AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik M.NAĞIYEV adına
KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

YEGANƏ SURƏT qızı İSAYEVA

NANOÖLÇÜLÜ KOMPONENTLƏR SAXLAYAN HETEROGEN KATALİZATORLARIN ÜZƏRİNDƏ BENZOLUN PROPAN VƏ PROPİLENLƏ ALKİLLƏŞDİRİLMƏSİ

İxtisas: 2316.01 – Kiməvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2016

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:
Kimya elmləri doktoru Səfa Abasov

Rəsmi opponentlər:
kimya elmləri doktoru, professor Arif Əfəndi
kimya elmləri doktoru Ömər Sadıqov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin "Kimya və Qeyri üzvi maddələrin texnologiyası" kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi "___" _____ 2016-cı il saat ___ da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri üzvı Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113
e-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «___» _____ 2016-cı ildə paylanmışdır.

D 01.021 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i. **S.A.Əliyeva**

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı: Kumol (izopropilbenzol) kimya sənayesində istifadə edilən ən əhəmiyyətli məhsullardan biridir, fenol və α-metilstirolun istehsalında əsas xammaldır və buna görə də kumola olan tələbat günbəgün artmaqdadır. Kumolun alınmasının əsas üsullarından biri benzolun propilenlə alüminium xlorid iştirakında alkilləşdirilməsidir. Bu üsulun texniki və ekoloji xarakterli mühüm çatışmamazlıqları vardır. Benzolun propilenlə bərk fosfat turşusu (fosfatlaşdırılmış aluminium oksidi və ya silikagel) iştirakında axın tipli heterogen fazada alkilləşdirilməsi, prosesi sadələşdirməyə imkan verir. Lakin fosfat katalizatorlarının aşağı transalkilləşdirici xassələri və onların avadanlıqlara korroziyaedici təsiri göstərilən çatışmamazlıqlardan azad olan daha effektiv katalitik sistemlər axtarışını tələb edir. Belə sistemlər H-forma seolitlər əsasında hazırlanmış katalizatorlar ola bilər.

Lakin müxtəlif seolit katalizatorlarının tətbiqi ilə aparılan çoxsaylı tədqiqatların nəticələri onların kifayət qədər stabil olmadığını və axırıncının miqdarının yüksək olması şərti ilə propilen:benzol qarışığından istifadənin vacibliyini göstərir. Propilenin seolit katalizatorları üzərində oliqomerləşmə və disproporsionlaşma, hidrid ötürülməsi və s. reaksiyaslara daxil olmaq qabiliyyətinə malik olması aromatik karbohidrogenlərin seolit sistemlərin iştirakı ilə alkilləşməsində alkilləşdirici agent kimi alkenlərdən istifadə edilməsinin inkişafına mane olan əlavə amildir.

Kiçik molekullu C_2-C_4 alkanların seolit katalizatorları üzərində aktivləşdirilməsinin öyrənilməsi onların alkilləşdirici agent kimi tətbiqinin mümkünlüyünü göstərir. Belə alkilləşmə yuxarıda göstərilən əlavə reaksiyalar olmadan baş verir və alkilləşdirici agentlər bazasını genişləndirmək imkanı yaradır. Lakin, propandan benzolun alkilləşdirilməsi üçün istifadə edilməsi əlavə olaraq həm"reaktant-katalizator", həm də "məhsul-katalizator" qarşılıqlı təsirinin sistematik və müqayisəli tədqiqini tələb edir. Belə sistematik və müqayisəli tədqiqatların aparılması benzolun propilen və propanla alkilləşdirilməsinin reallaşdırılması üçün aktualdır, alınan qanunauyğunluqlar isə benzolun alkilləşdirilmə şəraitinə yaxın şəraitlərdə də bimolekulyar mexanizm üzrə gedən, məsələn, normal və zəif şaxələnmiş alkanların izomerləşməsi reaksiyası kimi, reaksiyalar probleminin həllində tətbiq edilə bilərlər.

İşin məqsədi benzolun propilen və propanla alkilləşdirilməsinin sistematik tədqiqi əsasında nanometal saxlayan heterogen katalizatorlar iştirakında benzolun propanla dehidroalkilləşməsinin aşağı temperaturlu aktivləşdirilməsinin qanunauyğunluqlarını müəyyən etməkdən və həmçinin

onların n-alkanların çevrilməsinin aktivləşdirilməsində tətbiqinin mümkünlüyünün aşkara çıxarmaqdan ibarətdir.

Bunun üçün aşağıdakı məsələləri həll etmək lazımdır.

- Benzolun propan və propilenlə kumollaşması, n-C_4H_{10}, n-C_6H_{14} və onların qarışığının aşağı temperaturlu çevrilməsi üçün HMFI əsaslı katalizatorların seçilməsi və işlənib hazırlanması;
- HMFİ katalizatorlarının stabilliyinin benzolun propilenlə alkilləşmə şəraitindən asılılığının müəyyən edilməsi;
- Kumolun əmələ gəlmə şəraitində reaksiya davamlılığının aydınlaşdırılması;
- HMFİ-bimetalalumooksid katalitik sistemlərində propan və propan-benzol qarışığının çevrilməsinin xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi;
- benzolun propanla aşağı temperaturlu dehidroalkilləşməsinin xüsusiyyətlərini aydınlaşdırmaq, onların n-C_4H_{10}, n-C_6H_{14} qarışığının benzolun propanla kumollaşması şəraitinə uyğun olan şəraitdə çevrilməsi misalında n-alkanların aktivləşdirilməsi üçün tətbiqi.

Elmi yenilik: Kumolun çıxımının selektivliyini və H-seolit katalizatorunun fəaliyyət stabilliyini yüksəlməsinə gətirib çıxardan propilenin parsial təzyiqini və benzol:propan nisbətini aşağı salmaq üçün inert durulaşdırıcılar (N_2,H_2, C_3H_8) tətbiq etmək təklif olunur.

İlk dəfə olaraq karbohidrogen qalıqlarının yığılması hesabına katalizatorun dezaktivləşməsini aradan qaldırmağa və bütövlükdə benzolun kumollaşmasını sadələşdirməyə imkan verən propanın aşağı temperaturlu (150-250^{0}C) aktivləşməsinin və onun kumolun selektiv alınması ilə benzolun alkilləşməsi prosesinə cəlb edilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir.

Propanın M, ReOx/Al_2O_3 (burada, M-yüksək dispersli Pt və ya Ni) nümunəsinin elektronla doymamış oksigeninin iştirakı ilə gedən aktivləşmə mexanizmi verilmişdir. Bu komponentin oksidləşmə-reduksiya mərhələsinə cəlb edilməsi propanın 150-250^{0}C–də dehidridləşməsi ilə əlaqədar olan məhdudiyyəti aradan qaldırmağa imkan verir.

Ilk dəfə olaraq göstərilmişdir ki, sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksidin və H-seolitin xassələrinin birləşdirilməsi aşağı olan 140-200^{0}C

temperaturlarda C_4-C_6 alkanlar qarışığını şaxəli quruluşlu C_5-C_7 alkanların alınması ilə gedən izomerləşdirici disproporsionlaşma prosesinə cəlb etməyə imkan verir.

Benzolun propanla dehidroalkilləşməsi və n-C_4:n-C_6 alkanların izomerləşmə-disproporsionlaşma çenrilməsi proseslərində elektrofil oksigenə malik mərkəzlərin iştirakı ilə gedən bimolekulyar intermediatların əmələ gəlməsinin inisiativləşdirilmə mexanizmlərinin eyniliyi barədə təklif irəli sürülmüşdür.

Praktiki əhəmiyyəti: Alınmış nəticələr alkilləşmə prosesinə asan əldə edilə bilən propanın cəlb edilməsi ilə kumolun yeni alternativ alınma üsulunun işlənib hazırlanması üçün əsas ola bilərlər. Öz göstəricilərinə görə benzolun propanla dehidroalkilləşməsi prosesi propilenlə alkilləşmədən geri qalmır və propanın enerji tutumlu dehidridləşmə mərhələsinin aradan çıxması nəticəsində proses xərclərin azalması hesabına sadələşir.

Benzolun propanla dehidroalkilləşməsi prosesinin təklif olunan mexanizmi aşağı temperaturlarda getməsi kinetik məhdudiyyətlərlə əlaqəli olan C_4-C_6 n-alkanların və onların qarışığının çevrilməsi kimi reaksiyalar üçün də reallaşdırıla bilər. Hazırlanmış M/MOR-SO_4-ZrO_2 kompozision katalizatoru nəinki ayrı-ayrı n-alkanların izomerləşməsində yüksək aktivlik göstərir, həmçinin onların qarışığını izo-məhsulların alınması ilə gedən izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı çevrilməyə cəlb etmək qabiliyyətinə də malikdir. Bu cür katalizatorlar C_3-C_4 alkanlarının avtobenzinlərə emalı üçün yeni imkanlar açırlar.

Müdafiəyə təqdim edilən müddəalar:

1. Benzolun propilenin çevrilməsinə və müxtəif modullu HMFI üzərində karbon qalıqlarının toplanmasına təsir qanunauyğunluqları
2. Benzolun propilenlə alkilləşməsi şəraitində kumolun HMFI ilə qarşılıqlı təsir qanunauyğunluqları .
3. Benzolun kumollaşdırılması və katalizatorun stabilliyinin yüksəldilməsi üçün zəruri olan məlumatlar
4. Benzolun propilenlə kumollaşmasının propanla kumollaşmaya keçirilməsinin qanunauyğunluqları.
5. Kompozision katalizatorlar üzərində benzolun propanla dehidroalkilləşmə dinamikasının xüsusiyyətləri.
6. Propanın aşağı temperaturlu aktivləşdirilməsi prinsipinin n-C_4, n-C_6 və onların qarışığının çevrilməsi misalında digər alkanların oxşar şəraitdə aktivləşdirilməsi üçün tətbiq edilməsi

Dərc olunmuş elmi əsərlər: Dissertasiya işinin mövzusuna aid 14 elmi əsər, o cümlədən, 5 məqalə, 9 respublika və beynəlxalq konfrans materialı nəşr olunmuşdur.

İşin aprobasiyası: Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə və müzakirə edilmişdir: "Mechanisms of Catalytic Reactions" - (Professor K.Zamarayevin 70 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans) Novosibirsk, 2009; III Elmi Respublika Konfransı "XXI əsrdə Ekologiya və Torpaqşünaslıq Elmlərinin Aktual Problemləri (Baku, 2014); Республиканская Научно-практическая Конференция по нефтехимическому синтезу, посвященная 100-летию академика С.Д. Мехтиева (Баку, 2014); II Российском конгрессе по катализу Роскатализ (Самара, 2014); 7-ой Всероссийской Цеолитной конференции (Звенигород, 2015);); XII European congress on Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (Kazan, 2015); 11th International Symposium on Heterogeneous Catalysis (Varna, Bulgaria, 2015); International Conference on Economic Modeling (Boston, USA, 2015) научно-практических конференциях.

Işin həcmi və quruluşu: dissertasiya işi 165 səhifə, giriş, 4 fəsil, 33 cədvəl, 30 şəkil, xülasə, nəticə, 170 adda istinad edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Işin əsas məzmunu

Birinci fəsildə benzolun alkilləşməsinə aid olan mövcud ədəbiyyat məlumatlarının təhlili verilmişdir. Göstərilmişdir ki, benzolun HMFI seolit sistemləri üzərində propan və propilen iştirakı ilə heterogen fazada alkilləşməsi şəraitində müxtəlif kumollaşma üsulları vardır. Lakin bu proses haqqında ədəbiyyatda olan məlumatlarda alkilləşmə prosesinin getdiyi şəraitdə fərdi alkilləşdirici komponentlərin seolit katalizatorlarının dezaktivləşməsinə gətirib çıxaran əsas amillər ola biləcək aktivləşdirilməsi və mümkün çevrilmələri ilə bağlı olan suallara, praktiki olaraq, toxunulmur. Bununla yanaşı, alkilləşdirici agent olan propilenin propanla əvəz edilməsi yolu ilə kumolun selektiv alınmasının mümkünlüyü barədə heç bir məlumat yoxdur. Lakin məlumdur ki, C_2-C_4 alkanları ilə alkilləşdirmə HMFİ-nin modifikasiyası ilə həyata keçirilir. Bundan başqa, məlumdur ki, n-alkanların aşağı temperaturlu çevrilməsini aktivləşdirən, məsələn, n-butanı quruluş izomerləşməsinə uğradan və s. sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksid tipli bir neçə katalitik sistem vardır. N-alkanların onların sonrakı çevrilməsindən əvvəl gələn karbokationlara aktivləşdirilməsini nəzərə alaraq bu katalitik sistemlərin xassələrinin birləşdirilməsinin n-

alkanların aktivləşdirilməsi və çevrilməsinə təsirini öyrənmək maraq kəsb edir. Lakin belə məlumatlar praktiki olaraq mövcud deyil.

Ikinci fəsildə katalizatorların sintez metodları, təcrübələrin və fiziki-kimyəvi tədqiqatların aparılması verilmişdir. Katalizatorla dənəvər γ-Al_2O_3 üzərinə (ИК-02-200 markalı) Pt və ya Ni və Re-un heksaxlorplatin turşusu və ya nikel xlorid və ammonium renat məhlulundan birgə yerləşdirilməsinin iki üsulu ilə sintez edilmişdir.

Birinci halda $M,ReO_x/Al_2O_3$ (burada M=Pt, Ni) katalizatorlarının sintezi yerləşdirmənin adsorbsiya üsulu (a) ilə həyata keçirilmişdir. 750°C –də əvvəlcədən közərdilmiş sferik γ–Al_2O_3-ə H_2PtCl_6 və ya $NiCl_2$ və NH_4ReO_7 sulu məhlulunda (a) usulu ilə yeridilir. Nümunələr filtrdən keçirilir, filtrdə yuyulur. Bundan sonra nümunələr qapalı sistemdə qarışdırılır, vakuumda $(10^{-4}\div10^{-2})\cdot133$Па və otaq temperaturunda qurudulur, sonra natrium bikarbonatla işlənilərək 80-120°C qurudulur.

Aktivləşdirilmiş əlavələri yerləşdirdikdən sonra nümunələr 80-120°C-də qurudulur, sonra mərhələli şəkildə temperaturu yüksəltməklə, 5 saat müddətində 750°C-də közərdirlər. Hazır nümunədə aktivləşdirici əlavələrin miqdarı Pt və ya Ni və Re hesablanaraq uyğun olaraq 0.3-dən 1.0 kütlə.%-ə qədər dəyişdirilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi hallarda əgər katalizatorun tərkibinə 0,5% M(Pt və Ni) və 1,0% Re daxildirsə, yerləşdirilən maddənin miqdarı onun başlanğıc və son məhlullarda AAS metodu ilə öyrənilən qatılıqlarının fərqinə əsasən təyin edilmişdir.

Ikinci üsulda (h), müqayisə üçün, aktivləşdirici komponentlər daşıyıcının üzərinə verilmiş konsentrasiyada uyğun suda məhluldan sonradan suyun buxarlandırılması ilə hopdurma üsulu ilə (24s) yerləşdirilir.

Yerləşdirilmiş Pt-nin vəziyyətini xarakterizə etmək üçün anoloji metodla yalnız bir komponent: uyğun olaraq 0,5 və 1,0 kütlə% Pt və ya Re saxlayan M/Al_2O_3 katalizatorları hazırlanır. Qeyd etmək lazımdır ki, anoloji metodla metala hesablanmış 0,5 və 1,0 kütlə% nikel və mis saxlayan Ni, Cu/Al_2O_3 katalizatorları da sintez edilmişdir.

Tədqiqat obyektləri metaloksid katalizatorları və H-forma seolitlərin (HMFI , MOR) 1:1 nisbətində sintez edilən mexaniki qarışıqları (MQK) və həmçinin onların kompozisiyalarıdır (KK). KK HMOR-SO_4^{-2}/ZrO_2 katalizatorları sirkonium oksidin verilmiş modullu seolitlərin əvvəlcədən hazırlanmış H- formalarının iştirakı ilə sulfatlaşdırılması ilə hazırlanmışdır. Modifikasiya olunmuş seolit və kompozitlər 5-50 qr 100qr quru katalizatora hesabı ilə birləşdirici komponent-aluminium oksidin hidrogelindən istifadə edilməkə formalaşdırılır. Alınmış kütləni ekstruzion fomalaşdırmaya (diametri 1,2-1,5 mm) uğradır, havada qurudur, sonra isə

2,5-3,0 мм hündürlüklü silindirlər formasında xırdalayırlar. Sonra yuxarıda göstərilən qaydada termoişləyirlər. MQK və KK-ların komponenti olan sintez olunmuş seolit katalizatorların kimyəvi tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Sintez olunmuş katalizatorların tərkibi*

İlkin daşıyıcı	Aktiv komponent	Katalizatorun tərkibi
HMOR-17	Zr	5%Zr/ HMOR
	Ni	5%Ni/HMOR
	Zr ,Ni , SO_4	10%Zr O_2, 0,4%Co , 6%SO_4^{-2}/ HMOR
	Zr	HM_{17} /10 % ZrO_2
	Zr, Ni, SO_4	10% $Zr(OH)_4$,0,5% Ni, 6%SO_4^{-2}/HMOR
HMFI-23,36,100		5% Zr /HMFI-23,36,100

* bütün nümunələr 25%Al_2O_3 malikdirlər;

Sintez olunmuş nümunələrin katalitik aktivliyinin reaktantların fərdi və qarışığının, eləcə də kumolun çevrilməsi reaksiyalarında öyrənilməsi axın tipli katalitik laboratoriya qurğusunda atmosfer təzyiqində reaksiya şəraitini dəyişdirməklə həyata keçirilmişdir.

Reaksiya məhsullarının analizi xromatoqrafik olaraq ilkin reaktantların və reaksiya məhsulların ayrılma, identifikasiyası, miqdari analizi üçün lazım olan kolonka və kompyuter proqramı ilə təmin olunmuş «Auto System XL, Perkin Elmer» xromatoqrafından istifadə edilməklə yerinə yetirilmişdir.

Reaktantların konversiyası aşağıdakı formul ilə təyin olunur:

$$\alpha = \frac{n_{кон}}{n_{исх}} 100\%$$

burada n_{kon} və $n_{исх}$ reaktantın reaktora daxil olan və reaktordan çıxan miqdarıdır.

Məhsulların əmələ gəlmə selektivliyi aşağıdakı formulla hesablanmışdır:

$$S = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$$

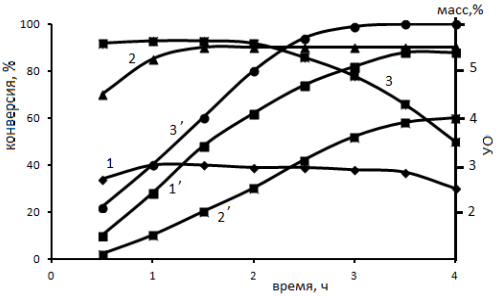
burada, m_i и $\sum m_i$ uyğun olaraq, müəyyən məhsulun və bütün reaksiya məhsullarının miqdarıdır.

* Müəllif katalizatorların fiziki kimyəvi tədqiqatlarının aparılmasında NKPİ-nun "Fiziki və fiziki-kimyəvi tədqiqatlar şöbəsinin" əməkdaşlarına, həmçinin İQS-in təqdimində və alınmış nəticələrin müzakirəsində k.e.d. Səfa Abasova öz minnətdarlığını bildirir.

Katalizatorların vəziyyətinin və onların mümkün dəyişiklərinin xarakteristikasını öyrənmək üçün kinetik tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir. Katalizator üzərində karbon qalıqlarının (KQ) miqdarı onları hava ilə yandırmaqla əmələ gələn CO_2 və H_2O-nun askaridlə udulduqdan sonda qravimetrik analiz ilə təyin edirlər. Ayrılan suyun miqdarının təyini onun kalsium-karbidin köməyi ilə asetilenə çevrilməsi və PİD-də xromatoqrafik fiksə edilməsi ilə həyata keçirilir. Sonuncu üsuldan bimetalalumooksid katalizatorunun tərkibinə daxil olan oksigenin reaksiya qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün aparılmış təcrübələrdə istifadə edilir.

Katalizatorların quruluş xarakteristikalarını, yerləşdirilmiş komponentlərin vəziyyətini, onların nümunədə miqdarını, yerləşdirilən elementlərin (əsasəndə VIII B) ölçülərini təyin etmək üçün uyğun olaraq RFA(ДРОН-3); CO-nun test-molekul kimi tətbiq edildiyi İQS ДО(Perkin Elmer 500B); atom absorbsiya spektrometri (AAA iCE 3500 termoscientific USA), EM (XCT7000, Horiva, Yaponiya) metodlardan, həmçinin hidrogen və karbon monooksidin xemosorbsiyasından istifadə edirlər.

Üçüncü fəsildə benzolun propilen və propanla kumollaşmasının tədqiqinin əsas nəticələri verilmişdir. Propilenin müxtəlif SiO_2 / Al_2O_3 nisbətinə malik HMFI seolitləri üzərində çevrilməsinə temperaturun 250 - 400°C intervalda təsirinin tədqiqinin nəticələri göstərdi ki, propilenin 0,1MPa təzyiqdə çevrilməsi temperatur artdıqca 20-40% sərhəddində dəyişir Qeyd olunmuş şəraitdə propilenin konversiyasına seolitin modulu praktiki olaraq təsir etmir. Aparılmış analizlər göstərir ki, müəyyən həddə qədər karbohidrogen qalıqlarının yığılması katalizatorun işləməsinə təsir etmir. Lakin şəkil 1-də propilenin HMFI-23 ($P_{C_3H_6}$ =100 кPa) və Pt/HMFI-23 ($P_{C_3H_6}$ =25 кPa) katalizatorları üzərində konversiyasına uyğun olan 2 və 3 əyrilərinin KQ toplanmasını göstərən 2′ и 3′ əyriləri ilə müqayisəsi zamanı qeyd etmək olr ki, hər iki halda katalizatorun dezaktivasiyasına səbəb karbohidrogen qalıqlarının 5%-dən çox yığılmasıdır. Buradan həmçinin görünür ki, seolitə dehidrogenləşdirici komponentin daxil edilməsi propilenin çevrilmə katalizatorunun dezaktivasiyasını sürətləndirir. 1və 2 əyrilərini 1′ və 2′ əyriləri ilə müqayisəsundən görünür ki, reaktantın aşağı parsial təzyiqində katalizatorun stabilliyi artır, karbohidrogen qalıqlarının yığımı isə bu prosesin katalizatorunun dezaktivləşməsinin başlanmasına yuğun olan 5%-dən az olur.



Şəkil1.Təcrübənin davametmə müddətinin propilenin konversiyasına və KQ toplanmasına təsiri.

T=350^{0}C, h.s.=500s^{-1},

HMFI-23_- C_3H_6 konversiyası:. 1- P=100KPa, 1'- KQ; 2- P=25KPa 2'-KQ

Pt/HMFI-23- C_3H_6 konversiyası: 3- P=25 KPa; 3'- KQ

Beləliklə, 300°C və aşağı temperaturda HMFI-23 katalizatorunun dezaktivizasiyasına səbəb propilenin oliqomerləşməsindən əmələ gələn karbohidrogen qalıqlarının yığımıdır. Temperaturun artması oliqomerləşməni dimer və trimer oliqomerlərin səthdən desorbsiyası karbohidrogen qalıqlarının toplanmasına mane olan və katalizatorun stabilliyini artıran aromatik karbohidrogenlərə keçməsi hesabına azaldır.

Benzol iştirakında propilenin çevrilməsi: Aşağı temperaturda (≤300°C) benzolun reaksiyaya daxil edilməsi propilenin çevrilməsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

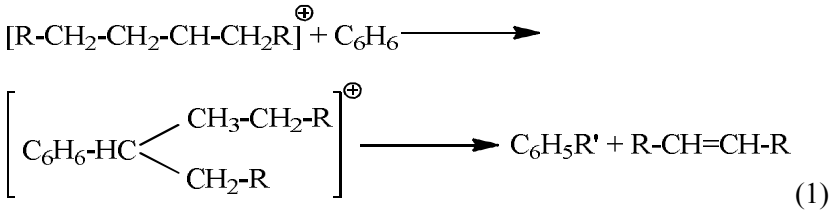
Cədvəl 2

Həcmi sürətin

C_6H_6:C_3H_8=1:1 qarışığının HMFI-23katalizatoru üzərində çevrilməsi və məhsulların paylanmasına təsiri. T=250^{0}C

h.s s^{-1}	Çevrilmə%.C_3H_6	Məhsulların tərkibi %, C_3H_6									
		C_1-C_2	$C_{2=}$	C_3H_8	C_4	C_{5+}	T	$ArKC_8$	i-PB	n-PB	$ArKC_9$
125	5,2	0,1	0,2	6,1	18,5	68,5	0	0	6,2	0,4	0,0
250	6,8	0,3	0,4	5,3	19,2	67,4	0	0	6,9	0,5	0,0
500	7,4	0,3	0,4	4,7	20,5	63,7	0	0	7,1	3,2	0,1
750	7,2	0	0	2,9	21,1	62,3	0	0	8,7	4,2	0,8

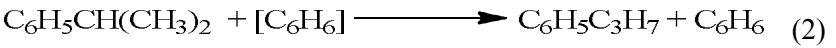
Cədvəl 2-nin nəticələri göstərir ki, benzolun propilenlə qarşılıqlı təsirinin əsas məhsulu çıxımı temperatur 200-300°C-də yüksəldikdə artan kumoldur. Cədvəl 2-dən görünür ki, reaksiya məhsullarında kumolun (i-PB-nin) konsentrasiyasının artması n-PB-nin də çıxımının artmasına gətirib çıxarır. Ehtimal olunur ki, i-PBnin miqdarının artması ilə onun reaksiyaya daxil edilən benzolla qarşılıqlı təsiri artır. Buna görə də reaksiya qarışığında benzolun olması iki reaksiyaya gətirib çıxardır:
oliqomer ionların stabilləşməsi



(1)

Harada ki, R′=H, CH_3 və başqaları

və izomerləşmə ilə gedən yenidənalkilləşmə



(2)

Bu reaksiyalar katalizatorun stabilliyi üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Lakin reaksiya mühitində benzolun artığı kumola görə selektivliyin aşağı düşməsinə səbəb olur.

Cədvəl 3

Reaktantların HMFI-23 katalizatoru üzərində qarşılıqlı təsir məhsullarının çıxımına C_6H_6:C_3H_6 nisbətinin təsiri.
T=250°C; o.c.=500 $ч^{-1}$

$P_{C_3H_6}$ кPa	$\frac{C_6H_6}{C_3H_6}$ mol	Konv. C_3H_6, %	Məhsulun tərkibi, %, C_3H_6					
			AK*	T	$ArKC_8$	i-PB	n-PB	$ArKC_9$
50	1	7,4	89,6	0,0	0,0	7,1	3,2	0,1
25	3	38	42,5	4,4	2,5	42	4,9	3,7
14	6	72	5,4	4,1	3,8	77	6,2	3,5
10	9	82	0,8	0,7	0,5	84	7,6	6,4
8	12	84	0,3	2,8	2,5	84	3,5	6,8
6	15	84	0,1	3,0	2,9	84	3,0	7,0

AK- alifatik karbohidrogenlərin cəmi

Propileni benzol ilə durulaşdırdıqda (cəd.3) propilenin parsial təzyiqi aşağı düşür. Reaksiya şəraitində 10 кPa tərtibdə olan aşağı parsial təzyiqdə, propilenin praktiki olaraq bütün molekulları uyğun karbenium ionuna çevrilmək və qatılığı böyük olan benzolu alkilləşdirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Beləliklə benzolun artıq miqdarı propilenin parsial təzyiqini aşağı salaraq onun oliqomerləşmə reaksiyasına daxil olma ehtimalını azaldır və prosesin stabilliyini artırır.Cədvəl 3-dən görünür ki, benzolun miqdarının artırılması n-PB və eləcə də digər $ArKC_9$ çıxımını artırır. C_6H_6/C_3H_6 nisbətinin 9-dan 15-ə qədər artması zamanı məhsullarda i-PB-nin qatılığının sabit qalması şərti ilə n-PB azalması və $ArKC_9$ artması baş verir. Ola bilsin ki, bu azalmaya səbəb benzolun reaksiya məhsulları ilə transalkilləşməsidir. Benzolun propilenlə HMFİ katalizatoru üzərində alkilləşməsi zamanı reaksiya şəraitinin kumolun reaksiyaya davamlılığına təsiri reaksiya parametrlərinin dəyişdirilməsi ilə öyrənilmişdir.

Cədvəl 4

Kumolun HMFI-23 katalizatoru üzərində konversiyası və çevrilmə məhsullarının paylanmasının temperaturdan asılılığı

i-PB:N_2=1:4; h.s.=500 s^{-1}

T, °C	i-PB konversiyası, küt.%	Məhsulların tərkibi, mol%				
		C_{1-2}	C_3H_6	C_6H_6	Н-ПБ	АрУ*
200	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
250	25,8	0,0	50	50	0,0	0,0
300	54,4	0,0	29	29	41,9	0,0
320	60,0	0,0	32,5	32,5	34,9	0,0
350	74,1	0,0	37,4	37,4	22,7	2,4
375	87,5	Izləri	41,4	41,4	7,7	9,6
400	94,2	14,5	20,2	21,4	3,6	40,2

Burada xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, 250-300°C intervalında əsasən kumolun dealkilləşməsi və onun n-PB-a sonrakı yenidənalkilləşməsi baş verir. Cədvəl 4-ün nəticələri azot iştirakında kumolun reaksiyaya davamlılığını göstərir. Cədvəl 4 və 5-in nəticələrinin müqayisəsi göstərir ki, inert azotun benzolla əvəz edilməsi i-PB-nin dealkilləşməsinin qarşısını alır. Temperaturdan asılı olmayaraq, məhsullarda propilenin əmələ gəlməsi müşahidə olunmur. Bu zaman i-PB 250^0C-də benzol olmadıqda 25% konversiya olunursa, berzol bu prosesin qarşısını tamamilə alır.

Cədvəl 5

Kumolun C_6H_6 iştirakı ilə HMFI-23 katalizatoru üzərində konversiyası və çevrilmə məhsullarının paylanmasının temperaturdan asılılığı

i-PB: C_6H_6=1:4; h.s.=500 s^{-1}

T, °C	Konversiya, küt.%, i-PB	Məhsulların tərkibi, mol%				
		C_6H_6	C_3H_6	н-ПБ	АрУ	C_{1-2}
200	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
250	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
300	18,5	0,0	0,0	24,6	75,4	0,0
320	24,8	0,0	0,0	20,2	79,8	0,0
350	34,7	1,5	0,0	16,5	83,5	0,0
375	46,8	2,4	0,0	11,3	85,1	3,6
400	54,3	4,0	0,0	6,3	77,5	16,2

Temperaturun sonrakı 300^0C-yə qədər yüksəldilməsi i-PB-un benzol olmadıqdakına nisbətən kiçik olan konversiyasına gətirib çıxardır, lakin bu halda reaksiya məhsulları yenidən alkilləşmənin və izomerləşmənin məhsulu olan aromatik karbohidrogenlərə malik olur. Temperaturun 320^0C-dən yuxarı yüksəldilməsi i-PB ilə C_6H_6-nın qarşılıqlı təsir xarakterini dəyişməsi ilə benzolun prosesə cəlb edilməsinə səbəb olur.

Beləliklə, reaksiya mühitndə benzolun artıq miqdarı bütünlükdə kumolun reaksiya davamlılığını 400°C-yə qədər artırır. Lakin konversiya olunan kumolun hamısı 300°C-dən başlayaraq benzolun propilenlə HMFİ seolit sistemlərində alkilləşməsi şəraitində arzuolunmaz məhsul olan alkilbenzolara çevrilir.

Benzolun alkilləşməsini nisbətən aşağı temperaturda aparmaq lazımdır. Heterogen katalizatorlar üçün temperaturun aşağı sərhəddi kumolun qaynama temperaturu (152.5^0C) və məhsulun katalizatorla qarşılıqlı təsirinin azaldılması üçün bu temperaturdan azca yuxarı qalxma ilə məhdudlanır. Temperaturun yuxarı sərhəddi əsasən istifadə olunan seolitdən və məhsulun termiki davamlılığından (320^0C) asılıdır.

Ümumiyyətlə, alınan nəticələrdən görünür ki, propilenin benzol və ya azotla əhəmiyyətli dərəcədə durulaşdırılması porpilenin oliqomerləşməsi nəticəsində baş verən KQ-nın dezaktivləşdirici toplanmasının qarşısını ala bilmir. Bu problemin həlli propilenin parsial təzyiqinin sıfıra qədər azaldılması, başqa sözlə, propilenin propanla əvəz edilməsidir.

HMFİ -yə malik katalitik sistemlərin skrininqi göstərir ki, C_3-C_4 alkanların aktivləşməsi H-seolit $M,ReO_x/Al_2O_3$ (burada M=Ni, Pt) və ya SO_4^{2-}-ZrO_2 kompozision katalizatorları üzərində mümkündür.

Məlum olmuşdur ki, KK HMFI/ SO_4^{2-}-ZrO_2 C_6H_6:C_3H_8 qarışığının çevrilməsində stabil deyil. Ona görə də benzolun propanla aşağı temperaturlu dehidroalkilləşməsi KK $Ni,ReO_x/Al_2O_3$-HMFI üzərində tədqiq edilmişdir. C_6H_6:C_3H_8 qarışığının 180-400°C temperaturlarda uyğun KK ilə təması alkilbenzol və propilenin əmələ gəlməsinə gətirib çıxardır. Bu zaman 180-250°C temperatur intervalında kumolun selektiv əmələ gəlməsi müşahidə olunur, temperatur artdıqca propilenin və C_9 tərkibli digər alkilbenzolların çıxımı artır. Reaksiya məhsullarında prosesə cəlb edilmiş propanın miqdarına uyğun miqdarda molekylyar hidrogen qeydə alınır.

Cədvəl 6

AHP+HMFI-23 nisbətinin C_6H_6:C_3H_8 qarışığının çevrilməsinə təsiri.
C_6H_6:C_3H_8=1:9 h.s.=500 s^{-1}; T=250^{0}C.

Katalizatorun tərkibi, küt.%		Konversiya, küt.%		Məhsulların çıxımı, küt.%			
AHP	HMFI-23	C_6H_6	C_3H_8	и-ПБ	C_3H_6	н-ПБ	АрУ*
100	0	-	-	-	-	-	-
75	25	13,2	1,8	91,6	8,4	-	0
50	50	10,5	2,3	87,8	12,0	0,2	0
25	75	7,4-	2,6	79,5	16,1	0,4	1,6
0	100	-	-	-	-	-	-

* i-PB və n-PB istisna olmaqla aromatik karbohidrogenlərin cəmi.

Cədvəl 6-da bu sistemlərin dehidroalkilləşdirici xassələrinin onların tərkibindən asılılığını xarakterizə edən məlumatlar təsvir edilmişdir. Bu məlumatlara görə kompozision katalizatorun fərdi komponentləri qeyd edilən prosesdə aktiv deyildirlər. Benzolun propanla kumola alkilləşməsini ancaq KK və ya onların komponentlərinin mexaniki qarışığı (MQ) aktivləşdirirlər.

Cədvəl 6-dan görünür ki, bimetalalumooksid komponentinin miqdarının artırılması benzolun konversiyasını və kumolun çıxımını yüksəldir, seolit komponentinin miqdarının artması isə propanın konversiyasının və əlavə məhsulların çıxımının artmasına gətirib çıxardır.

Dördüncü fəsil i-PB-un KK üzərində əmələ gəlmə mexanizminin əsaslandırılmasına həsr olunmuşdur. C_6H_6:C_3H_8 qarışığından i-PB-un əmələ

gəlməsi reduksiya olunmamış metal və turşu mərkəzlərinin yalnız birgə iştirakı ilə baş verir. Bu mərkəzlər bir-birindən çox aralıdırlar, beləki, onlar daşıyıcının müxtəlif hissəciklərində lokallaşmışdırlar. Bu aktiv mərkəzlərin iştirakı ilə reaksiyanın getməsi üçün onların arasındakı məsafəni qət edə biləcək benzon-kationu intermediatının iştirakını postulat kimi qəbul etmək tələb olunur.

Reaksiyanın gedişində aktivliyini itirən KK hava impulsunun təsiri altında aktivləşir, hidrogenlə sərt işləmə nəticəsində isə dönməyən dezaktivləşir ki, bu da prosesdə katalizatorun tərkibinə daxil olan okisgenin iştirak etdiyini göstərir.

Bimetalalumooksid komponentinin test-molekul kimi CO-nun tətbiq edildiyi İQS DO metodu ilə öyrənilməsi göstərir ki, yerləşdirilən inqradientlər arasında qarşılıqlı əlaqə vardır: ReO-nun hidrogenlə reduksiya temperaturu Pt-nin təsiri altında 550-dən 200^0C-yə qədər kəskin azalır, CO-Pt udulma zolağı isə yüksək tezlikli sahəyə sürüşür. Pt-nin səthə yerləşdirilmiş renium oksidə təsirinin xarakteri Pt-nin yerlışdirilmə üsulundan asılıdır. Oksidləşmiş platinin H_2-O titrlənməsinin kinetikası:

a) prosesin $Pt_{(p)}/ Al_2O_3$ (d_{Pt}=13-15нм) üzərində tez başa çatdığını (5 -7);

b) $Pt_{(a)}/Al_2O_3$ (dispersliyi 0,85-0,8; d_{Pt}<2 nm) üzərində prosesin ~ 50%-nin 8 saatdan artıq müddətə getdiyini;

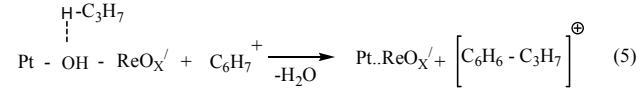
c) 550°C -də hidrogenlə işləmədən sonra $Pt_{(a)}/Al_2O_3$ (bitişmə, disperslik0.4 - 0.5) üzərində prosesin tez başa çatmasını göstərir.

Bu nəticələr göstərir ki, adsorbsiya üsulu ilə yerləşdirilmiş platinlə rabitədə olan oksigen reaksiya qabiliyyətinə görə qeyri-həmcinsdir və platinin bu xassəsi aktiv katalitik sistemdə renium oksidin oksigeninə verilir.

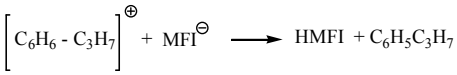
Benzolun propanla dehidroalkilləşməsinin göstərilmiş xüsusiyyətləri əsasında bu prosesin aşağıdakı mərhələni əhatə edən tsiklik mexanizmi haqqında mühakimə yürüdülmüşdür:

$$HMFI + C_6H_6 \Leftrightarrow C_6H_7^{\oplus} + [MFI]^{\ominus} \qquad (3)$$

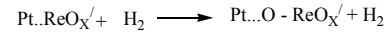
$$Pt..O\text{-}ReO_x + C_3H_8 \rightleftharpoons Pt - \overset{\overset{H\text{-}C_3H_7}{\vdots}}{OH} - ReO_X^{/} \qquad (4)$$



(5)



(6)



(7)

Propanın aktivləşdirilməsinin limitləşdirici mərhələsi (4) mərhələsidir, bu mərhələnin reallaşması katalitik sistemdə elektrofil oksigenin olmasını tələb edir.

Belə oksigenə malik KK üzərində bimolekulyar intermediatın əmələ gəlmə mərhələsi ilə gedən n-C_4H_{10}:n-C_6H_{14} qarışığının çevrilməsi bu mühakiməni təsdiq edir. Cədvəl 7-də göstərildiyi kimi, daha aktiv n-C_6H_{14} az aktiv n-C_4H_{10}-nın konversiyasını yüksəldir. 120-220°C intervalda reaktantların konversiyasındakı dəyişikliklər onların qarışıqda çevrilməsinin qarşılıqlı asılılığını göstərir.

Cədvəl 7

Ni/MOR/SO_4^{2-}/ZrO_2 üzərində n-C_4H_{10} : n-C_6H_{14} (1:1 mol) qarışığının çevrilməsi

H_2:CH=3:1; $T_{H2ilə\ işləmə}$=350ºC; h.s. = 350 s^{-1}

T, °C	Konversiya, küt%		Selektivlik, %				
	n-C_4H_{10}	n-C_6H_{14}	C_1-C_3	izo-C_4	izo-C_5	izo-C_6	C_7
120	18(12)	32(35)	6	9	60	31(7,2)	30
170	60(32)	65(86)	49	12	58	30(6,5)	18
220	88(67)	92(95)	37	4,5	5,9	26,5(6,0)	4

* n-C_4H_{10} və n-C_6H_{14} fərdi çevrilməsi zamanı alınmış nəticələr göstərilmişdir.

** mötərizədə i-C_6-nın tərkibində 2,3-dimetilbutanın miqdarı göstərilmişdir.

n-C_4H_{10} - n-C_6H_{14} qarışığının çevrilmə məhsulları təkcə C_4-C_6 izomerləri, əlavə məhsul olan metan, C_2-C_3 və n-C_5, deyil, həm də əsasən mono- və polişaxəli quruluşlu daha yüksək molekullu C_7-lərdir. Temperaturun 220°C-yə qədər yüksəldilməsilə reaksiya məhsullarında izo-C_5 və C_7-komponentlərinin payı azalır, aşağı molekullu məhsulların əmələ gəlməsi isə artır, başqa sözlə, hidrokrekinqə keçid baş verir. Beləliklə oksidləşmə-reduksiya mexanizmindən turşu-əsas mexanizminə keçid baş verir. n-C_4H_{10} - n-C_6H_{14} qarışığının çevrilmə məhsullarının 120-170°C-də C_5-C_7

məhsulları ilə zənginləşməsi bimolekulyar intermediatların izomerləşmə və parçalanmasının nəticəsidir. Belə intermediatların bimolekulyar əmələ gəlməsi onların yuxarıda göstərilən (3) - (7) sxemlərinə analoji olaraq aktivləşdirilir.

NƏTİCƏLƏR

1. Benzolun propilenlə alkilləşməsinin sistemli tədqiqi nəticəsində HMFI katalizatorlarının benzolun kumollaşmasında yüksək katalitik aktivlik göstərmələri müəyyən olunmuşdur.
2. Müəyyən olunmuşdur ki, propilenlə MFİ seolitləri üzərində alkilləşmə zamanı benzolun artığı katalizatorların yüksək transalkilləşdirici aktivliyi hesabına arzuolunmaz n-propilbenzolun əmələ gəlməsinə imkan yaradır. Benzolun bir hissəsinin inert azotla əvəz edilməsi kumola görə selektivliyi artırır və prosesi stabilləşdirir.
3. Göstərilmişdir ki, H-MFİ seolit katalizatorlarının dezaktivləşməsi onların səthində propilenin oliqomerləşməsinin nəticəsidir. Bu effekti aradan qaldırmaq üçün komponentləri H-MFİ, M, $ReOx/Al_2O_3$ (burda M=Pt, Ni; d_M=1,3-2nм) olan kompozision katalizatorlar əsasında ilk dəfə olaraq benzolun propanla aşağı temperaturlu dehidroalkilləşməsi prosesi işlənib hazırlanmışdır. Bu prosesdə C_6H_6:C_3H_8 =1:3 qarışığının 250^0C-də çevrilməsi benzolun konversiyasının 9 - 13.2%-ə, kumola görə selektivliyin 82 - 98%-ə çatması ilə müşayiət olunur.
4. Benzolun propanla dehidroalkilləşməsinin propanın bimetalalumooksid komponentinin tərkibinə daxil olan oksigenin iştirakı ilə aktivləşməsi; kompozision katalitik sistemin komponentləri ilə benzoni və izopropilbenzoni kationları arasında protonların tsiklik daşınması; katalizatorun bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsi zamanı ayrıca reduksiya olunması və onun əmələ gələn H_2O molekulları ilə hidrogenin ayrılması ilə gedən oksidləşməsi mərhələlərini əhatə edən tsiklik mexanizmi təklif olunmuşdur.
5. İlk dəfə olaraq kompozision M/MOR-SZ üzərində butan-heksan qarışığının aşağı temperaturlu ($120-200^0$C) izomerləşməsi şəraitində reaktantların qarşılıqlı təsiri müəyyən olunmuşdur. Nəticədə 170^0C-də n-butanın konversiyası artır, n-heksanınkı isə uyğun olaraq 28dən 21%-ə qədər azalır. Əmələ gələn bimolekulyar intermediatların izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı çevrilməsi nəticəsində n-C_4H_{10} - n-C_6H_{14} qarışığının çevrilmə məhsulları izo- C_5- (59%) və dimetilbutanla (C_6 cəminin 25%-i) zənginləşir.
6. n-butan- n-heksan qarışığının alınmış çevrilmə qanunauyğunluqları əsasında sulfatlaşdırılmış sirkonium dioksidin tərkibinə daxil olan elektrona

doymamış oksigenin iştirakı ilə reaktant molekullarından birli bimolekulyar intermediatın əmələ gəlməsinin aktivləşdirilməsi və ümumilikdə n-butan-n-heksan qarışığının çevrilmə mexanizmi ilə benzolun propanla dehidroalkilləşmə mexanizminin analojiliyi barədə fərziyyə irəli sürülmüşdür.

Dissertasiyanın əsas məzmunuaşağıdakı işlərdə çap olunmuşdur.

1. Abasov S.İ., Isayeva Y.S., Babayeva F.A., Rustamov M.I.. "Dehydroalkylation of Benzene with Propane and Dehydrogenation of Propane over Me-ReO_x/Al_2O_3 Contacts" VIII International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" dedicated to 70th anniversary of the birth of Ptofessor Kirill I.Zamaraev, 2009 Novosibirsk Russia, p. 108-109
2. Абасов С.И., Исаева Е.С., Стариков Р.В., Тагиев Д.Б.. "Катализаторы конверсии низших парафинов в изопарафины; история, современное состояние, перспективы". Процессы Нефтехимии и нефтепереработки.. 2014. том15, №.2(58), с.147-183
3. Агаева С.Б., Абасов С.И., Исаева Е.С., и др. Каталическое облагораживание нефтяных газов совместным превращением с метанолом . 2nd İnternational Conference on Energy, Regional İntegration and Socio-Economic Development. Baku 2014, p. 64-65.
4. Абасов С.И., Агаева С.Б., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.. Совместное конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий цеолитных катализаторах. II Российский конгресс по катализу "Роскатализ" Самара 2014г. с. 154.
5. Абасов С.И., Агаева С.Б., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.. Превращение н-бутана и н-гексана на цирконий содержащих цеолитных катализаторах. Процессы Нефтехимии и нефтепереработки. 2014. том15,№3(59), с.269-278
6. Абасов С.И., Агаева С.Б., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.. Цеолитные катализаторы для модельных реакций раздельного и совместного превращения н-бутана и н-гексана. Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri I cild. Bakı 2014, c. 75-77.
7. Абасов С.И., Агаева С.Б., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.. Окислительно-восстановительные стадии в активации

низкомолекулярных алканов. Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Praktiki konfransının materialları II cild. Bakı 2014, c. 150-154.
8. Абасов С.И., Исаева Е.С.. Особенности дегидроалкилирования бензола пропаном на $Ni,ReO_x/Al_2O_3$+НЦВМ катализаторе. Konfrans Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və Kimyanın Aktual Problemləri Elmi-Praktik Konfrans. Gəncə 2015-ci il.II hissə, c.95-99.
9. İsayeva Y.S., Məmmədova K.S.. $Ni,ReO_x/Al_2O_3$+MFI katalizatorları iştirakında benzolun kumollaşması. Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" IX respublika Elmi Konfransının Materialları.2015 c.137.
10. Starikov R.V., Abasov S.I., Isayeva Y.S., Tagiyev D.B.. Cobalt and nickel modified mordenite-zirconia catalysts for gas condensate components isomerization. International Conference on Economic Modeling. Boston, USA, July 15-17, EcoMod2015, p. 65
11. Abasov S.I., Isaeva Y.S, Ismailov E.H., Tagiyev D.B.. Alkylation of benzene by propane over Ni-ReOx/Al_2O_3+HZSM-5 catalyst. Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis. 6-9 September 2015, Varna, Bulgaria.
12. Исаева Е.С.. Изопропилирование бензола на каталитических системах содержащих HZSM-5. Gənc alimlərin əsərləri. 2015, №11, c.59-63.
13. Абасов С.И., Агаева С.Б., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.. Совместное конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий цеолитных катализаторах. Катализ в промышленности Том15, 2015, №4 с.73-78.
14. Абасов С.И., Исаева Е.С., Бабаева Ф.А., Тагиев Д.Б.. Каталитическое превращение с участием пространственно-разделённых активных центров. Журнал прикладной химии. 2015. Т.88.Вып.5, с. 744-752.
15. Abasov S.I., Isaeva Y.S, Tagiyev D.B.. Catalytic conversion of low molecular alkanes with C-C bonds formation. 12th European Congress on Catalysis –EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August-4 September, 2015, p. 218-219

Егана Сурет кызы Исаева

Алкилирование бензола пропаном и пропиленом на нанокомпонент-содержащих гетерогенных катализаторах

Резюме

Работа посвящена кумолизации бензола пропиленом и пропаном на HMFI содержащих каталитических системах.

Показано, что HMFI цеолитные катализаторы обладают высокой активностью в алкилировании бензола пропиленом. Установлено, что в результате олигомеризации пропилена при 200-300°C на HMFIкатализаторах происходить накопление углеродистых отложений приводящее к дезактивацие. Разбавления пропилена бензолом до соотношений C_6H_6:C_3H_6≥9 позволяет повысить стабильность работы катализатора, но снижаетселективность по кумолу. Разбавление смесей C_6H_6:C_3H_6 N_2, Не или C_3H_8 снижает парциальное давление пропилена и повышает стабильность и селективность процесса. При превращение C_6H_6:C_3H_6=1:3 при 250°C конверсия пропилена достигает 76-80°C при селективности по кумолу 84-92%.

Установлено, что применение композиционных систем, состоящих из биметаллалюмооксидного и HMFI катализаторов КК позволяет вовлечь пропан в низкотемпературный процессдегидроалкилирования бензола. При превращении C_6H_6:C_3H_8=1:3 при 250°C конверсия бензола составляет 9-13,2 а селективность по кумолу 82-98%. Исследованы особенности активации образования бимолекулярного интермедиата при низкотемпературном дегидроалкилировании бензола пропаном. Показано, что реакция протекает с участием связанного кислорода биметаллалюмооксидного компонента КК и циклическим переносом протонов между компонентами этой каталитической системы. Предложенный механизм активации пропана использован для объяснения образования бимолекулярного интермедиата при низкотемпературных (140-170°C) изомеризационных превращениях нC_4H_{10}:нC_6H_{14}, прдуктами которых являются изомерные C_5 и C_6 алканы.

Yegana Suret kizi Isayeva

Alkylation of benzene with propane and propylene over the heterogen catalysts holding nanostructtural components

Summary

This work is dedicated to cumenezation of benzene with propylene and propane over HMFI contained catalytic systems.

It has been shown that HMFI zeolit catalysts have high activity at alkylation of benzene with propylene. It has been determined that as a result of oligomerization of propylene with benzene at 200-300ºC over HMFI catalyst occurs accumulation of carbonaceous sedimentations which lead to decontamination. The dilution of propylene with benzene till C_6H_6:$C_3H_6 \geq 9$ correlation allows to increase the work stability of catalyst, but reduces the selectivity according to cumene. The dilution of C_3H_6,H_2,He or C_3H_8 reduces the partial pressure of propylene and increases the stability and selectivity of process. When the mixture changes at C_6H_6:$C_3H_6 \geq 9$ correlation at 250ºC the conversion of propylene reaches to 76-80% on 84-92 % selectivity according to cumene.

It has been determined that use of composition systems (KK) which include bimetalaluminaoxide and HMFI catalysts allow propane to involve low dehydroalkylation process of benzene. At C_6H_6:$C_3H_6 \geq 9$at 250 ºC the conversion of benzene is 9-13%, but the selectivity according to cumene is 82-98%. The feautures of formation of the activation of bimolecular intermediates has been researched at low dehydroalkylation temperatures of benzene with propane. It has been shown that the reaction occurs by using connected with oxygen of bimetalaluminaoxid component of KK and cyclic transfer protons between the components of this catalytic systems.

The introduced activation mexanism of propane has been used to explain the formation of bimolecular intermediate at low (40-170) isomerisation temperature conversions of n-C_4H_{10}:n-C_6H_{14}, which products are C_5 isomers.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. академика М.НАГИЕВА

На правах рукописи

ЕГАНА СУРЕТ кызы ИСАЕВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПАНОМ И ПРОПИЛЕНОМ НА НАНОКОМПОНЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Специальность: 2316.01. – Химическая кинетика и катализ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химическим наукам

Баку - 2016