

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

ARZU AKİF QIZI CƏLİLOVA

**4-VİNİLTSIKLOHEKSENİN MODİFİKASIYA OLUNMUŞ
PLATİN- VƏ DƏMİR-QALLIUM SAXLAYAN SEOLİTLƏR
ÜZƏRİNDƏ ETİLBENZOLA VƏ STİROLA OKSİDLƏŞDİRİCİ
DEHİDROGENLƏŞDİRİLMƏSİ**

İxtisas: 2314.01 -Neft-kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi

almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı-2013

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, professor H.M. Əlimərdanov

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru, professor Ə.Ə. Məcidov

texnika elmləri doktoru, professor A.Ə. Qasımov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası,
“Neftin, qazın kimyası və emalının
texnologiyası” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi 27 dekabr 2013-cü il, saat 10⁰⁰-da Azərbaycan MEA akad. Y.H.Məmmədliyəv adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031 Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

AZ 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan MEA ak. Y.H.Məmmədliyəv adına NKPI-nin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat 19 noyabr 2013-cü ildə göndərilib

D 01.031 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., professor



M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Dissertasiya işinin aktuallığı: Müasir dövrdə neft kimyasının inkişafında prioritet istiqamətlərdən biri yeni xammal mənbələrindən istifadə etməklə doymamış karbohidrogenlərin alınması üçün alternativ və məqsədyönlü metodların və proseslərin yaradılmasıdır. Bu cəhətdən sənayedə və texnikada geniş tətbiq olunan müxtəlif təyinatlı polimer materialların, konstruktiv və xüsusi məqsədli plastik kütlələrin, kauçukların, tərkibində oksigen saxlayan birləşmələrin, ətirli maddələrin və s. istehsalında istifadə edilən alkenilaromatik karbohidrogenlərin – stiolun, α - və p-metilstirolun, divinilbenzolun alınması üçün yeni üsul və metodların işlənib hazırlanması tədqiqatçıların diqqətini özünə cəlb etməkdədir.

Hal-hazırda stiol və α -metilstirol sənayedə etil- və izopropilbenzolun su buxarı iştirakı ilə qələvi metallarla modifikasiya olunmuş dəmir oksidləri üzərində dehidrogenləşdirilməsi və ya propilenin etil- və izopropilbenzolun hidroperoksidi ilə epoksidləşdirilməsindən alınan – metil- və dimetilfenilkarbinolların dehidratlaşması prosesləri üzrə istehsal olunur. Dünya miqyasında istehsal olunan benzolun 50%-dən, etilenin isə 10%-dən çoxu etilbenzolun (EB) və onun əsasında stiolun alınmasına sərf olunur. Lakin istər etilbenzolun dehidrogenləşməsi, istərsə də reaksiya məhsullarının ayrılmasına yüksək enerji və əmək sərfi, həmçinin təmiz benzolun alınmasına artan tələbat daha asan əldə edilən əlverişli xammal mənbələrinin tapılmasını və stiolun istehsalını artırmaq üçün enerjiyə qənaətli proseslərin yaradılmasını tələb edir. Bu məqsəd üçün son illərdə toluol və neftin piroliz məhsullarından alınan butadien-1,3-dən istifadə olunması tövsiyə olunur.

Piroliz qurğularının istehsal həcmnin artırılması kifayət qədər butadien-1,3 ehtiyatının toplanmasına gətirib çıxarır. Bu da stiolun alınmasında ilkin xammal kimi butadien-1,3 $\rightarrow$ 4-vinilsikloheksen $\rightarrow$ stiol sxemi üzrə istifadə edilə bilər.

Bu istiqamətin praktiki əhəmiyyətini nəzərə alaraq, XX əsrin 70-ci illərindən başlayaraq prosesin həyata keçirilməsi üçün yeni katalitik sistemlərin hazırlanması üzrə tədqiqatlar aparılır. Bu tədqiqatlar üzrə müəyyən nailiyyətlərin əldə edilməsinə baxmayaraq 4-vinilsikloheksenin (4-VTH) dehidrogenləşməsində istifadə olunan katalitik sistemlər yüksək temperatur şəraitində işləyirlər və onların aktivliyi, stabilliyi və seçiciliyi mövcud tələblərə cavab vermir.

Yuxarıda qeyd olunanlardan aydın olur ki, 4-VTH-nin dehidrogenləşdirilməsi üçün yeni effektiv katalitik sistemlərin

hazırlanması, müxtəlif faktorların bu prosesə təsirinin öyrənilməsi, o cümlədən, hidrogen akseptorunun təbiətinin, reaksiyanın mexanizminin və müəyyən aralıq variantlar daxil olmaqla kinetik qanunauyğunluqların tədqiqi aktual məsələdir.

İş AMEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda ETİ planı əsasında 2011-2012-ci illərdə (Dövlət qeydiyyat № 0106 Az 00010) həyata keçirilmişdir.

İşin məqsədi alkeniləromatik karbohidrogenlərin xüsusilə, stiolun alınması sahəsində EB-un dehidrogenləşdirilməsi prosesinə alternativ olaraq, yeni istiqamətin inkişaf etdirilməsindən, yeni effektiv katalizatorların işlənilib hazırlanmasından, reaksiyanın kinetikasının tədqiqi və 4-VTH-nin çevrilməsi mexanizminin öyrənilməsindən ibarətdir. Dissertasiya işinin əsas istiqamətlərindən biri də effektiv oksidləşdiricinin – prosesin dehidrogenləşmə məhsullarına görə selektivliyinin yüksəlməsinə gətirib çıxaran hidrogen akseptorunun müəyyən edilməsidir.

Dissertasiya işinə aşağıdakılar daxildir:

- 4-VTH-nin müxtəlif oksidləşdiricilərlə, bir sıra modifikasiya edilmiş seolitlər və karbon materialı iştirakı ilə dehidrogenləşdirilməsinin tədqiqi və optimal şəraitin tapılması;

- götürülmüş substratın az enerji sərf etməklə və yüksək selektivliklə EB-a və St-a dehidrogenləşdirilməsini həyata keçirən effektiv katalitik sistemin müəyyən edilməsi, prosesin seçiciliyinə müxtəlif faktorların və hidrogen akseptorunun təsirinin öyrənilməsi;

- müxtəlif promotorların – nadir torpaq elementlərinin (NTE) və qələvi metalları oksidlərinin, habelə immobilizə edilmiş karbon materiallarının reaksiya məhsullarının çıxımına təsirinin öyrənilməsi;

- reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin tədqiqi, məqsədli və əlavə məhsulların əmələ gəlmə mərhələlərinin müəyyən edilməsi, riyazi modelləşmə və optimallaşma üçün tələb olunan kinetik modelin işlənilib hazırlanması.

Dissertasiya işinin elmi yeniliyi: Butadien-1,3-ün kondensləşməsindən alınan tsiklik karbohidrogenlərin oksigen və ya karbon-4-oksidi iştirakı ilə katalitik dehidrogenləşdirilməsindən St-un alınması prosesinin elmi əsasları inkişaf etdirilmiş, yeni effektiv katalitik sistemlər hazırlanmış və müəyyən edilmişdir ki, platin-qallium saxlayan pentasil və karbon materialı üzərində yüksək selektivlik və EB-un və St-un yüksək çıxımı əldə edilir. NTE və qələvi metal oksidlərinin təbiəti ilə 4-VTH-dən hidrogen atomunun qopması mərhələsində katalitik sistemin aktivliyinin dəyişməsi arasında əlaqə müəyyən edilmişdir. İlk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, nanokarbon materialı ilə modifikasiya edilmiş deqatyonlaşdırılmış pentasil, daşıyıcı kimi yüksək aktivlik göstərir. Yumşaq oksidləşdirici kimi karbon-

4-oksiddən istifadə etdikdə reaksiyanın St-a görə selektivliyin artması müşahidə olunur. 4-VTH-nin EB-a və St-a oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi (OD) reaksiyasının mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Prosesin kinetik modeli qurulmuş və 4-VTH-nin çevrilməsinin mərhələli sxemi əsaslandırılmışdır.

Dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti Butadienin dimerləşməsi ilə əldə edilən 4-VTH-dən EB və St-un alınması prosesinin həyata keçirilməsinin mümkünlüyünün nəzəri və təcrübi əsaslandırılması prosesin sənaye miqyasında reallaşdırılmasına imkan yaradır.

Yeni yüksək effektivliyə malik katalizatorlar – platin, qallium və NTE oksidləri ilə modifikasiya olunmuş deqatyonlaşdırılmış pentasil və immobilizə olunmuş nanokarbon materialı işlənib hazırlanmışdır. Yumşaq oksidləşdirici kimi karbon-4-oksiddən istifadə edilməsi 4-VTH-nin dehidrogenləşdirilməsini az enerji sərfi ilə həyata keçirilməsinə şərait yaradır.

4-VTH-nin EB-a və St-a OD reaksiyasının riyazi modelləşməsi və optimallaşdırılması üçün əsas olan kinetik model hazırlanmışdır.

Cap olunmuş əsərlər: Dissertasiya mövzusunə dair 16 elmi əsər dərc edilmişdir. Bunlardan 9-u məqalə, 7-si isə beynəlxalq konfrans, simpozium və konqreslərdə dərc olunmuş tezislərdir.

Dissertasiya işinin aprobasiyası: Dissertasiya işinin nəticələri MDB ölkələrinin iştirakı ilə VI Rusiya «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» elmi konfransı, (Novosibirsk, 2008); Azərbaycan MEA aspirantlarının elmi konfransı, (Bakı, 2009); Azərbaycan MEA Neft-kimya Prosesləri İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş neftkimyası üzrə VII, VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransları, (Bakı, 2009, 2012); Azərbaycan-Rusiya beynəlxalq iştirakla «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» simpoziumu, (Bakı, 2010); Kataliz üzrə 15-ci beynəlxalq konfransı, (Münhen, Almaniya, 2012); 1-ci Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, Qafqaz universiteti, (Bakı, 2013); 17-ci Beynəlxalq seolit konfransı, (Moskva, 2013); Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransında (Bakı, 2013) təqdim olunmuş və müzakirə edilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu: Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsilədən, nəticələrdən, 234 ölkədaxili və xarici müəlliflərə istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin ümumi həcmi 26 cədvəl, 25 şəkil və 4 sxem daxil olmaqla 152 səhifə təşkil edir.

Girişdə işin aktuallığı, onun məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti açıqlanmış və əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə St-un müxtəlif metodlarla alınması istiqamətində aparılmış müasir tədqiqatları əhatə edən ədəbiyyat icmalı verilmiş və onların kritik analizi aparılmışdır.

İkinci fəsildə işin təcrübi hissəsi təsvir olunmuş, ilkin maddələrin xassələri, dehidrogenləşdirici katalizatorların hazırlanması, təcrübələrin aparılma metodikası və həmçinin qurğuların təsviri verilmişdir. Sintez edilmiş katalizatorların və maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri, QMX-, İQ-, RFA-spektroskopiya və AGM- üsulları ilə analizlərin nəticələri verilmişdir.

Üçüncü fəsildə St-un 4-VTH-dən və EB-dan alınması nəticələri müzakirə olunmuş, həmçinin 4-VTH-nin OD-ni həyata keçirən effektiv katalizatorların seçilməsi müzakirə edilmişdir. Reaksiya məhsullarının çıxımına temperaturun, promotorların təbiətinin, xammalın verilməsinin həcmi sürətinin, 4-VTH:O₂ mol nisbətinin, verilən su buxarının miqdarının təsiri öyrənilmişdir.

Dördüncü fəsildə 4-VTH-nin OD-nin mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Tədqiqatların əsas obyekti kimi 4-VTH, EB, etilsikloheksan, metil- və etilsikloheksen izomerləri seçilmişdir.

4-VTH-nin dehidrogenləşməsində həm məlum sənaye katalizatorları, həm də tərəfimizdən hazırlanmış nümunələr də istifadə edilmişdir.

Katalizatorların hazırlanması üçün məlum dehidrogenləşmə katalizatorlarının tərkibinə daxil olan metalların “KT” markalı nitrat və asetat duzlarından istifadə edilmişdir.

Daşıyıcı kimi A-1 markalı alüminium oksid (DUST 8136-76) və maqnezium oksid (TS-6-22-11-22-79), ВННННН (Nijninovqorod, Rusiya) istehsalı olan geniş və dar məsaməli – NaY, Na-Mor və ZSM-5 quruluşlu Na-YMS seolitləri, həmçinin Ay-dağ yatağından olan (Qazax r-n) təbii klinoptilolit götürülmüşdür.

Hazırlanmış nümunələrin ilkin vəziyyətdə və təcrübələrdə istifadə olunduqdan sonra kristal qəfəsinin qorunub saxlandığını RFA ilə müəyyənləşdirilmişdir.

4-VTH-nin OD reaksiyasında məlum dəmirxromkalium katalizatorları ilə yanaşı tərəfimizdən hazırlanmış katalizator nümunələri də yoxlanmışdır.

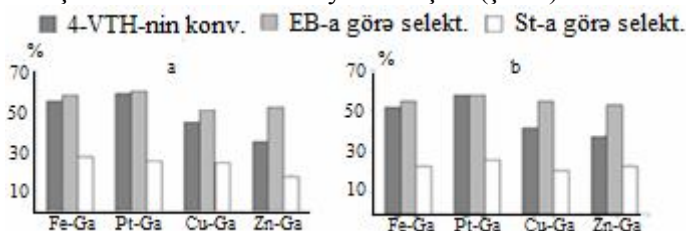
Sənaye katalizatorları olan K-16 və K-22 4-VTH-nin OD reaksiyasında yüksək aktivlik göstərmir. Bu katalizatorların iştirakı ilə ilkin karbohidrogenin yüksək konversiyası əldə edilir, lakin dehidrogenləşmə reaksiyası onun dehidrodealkilləşməsi (DHA) və dehidrodisproporsionalaşması (DHD) ilə müşayiət olunur. Bu səbədən katalizatda St-la yanaşı kifayət qədər benzol və toluol da toplanır.

Hal-hazırkı reaksiya üçün effektiv katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanması polivalent metal kationları ilə modifikasiya olunmuş Y tipli seolit, mordenit və pentasil ailəsi (ZSM-5) seolitləri əsasında həyata keçirilmişdir. Tədqiqatlar standart qəbul edilmiş şərtlər daxilində EB-un və St-un çıxımlarının müqayisəsi və reaksiya şəraitini dəyişməklə ilkin karbohidrogenin eyni dərəcəli çevrilməsinin əldə edilməsinin müqayisəli yolları ilə aparılmışdır.

Modifikasiya edilmiş HNa-Mor ($S=49,2 \text{ m}^2/\text{q}$) seolitinin aktivliyi və onun turşuluq xassələrinin ($1\text{-MTHE} \rightarrow 3\text{-MTHE}$ reaksiyasında izomerləşmə qabiliyyəti) müqayisəsi göstərir ki, 4-VTH-nin dehidrogenləşməsi katalizatorun turşu (aproton) mərkəzlərinin qüvvəsi ilə korrelyasiya olunur.

Dehidrogenləşmə məhsullarına görə (EB və St) ən yüksək selektivlik platin, mis, dəmir və qallium oksidləri saxlayan nümunələr üzərində əldə edilmişdir.

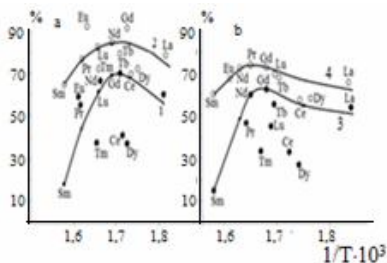
Daha sonra binar Pt-Ga, Zn-Ga, Cu-Ga və Fe-Ga katalitik sistemlər hazırlamış və onların xassələri öyrənilmişdir (şək.1).



Şək. 1. 4-VTH-nin OD reaksiyasında bimetal katalizatorlarının aktivliklərinin dəyişməsi ($T=470^\circ\text{C}$, $V_{4\text{-VTH}}=0,5\text{saat}^{-1}$, $4\text{-VTH}:\text{O}_2=1:0,2$). Seolitlər: a) HNa-YMS, b) HNa-Mor

4-VTH-nin bu sistemlər üzərində konversiyası əhəmiyyətli dərəcədə artır. Lakin, reaksiya məhsullarına görə selektivlik demək olar ki, dəyişmir.

NTE oksidləri arasında effektiv promotoru seçmək üçün hazırlanmış Pt-Ga/HNa-YMS nümunələrinin izomerləşmə qabiliyyətləri ilə onların aktivlikləri arasındakı asılılıq tədqiq edilmişdir (şək. 2). Göründüyü kimi NTE oksidlərinin təbiəti 4-VTH-nin konversiyasına və dehidrogenləşmə məhsullarına görə selektivliyə təsir edir.



Şək. 2. NTE kationları təbiətinin Pt-Ga/HNa-YMS (a) və Pt-Ga/HNa-mordenit (b) katalizatorlarının izomerləşmə qabiliyyəti.

Pt-Ga-O/HNa-YMS-in NTE-lərinin üçvalentli oksidləri ilə modifikasiyası zamanı katalizatorun aktivliyi kationun əsaslığından, elektron konfigurasiyasından, ion radiusundan və maqnit həssaslığından asılı olaraq geniş intervalda dəyişir. Belə ki, La_2O_3 və Sm_2O_3 oksidləri yüksək əsaslılığa və aşağı maqnit həssaslığına malik olduğundan onların göstərilən katalizatorun tərkibinə 2 kütl. % miqdarında daxil edilməsi güclü əsasi mərkəzlərin sayını artırır və nəticədə katalizatorun OD reaksiyasında aktivliyini aşağı salır. Disprozium və tulium oksidləri üçün yüksək maqnit həssaslığı və aşağı əsaslılıq xarakterikdir. Pt-Ga-O/HNa-YMS-in bu oksidlərlə modifikasiyası katalizatorun aktivliyinə heç bir təsir göstərmir. Əsaslılığı və maqnit həssaslığı ən aşağı olan Lu_2O_3 ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlar 4-VTH-nin dehidrogenləşməsi reaksiyasında aktivlik göstərmir. Lakin o, 240-270°C temperaturda ilkin 4-VTH-nin ikiqat rəbitəsinin miqrasiyası sürətini və alınmış məhsulların qətranlaşmasını artırır.

EB+St cəminin ən yüksək çıxımı Gd_2O_3 və Nd_2O_3 ilə promotorlaşdırılmış nümunələr üzərində əldə edilmişdir. Bu katalizatorlardan istifadə edərkən reaksiyanın seçiciliyi və 4-VTH-nin OD məhsullarının çıxımı Gd_2O_3 (Nd_2O_3) oksidlərinin katalitik sistemdəki miqdarından asılı olaraq ekstremal dəyişir. EB və sSt-un maksimal çıxımı 1,5-2,0 kütl. % miqdarında Gd_2O_3 və Nd_2O_3 ilə promotorlaşdırılmış nümunələrdə əldə edilir. Sm_2O_3 və La_2O_3 1,5-2,0 kütl. % miqdarında istifadə edildikdə katalizatorun aktivliyini və reaksiya məhsullarına görə selektivliyi aşağı saldığı halda, onların 0,1-0,5 kütl. % miqdarında digər NTE oksidləri ilə, xüsusilə də, Gd_2O_3 (və ya Nd_2O_3 , $\text{Tb}_4\text{O}_{7-x}$) ilə birləşmə istifadəsi 4-VTH-nin konversiyasını və EB+St-a görə selektivliyi yüksəldir.

Fe-Ga-Gd-La/HNa-Mor üzərində temperaturun 400-dən 485°C-yə qədər artırılması ilə 4-VTH-nin dehidrogenləşmə və DHA reaksiyalarının

yətlərinə və 4-VTH-nin çevrilməsinə təsiri ($T=470^\circ\text{C}$, $V_{\text{VTH}}=0,5 \text{ saat}^{-1}$, $4\text{-VTH}:\text{O}_2=1:0,2$)
1,2 – 4-VTH-nin konversiyası; 3,4 – reaksiyanın EB+St cəminə görə selektivliyi.

sürəti simbat olaraq artır. EB və St-un katalizata miqdarı 22,0-24,5%-ə qədər, benzol və toluolun miqdarı isə 6,0-6,4%-ə qədər artır. Buna görə də, baxmayaraq ki, 4-VTH-nin konversiyası verilmiş kontaktda 72,1-75,8%-ə çatır, əmələ gəlmiş etilbenzola və stirola görə selektivlik 81,0-85,7%-dən yüksək olmur. Dehidrogenləşmə məhsullarına görə ən yüksək selektivlik Pt-Ga-Gd-La/HNa-YMS (Mor) üzərində əldə edilir.

EB və St-un ən yüksək çıxımları 450-485°C temperatur intervalında (41,6-46,3 və 20,0-26,4%) əldə edilir.

Kontakt müddətinin təsiri 4-VTH-nin katalizatorun stasionar layında xammalın xətti hərəkət sürətinin, habelə sabit diametrli reaktorda katalizatorun həcmnin və 485-520°C temperaturda xammalın verilmə sürətinin dəyişməsi ilə öyrənilmişdir. Xammalın verilmə sürətinin 0,25-dən 1,5 saat⁻¹-ə qədər artırılması ilə 4-VTH-nin konversiyası azalır, bu zaman – DHA və DHD reaksiyalarının sürəti də azalır. EB və St-un çıxımı 66,4%-dən 42,0%-ə qədər enir. Lakin, selektivliyin 77,9%-dən 88,8%-ə qədər artırılması və kontakt vaxtının azalması prosesin məhsuldarlığını artırır.

Kontakt müddətinin artırılması ilə maye katalizatın çıxımı aşağı düşür, ancaq qaz şəkilli birləşmələrin və karbonlu çöküntülərin çıxımı artır. Katalizatorun üst qatında 4-VTH-nin DHA məhsullarının əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Kontakt müddətinin artırılması ilə katalizata 7,8-11,0% benzol və toluolun toplandığı müşahidə olunur. Bu da onların EB və ya St-dan əmələ gəldiyini göstərir.

4-VTH-nin çevrilməsinə su buxarının təsiri mürəkkəb xarakter daşıyır. Su buxarının az miqdarda istifadəsi (4-VTH:H₂O≥1) səthdə koks əmələ gəlməni aşağı salır. 4-VTH-nin konversiyası və maye katalizatın tərkibi praktiki olaraq dəyişmir. Su buxarının miqdarının 4-VTH:H₂O=1:5 qədər artırılması ilə ilkin karbohidrogenin konversiyası azalır, reaksiya məhsullarına görə selektivlik isə maksimuma çatır. Su buxarının daha sonrakı artırılması ilə katalizatorun aktivliyi kəskin olaraq aşağı düşür.

Ehtimal olunur ki, su buxarı koksun ləğv edilməsi, 4-VTH-nin OD məhsullarının məsələlərdən desorbsiyası və katalizatorun B-turşu mərkəzlərinin yenidən hidrosilləşməsi üçün lazım olan miqdarda istifadəsi zamanı effektivlik göstərir. Alınmış nəticələr əsasında 4-VTH:H₂O=1:2-3 (mol/mol) seçilmişdir. Bu zaman 4-VTH-nin konversiyası 72,5-74,6%, EB+St cəminə görə selektivlik isə 90,5-92,7% təşkil edir.

Məqsədli məhsulların ən yüksək çıxımı və selektivliyi O₂:4-VTH=0,1-0,2:1 nisbətində əldə edilir. Oksigenin parsial təzyiqinin daha sonrakı artırılması 4-VTH-nin konversiyasını artırır, reaksiyanın EB və St-a görə selektivliyinin azalması və əksinə DHA məhsullarının – benzol və toluolun

miqdarının artması müşahidə olunur. Oksigenin çox yüksək qatılığında 4-VTH-nin destruktiv oksidləşməsi baş verir.

Pt(Fe)-Ga-Gd-La/HNa-YMS katalizatorlarının stasionar vəziyyəti 485°C temperaturda və 4-VTH-nin 0,5 saat⁻¹ həcmi sürətində 45-60 dəq. müddətində əldə edilir. Daha sonra 60-120 dəq. müddətində onların stabilliyi praktiki olaraq dəyişmir – 4-VTH-nin konversiyası və EB və St-a görə selektivlik müvafiq olaraq 72,1-75,8 və 85,6-85,7% olur. Nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişiklik dehidrogenləşmə məhsullarının nisbətində baş verir. Katalizatorun işləmə müddətinin artırılması ilə 2 saat ərzində St-un maye katalizatdakı miqdarı artır və 42,5-45,7%-ə çatır, amma EB-un miqdarı isə nisbətən azalır (42,8-43,2%-dən 37,0-39,0%-ə qədər).

Kömürləşdirilmə məhsullarının yandırılmasına qədər katalizatorun işləmə müddəti 2 saat təşkil edir. Katalizatorun regenerasiyası 500°C temperaturda, hava axımında, 1 saat müddətində həyata keçirilir.

Cədvəl 1

Etilbenzolun Pt- və Fe-Ga-Gd-La/HNa-YMS katalizatoru iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi ($V_{EB}=1$ saat⁻¹, $EB:O_2=1:0,3$)

T°C	Konver- siya EB, %	C ₁ -C ₅ , k/h-nin çıxımı %	Maye məhsulların tərkibi, küt. %				
			Benzol	Toluol	Ksilol izomer- ləri	EB	St
Katalizator – Pt-Ga-Gd-La/HNa-YMS							
450	21.5	2.6	-	1.0	2.4	80.9	15.7
470	43.1	3.8	4.1	3.6	3.7	59.0	29.6
485	49.7	4.7	5.0	3.9	4.2	52.9	34.0
500	60.0	5.0	5.2	4.8	5.0	42.6	42.4
Katalizator – Fe-Ga-Gd-La/HNa-YMS							
450	27.5	3.8	1.0	2.4	2.5	74.7	19.4
470	44.6	4.2	3.2	3.8	2.0	57.4	33.6
485	57.3	5.0	4.5	4.2	4.7	44.9	41.7
500	63.9	5.8	5.6	5.1	5.5	38.4	45.4

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar 4-VTH-nin OD reaksiyası üçün optimal şəraiti müəyyən etməyə imkan verdi; temperatur 485-500°C, xammalın verilməsinin həcmi sürəti 0,25-0,75 saat⁻¹, mol nisbəti 4-VTH:O₂:H₂O=1:0,15-0,3:2-3. Bu şərtlər daxilində EB və St-un çıxımı 64,6-69,2%, reaksiyanın selektivliyi isə 90,5-92,7% təşkil edir.

Reaksiyanın mümkün marşrutlarını müəyyən etmək üçün maye katalizatda olan karbohidrogenlərin – EB-un (cədv. 1), etilsikloheksanın, vinilsikloheksanın və etilsikloheksen izomerlərinin fərdi şəkildə

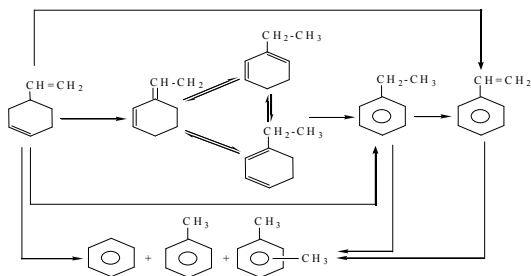
oksidləşdirici çevrilmələri tədqiq edilmişdir. Reaksiyanın əsas məhsulları St, benzol və toluol olmuşdur. Karbohidrogenlərin konversiyası və strolun çıxımı eyni şəraitdə 4-VTH-nin OD reaksiyasında alınan nəticələrdən fərqli olaraq kəskin aşağı düşür.

4-VTH-nin, etilsikloheksenin fərdi izomerlərinin və etilsikloheksanın OD reaksiyasının əsas məhsulu EB-dur. St-un miqdarı aşağıdakı ardıcılıqla azalır: 4-VTH > etilsikloheksen izomerləri > vinilsikloheksan > etilsikloheksan. Etilsikloheksanın OD reaksiyası zamanı etilsikloheksen izomerlərinin çıxımı EB və St-un çıxımını üstələyir. Benzolun, toluolun və ksilol izomerlərinin EB və St-a görə kütlə nisbətləri temperaturun 400-dən 485°C-yə qədər yüksəldilməsi ilə nəzərə cəpacaq dərəcədə artır və vinilsikloheksanın, etilsikloheksanın və 4-VTH-nin oksidləşdirici çevrilməsi zamanı alınan analoji nəticələri üstələyir. EB istisnaıq təşkil edir. OD və DHD məhsullarının nisbəti həmçinin substrat molekulundakı ikiqat rabitənin vəziyyətindən güclü asılıdır. Belə ki, etilsikloheksen izomerlərinin EB və St-a dehidrogenləşmə sürəti vinilsikloheksanın dehidrogenləşmə sürətindən çoxdur.

Baxılmış bütün hallarda dehidrogenləşmə məhsullarının ümumi çıxımından asılı olmayaraq EB və St-un nisbəti bir-birinə yaxın qiymətlər alınır ki, bu zaman da St EB-dan keçməklə alınır. Beləliklə, bu reaksiyalarda ləng gedən mərhələ ilkin əmələ gəlmiş EB-un dehidrogenləşməsi mərhələsidir.

250-320°C temperatur intervalında 4-VTH-nin çevrilməsinin əsas məhsulu ikiqat rabitənin miqrasiyası nəticəsində əmələ gələn qoşulmuş dienlərdir. Bu temperatur intervalında substrat molekulunda ikiqat rabitənin miqrasiyası termodinamiki baxımdan daha sərfəlidir, belə ki, bu 3-etilidentsikloheksen (3-EDTH) və etilsikloheksadien-1,3-ün (ETHD-1,3) miqdarının kəskin olaraq artmasına gətirib çıxarır (52-57%). Dehidrogenləşmə prosesi 430-470°C temperatur intervalında daha selektiv gedir və EB+St cəminə görə 90,7-92,6% təşkil edir.

Hidrogen atomunun qopması aşağıdakı sxem üzrə baş verir: aralıq əmələ gəlmiş 3-EDTH və ETHD-1,3 izomerlərindən nukleofil mərkəzlərin (O^{2-} anionlarının) iştirakı ilə 370°C-dən yüksək temperaturda daha tez baş verir. Katalizatda St-un toplanmasının intensivliyi 400°C-dən yüksək temperaturda EB-un miqdarı 20-23,7%-ə çatdıqda müşahidə edilir. Ehtimal olunur ki, yuxarıda göstərilən istiqamətlərlə yanaşı daha yüksək temperaturda (470-485°C) 4-VTH molekuları da izomerləşmə mərhələsini keçməklə St-a dehidrogenləşir.



Cədvəl 2

4-VTH-nin ikiseksiyalı reaktorda oksidləşdirici dehidrogenləşməsi
üzrə tədqiqatların nəticələri (kat: $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HNa-YMS}/\text{Pt-Ga-Gd, Nd}$,
 $\text{La/HNa-YMS} - 3 \text{ sm}^2/3 \text{ sm}^2$,
 $V = 1,0 \text{ saat}^{-1}$, 4-VTH: O_2 hər seksiyada 1:0,2)

T, °C/°C I seksiya II seksiya	Maye məhs. çıxımı, %	Maye məhsulların çıxımı, küt. %					Çıxım, %		EB+St- a görə selekt., %
		$\text{C}_6\text{-C}_8$ tsiklenlər	$\text{C}_8\text{H}^{*}_{12}$ - dienlər	BTK	EB	St	EB	St	
350/400	97,2	2,4	56,4	2,3	29,1	9,8	28,8	9,9	86,1
375/400	97,0	2,6	59,2	2,3	28,0	7,9	27,7	8,0	84,1
400/400	96,7	1,8	52,2	3,7	31,4	10,9	30,9	10,9	84,9
350/420	97,0	2,9	49,5	3,4	30,3	13,9	29,9	14,0	84,8
375/420	96,2	2,0	50,6	4,1	30,5	12,8	29,9	12,8	83,5
400/420	93,0	1,5	41,4	5,4	36,3	15,4	34,4	14,9	80,4
350/450	95,4	1,7	30,2	5,1	44,0	19,0	42,8	18,8	86,8
375/450	95,3	1,7	26,4	5,3	44,5	22,1	43,2	21,9	87,2
400/450	95,0	1,5	22,0	6,3	45,3	23,5	43,8	23,2	86,4

C_8H_{12} tərkibi: EDTH; ETHD-1,3; 4-VTH

Ehtimal olunan reaksiyanın getmə marşrutlarını və müqayisəli nəticələrin alınmasının mümkünlüyünün təcrübi təsdiqini tapmaq üçün 4-VTH-nin dehidrogenləşməsi üzrə təcrübələr iki mərhələdə həyata keçirilmişdir: a) 4-VTH-nin 270-320°C temperaturda, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzərində izomerləşməsi; b) alınmış izomerizatın 350-480°C temperaturda Pt-Ga-Gd-La/HNa-YMS üzərində dehidrogenləşdirilməsi.

İlkin alınmış izomerizatın tərkibinə daxil olmuş dien karbohidrogenlərinin dehidrogenləşdirilməsi eyni şərait daxilində 4-VTH-nin özünün dehidrogenləşdirilməsi ilə müqayisədə daha intensiv gedir. Belə ki, artıq 350-370°C temperaturda və $P=0,1 \text{ MPa}$ təzyiqdə EB və St-un cəmi çıxımı 25-39,2% təşkil edir. Temperaturun 370-dən 450°C-yə kimi

yüksəldilməsi ilə onların çıxımı artır və 65,4-73,5%-ə çatır. Alınan nəticələrə əsasən 4-VTH-nin çevrilməsi seksiyalara oksigen verməklə ikiseksiyalı reaktorda həyata keçirilmişdir (cədd. 2). Katalizator kimi birinci seksiyada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ və ya Gd_2O_3 , Nd_2O_3 və La_2O_3 oksidləri ilə modifikasiya edilmiş $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HNa-YMS}$, ikinci seksiyada isə Pt-Ga-O/HNa-YMS istifadə edilmişdir. 350/420-370°C/450°C temperaturda EB və St-un çıxımı artır və 65,1-67,0% təşkil edir. 4-VTH-nin destruktiv oksidləşməsi, krekinqi və digər aralıq reaksiyalarının azalması hesabına reaksiyanın selektivliyi 75,0-77,0-dən 86,8-87,2%-ə qədər artır.

4-VTH-nin və EB-un OD reaksiyasında koksun seolitın aktivliyinə təsirini öyrənmək üçün tərəfimizdən ilk dəfə olaraq geniş temperatur intervalında (320-525°C), karbohidrogenlərin verilməsinin həcmi sürətində ($V=0,5\text{-}3\text{saat}^{-1}$) və 4-VTH (EB) : O_2 (0,2-1,5) mol nisbətində müxtəlif miqdarda immobilizə edilmiş nanokarbon (İNK) ilə modifikasiya olunmuş HNaY , HNaM и HNa-YMS seolitləri tədqiq edilmişdir. Hazırlanmış karbon nümunələrinin relyefi AGM ilə öyrənilmişdir. Kömürləşmə, əsasən seolitın səthində baş verir. Hazırlanmış nanokarbonun ölçüləri 30-67 nm təşkil edir. AGM analizi səthin quruluşunun morfoloji müxtəlifliyini göstərdi. RFA ilə İNK-nun yüksədispersli karbon saxlayan kütləni əks etdirdiyi müəyyən olundu. Difraktoqrammanın karbona xas olan piklərində bir qayda olaraq maksimumlar birləşərək enli $d=3,41\text{-}3,42 \text{ \AA}$ zolaq verir.

Seolitın tərkibinə İNK daxil edilməsi maye katalizatın keyfiyyət tərkibinə praktiki olaraq təsir etmir. 4-VTH-nin dehidrogenləşmə məhsullarının (EB və St) çıxımı və nisbəti seolitın quruluşundan və kömürləşmə dərəcəsiindən asılıdır. Seolit katalizatorlarından EB-un ən yüksək çıxımı 470°C temperaturda Pt,Ga,Gd/HNaY (51,9%) üzərində, St-un isə - Pt,Ga,Gd/HNaM (20,4%) üzərində əldə edilir. İNK-nun seolit katalizatorunun tərkibində olması onların dehidrogenləşmə aktivliklərinin artmasına səbəb olur. 4-VTH-nin OD reaksiyası zamanı eyni şərait daxilində EB və St-un çıxımı Pt,Ga,Gd/İNK katalizatorunda İNK saxlamayan katalizatorlara nisbətən 1,5 dəfə aşağıdır. Onu da qeyd etmək maraqlıdır ki, Pt,Ga,Gd/İNK -nün aktivliyi AQ-3 kömürü əsasında hazırlanmış Pt,Ga,Gd/AF-3 nümunəsinin aktivliyindən 2 dəfə yüksəkdir.

Bu nümunələr üzərində EB-un OD zamanı başqa mənzərə müşahidə olunur. İNK-nun miqdarının 5 kütl. %-ə qədər artırılması katalizatorun aktivliyinə demək olar ki, təsir göstərmir, baxmayaraq ki, St-a görə selektivliyi 82,0%-dən 88,0%-ə qədər yüksəkdir. Katalizatorun tərkibindəki İNK-nun daha sonrakı artırılması onun aktivliyinin aşağı düşməsinə gətirib çıxarır, seçicilik isə praktiki olaraq dəyişməz qalır.

Katalitik sistemin daha sonrakı tədqiqi üçün 5 və 20 küt. % İNK saxlayan Pt,Ga,Gd/HNa-YMS nümunələri götürülmüşdür.

Bu katalizatorların iştirakı ilə 4-VTH-nin və EB-un OD məhsullarının çıxımı və nisbəti katalizin şəraitindən və karbohidrogen:oksigen mol nisbətindən asılıdır. Karbonlaşdırılmış nümunələrdə Pt,Ga,Gd/HNaYMS katalizatorlarından fərqli olaraq dehidrogenləşmə daha aşağı temperaturda (320-340°C) baş verir. Bu zaman 4-VTH-nin dehidrogenləşməsinin əsas məhsulu EB-dur. St 370°C-dən etibarən əmələ gəlməyə başlayır və onun intensiv toplanması 400-425°C temperaturda müşahidə olunur. EB və St-un maksimal çıxımı (müvafiq olaraq 39,8-44,8 və 20,4-22,3%) 425-470°C temperaturda, 5 küt. % miqdarında İNK saxlayan Pt,Ga,Gd/HNaYMS üzərində əldə edilir.

Cədvəl 3

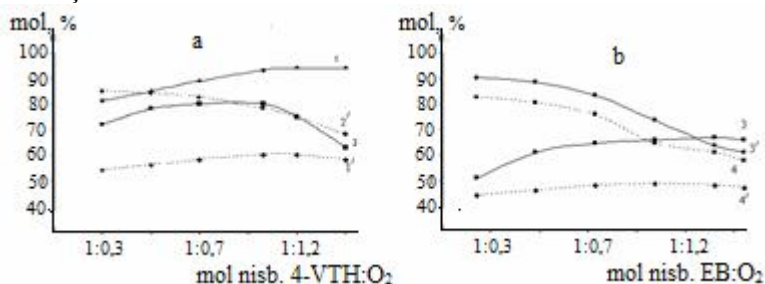
4-vinilsikloheksenin müxtəlif miqdarda immobilizə edilmiş karbon materialı saxlayan seolitlər üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi (T=470°C, V_{4-VTH}=1saat⁻¹, mol nisb. 4-VTH:O₂=1:0,3)

İNK miqdarı, % küt.	Maye katalizatın miqdarı, % küt.					Çıxım, %	
	C ₆ -C ₈ tsiklenlə r	C ₈ H ₁₂ - dienlər	BTK	EB	St	EB	St
Pt, Ga, Gd / HNaM							
-	3,7	21,4	4,0	50,2	20,7	48,5	20,4
2	2,8	22,7	4,4	51,0	19,1	49,4	18,8
5	2,1	21,2	3,9	51,7	21,1	50,0	20,8
20	2,5	21,5	4,0	55,4	16,6	55,6	16,4
Pt, Ga, Gd / HNaYMS							
-	2,5	28,0	5,8	42,8	20,9	40,2	19,6
2	1,8	22,9	6,5	44,1	24,7	42,7	24,4
5	1,7	23,7	3,7	46,3	24,6	44,8	24,3
20	3,2	18,5	3,9	49,4	25,0	47,8	24,7

Verilmiş sistemdə EB-un OD 370°C temperaturda başlayır, amma St-un ən yüksək çıxımı 470-500°C temperaturda əldə edilir (52,5-55,2%). Bu zaman selektivlik 88,7-89,1% təşkil edir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, seolit saxlamayan Pt,Ga,Gd/İNK katalizatorunda EB-un dehidrogenləşməsi, 4-VTH-də olduğu kimi nisbətən aşağı temperaturda başlayır (320-350°C), lakin bu sistemin aktivliyi yüksək deyil və St-un maksimal çıxımı 39,0%-dən keçmir (470°C-də).

HNa-YMS seolitinə karbon materialının immobilizasiyası onların sinergetik təsirinə səbəb olur. Güman edilir ki, bu onların qarşılıqlı təsiri və modifikasiya prosesində metal kationlarının paylanması ilə əlaqədardır.

4-VTH-nin və EB-un OD məhsullarının çıxımı Pt,Ga,Gd/HNaYMS+5%İNK üzərində karbohidrogen:oksigen mol nisbətinin artması ilə əvvəlcə artaraq (4-VTH:O₂=1:0,9-1,1 və EB:O₂=1:0,5) maksimuma çatır, lakin daha sonra azalır (şək. 3). Bu onunla əlaqədardır ki, ilkin qaz qarışığında oksigenin qatılığının artması karbohidrogenlərin dərin və destruktiv oksidləşməsinə səbəb olur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bu qanunauyğunluq Pt,Ga,Gd/İNK katalizatorunda da müşahidə olunur.



Şək. 3 4-VTH-nin (a) (425°C) və EB-un (b) (470°C) konversiyasının və dehidrogenləşmə məhsullarına görə selektivliyin karbohidrogen:oksigen mol nisbətindən asılılığı.

katalizator:

Pt,Ga,Gd/(HNaYMS+5% İNK) (1-4) və Pt,Ga,Gd/İNK (1'-4')

1,1'-4-VTH-nin konversiyası; 2,2'-EB+St-a görə selektivlik; 3,3'-EB-un konversiyası; 4,4'-stirola görə selektivlik.

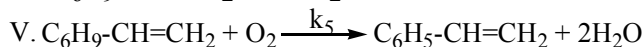
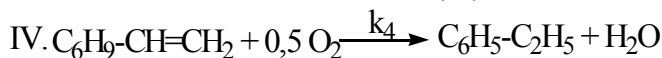
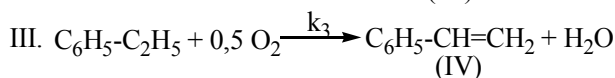
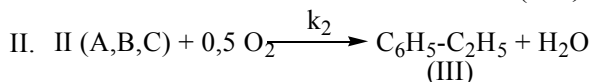
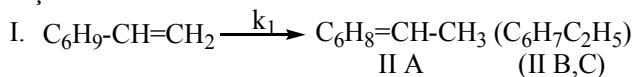
4-VTH-nin və EB-un dehidrogenləşmə məhsullarının çıxımı həmçinin yuxarıda adı çəkilən katalizatorların işləmə müddətindən də asılıdır. İNK ilə modifikasiya olunmuş bütün seolit katalizatorlarında 4-6 saat müddətində 4-VTH-nin OD məhsullarının (EB və St) çıxımının yüksəldiyi aydın görünür. Pt,Ga,Gd/HNa-YMS və Pt,Ga,Gd/İNK da eyni xassələri göstərir. Bu zaman göstərilən müddətdə məqsədli məhsulların çıxımı reaksiyanın selektivliyinin artırılması (74,3%-dən 93%-ə qədər), eyni zamanda 4-VTH-nin konversiyasının və disproporsionallaşma (benzol, toluol) və dərin oksidləşmə (CO₂) məhsullarının azalması hesabına artır. Dehidrogenləşmə məhsullarının çıxımı maksimuma çatdıqdan sonra 20 saat müddətində praktiki olaraq dəyişmir. Pt,Ga,Gd/HNaY+5%İNK və Pt,Ga,Gd/HNaYMS katalizatorları istisnaqlıq təşkil edir. Onların aktivliyi tədricən azalır.

AGM analizinin nəticələrinə əsasən karbonlaşdırılmış seolitlərdə İNK-nun quruluşu və nanokarbonun ölçüləri katalizatorlar kataliz rejimində 10 saat işlədikdən sonra müəyyən dəyişikliyə uğrayır. Nanokarbonun ölçüləri 80-90 nm-ə qədər yüksəlir. Bu zaman HNa-YMS quruluşu (RFA əsasən) dəyişməz olaraq qalır. Quruluşun kristallığının azalması kömürləşdirilmiş Pt,Ga,Gd/HNaY nümunəsində müşahidə olunur.

Belə bir mənzərə EB-un OD zamanı da müşahidə olunur, lakin 4-VTH-dən fərqli olaraq verilmiş halda katalizatorun aktivliyi 10-15 saat müddətində yavaş-yavaş azalır, daha sonra sabilləşir. Proses ərzində bu sistemin katalitik xassələrinin dəyişməsi, onların səthinin kifayət qədər koksla modifikasiyası ilə əlaqədar olduğu güman olunur. Koksun tərkibi İNK-nun tərkibindən fərqlənir. Ən çox koksəmələ gəlmə 4-VTH-nin OD zamanı müşahidə olunur.

Kinetik tədqiqatları həyata keçirmək üçün 1,7 küt. % Gd_2O_3 və 0,3 küt. % La_2O_3 ilə promotorlaşdırılmış Pt-Ga/HNa-YMS katalizatorundan istifadə edilmişdir. Əsas kinetik nəticələr 4-VTH-nin ilkin parsial təzyiqinin 12,6-dan 15,5 kPa-a qədər və oksigenin 1,55-dən 5,1 kPa-a qədər dəyişməsi ilə 370-485°C temperatur intervalında alınmışdır. Durulaşdırıcı kimi N_2 və H_2O istifadə olunmuşdur.

Qibbs və Xariuti qaydasına əsasən aşağıdakı sərbəst marşrutlar seçilmişdir:



I marşrut 4-VTH-nin izomerləşməsi, II-V – oksidləşdirici dehidrogenləşmə, VI – karbohidrogenlərin destruktiv oksidləşməsi.

Aşağıda I-VI marşrutlar üzrə kinetil tənliklər qəbul edilmişdir:

Əsas marşrutlar üzrə orta kvadratik xətlər təcrübə alınmış nəticələrdən 12-16%-i keçmir. Bəzi təcrübələrdə xətanın miqdarı 35-38%-ə çata bilər. Digər kinetik nəticələrin təcrübədə alınan nəticələrlə uyğunluğu azdır.

Təcrübə nəticələrinə əsasən demək olar ki, əsas marşrutların orta kvadratik xətləri 12-16%-i ötmür.

Tərəfimizdən aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, ilkin karbohidrogenin çevrilmə sürəti əhəmiyyətli dərəcədə dehidroksilləşmə sürəti və katalizatorun səthinin reduksiyası ilə tənzimlənir.

Su buxarının karbon dioksid ilə birgə istifadəsi EB və St-un çıxımının artmasına səbəb olur. İlkin karbohidrogenin konversiyasının və dehidrogenləşmə məhsullarına görə selektivliyin yüksəlməsi 4-VTH:H₂O=1:1-2 nisbətində müşahidə olunur. EB:St mol nisbəti birincinin xeyrinə dəyişir. Su buxarının artırılması ilə 4-VTH-nin konversiyası aşağı düşür, EB və St-un cəminə görə reaksiyanın selektivliyi isə praktiki olaraq dəyişməz qalır.

Nəticələr

1. Butadien-1,3 əsasında 4-VTH mərhələsindən keçməklə, mordenit və ZSM-5 tipli seolitlər əsasında hazırlanmış yeni katalitik sistemlər iştirakı ilə stiolun alternativ alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır.

2. Platin, dəmir və bəzi NTE oksidləri ilə modifikasiya olunmuş HNa-Mor və HNa-YMS katalizatorlarına müxtəlif parametrlərin – temperaturun, həcmi sürətin, reaksiyaya daxil olan komponentlərin mol nisbətinin, su buxarının miqdarının, katalizatorun işləmə müddətinin katalizatorun selektivliyinə və 4-VTH-nin dehidrogenləşmə məhsullarının çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Alınan ən yüksək nəticələr aşağıda göstərilmişdir:

- Pt-Ga-Gd-La/HNa-YMS və -/HNa-Mor üzərində 485°C temperaturda, 4-VTH-nin 0,5 saat⁻¹ həcmi sürətində, 4-VTH:O₂:H₂O_(b)=1:0,2:2 mol nisbətində, 4-VTH-nin konversiyası 72,1%, EB+St cəminə görə selektivlik – 85,6% təşkil edir.

- Pt-Ga-Gd(Nd)-La/HNa-YMS və -/HNa-Mor üzərində 500°C temperaturda, 4-VTH-nin 0,5 saat⁻¹ həcmi sürətində, 4-VTH:O₂:H₂O_(b)=1:0,2:2 mol nisbətində, 4-VTH-nin konversiyası 81,1%, EB+St cəminə görə selektivlik – 83,0% təşkil edir. İlk olaraq müəyyənləşdirilmişdir ki, 1,5-2,0 küt. % miqdarında Pt, Ga ilə promotorlaşdırılmış seolitlər istifadə edildiyi zaman Gd(Nd, Tb):La(Sm)=3-5:1 nisbətində götürülməsi onların sinergetik təsirinə, 4-VTH-nin konversiyasının və eləcə də dehidrogenləşmə məhsullarına görə selektivliyin yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

3. Pt-Ga-Gd-La/HNa-YMS katalizatoru iştirakı ilə 4-VTH-nin OD reaksiyasının mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və özündə reaksiyanın mərhələli sxemini və sürət tənliklərini əks etdirən kinetik model təklif olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, 4-VTH-nin dehidrogenləşməsi məhsullarının toplanması sürəti katalitik sistemin izomerləşmə qabiliyyətləri ilə asılılıq təşkil edir. 250-350°C temperatur intervalında katalizator ion tipli reaksiyalarda, xüsusilə də 4-VTH-nin quruluşunun dəyişməməsi ilə izomerləşməsi reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir. Bu şəraitdə substrat molekulunda ikiqat rabitənin miqراسiyası termodinamik cəhətdən daha əlverişlidir, belə ki, nəticədə katalizatın tərkibində 3-EDTH-nin və ETHD-1,3 izomerlərinin (~52-57%) kəskin artmasına gətirib çıxarır. Dehidrogenləşmə 430-485°C temperatur intervalında daha seçici baş verir.

4. 4-VTH-nin seksiyalara oksigen verməklə ikiseksiyalı reaktorda OD şəraiti işlənilib hazırlanmışdır. Müəyyənləşdirilmişdir ki, birinci seksiyada 350-370°C-də əmələ gələn 3-EDTH və ETHD-1,3 izomerlərindən ikinci seksiyada isə katalizatorun nukleofil mərkəzlərinin (O^{2-} anionu) iştirakı ilə hidrogen atomunun qopması daha tez baş verir. 350/420-370/450°C temperaturda EB və St-un çıxımları 65,1-67,0% təşkil edir. Destruktiv oksidləşmə, krekinq və digər aralıq reaksiyaların azalması hesabına reaksiyanın selektivliyi 75,0-77,0%-dən 86,6-87,2%-ə qədər yüksəlir.

5. Müəyyən edilmişdir ki, karbon dioksidin yüksək qatılığında, 485-520°C temperatur intervalında istifadəsi katalizatorun səthinin reoksidləşməsində, koks qətranının miqdarının azalmasında və eləcə də 4-VTH-nin dehidrogenləşməsi reaksiyasının sürətinin və selektivliyinin yüksəlməsində iştirak edir. EB və St-a görə selektivlik 90,5-92,0%-ə, mol nisbəti EB:St=1,5-1,8:1-ə çatır.

6. 4-VTH-nin EB və St-a, eləcə də EB-un St-a H-formalı mordenit və pentasil (YMS)-ə immobilizasiyası və alınan nümunələrin platin, qallium və qadoliniumla modifikasiyası ilə hazırlanmış nanokompozisiyalı sistemlər üzərində OD öyrənilmişdir. Bu katalizatorların aktivlikləri müqayisə olunmuş və seolit və 2-5 küt. % miqdarında nanokarbon materialının sinergetik təsiri müəyyən edilmişdir. Nanokarbon materialının seolitə immobilizasiyası onların aktivliyini və selektivliyini artırır, eləcə də reaksiya temperaturunu aşağı salır. 4-VTH-nin və EB-un dehidrogenləşmə məhsullarının ən yüksək çıxımı müvafiq olaraq 425-470°C temperaturda əldə edilir.

7. St-un butadien-1,3 əsasında alınmasının mümkün texnoloji sxemi təklif edilmiş və prosesin material balansı tərtib olunmuşdur.

Dissertasiyanın məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə əks olunmuşdur:

1. Х.М. Алимарданов, А.А.Алиева, Зарбалиев Р.Р., Аббасов Я.А., Исмаилов Р.Г. Синергетический эффект оксидов галлия и гадолиния на цеолитах в реакциях дегидрирования и дегидроалкилирования углеводородов. VI Российская конференция с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» Новосибирск. 2008. т. 2, с. 135-136

2. Х.М. Алимарданов, А.А.Алиева, Э.Т.Сулейманова Модифицированные оксидными галлия и гадолиния цеолиты типа пентасил – эффективные катализаторы дегидрирования и дегидроалкилирования углеводородов метанолом / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамадалиевской нефтехимической конференции по нефтехимии, посвященная 80 летию ИНХП НАН Азербайджана. Баку, 2009, с.40-41

3. А.А.Алиева Окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол / Материалы научной конференции аспирантов НАН Азербайджана, Баку 2009, с. 165-167

4. Х.М.Алимарданов, А.А.Алиева, М.Ф.Аббасов, О.А.Садыгов, Н.А.Джафарова Дегидрирование 4-ВЦГ в этилбензол и стирол на зауглероженном пентасиле, модифицированном платиной и галлием / Материалы Азербайджано-Российского Симпозиума с межд. участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки, Баку, 2010. с.41-42

5. Х.М.Алимарданов, А.А.Алиева, С.И.Абасов Окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена в присутствии модифицированных форм Ga, Pt-пентасилов // Нефтехимия, 2010, т.50, № 2, с.136-140

6. Kh.M.Alimardanov, A.A.Aliyeva, S.I.Abasov Oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene and ethylbenzene in the presence of metal containing zeolite catalysis modified by carbonaceous material in the moment of formation / 15th International Congress on Catalysis in Munich, Germany 2012. 1.01_6969

7. Х.М.Алимарданов, А.А.Джалилова, Н.С.Юнусова, Э.Т.Сулейманова Влияние природы оксидов РЗЭ на активность Pt-Ga/HNa-ЦВМ в реакции окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол / Материалы VIII Бакинской Международной Мамадалиевской конференции по нефтехимии. Баку. 2012. 03-06. 10. стр. 61-62

8. Ф.М.Велиева, А.А.Алиева, Х.М. Алимарданов, М.И.Рустамов Кинетические закономерности и математическое моделирование процесса дегидроалкилирования метилциклогексана метанолом на модифицированных формах пентасила и морденита // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ, сб.трудов ИНХП НАНА. Баку, Элм. 2010. стр.213-227

9. Х.М.Алимарданов, А.А.Алиева, С.И.Абасов, М.Ф.Аббасов, А.Д.Кулиев Влияние иммобилизованных наночастиц углерода на активность цеолитов в окислительном дегидрировании 4-винилциклогексена и этилбензола в стирол // Нефтехимия, 2012, т. 52, № 1, стр. 116-123 // Petroleum Chem. 2012. V. 52, № 2, p. 97-104

10. Х.М. Алимарданов, А.А.Джалилова, Э.Т.Сулейманова Влияние оксидов редкоземельных элементов на каталитические свойства Pt-Ga/HNa-ЦВМ в реакции окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол // Аз. Хим. Журн. 2013. № 2. стр. 59-66

11. Х.М. Алимарданов, А.А.Джалилова, Ф.М.Велиева, Н.М.Рагимова Влияние оксидов редкоземельных элементов и щелочных металлов на активность Pt-Ga-пентасилов в реакции окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол // Теорет. и эксперим. химия, Т. 49. № 2. С. 104-109. 2013. // Teoret. And Exp. Chemistry. 2013. V. 49. № 2. P. 115-120, Springer

12. Kh.M.Alimardanov, A.A.Jalilova, S.I.Abasov, E.T.Suleymanova Dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene and ethyl benzene using carbon dioxide and molecular oxygen on platinum-gallium pentasils modified with REE oxides./ 17th International Zeolite Conference “Zeolites and ordered porous materials: bridging the gap between nanoscience and technology” P. 255-257. 7-12 July 2013. Moscow, Russia.

13. Х.М. Алимарданов, Э.Т.Сулеймананова, А.А.Джалилова, Ф.А.Рагимова Дегидрирование 4-винилциклогексена – путь к альтернативному методу получения стирола на основе продуктов пиролиза // 1st International chemistry and chemical engineering conference, p. 262-265, Qafqaz university, Baku; 2013

14. Х.М. Алимарданов, А.А.Джалилова, Ф.М.Велиева, Н.М.Рагимова Кинетические закономерности и механизм окислительного дегидрирования 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол на металлсодержащих цеолитах семейства пентасил // Журнал прикладной химии, V. 86. No 7. P. 971-978. 2013.

15. Х.М.Алимарданов, А.А.Джалилова, Ф.М.Велиева, С.И.Абасов Роль поверхностного кислорода в превращениях 4-винилциклогексена

на платино- и железогаллийсодержащих цеолитах с участием диоксида углерода // Журнал Теорет. и Эксперим. химия 2013. № 5. С. 310-317

16. А.А.Джалилова, Э.Т.Сулеймананова, Х.М. Алимарданов
Окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена стирол на металлсодержащей цеолит-углеродной композиции с участием диоксида углерода // Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. s. 5-7. 2013.

Окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена в этилбензол и стирол на модифицированных формах платино- и железогаллийсодержащих цеолитах

РЕЗЮМЕ

Разработан альтернативный дегидрированию этилбензола метод получения стирола (Ст) на основе бутадиена-1,3, через стадии превращения 4-ВЦГ с участием модифицированных форм цеолитов типа морденит и ZSM-5. Изучено влияние природы различных промотирующих добавок – оксидов щелочных и редкоземельных элементов (РЗЭ) на активность катализатора. Разработаны высокоактивные каталитические системы для осуществления реакции окислительное дегидрирования (ОД) 4-ВЦГ в этилбензол (ЭБ) и Ст.

На HNa-мордените и HNa-ЦВМ, модифицированном платиной, оксидами железа и смеси некоторых РЗЭ изучено влияние различных параметров: температуры, объемной скорости, мольного соотношения реагирующих компонентов, количества водяного пара, продолжительности работы катализатора на селективность и выход продуктов ОД 4-ВЦГ. Установлено, оптимальные условия реакции.

Впервые установлено, что использование в качестве промотора Pt-Ga – содержащих цеолитов смеси Gd(Nd, Tb):La(Sm) (1,5-2,0 мас % массовое соотношение 3-5:1) приводит к синергизму их действия и повышению как конверсии 4-ВЦГ, так и селективности реакции по продуктам дегидрирования.

Изучены кинетические закономерности и механизм реакции ОД 4-ВЦГ в присутствии Pt-Ga-Gd-La/HNa-ЦВМ и предложена кинетическая модель процесса включающая стадийную схему и соответствующие уравнения скоростей реакции.

Исследовано ОД 4-ВЦГ в двухсекционном реакторе с посекционной подачей кислорода.

Установлено, что CO_2 при высоких концентрациях в интервале температуры 485-520°C способствует возрастанию селективности реакции по этилбензолу и стиrolу которая составляет 90,5-92,0%, при молярном соотношении ЭБ:Ст=1,5-1,8:1.

Изучено ОД 4-ВЦГ на системах, приготовленных иммобилизацией наночастиц углерода на цеолите и модифицированием их платиной, галлием и гадолинием. Установлен синергизм действия цеолита и

наночастиц углерода в количестве 2-5 мас %.

Oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene to ethyl benzene and styrene over platinum- and irongallium containing catalysts

**Thesis of the dissertation for the scientific degree of PhD
(Chemistry)**

ABSTRACT

A method of obtaining styrene (St) alternative to ethyl benzene (EB) dehydrogenation on the basis of butadiene-1,3, through the stages of 4-vinylcyclohexene (4-VCH) conversion with the modified forms of zeolites of mordenite and ZSM-5 type has been developed. The influence of various promoting additives, including alkali- and rare earth elements (REE) oxides on the catalyst activity has been studied. Highly active catalytic systems for the reactions of oxidative dehydrogenation (OD) of 4-VCH to EB and St have been developed.

The influence of various parameters, including temperature, rate of volume flow, mole ratio of the reacting components, quantity of water vapour, duration of catalyst action on the selectivity and yield of products of 4-VCH OD has been studied on HNa-mordenite and HNa-ZSM modified by platinum, iron and mixture of some REE oxides. The optimum reaction conditions have been found.

For the first time, it has been established that the use of Pt-Ga-containing zeolites of Gd (Nd, Tb):La (Sm) mixture (1,5-2,0 mas %, 3-5:1 mass ratio) as a promoter results in synergism of their action and increase of both 4-VCH conversion and selectivity of the reaction by the dehydrogenation products.

The kinetic regularities and mechanism of the reaction of 4-VCH OD have been studied and the kinetic model of the process including the stage scheme and the corresponding equations of the reaction rates has been proposed.

4-VCH OD has been studied on a two section reactor with oxygen feed by sections.

It has been established that high concentrations of CO₂ at 485-520°C results in the increase of reaction selectivity by EB and St, thus it becomes 90,5-92,0% at EB:St=1,5-1,8:1 molar ratio.

OD of 4-VCH on the systems prepared by immobilization of carbon nanoparticles on zeolite and by their modification with platinum, gallium and gadolinium has been studied. The synergism of the action of zeolite and carbon nanoparticles in a 2-5 mas % quantity has been found.

The principal technological scheme of obtaining St on the basis of butadiene-1,3 has been proposed and the material balance of the process

has

been

calculated.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

АРЗУ АКИФ КЫЗЫ ДЖАЛИЛОВА

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА В
ЭТИЛБЕНЗОЛ И СТИРОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ФОРМАХ ПЛАТИНО- И ЖЕЛЕЗОГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ
ЦЕОЛИТАХ**

Специальность: 2314.01-Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку-2013