaları metilsikloheksenin əmələ gəlməsi reaksiyasında daha aktiv və selektivdir.

Darməsəmali seolitlərin kation formaları içərisində metilsikloheksadienin nisbətən yüksək çıxımı təbii klinoptilolit üzərində müşahidə olunur. Sonrakı tədqiqatlarda məlum dehidrogenləşmə katalizatorlarının tərkibinə daxil olan metal kationları (Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Mo) ilə klinoptilolitə modifikasiya edilməsi həmin katalizatorların aktivliyinin dəyişməsinə gətirib çıxarır (cəvəl 2.). Müəyyən edilmişdir ki, həmin metal kationlarının təsiri eyni deyil və ayrı-ayrılıqda həmin kationlar metilsikloheksadienin çıxımına görə nisbətən aşağı katalitik aktivlik nümayiş etdirir.

**Cədvəl 2**

**Modifikasiya edilmiş təbii klinoptilolit üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi (T=380°C, V<sub>h</sub>=2000 saat<sup>-1</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1:5,3)**

№	Tərkibi, kütlə%	X, %	S, %	Reaksiya məhsullarının çıxımı, %			
				C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
1	Zn (0,2)	7,6	7,9	0,9	0,6	5,2	0,9
2	Cu (0,5)	28,9	1,03	3,8	0,3	8,5	16,3
3	Cr (0,1)	21,4	21,0	5,9	4,5	9,5	1,5
4	Co (0,1)	19,4	19,6	6,2	3,8	7,4	2,0
5	Fe (0,25)	21,4	-	1,5	-	6,7	13,2
6	Ni (0,1)	50,2	-	-	-	40,3	9,9
7	CuFe (0,5:0,25)	34,6	6,4	3,2	2,2	10,3	18,9
8	CuCo (0,5:0,1)	32,5	10,8	5,8	3,5	15,7	7,5
9	CuCr (0,5:0,1)	28,6	7,7	3,9	2,2	19,8	2,7
10	ZnCr (0,2:0,1)	18,8	4,3	1,9	0,8	14,5	1,6
11	CoCr (0,1:0,1)	32,7	30,3	3,6	9,9	13,9	5,3
12	CoCr (0,5:0,1)	37,4	28,9	5,8	10,8	12,3	8,5
13	CoCr (1,0:0,1)	41,1	23,4	5,2	9,6	13,8	12,5
14	CoCr (0,5:0,25)	49,8	28,9	7,2	14,4	15,6	12,6
15	CoCr (0,5:0,5)	53,9	12,1	1,9	6,5	35,7	9,8
16	ZnCoCr(0,2:0,5:0,25)	45,9	23,3	12,5	10,7	10,9	11,8
17	ZnCoCr (0,2:0,5:0,5)	49,4	13,9	13,5	6,9	21,5	7,5
18	CuZnCoCr(0,5:0,2:0,1:0,1)	37,4	22,7	5,3	8,5	9,9	13,7

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, seolitərin tərkibini

və strukturunu dəyişməklə metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsindən 1,3-metilsikloheksadien almaq olar. Klinoptilolit tərkiyinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı ( $\text{Co}^{2+}$  – 0.5%;  $\text{Cr}^{3+}$  – 0.25%) və reaksiyanın getməsinin optimal şəraiti ( $T=380^{\circ}\text{C}$ ,  $V_h=2000$  saat<sup>-1</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5.3$ ) müəyyən olunmuşdur. Bu şəraitdə metilsikloheksadienin çıxımı metilsikloheksanın 49.8% konversiyasında 14.4 % təşkil edir.

Azərbaycan Respublikasının təbii klinoptilolit seolitinə 0.5 %  $\text{Co}^{2+}$  və 0.25 %  $\text{Cr}^{3+}$  kationlarının daxil edilməsi metilsikloheksanın 1,3-metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün effektiv katalitik sistem əmələ gətirir ki, bu da metal ionlarının tədqiq olunan reaksiyada bilavasitə iştirak etdiyini göstərir.

### **Modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində naftən karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyalarının mexanizmi və kinetik modeli**

Metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyaları üçün aktiv katalizatorun seçilməsi üzrə təcrübə tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, təbii seolit – klinoptilolit əsasında ion mübadilə ilə sintez edilmiş, tərkibində  $\text{Co}^{2+}$  - 0,5%;  $\text{Cr}^{3+}$ -0,25% kationları olan metalseolit katalizatoru metilsikloheksanın 1,3-metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında nisbətən daha yüksək aktivlik nümayiş etdirir. Bunu nəzərə alaraq, həmin katalizatorun iştirakı ilə reaksiyaların baş verməsinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir və tədqiqatın nəticələri cədvəl 3-5-də göstərilmişdir.

Kinetik təcrübələr axın tipli laboratoriya qurğusunda  $320-380^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında,  $500-3000$  saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlərində, reagentlərin  $P_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}=0,06-0,25$  atm;  $P_{\text{O}_2}=0,04-0,20$  atm parsial təzyiqlərində aparılmışdır. Reaksiyının baş vermə sahəsinin müəyyən edilməsi üçün katalizator dənələrinin müxtəlif ölçülərində (0.25-dən 2 mm-ə qədər) və ilkin xammalın müxtəlif xətti sürətlərində bir sıra təcrübələr aparılmışdır. Aparılmış tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, daxili və xarici diffuziya amilləri prosesin sürətinə təsir göstərmir. Belə ki, reaksiya kinetik sahədə gedir və burada bütün diffuziya mərhələləri həmin reaksiya mexanizmini təşkil edən bütün kimyəvi mərhələlərdən daha sürətli baş verir.

Cədvəl 3

**CoCr-klinoptilolit katalizatoru üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə oksigenin parsial təzyiqinin təsiri:  $V_h=2500$  saat<sup>-1</sup>;  $V_{C_7H_{14}}=0.69$  l/saat;  $P_{C_7H_{14}}=0.11$  atm.;  $G_{kat}=1.78$  q**

Nö	T, °C	$P_{C_7H_{14}}$	$P_{O_2}$	$P_{N_2}$	X, %	$C_6H_9CH_3$	$C_6H_7CH_3$	$C_6H_5CH_3$	CO <sub>2</sub>
1	320	0.11	0.04	0.84	4.25	1.5	0.6	2.1	0.05
2		0.11	0.09	0.79	9.2	1.9	2.8	4.2	0.3
3		0.11	0.14	0.75	10.7	2.2	3.1	4.6	0.8
4		0.11	0.20	0.69	13.9	2.0	2.9	6.8	2.2
5	340	0.11	0.04	0.84	11.4	3.2	2.6	3.8	1.8
6		0.11	0.09	0.79	19.4	3.9	6.2	6.8	2.5
7		0.11	0.14	0.75	21.2	4.4	6.5	7.0	3.3
8		0.11	0.20	0.69	24.2	3.7	5.9	9.5	5.1
9	360	0.11	0.04	0.84	23.7	5.8	6.6	6.4	4.9
10		0.11	0.09	0.79	31.1	6.2	10.5	8.6	5.8
11		0.11	0.14	0.75	33.8	6.7	11.1	9.3	6.7
12		0.11	0.20	0.69	38.3	6.4	10.7	12.3	8.9

Cədvəl 3-dən görüldüyü kimi,  $P_{O_2}$ -nin 0.04-dən 0.17 atm-dək artması metilsikloheksadienin çıxımının artmasına gətirib çıxarır ki, bu da səth oksigeninin qatılığının artması ilə izah edilir,  $P_{O_2}$ -nin 0.20 atm-dək sonrakı artımında isə çıxım praktiki olaraq dəyişmişir. Bütün tədqiq edilən intervalda oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə metilsikloheksanın konversiyası artır.

Cədvəl 4

**CoCr-klinoptilolit katalizatoru üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə metilsikloheksanın parsial təzyiqinin təsiri:  $V_h=2000$  saat<sup>-1</sup>;  $V_{O_2}=0.69$  l/saat;  $P_{O_2}=0.14$  atm.;  $G_{kat}=1.78$  q**

Nö	T, °C	$P_{C_7H_{14}}$	$P_{O_2}$	$P_{N_2}$	X, %	$C_6H_9CH_3$	$C_6H_7CH_3$	$C_6H_5CH_3$	CO <sub>2</sub>
1	320	0.06	0.14	0.80	11.4	0.8	1.9	7.5	1.2
2		0.11	0.14	0.75	10.7	2.2	3.1	4.6	0.8
3		0.17	0.14	0.68	9.9	3.4	2.9	3.1	0.5
4		0.25	0.14	0.61	8.5	4.1	2.0	2.2	0.2
5	340	0.06	0.14	0.80	22.6	3.6	5.2	9.3	4.5
6		0.11	0.14	0.75	21.2	4.4	6.5	7.0	3.3
7		0.17	0.14	0.68	18.4	5.2	6.0	5.4	1.8
8		0.25	0.14	0.61	15.4	6.0	3.9	4.5	1.0
9	360	0.06	0.14	0.80	35.1	6.2	9.8	11.5	7.6
10		0.11	0.14	0.75	33.8	6.7	11.1	9.3	6.7
11		0.17	0.14	0.68	30.8	8.0	10.8	7.8	4.2
12		0.25	0.14	0.61	27.4	8.7	8.5	6.9	3.3

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi, metiltsikloheksanın parsial təzyiqinin 0.06-dən 0.12 atm-dək artması ilə metiltsikloheksadienin çıxımı artır. Bu zaman metiltsikloheksenin çıxımı artır, toluolun çıxımı isə azalır. Metiltsikloheksanın parsial təzyiqinin artması ilə karbon dioksid, həmçinin metiltsikloheksanın konversiyasının azalması onunla izah edilir ki, oksigenin verilmiş parsial təzyiqində metiltsikloheksanın nisbətən yüksək parsial təzyiqi oksigenin metal-seolit katalizatorunun aktiv mərkəzləri ilə koordinasiyasına mane olur.

Temperaturun və həcmi sürətin reaksiyanın gedişinə təsiri optimal  $P_{C_7H_{14}}$  və  $P_{O_2}$ -də tədqiq edilmişdir.

**Cədvəl 5.**

**$C_6H_{11}CH_3:O_2:N_2=1.00:1.00:5.3$  mol nisbətində CoCr-klinoptilolit katalizatoru üzərində metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinə temperatur və həcmi sürətin təsiri;  
 $G_{kat}=1.78$  q;  $V_{kat}=2$  sm<sup>3</sup>**

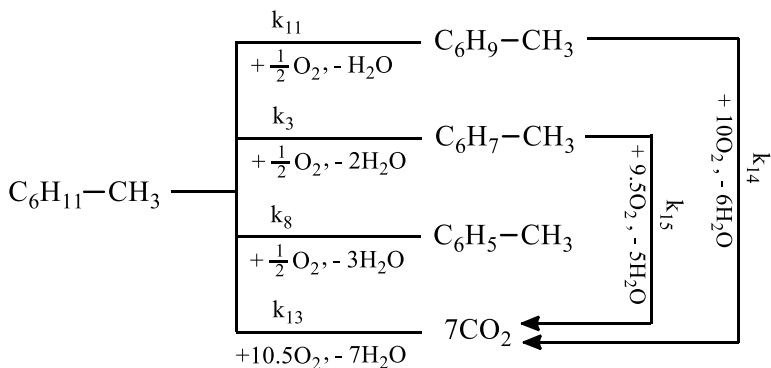
№	$V_h, \text{saat}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	X, %	$C_6H_9CH_3$	$C_6H_7CH_3$	$C_6H_5CH_3$	$CO_2$
1	1000	320	16.45	0.05	0.6	11.9	3.9
2		340	26.59	0.09	1.9	16.8	7.8
3		360	35.2	1.1	3.4	20.9	9.8
4		380	47.2	1.5	5.0	23.8	16.9
5		400	51.7	1.3	4.8	25.9	19.7
6	2000	320	12.9	0.9	1.5	8.7	1.8
7		340	23.1	1.9	3.6	12.7	4.9
8		360	34.9	3.7	5.7	17.2	8.3
9		380	46.2	4.6	8.2	20.3	13.1
10		400	50.8	4.2	7.8	23.5	15.3
11	2500	320	10.7	2.2	3.1	4.6	0.8
12		340	21.2	4.4	6.5	7.0	3.3
13		360	33.8	6.7	11.1	9.3	6.7
14		380	46.6	7.2	15.7	12.2	11.5
15		400	49.9	7.2	14.4	15.6	12.7
16	3000	320	10.3	5.2	3.2	1.6	0.3
17		340	19.9	6.9	6.9	3.7	2.4
18		360	31.7	10.1	11.3	6.1	4.2
19		380	43.7	12.0	15.9	9.6	6.2
20		400	47.1	11.2	14.3	12.8	8.8



Cədvəl 5-dən göründüyü kimi temperatur 320°C-dən 380°C-ə qədər yüksəldikdə metilsikloheksadienin çıxımı fasiləsiz olaraq artır və 380°C-də çıxım maksimuma çatır, daha yüksək temperaturalarda (380-400°C) isə demək olar ki, praktiki dəyişiklik müşahidə olunmur. Bütün tədqiq olunmuş temperatur intervallarında toluolun çıxımının artması yüksək reaksiya qabliyyəti olan metilsikloheksen və metilsikloheksadienin asanlıqla toluola çevrilməsi ilə əlaqədardır.

Həcmi sürətin 1000-dən 3000 saat<sup>-1</sup>-dək artması ilə metilsikloheksanın konversiyasının azalması kontakt müddətinin aşağı olması ilə əlaqədardır (cədvəl 5). Metilsikloheksenin və metilsikloheksadienin çıxımının artması, kontakt müddətinin azalması bu məhsulların toluola dərin çevrilməsinə maneə yaratması ilə əlaqədardır.

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



Baxılan proses üçün optimal reaktor tipinin seçilməsi, onun kinetik modeli əsasında müxtəlif reaktorlarda verilmiş çevrilmə dərəcəsinə əldə etmək üçün lazım olan həcmi müqayisə etməklə reallaşdırma mümkün ola bilər.

Sənayedə tərpənməz katalizator laylı və qaynar katalizator laylı reaktorlardan geniş istifadə olunur. Birinci tip reaktorlarda axının hidrodinamik rejimi ideal sıxışdırma tipli rejimə, ikinci tip reaktorlarda isə axının hidrodinamik rejimi ideal qarışdırma rejiminə

yaxın olur.

Yuxarıdakıları nəzərə alaraq qeyd olunan prosesin gedişi 2 tip reaktorda tədqiq edilmişdir: ideal sıxışdırma və ideal qarışdırma reaktorları. Modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin kinetik modelini ideal sıxışdırma tipli reaktor üçün aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{dA_1}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} = k_{11}P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\sqrt{\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{10}P_{O_2}}} + \sqrt{\left(\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{10}P_{O_2}}\right)^2 + 4\left(\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{12}} + 1\right)}}{2\left(\frac{k_{11}P_{C_7H_{14}}}{k_{12}} + 1\right)} \right\}^2 \quad (1)$$

$$\frac{dA_2}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} = k_3P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_2P_{O_2}}}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_2P_{O_2}}}\right)^2 + 4\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_4}}}{2\frac{k_3P_{C_7H_{14}}}{k_4}} \right\}^2 \quad (2)$$

$$\frac{dA_3}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} = k_8P_{C_7H_{14}} \left\{ \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_5P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_6P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_7P_{O_2}}}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_5P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_6P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_7P_{O_2}}}\right)^2 + 4\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_9}}}{2\frac{k_8P_{C_7H_{14}}}{k_9}} \right\}^2 \quad (3)$$

$$\frac{dA_4}{d\left(\frac{G_k}{n_{C_7H_{14}}^0}\right)} = \frac{k_{13}K_1P_1K_6P_2}{(1+K_1P_1+\sqrt{K_2P_2}+K_3P_3+K_4P_4+K_5P_5+K_6P_2)^2} + \frac{k_{14}K_3P_3K_6P_2}{(1+K_1P_1+\sqrt{K_2P_2}+K_3P_3+K_4P_4+K_5P_5+K_6P_2)^2} + \frac{k_{15}K_4P_4K_6P_2}{(1+K_1P_1+\sqrt{K_2P_2}+K_3P_3+K_4P_4+K_5P_5+K_6P_2)^2} \quad (4)$$

Burada  $P_1 = P_{C_7H_{14}}$ ,  $P_2 = P_{O_2}$ ,  $P_3 = P_{C_7H_{12}}$ ,  $P_4 = P_{C_7H_{10}}$ ,  $P_5 = P_{C_7H_8}$ ,  $P_6 = H_2O$ ;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  və  $A_4$  indekslərə müvafiq olaraq  $C_7H_{12}$ ,  $C_7H_{10}$ ,  $C_7H_8$  və  $CO_2$ -un çıxımlarıdır. Komponentlərin parsial təzyiqləri aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (5)$$

Burada  $P_i$  –  $i$ -komponentin parsial təzyiqi, atm;  $P$  – sistemin ümumi təzyiqi (1 atm).

Material balansı aşağıdakı kimidir:

$$\left. \begin{aligned}
 n_{C_7H_{14}} &= n_{C_7H_{14}}^0 - (A_1 n_{C_7H_{14}}^0 - A_2 n_{C_7H_{14}}^0 - A_3 n_{C_7H_{14}}^0 - A_4 n_{C_7H_{14}}^0) / 100 \\
 n_{H_2O} &= (A_1 n_{C_7H_{14}}^0 + A_2 n_{C_7H_{14}}^0 + A_3 n_{C_7H_{14}}^0 + 5A_4 n_{C_6H_{12}}^0) / 100 \\
 n_{O_2} &= n_{O_2}^0 - \left( \frac{1}{2} A_1 n_{C_7H_{14}}^0 - \frac{1}{2} A_2 n_{C_7H_{14}}^0 - 10.5 A_4 n_{C_7H_{14}}^0 \right) / 100 \\
 n_{C_7H_{12}} &= A_1 n_{C_7H_{14}}^0 / 100 \\
 n_{C_7H_{10}} &= A_2 n_{C_7H_{14}}^0 / 100 \\
 n_{C_7H_8} &= A_3 n_{C_7H_{14}}^0 / 100 \\
 n_{CO_2} &= 7A_4 n_{C_7H_{14}}^0 / 100
 \end{aligned} \right\} (6)$$

Reaksiyanın işlənilib hazırlanmış kinetik modeli kinetik dəlillər əsasında statistik analizə məruz edilmişdir. Reaksiya sabitlərinin eksponensial vuruqlarının  $\ln k_i^0$  ( $\ln K_i^0$ ), aktivləşmə enerjisi ( $E_i^0$ ) və adsorbsiya istiliyinin ( $Q_i^0$ ) qiymətlərinin hesablanması “Dəyişən sərhədlər” və “Axtarış” proqram sistemlərinin istifadəsi ilə Pael üsulları ilə aparılmışdır, burada məqsədli funksiya aşağıdakı şəkildə olmuşdur:

$$F = \min \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left( \frac{A_{ji}^{\text{eks}} - A_{ji}^{\text{hes}}}{A_{ji}^{\text{eks}}} \right)^2 \quad (7)$$

$A_{ji}^{\text{eks}}$ ,  $A_{ji}^{\text{hes}}$  – j-təcrübəsində i-komponentin çıxışlarının eksperimental və nəzəri qiymətləri, m – təcrübələrin sayı, n – komponentlərin sayı.

Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri cədvəl 6-da verilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, temperatur, həcmi sürət və reagentlərin mol nisbətinin tədqiq edilmiş diapazonunda hazırlanmış kinetik model təcrübi nəticələri adekvat təsvir edir və bu zaman təcrübi və hesabi nəticələrin nisbi xətası 8%-dən çox deyil.

**Metiltsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik modelin sabitlərinin ədədi qiymətləri**

$\ln k_i^0 (\ln K_i^0)$		$E_i (Q_i)$ , kkal/mol	
$\ln k_1^0$	40.93	$E_1$	34,86
$\ln k_2^0$	7.06	$E_2$	46,20
$\ln k_3^0$	11.44	$E_3$	46,16
$\ln k_4^0$	26.20	$E_4$	28,27
$\ln k_5^0$	11.70	$E_5$	18,73
$\ln k_6^0$	27.97	$E_6$	25,45
$\ln k_7^0$	8.63	$E_7$	32,21
$\ln k_8^0$	24.41	$E_8$	16,8
$\ln k_9^0$	5.81	$E_9$	16,76
$\ln k_{10}^0$	9.43	$E_{10}$	35,24
$\ln k_{11}^0$	5.70	$E_{11}$	16,8
$\ln k_{12}^0$	16.16	$E_{12}$	30,95
$\ln k_{13}^0$	22.0	$E_{13}$	147,63
$\ln k_{14}^0$	-9.2	$E_{14}$	167,12
$\ln k_{15}^0$	42.5	$E_{15}$	90,51
$\ln K_1^0$	20.1	$Q_1$	10,46
$\ln K_2^0$	0.99	$Q_2$	46,20
$\ln K_3^0$	7.81	$Q_3$	35,99
$\ln K_4^0$	7.04	$Q_4$	46,20
$\ln K_5^0$	26.11	$Q_5$	13,39
$\ln K_6^0$	3.24	$Q_6$	2.49

**Modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində metiltsikloheksanın metiltsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin texnoloji tərtibatı**

**Kinetik model əsasında prosesin nəzəri optimallaşdırılması.**

Kinetik modellər əsasında aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, metiltsikloheksanın metiltsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi üçün optimal reaktor ideal sıxışdırma tipli reaktordur. Belə bir hidrodinamik rejimə tərpənməz katalizator laylı

reaktorlarda yaxınlaşmaq olar.

Kinetik model əsasında metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesinin nəzəri optimallaşdırılması məqsədilə metilsikloheksadienə görə məhsuldarlığı təyin olunmuşdur:

$$q_{C_6H_7CH_3} = f\left(T, n_{C_6H_{11}CH_3}^0, \theta, \frac{G_{kat}}{n_{C_6H_7CH_3}^0}\right) \quad (8)$$

Burada  $q_{C_6H_7CH_3}$  – katalizatorun metilsikloheksadienə görə məhsuldarlığı, q/(saat  $q_{kat}$ ); T– reaktorun temperaturu, °C;  $\frac{G_{kat}}{n_{C_6H_{11}CH_3}^0}$  – kontakt müddəti, ( $q_{kat}$  saat)/mol;  $\theta$  – metilsikloheksanın oksigenə olan mol nisbəti, vahidsiz ölçü;  $n_1^0$  – metilsikloheksanın ilkin qiyməti, mol/saat.

Yaradılmış kinetik model əsasında katalizatorun maksimum məhsuldarlığını təmin edən rejim parametrlərinin təyininin məqsədli funksiyasını (optimallaşdırılma kriteriyası) aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\max(q_{C_6H_7CH_3}) = f\left(T, n_{C_6H_{11}CH_3}^0, \theta, \frac{G_{kat}}{n_{C_6H_{11}CH_3}^0}\right) \quad (9)$$

Texnoloji parametrlərin təyini zamanı aşağıdakı məhdudiyətlər nəzərə alınmışdır:

$$\begin{aligned} 320^\circ\text{C} &\leq T \leq 400^\circ\text{C} \\ 70 &\leq \frac{G_{kat}}{n_{C_6H_{11}CH_3}^0} \leq 200 \\ 0.01 &\leq n_{C_6H_{11}CH_3}^0 \leq 0.05 \\ 0.5 &\leq \theta \leq 2.0 \end{aligned}$$

Katalizatorun məhsuldarlığı hər bir variant üçün aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

$$q = \frac{X_{n_{C_6H_7CH_3}}^0 M_{C_6H_7CH_3}}{G_{kat}}, \quad (10)$$

burada  $M_{C_6H_9CH_3}$  – metilsikloheksadienin molekulyar çəkisi.

Qoyulmuş məsələ personal kompüterdə "Poisk" proqram sistemi vasitəsilə həll edilmişdir və aşağıdakı nəticələr alınmışdır: T=380°C;  $n_{C_6H_{11}CH_3}^0 = 0.024$  mol/saat;  $\theta=0.9$ ;  $\frac{G_{kat}}{n_{C_6H_{11}CH_3}^0} = 150$  ( $q_{kat}$  saat)/mol.

Bu şərtlər nəticəsində katalizatorun məhsuldarlığı  $q_{C_6H_7CH_3}=0.250$  qr/(qr<sub>kat</sub> saat), metilsikloheksana görə çevrilmə dərəcəsi  $X=50\%$ , metilsikloheksadienin çıxımı isə  $15\%$  olmuşdur. Alınan nəticələr sənaye reaktorunun optimal layihələndirilməsində istifadə edilə bilər.

### **Prosesin reaktor elementinin riyazi modelləşdirilməsi.**

Laborator qurğuda aparılan kinetik eksperimental tədqiqatlar reaksiyanın mexanizmi haqqında müəyyən fərziyyənin irəli sürülməsində aparıcı rol oynayır və bunun əsasında prosesin kinetik modeli yaradılır. Bununla belə, laborator qurğuda proses izotermik rejimdə aparılır. Lakin sənaye miqyasında prosesi müşayiət edən temperatur və konsentrasiya qradientləri, kütlə və istilik ötürülməsi kinetik modeldə nəzərə alınmır. Buna görə də, yalnız kinetik modellər əsasında nəzəri optimallaşdırma ilə alınan məhsulların çıxımları şərti olaraq maksimal qəbul olunur. Bu mərhələdə axınların paylanması daha dəqiq təsvirini əldə etmək üçün kinetik tənliklərə istilik balans tənlikləri və təzyiq düşgüsünü nəzərə alan tənliklər əlavə olunaraq prosesin tam riyazi modeli hazırlanmışdır.

Kinetik tənlik əsasında reaktorun optimal tipinin seçilməsinin nəticələrinə əsasən tədqiq olunan prosesin aparılması üçün axın tipli ideal sıxışdırıcı reaktor müəyyən olunmuşdur. İdeal sıxışdırıcı reaktor üçün ən yaxşı yaxınlaşma prosesi tərpənməz lay katalizatorlu reaktorda aparmasıdır və onun riyazi modelini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$D_E \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c_i}{\partial R} \right) - q \frac{\partial g_i}{\partial l} + \sum_{j=1}^m v_{ij} r_j(\bar{c}_i, T) = 0 \quad (11)$$

$$\alpha_E \left( \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) - q C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \sum_{j=1}^m Q_j r_j(\bar{c}_i, T) = 0 \quad (12)$$

burada  $D_E$  – effektiv diffuziya əmsalı;  $R$  – radial istiqaməti üzrə koordinat;  $g$  – kütlə qatılığı;  $v_{ij}$  –  $j$ -reaksiyasında  $i$ -maddənin stexiometrik əmsalı;  $q$  – kütlə sürəti;  $r_j$  –  $j$ -reaksiyasının sürəti;  $\alpha_E$  – layın effektiv istilik keçiriciliyi;  $Q_j$  –  $j$ -reaksiyasının istilik effekti;  $T$  – reaktorun temperaturu;  $l$  – reaktorun uzunluğu;  $C_p$  – maddələrin istilik tutumları.

Reaktorun çıxışında metilsikloheksadienin  $Q = 2000$  kq/saat kütlə sürətinə nail olmaq üçün katalizatorun həcmi qiyətini katalizatorun maksimum məhsuldarlığına əsasən  $\left( q = 0.250 \frac{qr}{qr_{kat} \text{ saat}} \right)$

aşağıdakı düsturla təyin etmişik:

$$V_{\text{kat}} = \frac{Q}{q \cdot \rho_{\text{kat}}} \approx 9.5 \text{ m}^3 \quad (13)$$

burada  $\rho_{\text{kat}}$  – katalizatorun sıxlığı,  $\rho_{\text{kat}} = 850 \text{ kq/m}^3$ .

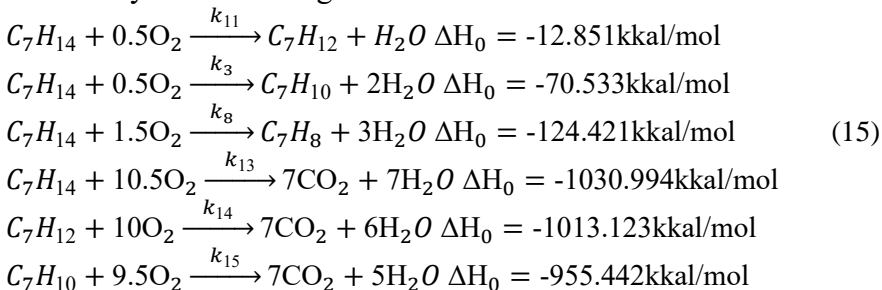
Təyin olunan katalizator kütləsini hündürlüyü  $H = 4.4 \text{ m}$  və diametri  $D = 1.7 \text{ m}$  olan silindrik reaktorda tərənəmz lay şəklində yerləşdirmək olar.

İstilik balans tənliyinə kimyəvi reaksiyaların istilik effektləri, və həmçinin, reaktorun divarları vasitəsilə ətraf mühitə istilik itkiləri daxil olunmuşdur. Temperatur dəyişikliklərini nəzərə alan tənliyi aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\frac{dT}{dG_{\text{kat}}} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T-T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \quad (14)$$

burada  $r_j$  – reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə sürətləri, mol/(kq<sub>kat</sub>·saat);  $\Delta H_{Rj}$  – j-reaksiyasının istilik effekti, kDj/mol;  $C_{pi}$  ( $i = \overline{1, k}$ ) – müvafiq indekslərə uyğun olan prosesin komponentlərinin istilik tutumlarının qiymətləri, Dj/(mol·K);  $\alpha$  – istilik keçirmə əmsalı, Dj/(K·kq<sub>kat</sub>·saat);  $T_x$  – ətraf mühitin temperaturu, K;  $T$  – qaz qarışığının temperaturu, K;  $G_{\text{kat}}$  – katalizatorun miqdarı, kq;  $m$  – reaksiyaların ümumi sayı;  $n_i$  – i-komponentin mol sürəti, mol/saat.

Aşağıda standart şərtlər üçün metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin termokimyəvi tənlikləri göstərilib:



İstilik balans tənliyini həll etmək üçün standart əmələgəlmə istiliklərinin qiymətləri  $\Delta H_{0i}$  və istilik tutumlarının empirik əmsalları vasitəsilə prosesdə iştirak edən bütün reaksiyalar üçün onların

stexiometrik sxemlərinə uyğun olaraq istilik effektlərinin  $\Delta H_{Rj}$  temperaturdan asılılıqları müəyyən edilmişdir.

1) Komponentlərin izobarik istilik tutumu üçün:

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (16)$$

2) sistemin izobar istilik tutumunun dəyişikliyi üçün:

$$\begin{aligned} \Delta C_{pj} &= \Delta a_j + \Delta b_j T + \Delta c_j T^2 + \Delta d_j T^3 = \\ &= \left( \sum_i \nu_i' a_i^{\text{meh}} - \sum_i \nu_i a_i^{\text{ilk}} \right) + \left( \sum_i \nu_i' b_i^{\text{meh}} - \sum_i \nu_i b_i^{\text{ilk}} \right) T + \\ &+ \left( \sum_i \nu_i' c_i^{\text{meh}} - \sum_i \nu_i c_i^{\text{ilk}} \right) T^2 + \left( \sum_i \nu_i' d_i^{\text{meh}} - \sum_i \nu_i d_i^{\text{ilk}} \right) T^3 \end{aligned} \quad (17)$$

3)  $j$ -reaksiyasının standart istiliyi:

$$\Delta H_{298j} = \left( \sum_i \nu_i' \Delta H_{298}^{\text{meh}} - \sum_i \nu_i \Delta H_{298}^{\text{ilk}} \right)_j \quad (18)$$

4)  $j$ -reaksiyasının istiliyin dəyişməsi:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Rj} &= \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + \Delta H_{298j} = \Delta a_j (T - 298) + \\ &+ \frac{\Delta b_j}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c_j}{3} (T^3 - 298^3) + \\ &+ \frac{\Delta d_j}{4} (T^4 - 298^4) + \Delta H_{298j} \end{aligned} \quad (19)$$

Burada  $\nu_i$  və  $\nu_i'$  – ilkin maddələrin və reaksiyanın məhsullarının  $i$ -komponentinin stexiometrik əmasalları;  $\Delta H_{0i}^{\text{ilk}}$ ,  $\Delta H_{0i}^{\text{meh}}$  – ilkin maddələrin və reaksiyanın məhsullarının  $i$ -komponentinin standart əmələgəlmə istilikləri;  $\Delta H_{Rj}$  –  $j$ -reaksiyasının istilik effekti;  $\Delta H_{0j}$  –  $j$ -reaksiyasının standart istilik effekti.

Katalizatorun kütləsini onun sıxlığından, reaktorun diametri və uzunluğundan ifadə etsək alarıq:

$$\frac{dA_i}{d \left( \frac{G_{\text{kat}}}{n_1^0} \right)} = \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_i}{dl} = r_j \quad (20)$$



$A_i$  – i-məhsulun çıxımı, %;  $\rho_{\text{kat}}$  – katalizatorun sıxlığı;  $l$  – reaktorun uzunluğu;  $D$  – reaktorun diametri;  $r_j$  – j-reaksiyanın sürəti.

Onda istilik balans tənliyini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\frac{N_1^0}{\rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T-T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \quad (21)$$

Reagentlərin axın tipli reaktorlardan keçməsi təzyiqli itkiləri ilə müşayiət olunur. Baxılan proses atmosfer təzyiqində aparılır. Burada təzyiqli itkisi elə də çox olmasa da, reaktorun uzunluğu boyunca reaksiya məhsullarının məhsuldarlığının daha düzgün və dəqiq paylanması əldə etmək üçün təzyiqli düşgüsünü nəzərə almaq lazımdır.

Boru kəmərlərində təzyiqli düşməsi qaz axınının yolunda məxsus olan müqavimətlərin azalması ilə əlaqədardır. Bu müqavimətlər iki cür olur: 1) borunun divarlarına qarşı olan qaz qarışığının sürtünmə müqavimətləri; 2) qaz qarışığının hərəkətinin istiqamətinin dəyişməsi nəticəsində yaranan yerli müqavimətlər. Qeyd etmək lazımdır ki, sadalanan müqavimətlər həm daxili hidrodinamik məsələlərdə, həm də digər qarışıq məsələlərdə, misal üçün, qaz axınının tərənəmli lay katalizatorlardan keçməsində baş verir. Bu halda, baxılan prosesə məxsus olan xüsusiyyətlərini təzyiqli hesablanmasının müvafiq düsturlarında nəzərə alınmalıdır. Belə ki, heterogen katalitik proseslər üçün Erqunun təklif etdiyi hesablama tənliyi istifadə olunur, bu da katalizator layında baş verən müqavimət barədə müxtəlif müəlliflərin təcrübi eksperimental qiymətlərini yaxşı təsvir edir və tədqiq olunan prosesin reaktorunun uzunluğu boyunca təzyiqli itkisini hesablamaq üçün istifadə edilə bilər. Bu aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\frac{dP}{dl} = - \left( \frac{150}{Re} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{qaz}} u_0^2 (1-\varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3}, \quad (22)$$

burada  $Re$  – Reynolds kriteriyasıdır,  $\frac{d_p \rho_{\text{qaz}} u_0}{\mu (1-\varepsilon)}$ ;  $D$  – reaktorun diametri, m;  $\rho_{\text{qaz}}$  – qazın sıxlığı,  $\text{kg/m}^3$ ;  $g$  – sərbəstdüşmə təcili,  $\text{m/san}^2$ ;  $u_0$  – xətti sürət,  $\text{m/san}$ ;  $d_p$  – hissəciklərin ekvivalent diametri, m;  $\varepsilon$  –

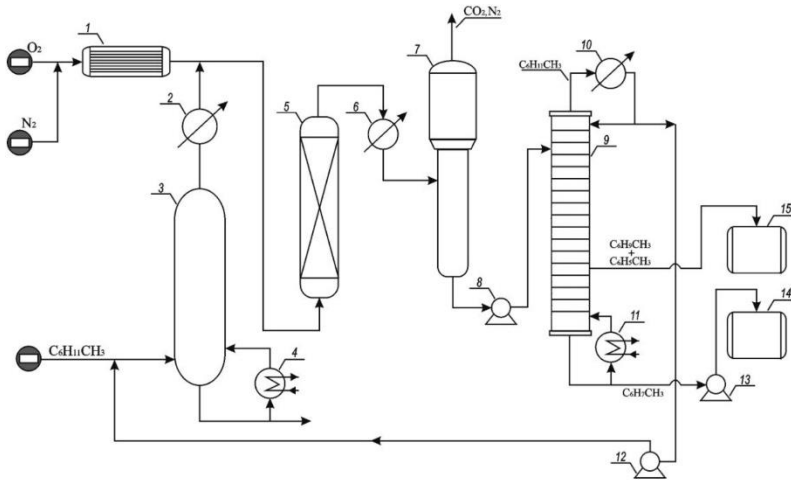
məsəməlilik, vahidsiz;  $\mu$  – qazın özlülüyü,  $\text{kg/m} \cdot \text{san}$ );  $l$  – reaktorun uzunluğu, m.

Metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin kinetik tənlikləri, istilik balans və təzyiq düşgüsünü nəzərə alan tənliklər prosesin tam riyazi modelini təşkil edir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_1}{dl} = r_{C_7H_{12}}^1 - r_{CO_2}^2 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_2}{dl} = r_{C_7H_{10}}^1 - r_{CO_2}^3 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_3}{dl} = r_{C_7H_8}^1 \\ \frac{n_1^0}{\rho_{\text{kat}} \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_4}{dl} = r_{CO_2}^1 + r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3 \\ \frac{dP}{dl} = - \left( \frac{150}{Re} + 1.75 \right) \cdot \frac{\rho_{\text{raa}} u_0^2 (1 - \varepsilon)}{d_p g \varepsilon^3} \\ \frac{N_1^0}{\rho_k \cdot \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dT}{dl} = - \frac{\sum_{j=1}^m r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} - \frac{\alpha(T - T_x)}{\sum_{i=1}^n n_i C_{pi}} \end{array} \right. \quad (23)$$

burada  $r_{CO_2}^1$ ,  $r_{CO_2}^2$ ,  $r_{CO_2}^3$  – karbon dioksidin metilsikloheksandan ( $C_7H_{14}$ ), metilsikloheksəndən ( $C_7H_{12}$ ) və metilsikloheksadiəndən ( $C_7H_{10}$ ) əmələ gəlmə sürətləri;  $r_{C_7H_{12}}^1$ ,  $r_{C_7H_{10}}^1$ ,  $r_{C_7H_8}^1$  – metilsikloheksenin, metilsikloheksadienin və toluolun əmələ gəlmə sürətləri.

Seçilmiş optimal reaktor tipi və təyin edilmiş optimal texnoloji rejim əsasında metilsikloheksanın metilsikloheksadienə oksidləşdirici dehidrogenləşmə prosesi üçün aşağıdakı prinsiplial texnoloji sxemi təklif etmək olar (şəkil 1).



**Şəkil 1. Metilsikloheksadienin alınması prosesinin prinsipial texnoloji sxemi:** (1 – qızdırıcı; 2, 6, 10 – istilikdəyişdiricilər; 3 – buxarlandırıcı kalon; 4, 11 – qaynadıcılar (reboyerlər); 5 – reaktor; 7 – separator; 8, 12, 13 – nasoslar; 9 – rektifikasiya kalonu; 14 – hazır məhsul çəni; 15 – yan məhsul çəni)

Şəkildən görüldüyü kimi xammal – metilsikloheksan buxarlandırıcı kalonda (3) buxar halına keçərək çıxışda yerləşən istilikdəyişdiriciyə göndərilir (2), daha sonra qızdırılmış oksigen və azotla qarışaraq CoCr metalları ilə modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının yerləşdiyi reaktora (5) daxil olur, reaktorun çıxışında yenidən istilikdəyişdiricidən (6) keçərək separatora (7) daxil olur, alınan karbon qazı və daşıyıcı azot separatorun yuxarı hissəsindən çıxır, separatorun aşağısından çıxan məhsul fraksiyalara ayrılmaq üçün nasos vasitəsi ilə rektifikasiya kalonuna (9) verilir. Kalonunun yuxarisından çıxan, reaksiyaya daxil olmayan və digər məhsullara nisbətən daha aşağı qaynama temperaturuna malik metilsikloheksan istilikdəyişdiricidən (10) keçərək yenidən prosesin əvvəlinə qaytarılır, metilsikloheksanın bir hissəsi isə soyuq suvarma kimi rektifikasiya kalonuna qaytarılır. Kalonun orta hissəsindən ayrılan metilsikloheksan və toluol yan məhsul çəninə (15) yığılır. Rektifikasiya kalonun aşağısından çıxan metilsikloheksadien isə hazır məhsul çəninə (14) göndərilir.

## NƏTİCƏLƏR

1. Sintetik seolitlər - A, X, Y, təbii seolitlər – klinoptilolit, mordenit və metal kationları ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  və  $\text{Mo}^{2+}$ ) əsasında bir sıra ultradispers çoxkomponentli metalseolit katalizatorları sintez edilmiş və molekulyar oksigen ilə metilsikloheksanın 1,3-metilsikloheksadienə buxar fazada oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında onların aktivliyi müəyyən edilmişdir [2-4, 6, 7, 11, 12].
2. Müəyyən edilmişdir ki, silikat modulu  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.68$ , tərkibində  $\text{Co}^{2+}-0,5\%$  :  $\text{Cr}^{3+}-0,25\%$  olan təbii klinoptilolit baxılan reaksiyada nisbətən yüksək katalitik aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir.  $390^\circ\text{C}$  temperaturda,  $2000 \text{ saat}^{-1}$  həcmi sürətdə və  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5,3$  mol nisbətində 1,3-metilsikloheksadienin çıxımı  $14,4\%$ , məqsədli məhsula görə prosesin selektivliyi isə metilsikloheksanın  $49,8\%$  konversiyasında  $28,9\%$  təşkil edir [5, 6, 7, 9, 12, 13, 14].
3.  $\text{CoCr-KI}$  ( $\text{Co}^{2+}-0,5\%:\text{Cr}^{3+}-0,25\%$ ) metalseolit katalizatoru üzərində  $320-400^\circ\text{C}$  temperatur,  $500-3000 \text{ saat}^{-1}$  həcmi sürət və reagentlərin parsial təzyiqinin  $P_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3}=0.05-0.14 \text{ atm}$ ;  $P_{\text{O}_2}=0.07-0.25 \text{ atm}$ . intervalında metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir [7, 11, 15, 16].
4. Modifikasiya edilmiş seolit katalizatoru  $\text{CoCr}$ -klinoptilolit üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının mümkün mərhələli sxeminin mexanizmi təklif edilmişdir. Ləngmür-Xinşelvud mexanizminə görə 1,3-metilsikloheksadien adsorbsiya olunmuş metilsikloheksan molekulunun dissosiativ adsorbsiya olunmuş oksigen molekulu ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlir. Prosesin kinetik modeli tərtib edilmişdir [7, 12, 15, 16].
5. Reaksiyanın işlənilib hazırlanmış kinetik modeli təcrübi kinetik məlumatlar əsasında statistik analiz olunmuşdur. Kinetik modelin sabitlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur, həcmi sürət və reagentlərin mol nisbətinin tədqiq edilmiş diapazonunda hazırlanmış kinetik model təcrübi nəticələri

adekvat təsvir edir və bu zaman təcrübi və hesabi nəticələrin nisbi xətası 8%-dən çox deyil [17, 18].

6. Metiltsikloheksanın metiltsikloheksadienə selektiv oksidləşdirici dehidrogenləşdirmə reaksiyasının nəzəri optimallaşdırılması aparılmış, kinetik model əsasında optimal reaktor seçilmiş və texnoloji rejim əsasında proses üçün prinsiplial texnoloji sxem hazırlanmışdır [17, 18].

## **DİSSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI MƏQALƏ VƏ TEZİSLƏRDƏ ÇAP EDİLMİŞDİR:**

1. Алиев, А.М. Изучение кинетики и механизма реакции селективного окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен 1,3 на модифицированном цеолитном катализаторе / А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Кулиев, М.Ф.Бахманов, А.И. Керимов // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», – Москва: – 2014. № 6, – с.38-42.
2. Шабанова, З.А., Наджаф-Кулиев, У.М., Керимов, А.И. Окислительное дегидрирование циклогексановых углеводородов на модифицированных цеолитах // 1 st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” Book of abstracts. – Baku, – 2014, – p. 421-422.
3. Алиев, А.М., Шабанова, З.А., Наджаф-Кулиев, У.М., Керимов, А.И. Исследование каталитической активности модифицированных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана // 7-ая Всероссийская цеолитная конференция, «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы»; – Россия, Звенигород, – 2015, – с.197-198.
4. Алиев, А.М., Шабанова, З.А., Керимов, А.И., Наджаф-Кулиев, У.М. Селективное окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитах //

- Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Məruzələrin tezisləri, – Bakı, – 2015, – s. 20.
5. Shabanova, Z.A., Kerimov, A.I., Nadzhaf-Kuliev, U.M. Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane // Azerbaijan National Academy of Sciences, ANAS-70, Book of Abstracts, – Baku, – 2015, – p. 156-157.
  6. Aliyev, A.M., Shabanova, Z.A., Kerimov, A.I., Najaf-Guliyev, U.M. Studies of the Catalytic Activity of The Modified Zeolite in the Oxidative Dehydrogenation of Methylcyclohexane // 1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Bosnia and Herzegovina, – Sarajevo, – 2015, – p. 321.
  7. Aliyev, A.M. Use of metal-zeolites as a catalyst in reaction of oxidative dehydrogenation of naphthenes / A.M. Aliyev, Z.A. Shabanova, A.I. Kerimov, M.F. Bahmanov, F.V. Aliyev, U.M. Najaf-Guliyev // Azerbaijan Chemical Journal, – Baku: – 2016. №3, – p.63-74.
  8. Əliyev, A.M., Şabanova, Z.A., Nəcəf-Quliyev, Ü.M. Kərimov, Ə.İ. Modifikasiya olunmuş seolit katalizatoru üzərində tsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqi // M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları. Azərbaycan, Bakı, – 2016, – s. 192-193.
  9. Алиев, А.М., Шабанова, З.А., Керимов, А.И., Наджаф-Кулиев, У.М. Подбор высокоселективного модифицированного цеолитного катализатора для окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3 // M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları, Bakı, – 2016, – s. 242-243.
  10. Алиев, А.М. Окислительное дегидрирование циклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах / А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Кулиев, А.И. Керимов //

Азербайджанский Химический Журнал, – Баку: – 2016. №4, – с. 34-41.

11. Алиев, А.М. Окислительное дегидрирование нафтеновых углеводородов на металл-цеолитных катализаторах / А.М. Алиев, З.А. Шабанова, А.И. Керимов, У.М. Наджаф-Кулиев. // Chemical Problems Journal, – Баку: – 2017. №1, – р. 26-38.
12. Алиев, А.М. Керимов Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов / А.М. Алиев, З.А. Шабанова, А.И. Керимов // Журнал прикладной химии, – Москва: – 2017. №5, с. 591-597.
13. Алиев, А.М., Шабанова, З.А., Керимов, А.И., Наджаф-Кулиев, У.М. Селективное окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах // Международной научно-технической конференции "Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах" посвященной 100-летию академика Б.К. Зейналова, – Баку, – 2017, – с. 187.
14. Əliyev, A.M. 1-Metilsikloheksadien-1,3-ün alınma üsulu, İxtira İ 2017 0025, Azərbaycan respublikası / A.M.Əliyev, Z.A.Şabanova, Ə.İ.Kərimov, Ü.M.Nəcəf-Quliyev, – 2017.
15. Алиев, А.М. Селективное окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах / А.М.Алиев, З.А.Шабанова, А.И.Керимов // Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия», – Москва: – 2018. № 2, – с.40-43.
16. Karimov, A.I. Research into kinetic regularities of the reaction of oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane over modified zeolites // Chemical Problems Journal, – Baku: – 2021. №1, – р. 41-46.
17. Karimov, A.I. Optimal design of the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane into methylcyclohexadiene on a modified zeolite catalyst // Chemical Problems Journal, – Baku: – 2022. №1, – р. 48-58.

18. Əliyev, A.M. Metilsikloheksanın metilsikloheksadieno oksidləşdirici dehidrogenləşməsi prosesinin riyazi modelinin yaradılması və prinsipial texnoloji sxemin tərtibatı / A.M.Əliyev, Ə.İ.Kərimov, A.R.Səfərov, V.M.Yarıyev, X.A.Əliyeva // Elmi Əsərlər, – Bakı: 2023. – №1, – s. 69-76.









Dissertasiyanın müdafiəsi “12” yanvar 2024-cü il tarixində saat 14<sup>00</sup>-da akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.17 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Azərbaycan Respublikası, AZ 1025, Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30.

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

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun rəsmi internet saytında [www.nkpi.az](http://www.nkpi.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “12” dekabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 08.12.2023

Kağız formatı: A5

Həcm: 39920

Tiraj: 100