

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**BİMETALLİK SEOLİT KATALİZATORLARI:
SİNTEZİ, XASSƏLƏRİ VƏ DÜZDİSTİLLƏ BENZİNİN
ÇEVRİLMƏSİNDƏ KATALİTİK AKTİVLİYİ**

İxtisas: 2307.01 – Fiziki kimya

Elm sahəsi: Kimya

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi

almaq üçün təqdim edilmiş

DİSSERTASIYA

İddiaçı: _____ **Şirinova Süsən Mirzəmməd qızı**

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor

_____ **Məmmədov Sabit Eyyub oğlu**

NAXÇIVAN – 2023

MÜNDƏRİCAT

Giriş	6
I Fəsil. Seolitlərin quruluşu, xassələri, modifikasiyası, n-parafinlərin və düzdistillə benzin fraksiyaların çevrilməsində katalitik xassələri (ədəbiyyat icmalı)	14
1.1. Seolit iştirakında kataliz	14
1.2. Seolitlər və onların quruluşu.....	15
1.3. Karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələrinin nəzəriyyəsi	25
1.4. İzomerləşmə proseslərinin növləri	26
1.5. n-Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşmə prosesinin termodinamikası	27
1.6. Seolit əsaslı bifunksional katalizatorlar.....	28
1.7. Düzdistillə benzin fraksiyaların çevrilməsində ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri	38
II Fəsil. Təcrübi hissə. Seolitlərin modifikasiya və onların əsasında katalizatorların sintezi metodları	53
2.1. İon mübadilə üsulu ilə NaY seoliti əsasında CaY və NTECaY formaların hazırlanması.	54
2.2. Y seoliti əsasında platinləşdirilmiş yaxud palladiumləşdirilmiş katalizatorların hazırlanması.	56
2.3. Y seoliti əsasında bimetallik katalizatorların hazırlanması.....	56
2.4. Yüksək silisiumlu pentasil tipli seolitlərin deqationlaşmış formasının hazırlanması.....	57
2.5. H-pentasil seoliti əsasında mono (Fe) və bimetallik (Zn-Fe; Cu-Fe) katalizatorların hazırlanması metodikası.....	57
2.5.1. Hopdurma üsulu ilə pentasil seoliti əsasında fosfor yaxud borla modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorların hazırlanma metodikası	58

2.6. Modifikasiya olunmuş biseolit katalizatorların hazırlanma metodikası	59
2.7. Sintez olunmuş katalizatorların ammoniyakın temperatur-proqramlaşmış desorbsiya üsulu (TPD) ilə turşu mərkəzlərinin təbiətinin və qüvvəsinə görə paylanması təyini metodikası.....	60
2.8. Sintez olunmuş katalizatorların xüsusi səthinin məsamələrin paylanması, həcmnin və diametrinin təyini.....	60
2.9. Sintez olunmuş metal seolit katalizatorların İQ-spektroskopiya üsulu ilə turşu mərkəzlərinin təbiəti və miqdarının təyini	63
2.10. Azotun aşağı temperaturlu adsorbsiya üsulu ilə katalizatorların xüsusi səthi və məsaməliyinin təyini.....	64
2.11. Sintez olunmuş katalizatorların rentgen faza və elektronmikroskopik tədqiqi	65
2.12. Termoqravimetrik analiz metodları. 2% Zn-HZSM-5 katalitik sistemin tədqiqi	69
2.13. Sintez olunmuş katalizatorların katalitik aktivliyinin təyini metodikası	70

III Fəsil. n-C₆-C₈-parafin karbohidrogenlərin və C₅-C₆ dar benzin fraksiyalarının izomerləşməsi prosesində Y seoliti əsasında bi- və polimetallik katalizatorlarının xassələri.....	71
3.1. n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında mono-bi- və polimetallik Y seoliti əsasında katalizatorların katalitik xassələri.....	71
3.2. n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorlarının katalitik xassələri.....	73
3.3. C ₅ -C ₆ benzin fraksiyalarının izomerləşməsində Y seolitin kation və bikation formaları əsasında Pt seolit katalizatorların aktivliyinin təbiəti	74
3.4. C ₅ -C ₆ benzin fraksiyalarının (q.b. – 70°C) izomerləşmə prosesində bi və polimetallik Y seoliti əsasında katalizatorun katalitik xassələri.....	78

- 3.5. Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorların iştirakında n-oktanın və n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsi..... 83
- 3.6. Bimetallik Pt-Me/HZSM-5 katalizatorların n-pentan və sənaye n-pentan fraksiyanın izomerləşməsində katalitik xassələrinin tədqiqi 88
- 3.7. Bimetallik biseolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın yüngül düzdistillə fraksiyasının orta temperaturlu izomerləşməsi..... 92

- IV Fəsil. Düzdistillə benzin fraksiyanın zənginləşdirilməsi prosesində keçid metal (Cu, Zn, Fe, Co, Zr) və qeyri-metal (B, P) modifikatorlarla modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit katalizatorların xassələrinin tədqiqi..... 100**
- 4.1. Düzdistillə benzin fraksiyanın zənginləşdirilməsində ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik Me və Fe və Me-Fe-P tərkibli katalizatorların turşu və katalitik xassələri 100
- 4.2. Düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində yüksək silisiumlu ultrasil seoliti əsasında Zr-Zn və Zr-Zn-P tərkibli bimetallik katalizatorların turşu və katalitik xassələri..... 108
- 4.3. Zn-lə modifikasiya olunmuş seolitlərdə naften və parafin karbohidrogenlərin aromatizləşməsi və dehidrogenləşməsində aktiv mərkəzlər..... 113
- 4.4. Qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində yüksək silisiumlu İBM seoliti əsasında Ni-Cu və Ni-Cu-P bimetallik katalizatorların katalitik xassələri..... 115
- 4.5. Qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsində ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik (Co-Cu) və polimetallik (Co-Cu-B) katalizatorların turşu və katalitik xassələri..... 117
- 4.6. Zr, Cu və B-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsasında bi- və polimetallik katalizatorların iştirakında qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasından yüksək oktanlı benzinlərin alınması..... 124

4.7. Keçid metallar (Fe, Zn, Cu, Zr) və fosforla modifikasiya olunmuş ultrasil seolitlərin turşu xassələrinin İQ-spektroskopiyası üsulu ilə tədqiqi.	127
4.8. Düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşməsi prosesinin göstəricilərinə bi və polimetallik katalizatorların regenerasiyasız işləmə müddətinin təsiri.....	133
4.9. Bimetallik seolit katalizatorlarının iştirakında hidrogensiz mühitdə n-heksanın çevrilməsinin mexanizmi	135
Nəticələr	139
İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı	142
İxtisarlardan və şərti işarələrin siyahısı	164

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Son illər motor yanacaqlarına qoyulan «Avro-5» standartlarına cavab verən ekoloji xassələri yaxşılaşdırılmış yüksək oktanlı benzinlərin istehsalına tələbin artması müşahidə olunur. Bu sinif benzinlərin istehsalına keçid üçün aromatik karbohidrogenlərin miqdarı normaya uyğun olması üçün riforminq benzinin payına məhdudiyyət qoyulmuşdur. «Avro-4» və «Avro-5» sinif yanacaqlarda aromatik karbohidrogenlərə 35,0 həcm%, benzola 1,0 həcm%, olefin karbohidrogenlərə isə 14,0 həcm%-ə qədər miqdarda məhdudiyyət qoyulmuşdur. Bu məhdudiyyətləri aradan qaldırmaq üçün izomerləşmə, efirləşmə və alkülləşmə proseslərin inkişafı və yeni daha effektiv katalizatorların işlənməsi prioritet istiqamətlərdir.

Hal-hazırda Respublikamızda yüksək oktanlı komponentlər almaq üçün katalitik krekinq, riforminq və alkülləşmə proseslərindən istifadə olunur. Bu proseslərin əsasında hazırlanan motor yanacaqları keyfiyyətinə görə Avro-4 və Avro-5 standartlarına cavab vermir. Bu yanacaqların əsas tərkibi riforminq benzinindən təşkil olunduğu üçün onun tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 40%-dən, benzolun miqdarı isə 2,0%-dən çox olur.

Ənənəvi katalitik riforminq prosesi yüksək temperaturda (500-525°C) hidrogen tərkibli qaz mühitində reniumla promotorlaşmış alüminoplatin katalizatorun iştirakı ilə aparılır. Lakin bu katalizatorlar bir sıra çatışmazlıqlara malikdirlər: qiymətli komponentlərdən istifadə olunması aşağı termiki sabillik, mürəkkəb regenerasiya aparılma zərurəti, prosesin yüksək təzyiqdə aparılması, yüksək enerjinin sərf edilməsi. Bütün bunlar riforminq prosesini hidrogen qazın iştirakı olmadan prinsipial olaraq yeni şəraitdə aparılması üçün tərkibində nəcib metallar olmayan yüksək effektivli katalizatorların işlənməsini zəruri edir. Bundan başqa benzinlərin tərkibində riforminq benzinin payını azaltmaq üçün onun tərkibində izomerizatın miqdarını artırmaqla motor yanacağın keyfiyyətini tələb olan standartla çatdırmaq olar. İzomerizatlar benzinlərin ideal komponentləridir və onların tərkibində praktiki olaraq kükürd, definlər və aromatik karbohidrogenlər olmur. Digər tərəfdən izomerizatlar 100°C-ə

qədər qaynayan yüngül benzin fraksiyalarının oktan ədədini yüksəldir. Müasir avtomobil benzinlərin keyfiyyətinin artırılması probleminin həllində izomerləşmə prosesinin prioritet istiqamət olmasını təyin edir.

Hal-hazırda sənayedə pentan-heksan fraksiyaların izomerləşməsində xlorlaşdırılmış Pt/Al₂O₃ və mordenit əsasında Pt-seolit katalizatorlarından istifadə olunur. Yüksək istismar keyfiyyətlərinə görə seolit əsaslı katalizatorlar daha perspektiv baxılır.

Sənayedə istifadə olunan Pt/Al₂O₃-Cl növlü katalizatorlar yüksək aktivliyə malik olsalar da, onlar ekoloji tələbə cavab vermir. Onların istismarı zamanı daima xlorlaşdırıcı agentlər tələb olunur, avadanlıq korroziyaya uğrayır və böyük miqdarda turşu tullantılar əmələ gətirir. Bu katalizatorlar xammalın tərkibində olan azot və kükürlü birləşmələrə çox həssasdırlar, prosesdən öncə xammalın təmizlənməsi tələb olunur və onlar regenerasiya olunmur.

Mordenit seoliti əsasında istifadə olunan Pt-katalizatorların aktivliyi xlorlaşdırılmış Pt/Al₂O₃ katalizatorlardan daha aşağıdır. Lakin bu növ katalizatorlar Pt/Al₂O₃-Cl katalizatorları ilə müqayisədə üstünlüyü onların xammaldakı əlavələrə davamlılığı və sadə regenerasiya olunmasıdır. Yüksək istismar keyfiyyətlərinə görə seolit katalizatorlara daha perspektiv baxılır.

Lakin orta məsaməli mordenit əsaslı katalizatorlar n-pentan və n-pentanın miqdarı daha yüksək olan C₅-C₆ benzin fraksiyaların izomerləşməsində daha yüksək izomerləşmə aktivliyi göstərilir. n-C₆-C₈ karbohidrogenlərlə zəngin olan benzin fraksiyaların izomerləşməsində onlardan istifadə olunduqda yüksək oktanlı şaxəli izoparafinlər alınmır və karbohidrogenlər əsasən hidrokrekinqə məruz qalırlar.

Ədəbiyyat məlumatların analizi göstərir ki, riforminq prosesinə alternativ olan hidrogensiz şəraitdə düzdistillə benzin fraksiyaların zənginləşdirilməsində yüksək silisiumlu ZSM-5 seoliti əsasında bifunksional katalizatorların işlənməsi daha perspektiv istiqamətdir.

Digər tərəfdən benzinlərin tərkibində izoquruluşlu C₆-C₈ karbohidrogenlərin miqdarını artırmaq üçün q.b. – 70°C və 85°C benzin fraksiyaların izomerləşməsi prosesi üçün müxtəlif məsaməli quruluşa malik seolit əsasında (Y, ZSM)

katalizatorların işlənməsini zəruri edir.

Yuxarıda qeyd olunan üstünlüklər hidrogensiz mühitdə, aşağı temperaturda, atmosfer təzyiqdə düzdistillə benzin fraksiyalarının zənginləşdirilməsi və dar benzin fraksiyalarının izomerləşməsi prosesləri üçün Y və ZSM-5 seolitləri əsasında katalizatorların işlənməsi müasir avtomobil benzinlərin ekoloji təmizliyi və keyfiyyətin artırılması problemin həllində onların prioritet olmasını və iqtisadi səmərəliliyini təyin edir.

Tədqiqatın obyektı və predimenti. Tədqiqat obyektləri n-heksan, n-heptan, n-oktan, yüngül benzin fraksiyalar (q.b. – 70°C), qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyaları (q.b. – 70°C), onların izomerləşmə və aromatləşmə məhsulları Pt, Ca, La, Gd, Ho, Ge, Co-ın birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorlar.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Bu işin əsas məqsədi yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsi, qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyalarının hidrogensiz mühitdə zənginləşdirilməsi prosesləri üçün Y seoliti, Y və ZSM-5 seolitlər əsasında biseolit və ZSM-5 seolitləri əsasında effektiv metalseolit katalizatorların işlənməsi, onların fiziki-kimyəvi, turşu xassələri ilə katalitik aktivliyi, seçiciliyi və stabilliyi arasında qarşılıqlı əlaqənin öyrənilməsi olmuşdur.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıda göstərilən təcrübi və nəzəri məsələlərin həlli ilə mümkün olmuşdur:

- hopdurulma və ion mübadilə üsulları ilə Y seoliti əsasında bi- və polimetallik katalizatorların hazırlanması;

- keçid və nadir torpaq metalların təbiətinin və miqdarının Y əsaslı katalizatorların fiziki-kimyəvi, turşu və n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlərin və yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsində katalitik xassələrinə təsirinin tədqiqi;

- Y və ZSM-5 əsasında bi- və polimetallikbiseolit katalizatorların hazırlanması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin və qazokondensatın benzin fraksiyalarının (q.b. – 70°) izomerləşməsində tədqiqi;

- metal seolit katalizatorların izomerləşmə seçiciliyi seolitlərin quruluş xüsusiyyətləri, turşu mərkəzlərin qüvvəsi və qatılığı, modifikasiyaedici metalın

miqdarı və təbiəti arasında asılılığın müəyyənləşdirilməsi;

· ZSM-5 seoliti əsasında keçid metallar və qeyri-metallarla (B, P) bimetallik katalizatorların hazırlanması, onların fiziki-kimyəvi xassələri və hidrogensiz mühitdə qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının yüksək oktanlı komponentlərə çevrilmə prosesində katalitik xassələrinin tədqiqi;

· modifikasiyaedici metalın və qeyri-metalın təbiətinin və miqdarının onun tərkibində izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı arasında asılığın öyrənilməsi;

· yüksək izomerləşmə seçiciliyə və stabilliyə malik optimal katalizatorun seçilməsi;

Tədqiqatın metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində fiziki-kimyəvi analizin müasir metodlarından (RFA, İQS, NH₃-ün TPD, azotun aşağı temperaturda adsorbsiyası, SEM, qaz-maye xromatoqrafiyası) istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- n-C₆-C₈ və yüngül benzin fraksiyaların izomerləşməsi prosesində mübadilə kationunun, keçid metalların təbiətinin və miqdarının Y seoliti əsasında katalizatorların aktivliyinə və izomerləşmə seçiciliyinə təsiri;
- Modifikasiyanın katalizatorun fiziki-kimyəvi turşu xassələrinə təsiri və katalizatorun izomerləşdirici seçiciliyi arasında əlaqənin öyrənilməsi;
- Geniş (Y) və orta (ZSM-5) məsaməli seolit əsasında katalizatorların n-parafin karbohidrogenlərin molekullarının ölçülərinə görə izomerləşmə qabiliyyətinin müəyyənləşməsi və alınan nəticələr əsasında dar benzin fraksiyaların izomerləşməsi prosesi üçün effektiv bifunksional biseolit katalizatorların işlənilib hazırlanma prinsipləri;
- Qazokondensatın düzdistillə fraksiyaların hidrogensiz mühitdə, atmosfer təzyiqdə zənginləşdirilməsi prosesində fosfor və borun birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsasında bimetallik katalizatorların izomerləşmə, aromatikləşmə və stabil işləmə qabiliyyətinə təsir edən amillərin araşdırılması və alınmış nəticələrə əsasən effektiv bifunksional katalizatorun işlənməsi;

- Y və ZSM-5 seolitlərin ion mübadilə və hopdurulma üsulları ilə modifikasiya olunmuş formalarının hazırlanması;
- C₅-C₈ n-parafin və dar benzin fraksiyaların izomerləşməsi prosesində kationun mübadilə dərəcəsinin, metal modifikatorların (Pt, Ge, Co, Ni, Ln) təbiətinin və miqdarının Y əsaslı bi və polimetallik katalizatorların katalitik xassələrinə, izoparafintlərə görə seçiciliyin təsiri;
- Y və ZSM-5 seolitləri əsasında bimetallik biseolit katalizatorların hazırlanması, seolit və modifikasiyaedici metalların təbiətinin və miqdarının onun müxtəlif benzin fraksiyaların izomerləşməsində katalitik xassələrinə təsiri;
- Modifikasiya olunmuş seolit və biseolit əsasında katalizatorların fiziki-kimyəvi turşu və tekstur xassələrinin öyrənilməsi və katalitik xassələri ilə qarşılıqlı əlaqənin müəyyən edilməsi;
- ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik bor və fosfor saxlayan katalizatorların sintezi və onların iştirakında hidrogensiz mühitdə qazokondensatın düzdistillə fraksiyasının zənginləşdirilməsi prosesinin qanunauyğunluqların tədqiqi, modifikatorların rolunun müəyyənləşdirilməsi, katalizatorların izomerləşdirici və aromatikləşdirici istiqamətlərə yönəldən aktiv mərkəzlərin müəyyənləşdirilməsi, onların seçiciliyini və stabilliyini təyin edən faktorların araşdırılması və yüksək effektivli katalizatorun seçilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq C₅-C₆ n-parafin karbohidrogenlərin və yüngül benzin fraksiyaların izomerləşməsi prosesində Pt, Co, Ni, Ge, NTE metalları ilə modifikasiya olunmuş geniş məsaməli Y və orta məsaməli ZSM-5 seolitləri əsasında polimetallik biseolit katalizatorların katalitik təsiri qanunauyğunluqları öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, həmin metalların seolit struktur növünün uzlaşması yolu ilə katalizatorun izomerləşmə aktivliyini və seçiciliyini artırmaq olar.

- Hər bir komponentin katalizatorunun aktivliyinə və izomerləşmə seçiciliyinə təsiri aşkar edilmişdir. Göstərilmişdir ki, iki çox yüklü kationla (Ca²⁺-NTE³⁺), keçid metallarla (Pt-Ni, Pt-Co) və germaniumla modifikasiya olunmuş bi- və polimetallik seolit (Y) və biseolit (Y-ZSM-5) katalizatorları yüksək izomerləşdirici qabiliyyətə malikdirlər. Polimetallik biseolit katalizatorları,

yüngül benzin fraksiyaların izomerləşməsindən yüksək oktanlı komponentlərin alınmasını təmin edir.

- İlk dəfə olaraq ZSM-5 seoliti əsasında qeyri-metallarla (B, P) modifikasiya olunmuş bimetallik (Zn-Fe, Cu-Zn, Cu-Co, Cu-Zr, Co-Zr) katalitik sistemlər hazırlanmış, onların fiziki-kimyəvi xassələri və hidrogensiz mühitdə qaz kondensatın düzdistillə benzinlərinin yüksək oktanlı komponentlərə çevrilməsi prosesində tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, düzdistillə benzin fraksiyasından yüksək oktanlı komponentlərin alınması prosesində katalizatın çıxımı, izoparafın, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və oktan ədədi ZSM-5 seolitin tərkibində modifikasiyaedici metalın və qeyri-metalın təbiəti və miqdarı ilə nizamlanır. Ən yüksək katalitik aktivlik bimetallik Zr-Cu-B(P)-HZSM və Zr-Co-B(P)-HZSM katalizatorları göstərir: onun iştirakında alınan 94,2 (TM) oktan ədədli benzin fraksiyası aromatik karbohidrogenlərin (<30,0%), benzolun (0,8-1,1%) və olefinlərin (1,2-2,1%) miqdarına görə «Avro-4» və «Avro-5» avtomobil benzin sinfinə dair tələblərə cavab verir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. İşdə alınmış nəticələr pentan-heksan, heksan-heptan fraksiyaların izomerləşməsi üçün aktiv və selektiv Pt tərkibli polimetallik biseolit katalizatorların hazırlanma üsulunun işlənməsinə əsas ola bilər. Düzdistillə benzin fraksiyasının hidrogensiz mühitdə aşağı temperaturda zənginləşdirilməsi prosesi üçün ZSM-5 əsaslı bimetallik katalizatorlar ənənəvi riforminq katalizatorlarına alternativ ola bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinə daxil edilən tədqiqatların əsas materialları və alınan nəticələr adları aşağıda qeyd olunan Beynəlxalq və Respublika konfranslarında müzakirə olunmuş və materiallarında dərc olunmuşdur: Tələbələr və gənc alimlərin II Beynəlxalq (XII Ukrayna) elmi konfransı (Vinnitsa, 2019); Ümumi və tətbiqi kimya üzrə XXI Mendeleev Konqresi (Sankt-Peterburq, 2019); Y.S. Klyaçkinanın anadan olmasının 85 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq iştirakla VI Ümumrusiya konfransı (Perm, 2019); «Kimya texnologiyası və ətraf mühitin mühafizəsinin aktual məsələləri»nə həsr olunmuş VIII Ümumrusiya Konfransı (Çeboksarı, 2020); Tələbələrin və aspirantların «Kimyəvi Karazin oxunuşları» adlı

XIII Ümumukrayna Elmi Konfransı (Xarkov, 2021); «Seolitlər və mezoporoz materialları: nailiyyətlər və perspektivlər» adlı 9-cu Ümumrusiya Seolit Konfransı (Qroznı, 2021); Konfrans klasteri (İvanovo, 2021); Gənc Kimyaçıların beynəlxalq iştirakla XXV Ümumrusiya Konfransı (Nijni Novqorod, 2022); Aspirantların, magistrantların və gənc tədqiqatçıların Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 96, 99, 100-cü ildönümlərinə həsr olunmuş «Kimyanın aktual problemləri» mövzusunda Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2019, 2022, 2023).

Ümumiyyətlə dissertasiya işinin materialları üzrə 9 elmi məqalə (o cümlədən, 5-i Beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə olmaqla) və 20 konfrans materialı olmaqla ümumilikdə 29 əsər dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Naxçıvan Dövlət Universitetinin «Kimya» kafedrasında bu istiqamətdə aparılan elmi tədqiqat işi planı üzrə yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi «Giriş», 4 fəsil, «Nəticələr» və «İstifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı»ndan ibarətdir. 21 şəkil, 25 cədvəl və 173 adda mənbənin daxil olduğu ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla işin işarə ilə götürülmüş ümumi həcmi 183911 simvol (o cümlədən, Giriş – 14082 simvol, I fəsil – 64401 simvol, II fəsil – 22917 simvol, III fəsil – 33450 simvol, IV fəsil – 44511 simvol, Nəticələr – 4150 simvol) təşkil edir.

Dissertasiya işinin qısa məzmunu. «*Giriş*» hissədə tədqiqat mövzusunun aktuallığı, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar, ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmunu öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsil ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Bu fəsildə seolitlərin quruluşu, fiziki-kimyəvi, karbohidrogenlərin və benzin fraksiyaların çevrilməsində katalitik xassələri verilmişdir. Seolitlərin iştirakında yüngül və orta düzdistillə benzin fraksiyalarının izomerləşmə və aromatləşməsinin qanunauyğunluqları araşdırılmış və ona əsasən hazırlanma və modifikasiya üsullarını dəyişməklə seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin nizamlanmasının mümkün olması qənaətinə gəlinmişdir.

İkinci fəsildə katalitik qurğu təsvir olunmuş, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi, seolit katalizatorlarının hazırlanma üsulları, onların fiziki-kimyəvi və turşu xassələrinin tədqiqi metodları, təcrübələrin aparılması və məhsulların analiz metodikaları verilmişdir.

Üçüncü fəsildə ion mübadilə və hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuş Y və ZSM-5 seolit və biseolit bi- və polimetallik katalizatorlarının fiziki-kimyəvi və n-C₅-C₈ parafin karbohidrogenləri və düzdistillə benzinin qazokondensatının izomerləşməsində katalitik xassələrinin tədqiqindən alınmış nəticələr verilmişdir.

Dördüncü fəsildə hidrogensiz mühitdə düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşməsində ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik katalizatorlarının çevrilməsində fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin nəticələri müzakirə olunmuşdur.

Sonda – «*Nəticələr*» bölməsində aparılan tədqiqatların yekunu və alınmış nəticələr öz əksini tapmışdır.

I FƏSİL

SEOLİTLƏRİN QURULUŞU, XASSƏLƏRİ, MODİFİKASIYASI, n-PARAFİNLƏRİN VƏ DÜZDİSTİLLƏ BENZİN FRAKSIYALARIN ÇEVRİLMƏSİNDƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİ (ƏDƏBİYYAT İCMALI)

1.1. Seolit iştirakında kataliz

Daşıyıcı üzərində metallik katalizatorlar kimya, neft emalı və nef-tkimya sənayələrində çox geniş istifadə olunur. Hal-hazırda dünyada heterogen katalizatorların illik istifadəsi 300 min ton qiymətləndirilir [35, s.68-71]. Müasir texnologiyanın tələblərin ödənilməsi üçün yeni katalitik proseslərin işlənməsi kompleks xassələrə malik yüksək effektivli heterogen katalizatorların yaradılması ilə ayrılmaz əlaqədədir. Əsas üzvi sintezin, neft-kimyayın və neftemalı proseslərin bir çox nailiyyətləri yeni katalitik sistemlərin tətbiqi ilə nail olunmuşdur [32, s.23; 33, s.556-557; 86, s.2-4]. Bu katalitik sistemlərin arasında sintetik alimo-silikatlat-seolitlər bir sıra qiymətli spesifik xassələrinə görə xüsusi yer tuturlar [36, s.404-408; 37, s.291-294].

Yüksək katalitik aktivlik, nizamlı quruluş və ion mübadilə qabiliyyəti seolitləri heterogen katalizin öyrənilməsi üçün unikal obyekt edir.

Seolitlər nizamlı quruluşa və kristallik quruluşda molekulyar ölçüdə məsamələrə və kanallara malik olduğundan adsorbsiya zamanı son dərəcə yüksək seçicilik göstərir. Onların kristallarından boşluqlarına yalnız onun pəncərələrinin ölçüsündən kiçik ölçülü molekullar daxil ola bilər. Seolitlərin molekulyar-ələk xassələri yüksək seçiciliyə malik olan katalizatorların sintezinə imkan verir. Onların iştirakı ilə müxtəlif birləşmələr qarışığından digərlərinə toxunmadan müəyyən maddələrin çevirməsini təmin etmək olar. Qeyri-üzvi ion mübadiləsi olaraq seolitlər ion mübadilə üsulu ilə katalizatorların hazırlanmasına imkan verir və müxtəlif agentlərin aktiv formalarını (izolya olunmuş ion, metal atomu, klasterlər) təyin edir. Seolitlərin strukturunu dəyişmədən onun tərkibini geniş hədudda dəyişmək mümkündür. Bu isə kristallik qəfəsin müxtəlif elementlərinin katalitik aktivliyə dəyərini təyin etməyə və verilən

xassəli katalizatorların seçilməsi problemini xeyli asanlaşdırır [147, s.115-117; 148, s.860-862; 161, s.164-167].

Seolitlər müxtəlif kimyəvi reaksiyalarda katalizator kimi təsir etmə qabiliyyətinə malikdirlər [13, s. 391-392; 22, s.236-237].

Seolit iştirakında aparılan əksər sənaye katalitik reaksiyaların əsasını onların karkas quruluşunun unikal mikroməsəməli xarakter olması ilə əlaqədardır.

Seolit iştirakı ilə sənayedə aparılan əksər katalitik reaksiyalar əsasən onların karkas quruluşunun unikal mikroməsəməli xassəyə malik olması ilə əlaqədardır. Seolitlərin adsorbent və ion mübadilə sistemlərində tətbiqi ilə yanaşı onların neft və qazın karbohidrogenlərinin emalı üçün katalizator kimi istifadəsi daha çox diqqəti cəlb edir [23, s. 106-108; 24, s.22-27].

Keçmiş əsrin 60-cı illərində krekinq prosesində seolit katalizatorlarının müvəffəqiyyətlə tətbiqi neftin vacib emalı olan hidrokrekinq, izomerləşmə, hidrogenləşmə, hidrotəmizləmə və alkülləşmə proseslərində onların istifadəsi ilə başa çatmışdır [5, s.65; 13, s.391-392; 18, s.63; 30, s. 26; 31, s.17; 76, s.1101].

Seolit katalizi alternativ qeyri-neft xammalından (metanol, etanol) yüksək oktanlı komponentlərin aromatik karbohidrogenlərin və digər üzvi birləşmələrin alınmasına imkan verdiyi üçün böyük maraq kəsb edir [52, s.18; 129, s.33-35; 159, s. 15-16; 172, s. 154-155].

Beləliklə, hal-hazırda neft emalı və neft-kimya proseslərində heterogen katalizatorların arasında seolit katalizatorları əsas olaraq daha effektiv və çox tonnajlıdırlar.

1.2. Seolitlər və onların quruluşu

Hal-hazırda $[\text{SiO}_4]$ və $[\text{AlO}_4]^-$ quruluşunda tetraedrlərdən əmələ gələn, ümumi hündürlüklərlə üçölçülü karkasa birləşən, 0,3-1,5 nm ölçülü boşluqlar və kanallar (pəncərələr) ilə düzülən təbii və sintetik alümosilikatlar üçün «seolit» termini istifadə olunur. Seolitlərin boşluğunda su molekulları yerləşir və hər bir $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedri mənfi yük daşıdığı üçün əks ionlar (Na, Mg, Ca, Sr, Ba və s.) ilə kompensə olunur.

Seolitlərin növləri və bəzi xüsusiyyətləri

Seolitın növü və elementar qəfəsin formulu	Kanalların orta ölçüsü, nm	Boşluqların orta ölçüsü, nm	Seolitın modulu, SiO ₂ :Al ₂ O ₃
A növü Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈].24H ₂ O	0,41(3D)	0,66;1,14	2,0-2,1
X növü Na ₁₂ [Al ₁₂ Si _{192-n} O ₃₈₄].260H ₂ O (87>n>83)	0,74(3D)	0,66;1,18	2,4-2,6
Y növü Na _n [Al _n Si _{192-n} O ₃₈₄].260H ₂ O 75>n>56	0,74(3D)	0,66;1,18	3,4-5,6
Erionit (K ₂ Ca, Mg, Na ₂) _{4,5} . [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂].28H ₂ O	0,36×0,52 (3D)	0,63;1,30	6,0
Offretit Na ₅ [Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆].15H ₂ O	0,64 (1D) 0,36×0,52(2D)	0,6;0,74	7,0
Mordenit Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆].28H ₂ O	0,65×0,70 (1D)	–	10
ZSM-5 Na _n [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂].16H ₂ O (n=3 – 5)	0,51×0,56- -0,51×0,55 (3D)	–	20-200

Qeyd: 1D, 2D, 3D – bir-, iki- və üçölçülü quruluşlar.

Seolitlər-qeyri stexiometrik birləşmədir; onların ümumi formulu $M_{x/n}(AlO_2)(SiO_2)_4 \times nH_2O$, burada həmişə $y > x$. Bu Levenşteyn qaydası adlanır və Al-O-Al rabitələrin əmələ gəlməsinə qadağa qoyur. Hal-hazırda 200-dən çox seolit molekulyar ələklərin quruluş növləri mövcuddur. Onların məsamələri 0,3-dən 1,2 nm-ə qədər dəyişir. Təxminən 150 mövcud olan sintetik seolitlərin quruluşu, kanalların

ölçüləri və seolitın modulu adlandırılan $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbəti ilə fərqlənirlər. Katalizdə daha çox geniş istifadə olunan seolitlərin növləri cədvəl 1.2.1-də verilmişdir [42, s.167-168; 46, s. 256-258; 85, s. 29-33; 87, s. 208; 131, s. 405].

Seolitın kanal sistemi bir-iki və üçölçülü ola bilər və kristalın həcmnin 50%-i tuta bilər. Aşağı temperaturda onlar su ilə dolur. Suyu kənarlaşdırdıqdan sonra bir çox molekullar – CO , CO_2 , NH_3 , karbohidrogenlər və digər üzvi molekullar seolitın kanallarına və boşluqlarına daxil olurlar. Kanalların ölçüləri molekulların ölçülərinə yaxın olduğundan seolitlər molekulyar ələk xassəsinə malikdirlər.

Seolitlərin molekulyar ələk xassələri boşluqların və kanalların ölçüləri və həndəsəsi, kimyəvi xassələri və boşluqların daxilində elektrostatik potensial ilə təyin olunur [85, s.29-34].

A növlü seolitlər. A növlü seolitlərdə daxili boşluqlar təxminən 1,14 nm diametrində kürə formasında olur və onlar bir-biri ilə altı 8-üzvlü pəncərələr ilə birləşir. KA və CaA seolitlərdə pəncərələrin ölçüləri müvafiq 0,34 nm və 0,5 nm təşkil edir. Beləliklə, KA seolitın məsamələri bütün üzvi molekullar üçün əlçatmazdır, CaA seolitın məsamələrindən isə n-parafin və digər xətti molekullar diffuziya oluna bilər [90, s.299; 141, s.456]. CaA seolitın iştirakı ilə katalitik çevrilmələr tədqiq olunduqda çox sayda molekulyar-ələk katalizi müşahidə olunmuşdur. NaA və CaA seolitlərin turşuluqları yüksək deyil. A seolitın H-forması stabil deyil və qızdırdıqda, onun quruluşu dağılır. Bu səbəbdən A seolitləri katalizator kimi geniş tətbiq olunmur. A seolitlər, məsələn CaA seolit, n-parafin və izoparafin qarışığından izoparafinlərin ayrılmasında istifadə olunur.

Erionit və offretit. Offretit və erionit heksaqonal sinqonyalı seolitlərdir. Sintetik T seoliti – belə cücedilən erionit offretitidir. Erionitin karkası kankrinit qəfəslərdən yığıla bilər. Bu qəfəslər bir-biri ilə heksaqonal prizma vasitəsilə birləşərək silindrik kolon əmələ gətirir. Erionit nisbətən böyük (1,3×0,63 nm) silindrik boşluqlar ilə fərqlənir və bir-biri ilə dəyişməyə məruz qalmış 8-üzvlü oksigen həlqələri (0,365×0,52 nm) ilə birləşir. Bu məsamələrdən yalnız n-parafin karbohidrogenləri keçə bilər [90, s.307].

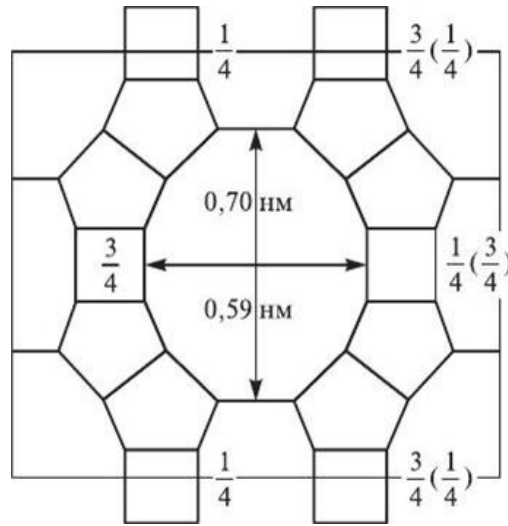
Offretitdə bütün struktur elementləri – kankrinit qəfəslər və heksaqonal prizmalar

bir-biri ilə üfüqi istiqamətində fırlanmadan bərabər oriyentasiya olunur. Bu səbəbdən böyük boşluqlar bir-birinə birləşərək kəsiyi 0,63 nm olan kanallar sistemi əmələ gətirir. Eni şaxəli olan bu kanallar tsiklik karbohidrogenlərin diffuziyasına imkan verir [90, s.307-308].

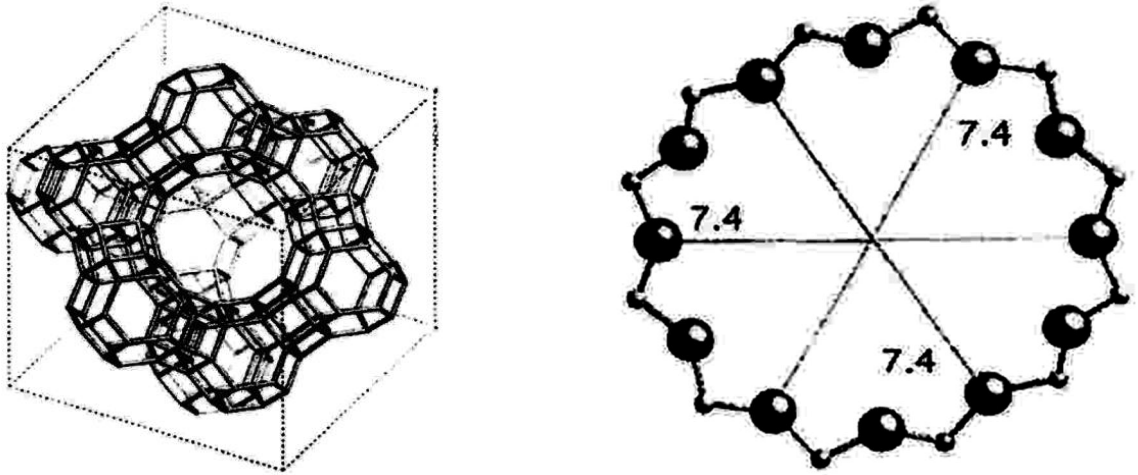
Erionit və T-seolitləri vacib molekulyar-ələk xassəli katalizatorlardır və onlar şaxələri və n-parafinləri ayırmağa qadirdirlər. Sənaye selektoforminq prosesində erionit əsaslı katalizatordan istifadə olunur [90, s.310, 329].

Mordenit. Mordenit tipli seolit birölçülü quruluşa (1D) malikdir. Onun üçölçülü karkas sistemi birölçülü eni 0,65×0,70 nm olan 12-üzvlü kanallar sistemi əmələ gətirir. Onlar bir-biri ilə eyni istiqamətdə eni 0,26×0,57 nm olan 8-üzvlü kanallar ilə birləşir. Təbii mordenitdə SiO₂/Al₂O₃ nisbəti 5, sintetikdə isə 10-12 olur [87, s.207; 155, s.181]. Mordenitdə SiO₂:Al₂O₃ nisbəti böyük olduğundan onlar yüksək termostabilliyi və turşuya davamlığı ilə fərqlənirlər. Lakin mordenitin birölçülü morfoloqiyası onun adsorbsiya qabiliyyətinə əlverişli təsir etmir. Həqiqətən, mordenitin bir yerdə kanalların bloklaşması bütün kanallara molekulun daxil olmasının qarşısını alır. Mordenit seoliti turşu məhlulu ilə emal olunduqda alüminiumun bir hissəsi kənarlaşır, kanallar genişlənir və bu zaman molekulların diffuziyası sürətlənir. Pt-ile modifikasiya olunmuş H-mordenit katalizatoru katalitik deparafinləşmə və n.C₅-C₆ fraksiyanın hidroizomerləşməsində istifadə olunur. Şəkil 1.2.1-də daha çox yayılmış fojazit (X və Y növləri) seolitlərdə sodalit qəfəsdə olan kubooktaedrlərdən ibarət açıq quruluş göstərilmişdir. Hər bir kubooktaedr yaxud seolit qəfəsi Al atomları yaxud bucaqlarda Si və hər bir yanın ortasına yaxın O atomundan ibarət olur. Seolit qəfəsləri bir-biri ilə oksigen körpüçükləri ilə birləşir.

Fojazit quruluşunun (X və Y) kəsiyi şəkil 1.2.2-də göstərilmişdir. Kubooktaedrlər arasındakı sahədə böyük boşluqlar əmələ gəlir. X, Y və A seolitlərində onun diametri təxminən 12-13 nm, həcmi isə ~0,8 nm³ təşkil edir. X və Y seolitlərdə böyük boşluqlar diametri 0,9 nm olan pəncərələr vasitəsilə bir-bir birləşir. Kubooktaedrin daxilindəki sahə kiçik boşluq adlanır və onun diametri 0,65 nm, həcmi isə ~0,15 nm³ təşkil edir. X və Y seolitlərin məsamələri çox böyük olduğundan onların məsamələrinə ölçüləri böyük olan molekullar diffuziya olunurlar.



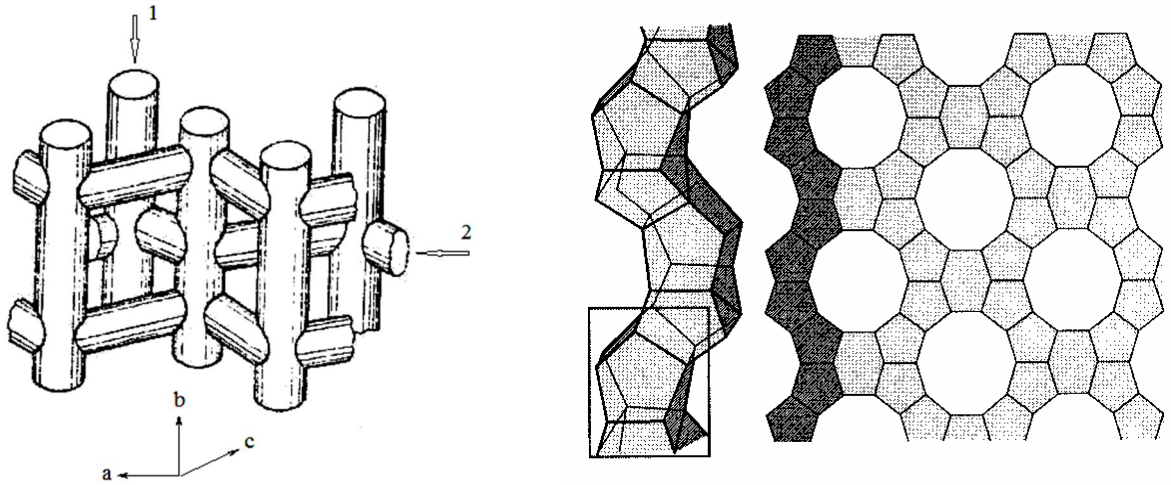
Şəkil 1.2.1. Əsas kanallar istiqamətində mordenitin quruluşunun proyeksiyası



Şəkil 1.2.2. Y növlü seolitdə pəncərələrin və quruluşun sxematik təsviri [131]

Məsələn, hətta diametri 1.0 nm olan heksaetilbenzol molekulları bu seolitlərin məsamələrindən sərbəst diffuziya olunur. Y seolitinin geniş məsaməli olması onların əsasında sintez olunmuş katalizatorlar sənayedə neft fraksiyaların hidrokrekinq və krekinq proseslərində geniş istifadə olunurlar [168, s.540-541].

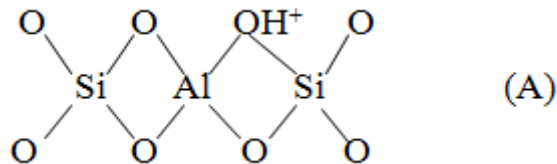
ZSM-5 növlü seolitlər. ZSM-5 (MFİ-topolojiyalı seolit) ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5 – alümosilikat seolit mineralıdır və pentasillər ailəsinə aiddir. Bu növ seolitlərdə əsas quruluş vahidi 5-üzvlü oksigen həlqələri olduğundan onlar pentasil adlandırılır (şəkil 1.2.3).



Şəkil 1.2.3. ZSM-5 (MFI) seolitin məsaməli quruluşunun modeli: 1 – onhəlqəli oksigen atomlarından əmələ gələn ellips formasında düz xəttin kanalların yan kəsiyi ($0,55 \text{ nm} \times 0,51 \text{ nm}$), 2 – onhəlqəli oksigen atomlarından əmələ gələn dairəyə yaxın sinusoidal kanalın yan kəsiyi (diametr – $0,54 \text{ nm}$) [131, 138].

ZSM-5 seolitin turşu mərkəzləri:

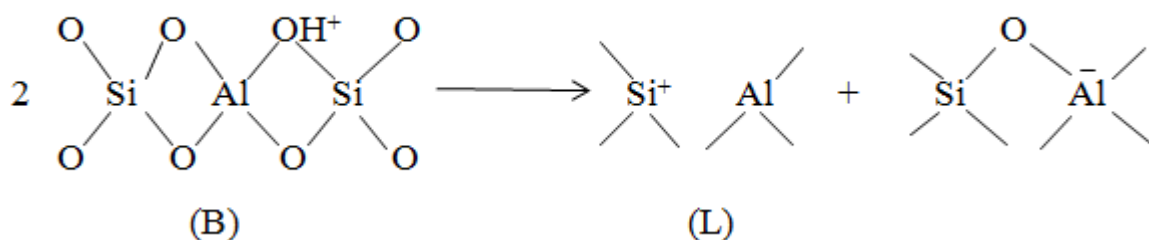
Turşu mərkəzində O-H rəqsə aid edilir



Brensted turşu mərkəzi – seolitin əsas turşu mərkəzidir. Bu quruluşda (A) proton turşu xassəyə malik olur və seolit karkasın alüminium-oksigen tetraedrlərin yaxınında yerləşərək, onun mənfi yükünü kompensə edir. Bu proton brensted turşu mərkəzidir və seolitin katalitik aktivliyini təmin edir [21, s.103; 170, s.671-689]. Yüksək silisiumlu seolitlərdə geniş zolaqlar $3200\text{-}3500 \text{ sm}^{-1}$ maksimumlarda müşahidə olunur. Dekationlaşmış ZSM-5 seolitlərdə 3250 sm^{-1} geniş udma zolağının olması aşkar olunmuşdur [29, s.68-72]. Bu zolaq terminal Si-OH qrupunda O-H valent rəqs əlaqəsinə aid olunur. Lakin bu qrup seolit kristalların səthinə və quruluş defektlərinə aid oluna bilər [38, s.679-682]. ZSM-5 seolitlərində 3782 sm^{-1} udma zolağı isə

qəfəsdən kənar alüminium tərkibli quruluşun zəif OH qruplarına aid edilmişdir [34, s. 34-35]. Beləliklə, OH qrupun protonu (brensted turşu mərkəzi) quruluşun qəfəsdən kənar elementidir və seolitin qəfəsinin davamlılığını pozmadan digər kationlarla mübadilə edə bilər.

Seolitdə iki hidrosil qrupu kənarlaşdıqda (su molekulu şəklində) üç koordinasiyalı Al atomları və əlavə yüklü Si atomları əmələ gəlməklə Lyuis turşu mərkəzi yaranır (quruluş B).



Spektral nəticələrə əsasən üçkoordinasiyalı alüminium atomları Lyuis turşu mərkəzləridir [49, s.471-474; 171, s.875-877]. Bu mərkəzlər azotlu əsaslar ilə koordinasiya qarşılıqlı əlaqəyə daxil ola bilər.

Seolitlərdə aktiv mərkəzlərin təbiəti, qatılığı və qüvvəsini tədqiq etmək üçün müxtəlif metodlardan istifadə olunur. Aktiv mərkəzlərin tədqiqində adsorbsiya olunmuş molekulun (piridin, CO, H₂, NH₃) İQ-spektroskopiya metodu geniş istifadə olunur [39, s.557-558; 150, s.5248].

Seolitlərin səthində turşu mərkəzlərin tədqiqində molekulyar test kimi piridindən geniş istifadə olunur. Adsorbsiya olunmuş piridin İQ-spektrinə əsasən Brensted turşu mərkəzlərini [89, s.411-413; 157, s.265-266], «həqiqi» Lyuis turşu mərkəzlərini [92, s.729-730], kation Lyuis turşu mərkəzlərini [91, s.137-139] fərqləndirmək olar. Adsorbsiya olunmuş piridin İQ-spektrində Brensted turşu mərkəzlərinə 1540 sm⁻¹ udma zolağı, «həqiqi» lyuis turşu mərkəzlərinə ~1450 sm⁻¹ udma zolağı, kation lyuis turşu mərkəzlərinə isə 1430-1450 sm⁻¹ udma zolağı uyğun gəlir.

Piridin molekulyar-test kimi çatışmazlığı onun molekulunun böyük olmasıdır. Bu səbəbdən onun molekullarının seolitin kiçik və dar məsamələrə daxil olması çətinləşir. Beləliklə, seolit qəfəslərdə, klinoptilolitin kanallarında, mordenit yan «ciblərində» piridin turşu mərkəzlərini identifikasiya edə bilmir.

Buna görə belə hallarda molekulyar-test kimi ammoniyakdan istifadə olunur. Adsorbsiya olunmuş ammoniyakın İQ-spektrində brensted turşu mərkəzləri $\sim 1445 \text{ sm}^{-1}$ udma zolağı, Luis turşu mərkəzləri $\sim 1620 \text{ sm}^{-1}$ udma zolağı və kation mərkəzləri $1600\text{-}1650 \text{ sm}^{-1}$ udma zolağı ilə xarakterizə olunurlar [174, s.1027-1028].

Piridin və ammoniyak turşu mərkəzlərin qüvvəsinin təyin olunmasında geniş istifadə olunurlar. Onlar qüvvətli əsasdırlar və bu səbəbdən hətta çox zəif turşu mərkəzlərini təyin edə bilirlər [173, s.176-177].

Ənənəvi metod ilə sintez olunan İQBМ, İQBK və ultrasil seolitləri qeyri-aktiv olan Na-formada alınır. Bu səbəbdən bu seolitləri aktiv formaya salmaq üçün ion mübadiləsi üsulu ilə deqatyonlaşma aparılır. Mübadilə nəticəsində turşu, ammonium və digər duzların maye şəkildə ekoloji ziyanlı tullantılar çətin problem yaradır. «Neft emalı üzrə Ümumrusiya elmi-tədqiqat institutu» tərəfindən yüksək modullu İQBH seoliti birbaşa aktiv formada alınır. Sintezdən sonra bu seoliti 500°C -də qızdırdıqda həmin seolitinin H-forması alınır. İQBH seolitinin tərkibində $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol nisbətindən asılı olaraq Na_2O miqdarı $0,05\text{-}0,2\%$ kütlə olur. Onun su buxarına görə ($P/P_s=0,1$) statik tutumu $0,06\text{-}0,09 \text{ sm}^3/\text{q}$; n-heptana görə adsorbsiya tutumu $0,1\text{-}0,22 \text{ sm}^3/\text{q}$ təşkil edir. Rentgen-struktur analizinin nəticələrinə əsasən, İQBH seolitinin elementar qəfəsi ZSM-5 (pentasil seolitləri) seolitinin elementar qəfəsinə çox yaxın olur. Onun karkası ZSM-5 seolitə kimi termostabildir və 1200°C -dən yuxarı temperaturda dağılır. ZSM-5 seolitdə olduğu kimi İQBH seolitinin turşu mərkəzlərinin tədqiqi göstərdi ki, onun səthində qəfəs brensted mərkəzləri mövcuddur və 500°C -dən yuxarı temperaturalarda bu mərkəzlər Luis turşu mərkəzlərinə çevrilir. Bundan başqa İQBМ seoliti molekulyar-ələk xassələri nümayiş etdirir. Yuxarıda göstərilən xassələrə əsasən İQBH seolitini pentasil tipli seolitlərə aid edirlər.

ZSM-5 seolitlərin xassələri. Molekulyar-ələk xassələri. Pentasillərə aydın molekulyar-ələk seçiciliyi xasdır [85, s.29-33; 158, s.2238-2241]. Bu xassə adsorbat molekulun ölçüləri, forması və adsorbentin məsamələri arasında asılılığın olması ilə ifadə olunur. Pentasillərdə məsamələrin maksimal ölçüsü $\sim 0,58 \text{ nm}$ təşkil edir və digər seolitlərdən fərqli olaraq kinetik diametri kanalların enindən $\sim 0,1 \text{ nm}$ keçən molekulları sorbsiya edilmə qabiliyyətinə malikdirlər [85, s.30].

Pentasilərdə daha asan şaxələnməyən n-parafin karbohidrogenləri adsorbsiya olunurlar [85, s.31]. Parafin karbohidrogenlərdə şaxələnmə dərəcəsi artdıqca onların pentasil tərəfdən adsorbsiyası molekulun kinetik diametrinin artmasına uyğun aşağıdakı sıra üzrə azalır: n-heksan (0.043 nm)>metilpentan (0,55 nm)>>dimetilbutan (0,61-0,63 nm) [85, s.29-31]. Aromatik karbohidrogenlərin arasında kinetik diametri ~0,58 nm olan benzol, toluol və p-ksilol daha asan adsorbsiya olunurlar [85, s.31]. Pentasilərin məsaməli quruluşuna adsorbat molekulun daxil olunması onun təbiətindən, kanalların diametri və formasından mühüm dərəcədə asılı olur [85, s.33]. Məsələn, ZSM-5 seolitinin n-heksana görə sorbsiya tutumu müvafiq olaraq 3-metilpentan və benzola görə 30 və 50% çox olur.

Karbohidrogenlər adsorbsiya və diffuziya olunduqda ZSM-5 seolitinin düz və sinusoidal kanalları qeyri-bərabər qiymətlidir. Adsorbat molekulun uzunluğu, kanalların uzunluğu və pentasilərin sorbsiya tutumu arasında korrelyasiya təyin olunmuş və seolitlərdə (ZSM-5, ZSM-11) müxtəlif formalı kanallarda boşluqların rolu müəyyən edilmişdir [175, s.79-80]. Məsələn, ZSM-5 seolitdə C₃-C₅ n-parafinlər hər iki kanallarda, C₆-C₈ n-parafinlər, C₄-C₅ izoparafinlər və p-ksilol yalnız düz kanallarda, C₉-C₁₀ n-parafinlər isə yalnız sinusoidal kanallarda adsorbsiya olunurlar [85, s.31].

Pentasilərin kanallarının forma və ölçüləri onların adsorbsiya və katalitik xassələrini təyin edən yeganə faktorlar deyil [137, s.382-383]. Bir sıra karbohidrogenlərin, metanolun və dimetil efirin ZSM-5-də maddənin miqdarı, sorbsiyanın kinetikasi SiO₂:Al₂O₃ mol nisbətindən və seolit kristalların ölçüsündən asılı olur [85, s.29]. Pentasilərdə sorbsiya prosesinin xarakteri mühüm dərəcədə adsorbatın təbiətindən asılı olur.

Termostabillik. Pentasilərin yüksək temperatura qarşı davamlılığı tədqiq olunmuş [85, s.36] və onların yüksək termostabilliyə malik olması müəyyən edilmişdir. Bu onların həndəsi xüsusiyyətləri, kristallik qəfəsin yüksək sıxlığı (1,79 q/sm³) və yüksək SiO₂/Al₂O₃ >30 mol nisbəti olması ilə əlaqədardır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, pentasilərdə Na- və H-formaların dağılma temperaturu mühüm dərəcədə fərqlənir. Na-formadan kristobalitik əmələ gəlməsi temperaturu H-formadan əmələ gəlməsi temperaturundan xeyli aşağı olur. Pentasilərin (İBK, İBM) Na-formaları 800-

1000°C temperaturda dağılır. Lakin onların H-formaları kristobalite eyni temperaturda ~1380°C-də çevrilir [85, s.36]. Pentasilləri qızdırdıqda aşağıdakı çevrilmələr baş verir [85, s.37]:

- 1) dehidroksilərləşmə;
- 2) Al-O-rabitələrin qırılması;
- 3) alüminium kationların karkasdan ayrılması və silikalitəbənzər kristallik quruluşun əmələ gəlməsi;
- 4) sonuncunun amorflaşması və ~1400 °C-də kristolalitin əmələ gəlməsi.

ZSM-5 seolitlərdə ion mübadiləsi. Seolitlər tipik ion mübadilə materiallarının nümayəndələridir. Həqiqətən, seolit karkasının mənfi yüklü və müsbət yüklü kationlarının ölçülərinin kiçik olması, onları hidratlaşmış halda çox mütəhərrik edir və seolitlərdə ion mübadilələrini həddindən artıq əlverişli edir.

Katalizatorların istehsalında seolitlərdə ion mübadiləsi böyük rol oynayır. Bir çox katalitik proseslər üçün seolitlərin dekationlaşmış formaları tələb olunur. Seolit bu formasında kompensəedici rolu alüminium-oksigen tetraedrlərin yaxınlığında yerləşən protonlar oynayır. Belə protonlar brensted turşuluğuna malik olurlar. Seolitlərin hidrogen forması ion-mübadilə üsulu ilə NH₄-formadan, metal kation formaları isə uyğun metal duzunun məhlulu ilə ion-mübadiləsindən H və metal-formalarının katalizdə geniş istifadə olunur.

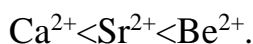
Ənənəvi ion mübadiləsi sadə üsul ilə aparılır: seolit metalın duz məhlulu ilə suspenziyası uzun müddət (4-6 saat) daim qarışdırılmaqla 80-90°C-də ion mübadiləsi aparılır, sonra seolit işlənmiş məhluldan ayrılır və qurudulur.

ZSM-5 seolitinin ammonium formasını ilk dəfə P. Chu və F.G. Dwyer tərəfindən alınmışdır [139, s.424-426]. Məlum olmuşdur ki, birvalentli ionlar üçün seçicilik aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Sonradan A.K. Nowak [153, s.329-332] göstərmişdir ki, Si/Al nisbətindən asılı olmayaraq ZSM-5 seolitdə Na⁺ ionları qələvi metal ionları ilə əvəz oluna bilər. Lakin həmin müəlliflər müəyyən etdilər ki, qələvi torpaq kationları ilə mübadilə dərəcəsi ZSM-5 seolitinin karkasında olan Si/Al nisbətindən asılı olur. Seolitdə Si/Al nisbəti

azaldıqca, iki valentli ionların maksimal mübadilə dərəcəsi artır və ionun ölçüləri artdıqca mübadilə dərəcəsi aşağıdakı sıra üzrə artır:



Seolitdə Si/Al nisbəti çox olduqda ikivalentli kationlara tam mübadilə çətinləşir. Üçvalentli kationlar Si/Al nisbəti çox olan seolitlərdə daha çətin mübadilə olunurlar.

1.3. Karbohidrogenlərin katalitik çevrilmələrinin nəzəriyyəsi

Sənayedə seolit katalizatorlarından geniş istifadə olunmasına baxmayaraq, karbohidrogenlərin onun səthindəki turşu və metallik mərkəzlərdə kimyəvi çevrilmələrinin mexanizmi indiyə qədər mübahisə doğurur. Hal-hazırda seolit katalizatorların iştirakında karbohidrogenlərin çevrilməsi mexanizmi haqqında yekdil təsvir yoxdur.

Qarşılıqlı təsirin xarakterinə katalitik reaksiyalar üç sinfə bölünürlər [46, s.27-29]:

1. *Turş-əsas*. Bu tipli reaksiyalarda aralıq hissəcik H^+ kation olur. Həmin H^+ kationu katalizatoru aktivləşdirir. Bu sinfə karbohidrogenlərin krekinqi, izomerləşməsi, alkülləşməsi, disproporsionlaşması, oliqomerləşməsi və kondensləşməsi aiddirlər.

2. *Oksidləşmə-reduksiya*. Bu tipli reaksiyalarda əmələ gələn radikal homopolyar rabitələr katalizatorun aktiv mərkəzləri ilə əlaqədə olur. Bu zaman katalitik qarşılıqlı təsir elektronların maddədən katalizatora və ya katalizatordan maddəyə keçməsi ilə müəyyən edilir.

3. *Koordinasiya-kompleks reaksiyalar*. Bu tip reaksiya maddə ilə katalizator arasında aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. Bu tip reaksiyalar maddənin katalizatorla aralıq kompleksin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. Bu zaman metal ionunun kompleksləşməsi səbəbindən rabitənin polyarlaşması yaxud ionlaşması baş verir. Aktiv kationların səthi haqqında müasir məlumatlar adsorbsiya

mərkəzlərinin quruluşunu və onların katalitik aktivliyini aşkar etməyə imkan verir.

Kimyəvi katalizin nəzəriyyələrini iki qrupa bölmək olar.

1) Katalizdə fiziki proseslərə əsaslanan nəzəriyyələr, yəni adsorbsiya və kütlə ötürülməsi prosesləri;

2) Katalitik reaksiyaların kimyəvi təbiətinə əsaslanan nəzəriyyələr.

Birinci qrupun nümayəndələri birmərkəzli və çoxmərkəzli adsorbsiya nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyənin yaradıcıları X.Teylor və İ.Lenqmür sayılır. Bu nəzəriyyəyə əsasən kristallik qəfəsdə atomun hansı yerdə yerləşməsindən asılı olaraq, hətta eyni elementin atomları müxtəlif xassələrə malik ola bilər. Beləliklə, X.Teylor ilk dəfə olaraq aktiv mərkəzlər anlayışını irəli sürmüşdür. Sonradan İ.Lenqmür aktiv mərkəzlərin çəmini müzakirə edərək, kimyəvi reaksiyanın sürətini katalizatorunda molekulların qatılığından asılılığını təyin etmişdir.

Müasir fiziki-kimyəvi təsəvvürlərə görə maddənin katalitik çevrilməsi – katalizator, reaksiyaya daxil olan maddələr – mühit sistemləri birgə sistem kimi götürülür və bu sistemdə maddə ilə yanaşı katalizatorun özündə də dəyişikliklərin baş verməsi nəzərə alınır. Bu qarşılıqlı təsir nəticəsində maddənin çevrilmə istiqamətini və aktivliyini təyin edən katalizatorun səthində yeni aralıq məhsulları əmələ gəlir. Katalizator kimyəvi reaksiyanın baş tutması məkanı deyil, o birbaşa kimyəvi reaksiyanın iştirakçısıdır. Katalizatorun təbiəti onun aktivliyini və reaksiyaya daxil olan maddəyə hərisliyini şərtləndirir [46, s.22-25].

1.4. İzomerləşmə proseslərinin növləri

Hal-hazırda üç növ sənaye izomerləşmə prosesi tətbiq olunur [127, s.1-9].

1) Flüorlaşmış alüminium katalizatorunda yüksək temperaturu (360-440°C) izomerləşmə;

2) Xlorla promotorlaşmış alüminium oksid və sulfatlaşmış metal oksid katalizatorlarında aşağı temperaturu (120-180°C) izomerləşmə;

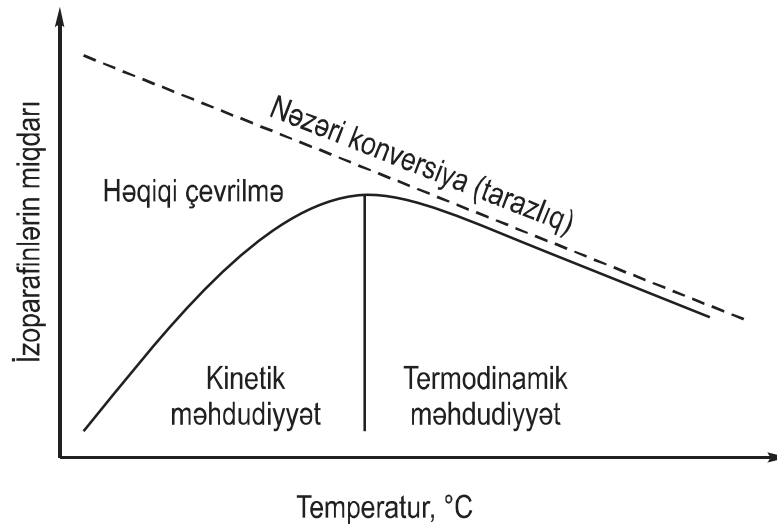
3) Seolit katalizatorlarında orta temperaturu (250-300°C) izomerləşmə.

1.5. n-Parafin karbohidrogenlərinin izomerləşmə prosesinin termodinamikası

Karbohidrogenlərin izomerləşmə reaksiyası dönəndir və istiliyin ayrılması ilə baş verir. Bu səbəbdən prosesin temperaturu aşağı düşdükcə izoparafirlərin tarazlıq çıxımı artır. Lakin xammal reaksiya zonasında sonsuz zamanı qaldıqda yaxud xammalın çox aşağı həcmi sürətində izoparafirlərin çıxımı tarazlığa yaxınlaşır.

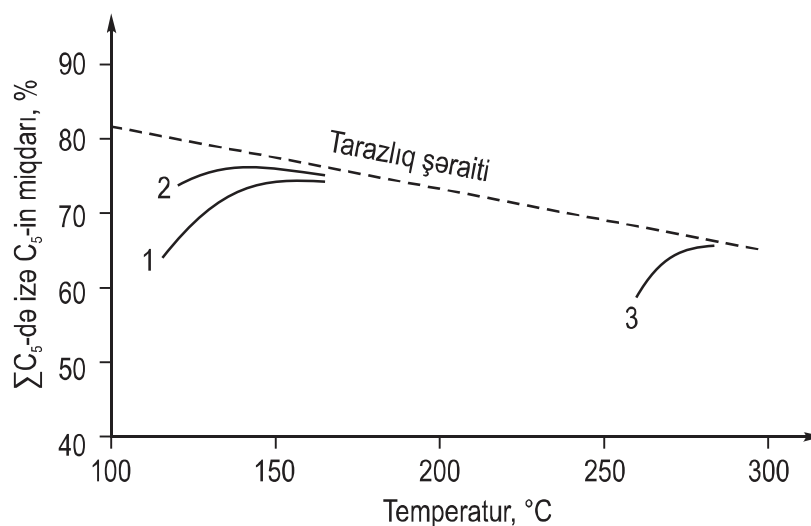
Prosesin aşağı temperaturunda reaksiyanın sürətinin az olması səbəbindən izoparafirlərin çıxımı tarazlıqdan xeyli aşağı olur. Əksinə, yüksək temperaturlarda reaksiyanın sürəti yüksək olduğuna görə izokomponentlərin çıxımı tarazlıq çıxımına tez yaxınlaşır.

Beləliklə, yüksək temperaturlarda izoparafirlərin çıxımı termodinamik tarazlıqla məhdudlaşır, aşağı temperaturlarda isə reaksiyanın aşağı sürəti ilə şərtlənir. (kinetik məhdudiyyət) (şəkil 1.5.1)



Şəkil 1.5.1. n-Parafinlərin konversiyasının reaksiyanın temperaturdan asılılığı

Şəkil 1.5.2-də müxtəlif növ izomerləşmə katalizatorlar pentanların cəmində izopentanın miqdarına görə temperaturdan asılılığının müqayisəsi verilmişdir. Seolit katalizatorlarının iştirakında n-parafinlərin konversiyası aşağıdır, çünki termodinamik tarazlıqla limitləşir.



Şəkil 1.5.2. Müxtəlif növ izomerləşmə katalizatorların pentanların cəmində izopentanın miqdarına görə temperaturdan asılılığının müqayisəsi

- 1 – ənənəvi Al_2O_3 üzərində xlorlaşmış katalizator;
- 2 – Al_2O_3 üzərində xlorlaşmış yüksək effektivliyə malik katalizator;
- 3 – Seolit katalizatoru.

Xlorlaşdırılmış Al_2O_3 və sulfatlanmış metal oksid katalizatorları iştirakında n-parafin karbohidrogenlərin çevrilmə dərəcəsi seolit katalizatoru ilə müqayisədə daha yüksək olur.

1.6. Seolit əsaslı bifunksional katalizatorlar

Bir sıra katalitik proseslərin reallaşmasında bifunksional seolit katalizatorlarından geniş istifadə olunmaqla neft məhsullarının komponentlərinin C-C və C-H rabitələrin kimyəvi çevrilmə yolu ilə parçalanma reaksiyalarından müxtəlif texniki məhsullar və üzvi sintez üçün xammal istehsal edirlər. Bu katalizatorların iştirakı ilə neftdən alınan müxtəlif fraksiyaların tərkibinə daxil olunan karbohidrogenlər izomerləşmə, alkilləşmə, dehidrotsikilləşmə və hidro-dehidrogenləşməyə məruz qalırlar [48, s.77-80; 141, s. 1-4].

Bifunksional katalizatorların əsas xüsusiyyəti müxtəlif mexanizmlə gedən reaksiyaları onların aktiv mərkəzlərinin qabiliyyəti hesabına sürətləndirməkdən ibarət olur.

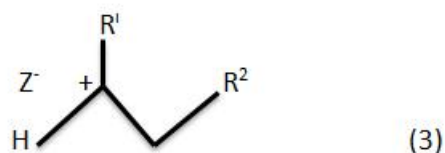
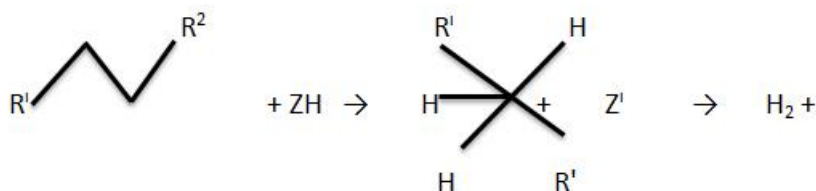
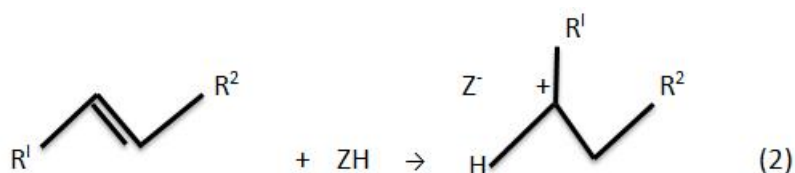
n-Alkanların hidrokonsversiyası seolit daşıyıcıda brensted turşu mərkəzləri və nəcib metalların yüksək dispersli klasterlərindən ibarət olan bifunksional katalizatorların iştirakı ilə gedir.

Hidrogenləşmə-dehidrogenləşmə, hidrogenin və metil radikalların köçürülməsi metallik mərkəzlərdə, izomerləşmə və hidrokrekinq reaksiyaları seolit brensted turşu mərkəzlərində baş verir [49, s. 1036-1038]. Beləliklə, bifunksional katalizatorlarda iki növ mərkəzlər karbohidrogenlərin çevrilməsində iştirak edir: oksidləşmə-reduksiya (metallik mərkəzlər) və turşu mərkəzləri (brensted turşu mərkəzləri).

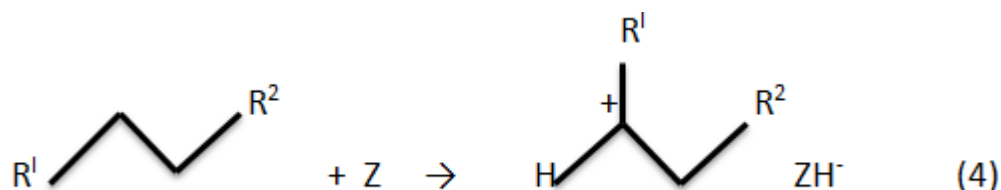
Bifunksional katalizatorların seçiciliyi turşu və hidro-dehidrogenləşdirici funksiyaların nisbətindən asılı olur.

Turşu aktivliyi seolit struktur növündən və aktiv mərkəzlərin tərkibindən asılı olur. Aktiv mərkəzlərin xassələri isə kimyəvi tərkibdən və seolit modifikasiya şəraitindən asılı olur [49, s.1034].

Heterogen turşu katalizatorlarda gedən karbohidrogenlərin reaksiyalarında karbokationlar mühüm rol oynayır. Bifunksional katalizatorlarda onlar metallik mərkəzlərdə əmələ gələn alkenə (birinci reaksiya) brensted turşu mərkəzindən protonun köçürülməsi nəticəsində generasiya olunurlar. Seolitlərdə (Z) karbokationlar aşağıdakı reaksiyalardan əmələ gəlirlər [42, s.1033]:



(2)-ci reaksiyadan seolitin protonu alkenin molekulu ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq karbenium ionu əmələ gətirir. (3)-cü prosesdə karbonium ionun əmələ gəlməsinə səbəb olan alkanın protonlaşması baş verir. Karbonium ionundan hidrogen molekulu yaxud alkan molekulu ayrılması nəticəsində isə kiçik ölçülü karbonium ionları əmələ gəlir. (2) və (3)-cü reaksiyalar seolitin brensted turşu mərkəzlərində gedir. (1)-ci proses daha sürətli və aşağı temperaturlarda gedir. Seolitin Lyuis turşu mərkəzlərində də hidrid-ionun köçürülməsi ilə karbohidrogenlərin çevrilməsi baş verə bilər ((4)-cü proses)



Bifunksional katalizatorlarda hidro-dehidrogenləşmə reaksiyaların baş tutmasında metallik mərkəzlər rol oynayır, seolitin funksiyası isə turşu mərkəzlərdə karbokationların formalaşmasından ibarət olur. Bu kationlar izomerləşmə və parçalanma reaksiyalarına məruz qaldıqdan sonra əsasən alken şəklində desorbsiya olunaraq katalizatorun metallik mərkəzlərində hidrogenləşmə nəticəsində izoalkanlara çevrilirlər.

Bifunksional metalseolit katalizatorlarda karbenium ionların əmələ gəlməsi əsasən (2) reaksiya üzrə alınır, yəni metallik fazada əmələgəlmə alkenə brensted turşu mərkəzindən protonun köçürülməsi nəticəsində. Metallik hissəciklərdə doymamış fraqmentlərin sürətli hidrogenləşməsi nəticəsində protonun köçürülməsi dayanır. Metalın mövcudluğu prosesin temperaturunu ~160°C-yə qədər aşağı salmağa imkan verir. Turşu mərkəzlərdə izomerləşmiş karbohidrogenlərin eyni zamanda izomerləşməsi və krekinqi baş verir. Alkilkarbenium ionların yenidən qruplaşması və parçalanması limitləşdirici mərhələlərdir.

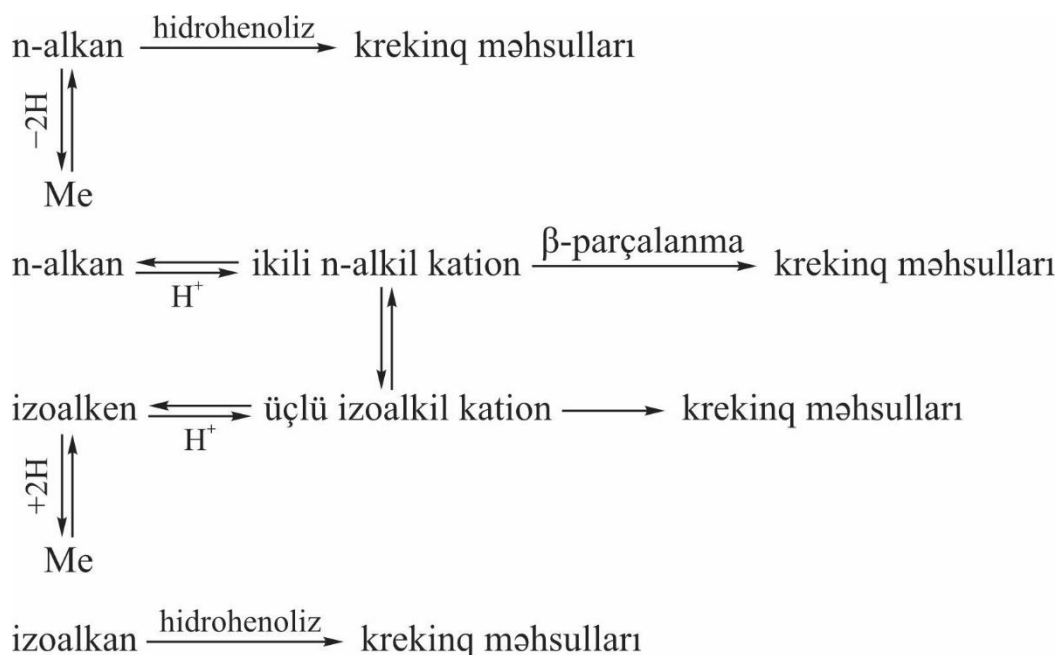
Beləliklə, krekinq və izomerləşmə reaksiyaları öz aralarında rəqabət aparırlar. Alkilkarbenium ionları aşağıdakı çevrilmələrdə iştirak etməyə qadirdirlər: molekul daxili hidrid sürüşmədə; quruluş izomerləşmədə; karbenium ionundan substrat

molekuluna molekulyararası hidrid-ionu köçürməklə yeni karbonium ionun və olefinium əmələ gəlməsində; daha uzun alkilkarbonium ionlar əmələ gətirir.

Olefinlərin alkilləşməsində: daha qısa alkilkarbenium ionların və olefin fragmentlərin əmələ gəlməsini təmin edən β -parçalanmada; deprotonlaşmada (zəncirin qırılması). Sadalanan reaksiyalara neytral molekuldan və müxtəlif intermediatlardan əmələ gələn bütün alkilkarbenium ionları iştirak edə bilər.

Bifunksional katalizatorlarda kiçik molekullu alkanlar mürəkkəb dehidrogenləşmə proseslərində, daxili olefinlərin oliqomerləşməsində (yəni daxili ikiqat rabitəli olefinlər) və əmələ gələn oliqomerlərin krekinqində iştirak edirlər.

Bifunksional seolit katalizatorun iştirakı ilə n-alkanın çevrilməsinin klassik sxemi [42, s.1034]:



Bu sxemə uyğun olaraq karbenium ionları alkenlərin protonlaşması nəticəsində alınır. Sonradan karbenium ionları yenidən qruplaşmaya daxil olaraq, izomerlər şəklində desorbsiya olunmaqla yanaşı β -parçalanmaya da məruz qalırlar.

Hal hazırda n-alkanların izomerləşmə katalizatorları kimi dövri sistemin VIII B qrupun metalları ilə modifikasiya olunmuş seolit sistemlərindən istifadə olunur [163, s.217-220].

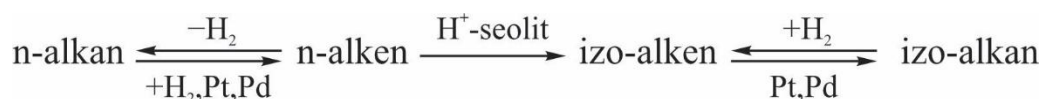
İlk dəfə olaraq C.Rabo və əməkdaşları tərəfindən [90, s.206-207] n-pentan və n-

heksanın izomerləşməsi reaksiyasında Y seoliti əsasında Pt- və Pd-tərkibli katalizatorların yüksək aktivliyi ixtira olunmuşdur. Sonradan X.M.Minacyev, K.V.Topçiyeva, A.N.Vasilyev, N.R.Bursian, S.E.Məmmədov, A.J.Vurxis və digər tədqiqatçılar [36, s.2080; 76, s.1108; 58, s.237; 165, s.218-222; 90, s.206-207] tərəfindən n-alkanların izomerləşmə reaksiyasında Pt- və Pd-tərkibli X, Y mordenit tipli seolitlərin əsasında katalizatorların katalitik xassələri geniş öyrənilmişdir.

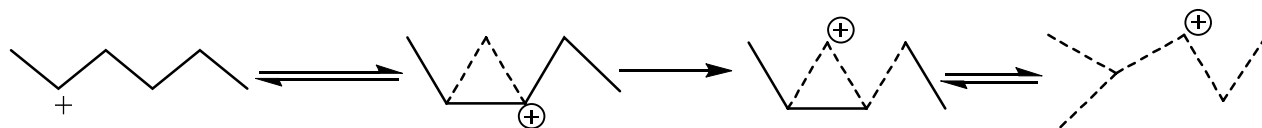
n-Alkanların izomerləşməsi reaksiyası üçün ilk olaraq Pt- və Pd-tərkibli fojazit (X,Y) seoliti dekationlaşmış kalsium formaları əsasında katalizatorlarından istifadə olunmuşdur [17, s.160-163]. Sonradan müəyyən olunmuşdur ki, Pt- və Pd-tərkibli Y seolitə tərkibinə nadir torpaq elementlərin (NTE) kationlarını daxil etdikdə, onun aktivliyi artır və reaksiyanın temperaturu 50-100-ə qədər aşağı düşür [40, s.22; 68, s.25; 69, s. 90, s.203]. Tərkibində iki polivalent kation olan Pd- yaxud Pt-tərkibli Y seoliti (Co-CaY, Ni-CaY, NTE-CaY) əsasında katalizatorların iştirakı ilə n-heksan və n-heptanın izomerləşməsi reaksiyasında 310-320°C-də izomerlərin çıxımı 60-71,0% təşkil edir. Uzun zəncirli C₇ – C₁₂ alkanların hidroizomerləşməsi reaksiyasında Pd-Pt tərkibli Y seolitə bikation (NTE CaY, Me-CaY, Me-keçid metal kationu), kation dekationlaşmış (Ca-HY, NTE-HY, Me-HY) və ultrastabil (NTE-HUSY) formaları yüksək aktivlik və seçicilik göstərirlər [72, s. 5-20; 75, s.176]. NTE və keçid metal kationları katalizatorun turşu mərkəzlərinin qüvvəsini və miqdarını nizamlamaqla, onun izomerləşmə qabiliyyətinə təsir edir [70, s.104; 71, s.35; 79, s.10; 96, s.443].

Pt/CaY katalizatorun tərkibinə 0,8 küt% La və 0,1-0,15 küt% Ge daxil olunması, onun izomerləşmə aktivliyini və seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Pt-Ge/LaCaY katalizatorun iştirakı ilə 280°C-də izooktanın çıxımı 56,2% təşkil edir [80, s.345; 81, s. 54-56].

Pt- yaxud Pd-tərkibli fojazit tipli seolit katalizatorun iştirakından – alkanların izomerləşməsi aralıq məhsul kimi alkenin əmələ gəlməsi ilə bifunksional mexanizm [19, s.45; 90, s.205; 165, s.218; 169, s.4-6] üzrə gedir:



Pt/US-Y seolit katalizatorların iştirakı ilə C₈-dən C₁₂-yə qədər alkanların izomerləşmə və hidrokrekinin kinetik modeli işlənmiş və göstərilmişdir ki, alkanların izomerləşməsi ikili karbokationun protonlaşmış tsiklopropan ionuna çevrilməsindən keçir [154, s.254-257; 167, s.402]:



n-Alkanların hidroizomerləşmə reaksiyasında mordenit seoliti əsasında katalizatorlar yüksək aktivlik göstərirlər. Lakin onların iştirakı ilə uzun zəncirli n-alkanlar sürətlə hidrokrekinə məruz qalırlar [90, s.202; 135, s.102]. Dealüminiumlaşmış H-mordenit dekarbonlaşmış H-mordenit dekarbonlaşmış H-mordenit seoliti ilə müqayisədə daha yüksək izomerləşmə qabiliyyətinə malik olur. 0,5 % Pd/H-mordenit üçün optimal aktivlik seolitdə SiO₂/Al₂O₃ mol nisbəti 17-19 olduqda müşahidə olunur: 280°C-də izopentanın çıxımı 45,8 küt% təşkil edir [90, s.203-206].

Fojazit seolitlərindən fərqli olaraq mordenitin H-formasının iştirakı ilə karbokation alkenin protonlaşmasından əmələ gəlmir və karbokation alkandan hidrid-ionu qoparılması nəticəsində alınır [90, s.374].



Burada n-C₅H₁₁-M və izo-C₅H₁₁-M seolit aktiv mərkəzləri ilə birləşən karbonium ionlarıdır.

Bu halda VIII qrup metalı (Pd, Pt) katalizatorun vacib komponenti olmur. Lakin, reaksiyanı hidrogen mühitində və H-mordenitin iştirakında apardıqda, onun səthində koksun yığılması nəticəsində katalitik aktivliyi kəskin azalır. H-mordenitin tərkibinə Pt daxil edilməsi katalizatorun dezaktivləşməsinin qarşısını alır və onun seçiciliyinin artmasına səbəb olur [95, s.375].

Kiçik molekullu C₅-C₆ alkanların izomerləşmə prosesində platinləşdirilmiş dekarbonlaşdırılmış mordenit katalizatorları geniş istifadə olunurlar. Shell Oil firması

tərəfindən işlənmiş C₅-C₆ fraksiyasının qazfazalı izomerləşməsi prosesi (Hayzomer prosesi) platin yüksək dispersiya olunmuş H-mordenit əsaslı katalizatorun iştirakında aparılır [17, s.103-108]. Proses 260°C-də 26-30 atm təzyiqdə aparılır: xammalın tərkibində kükürdün miqdarı $3,5 \cdot 10^{-3}$ %-ə qədər olduqda katalizator zəhərlənmişdir.

Rusiya Federasiyasında ВНИИНефтехим tərəfindən yüksək (350-400°C), orta (230-300°C) və aşağı temperaturlu (160-200°C) yüngül parafinlərin izomerləşməsi prosesləri üçün katalizatorlar işlənmişdir [90, s.32; 105, s.30]. Hal-hazırda orta temperaturlu izomerləşmə katalizatoru ИПМ-02 (platinləşdirilmiş H-mordenit) yeni texnologiya üzrə hazırlanır [15, s.6-7].

ИПМ-02 katalizatoru iştirakında pentan-heksan fraksiyasının orta temperaturlu izomerləşmə prosesləri Nijnekamsk, Sterlitamak SK zavodlarında və Jaroslav NE 3 reallaşmışdır. ИПМ-02 katalizatorun iştirakında pentan-heksan fraksiyasının izomerləşməsi aşağıdakı şəraitlə aparılır: təzyiq 2,5 MPa, xammalın həcmi sürəti 2 saat⁻¹, hidrogen tərkibli qazın sirkulyasiyası 500-600 həcm/xammalın həcmi, temperatur 235-290°C. Bu şəraitdə xammalın oktan ədədinin artması 10-15 punkt, onun qiyməti isə 77-80 (tədqiqat metodu) təşkil edir [17, s.76].

Yüksək temperaturlu və aşağı temperaturlu proseslərdə isə daşıyıcı kimi γ -Al₂O₃ və η -Al₂O₃-dən istifadə olunur [17, s.74].

Son illərdə bifunksional katalizatorların hazırlanması üçün yüksək silisiumlu ZSM-5 seolit çox geniş istifadə olunur [21, s.354; 27, s.980; 44, s.18; 42, s.22].

Bu seolitın seçilməsi səbəbləri aşağıdakılardır.

Seolitın orta məsamələrinin ölçüləri ~0,55 nm olduğundan onun kanallarında seçici olaraq karbohidrogen molekulu əmələ gələ bilər, yəni benzin fraksiyası karbohidrogenləri, nizamlı məsaməli kristallik quruluşu, reagentə və məhsula görə seçicilik [131; 132, s.2082]. HZSM-5 seolitın qüvvətli turşu mərkəzləri krekinq, oliqomerləşmə və aromatləşmə reaksiyalarının getməsinə təmin edir; seolit koksa qarşı davamlıdır və onun orta ölçülü məsamələrə malik olması polikondensləşmiş aromatik karbohidrogen molekulların kanallarda əmələ gəlməsinin qarşısını alır [85, s.31-37].

Yüngül karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi və sonrakı çevrilmələrinə görə HZSM-

5 seolitin yüksək seçiciliyi onun quruluşu ilə əlaqədardır. Qüvvətli turşu mərkəzləri yerləşən məsamələrdə üzvi molekullar «quyruq quyruğa» növü üzrə adsorbsiya olunurlar və onların hərəkəti kanalların quruluşu ilə nizamlanır. Bundan başqa HZSM-5 seolitləri «molekulların hərəkətinə nəzarət» edilir: reaksiyaya daxil olan molekullar seolitin daxili quruluşuna sinusiodal kanallar məhsullar isə xətti kanallar vasitəsi ilə kənarlaşırlar. Bu zaman məsamələrdən zəif diffuziya olunan alkenlər şaxəli alkanlara çevrilirlər. Əks diffuziyanın olmaması katalitik çevrilmələrdə HZSM-5 seolitlərin istifadəsinin əsasını təşkil edir.

Yüksək silisiumlu HİQBМ, HİQBK və HZSM-5 seolitlərin iştirakında alifatik aromatik karbohidrogenlərin və sıxılma məhsulların əmələ gəlməsi ilə n-alkanların yüksək sürətlə destruksiyası baş verir [90, s.370-371]. Bu seolitlərdə dehidrogenləşdirici metal olmadıqda n-heksanın konversiyası yüksək olur: n-heksan əsasən parçalanmaya və aromatləşməyə məruz qalır və izoheksanlara görə seçicilik çox aşağı olur. HZSM-5 növlü seolitlərə Pd yaxud Pt daxil edildikdən sonra onlar izomerləşmə aktivliyi göstərilir. Pt yaxud Pd ilə modifikasiya nəticəsində yüksək silisiumlu seolitlərin hidrokrekinq və disproporsionlaşma qabiliyyətləri azalır və izomerləşmə aktivliyi isə artır [165, s.163-165]. 310°C-də Pd-HİQBМ katalizatorun iştirakında izopentanın çıxımı 60,0 küt% təşkil edir.

Pentandan fərqli olaraq n-heksan, n-heptan və n-oktanın yüksək silisiumlu pentasil növlü katalizatorların iştirakı ilə çevrilməsi spesifik gedir. Bu katalizatorlarda tarazlıqla müqayisədə izoheksan, izoheptan və izooktanların çıxımının nisbətən az olması, hidrokrekinq və disproporsionlaşma reaksiyalarının yüksək səviyyəsi xarakterik olur [67, s.14; 68, s.26; 71, s.35]. Bundan başqa n-C₆-C₈ alkankarının Pt yaxud Pd-tərkibli pentasillərin iştirakı ilə izomerləşməsində əsasən metiləvzli izomerlər alınır. Daha şaxəli iri molekullar, məsələn 2,2-dimetilbutan, 2,2-dimetilpentan, 2,2-dimetilheksan, 2,2-dimetil 3 metil pentan ($d_{kr} > 0,62$ nm) molekulları pentasilin kanallarından desorbsiya oluna bilmir. Metiləvzli izomerlər desorbsiya olunduqda, seolitin kanallarında izomerlərin tarazlığı çoxşaxəli izomerlərin azşaxəli izomerlərinə çevrilməsi nəticəsində pozulur və yeni tarazlıq yaranır. Seolitlərin məsamələrinin həndəsi quruluşu və ölçüləri mühüm dərəcədə izomerlərin

maksimal çıxımına təsir edir. Beləliklə, pentasil seoliti əs--asında Pt- yaxud Pd-tərkibli katalizatorlar n-pentanın izomerləşməsində özlərini seçici, n-C₆-C₈ alkanların izomerləşməsində isə seçiciliyi daha az olan bifunksional sistem kimi aparır.

Yüksək silisiumlu seolitlərin arasında β-seolit istisna olaraq, daha yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərir [165, s.222]. Yüksək oktan ədədi ilə xarakterizə olunan diəvəzli izomerlərin əmələ gəlməsində Pt-HB seoliti maksimal seçiciliyi təmin edir. Onun aktivliyinə yaxın olan Pt-HZSM-5 seoliti məsamələrinin həcmnin kiçik olması səbəbindən diəvəzli izomerlərin həmin çıxımını təmin etmir [165, s.253].

Offretitin H-formasının izomerləşmə prosesində katalitik aktivliyi digər seolitlərdən fərqlənir. Onun tərkibində platinin miqdarını dəyişdikdə katalitik aktivlik maksimumdan keçir. Offretitin böyük kanallarında n-heptanın izomerləşməsi və krekinqi bifunksional mexanizm üzrə, qmelinit qəfəsin turşu mərkəzlərində yalnız xətti molekullar əmələ gəlməklə krekinq baş verir [90, s.307-309].

Normal alkanların hidroizomerləşməsində bifunksional katalizatorun turşu komponenti kimi üç müxtəlif materialların (ZSM-5, ZSM-23, SAPO-11) istifadəsi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, zəif turşu mərkəzinə və birölçülü kanal quruluşuna malik olan materiallar (ZSM-23, SAPO-11) n-alkanların hidroizomerləşməsində daha yüksək aktivlik göstərirlər [13, s.68-69].

n-Pentan hidroizomerləşməsi prosesi üçün metallik funksiyayı yerinə yetirən Pt yaxud Pd, mordenit və ZSM-5 seolitləri əsasında bifunksional katalizatorlar testdən keçirilmişdir [132, s.2081-2083]. Platini daxil etmək üçün iki üsuldən istifadə olunmuşdur: nəm və emulsiya üsulla hopdurma; palladium isə metalüzvi kompleks vasitəsilə seolitə daxil olunmuşdur. Pt nümunələrlə müqayisədə Pd nümunələri aşağı aktivlik göstərmişlər. Bu katalizatorlar dehidrogenləşmə mərhələsində aşağı aktivliyə malik olduğundan hidroizomerləşmə prosesində daha aşağı aktivlik göstərirlər.

Platinat turşusu ilə modifikasiya olunmuş seolitlərin iştirakı ilə n-pentanın hidroizomerləşməsi öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, 250-460°C temperatur intervalında Beta əsasında Pt/HDBEA katalizatoru 300°C-də izopentana görə daha yüksək aktivlik və seçicilik göstərir. Beta seolit əsasında katalizator öz quruluşuna, turşu və metallik mərkəzlərin optimal balansına görə daha yüksək aktivlik və stabilliyə

malik olur [152, s.267-272].

C₅-C₇ n-alkanların izomerləşməsi reaksiyası üçün bir sıra müəlliflər [69, s.422, 423; 73, s.41-42] Pd-tərkibli biseolit katalizatorların istifadəsinin daha perspektiv olması göstərilmişdir. 0,5 % Pd/NTECaY katalizatorun tərkibinə 20,0 küt% HZSM seolitinin daxil edilməsi, onun izomerləşmə aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir: reaksiyanın temperaturu 40°C-ə qədər aşağı düşür və izoalkanların çıxımı artır. İzopentanın maksimal çıxımına 310°C-də nail olunur və 61,0 küt. % təşkil edir. İzohexsan və izoheptanların maksimal çıxımı 280°C-də müvafiq olaraq 72,0 və 64,0 küt. %, seçicilik isə 95,0 və 87,0 % təşkil edir.

Pt tərkibli pentasil seolitlərin əsasında katalizatorlar n-alkanların çevrilməsi spesifik gedir: turşuluq və sterik faktorlar məhsulların tərkibinə görə paylanmasında mühüm rol oynayırlar [137, s.383;143, s.129;151, s.360; 161, s.105-107]. C₈-C₁₆ n-alkanların çevrilməsində 0,5 % Pt-HİQBМ və 0,5 % Pt-HZSM-5 katalizatorları yüksək hidrokrekinqedici və ikili izomerləşdirici xassələrə malik olurlar. Karbohidrogendə karbon atomunun sayı artdıqca maye məhsulda C₇-C₁₆ karbohidrogenlərin miqdarı kəskin azalır. Tarazlıq qarışığı əsasən metil törəmələrdən ibarət olur [68, s.26; 69, s.421-422]. Pt-HİQBМ və Pt-HZSM-5 katalizatorlardan fərqli olaraq Y növlü seolitinin əsasında Pt-tərkibli katalizatorlar yüksək ilkin izomerləşmə qabiliyyətinə malik olurlar.

Tərkibində La-kationlar olan Pt-Ge/CaY bimetallik katalizatorun iştirakı ilə n-oktanın izomerləşməsi [79, s.10; 81] işdə tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, katalizatorunda La-nın miqdarı 0,8 küt.% olduqda, onun izomerləşmə aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. 280°C-də Pt/LaCaY seolitinin iştirakı ilə izooktanın çıxımı 54,1 küt%, seçiciliyi isə 86,0% təşkil edir. Pt/LaCaY katalizatoru 0,1-0,15 küt.% Germaniumla modifikasiya olunduqda izooktanın çıxımı 56,2 küt.%-ə, izomerləşmə seçiciliyi 91,6%-ə qədər yüksəlir. Bimetallik (Pt-Ge/LaCaY) katalizatorun yüksək aktivliyi və seçiciliyi modifikasiya nəticəsində hidro-dehidrogenləşdirici və turşu funksiyaları arasında optimal nisbət yaranması ilə izah olunur.

İon mübadilə üsulu ilə müxtəlif brensted turşu mərkəzlərinə malik eyni morfoloji quruluşa malik MFİ seolitinin bir sıra nümunələri alınmış və NH₃-ün termoproqramlaşdırılmış desorbsiya və adsorbsiya olunmuş 2,6-di-tret-butilpiridinin İQ-

spektroskopiyası göstərilmişdir ki, həmin seolitlərin həcmində və xarici səthində turşu mərkəzlərin nisbəti fərqli olur. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, seolit kristallarının səthində yerləşən turşu mərkəzlər onun dezaktivləşməsində əsas rol oynayır.

Heksanın quruluş izomerləşməsi üçün bir sıra ekoloji təmiz yüksək effektivli bifunksional katalizatorların tədqiqi göstərmişdir ki, onların aktivliyi əsasən turşu xassələri ilə təyin olunur [22, s.190-191]. Brensted turşu mərkəzlərini dəyişməməklə reaksiyanın məqsədli məhsullara görə seçiciliyinin Lyuis turşu mərkəzləri ilə asılılığı müəyyən olunmuşdur. Alınmış nəticələr yüngül benzinlərin izomerləşməsi üçün katalizatorların işlənməsində istifadə olunması göstərilmişdir.

Uzun zəncirli parafinlərin hidroizomerləşmə katalizatorlarına dair ədəbiyyatın məcmuəsi [143, s.128-132] işdə verilmişdir. Birinci hissədə parafinlərin hidroizomerləşmə mexanizmi təsvir olunmuş və müxtəlif növ seolitlər əsasında hidroizomerləşmə katalizatorları üzrə nəticələrin təhlili verilmişdir. İkinci hissə strukturlaşdırılmış mezoməsaməli materialların əsasında katalizatorlara həsr olunmuş, dizel yanacaqların və yağların izodeparafinləşməsində tətbiqini tapmış sənaye katalizatorlar təsvir olunmuşdur.

n-Heksanın çevrilməsi Pt-tərkibli dealüminiumlaşdırılmış mordenit və ZSM-5 növlü seolitlərin iştirakında öyrənilmiş [50, s.263-265] və göstərilmişdir ki, seolitlərin karkasında alüminiumun miqdarı n-hekstanın izomerləşməsində katalizatorun aktivliyinə təsir edir. Müəyyən olunmuşdur ki, tərkibində xeyli miqdarda karkasdan kənar alüminium birləşmələri olan Pt-mordenit katalizatoru maksimal aktivlik göstərir. Ehtimal olunur ki, Pt-tərkibli katalizatorlarda aktiv mərkəzlər platin klasterlərin seolitlərin proton mərkəzləri yaxud alüminiumun karkasdan kənar birləşmələrin qarşılıqlı əlaqəsi zaman yaranır.

1.7. Düzdistillə benzin fraksiyalarının çevrilməsində ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri

Son illər Rusiya Federasiyası, MDB ölkələri və Azərbaycan Respublikasının neftayırma müəssisələri «Avro-4» və «Avro-5» sinif motor yanacaqlarının istehsalına

keçidi ilə əlaqədar müxtəlif motor yanacaqların keyfiyyətini, xüsusi ilə «Avro-4» və «Avro-5» avtomobil benzinlərində benzolun (1,0 həcm%-ə qədər) aromatik karbohidrogenlərin (35,0 həcm%-ə qədər) və kükürdün (50 ppm-ə qədər) miqdarına məhdudiyyət qoyulması (cədvəl 1.7.1), köhnəlmiş texnologiyaların modernləşməsi, yeni texnologiyaların və daha seçici katalizatorların işlənməsi ən prioritet istiqamətlərdən biridir [2, s.60-62].

Cədvəl 1.7.1

Avro-3,4,5 avtobenzinlərə qoyulan normalar [103, s.45]

Maksimal miqdarı	Avro-3	Avro-4	Avro-5
Benzol, həcm%	1,0	1,0	1,0
Aromatik k/h, həcm%	42	35	35
Olefin k/h, həcm%	18	14	14
Kükürd, ppm	150	50	15

Qurğuşun birləşmələrindən imtina olunduqdan sonra, kanserogen xassəyə malik qan zəhəri olaraq insanlara daha çox zərər gətirən avtobenzinin komponenti – benzolun buxarlarıdır. Bu səbəbdən Avro-2 ilə müqayisədə «Avro-3» benzində benzolun miqdarını 5 dəfə (5,0-dan 1,0 həcm%-ə qədər) azaltmaq tələb olunmuşdur.

Ekoloji tələblərə görə və avtomobil mühərriklərində köz əmələ gəlməni azaltmaq səbəbindən Avro-4 və Avro-5 benzinlərində ümumi aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 35,0 həcm%-ə qədər azaldılmışdır. Buna baxmayaraq ABŞ-da xüsusi dəyişdirilmiş benzin çeşidində benzolun miqdarı 0,8 həcm%, ümumi aromatika 25,0 həcm% və olefinlərin miqdarı 5,0 həcm%-ə qədər nəzərdə tutulur [103, s.44-46].

Rusiya və MDB ölkələrinin yeni normativlərində benzolun benzinlərdə miqdarı azaldılmışdır. QOST 51866-2002 tələbinə görə oktan ədədi 92 (marka requlyator Avro-92), Premium Avro-95 və Super Avro-98 benzinlər benzolun miqdarına görə (1,0 həcm%) Avro-4 benzinin standartına cavab verir. Lakin tərkibində aşağı miqdarlı yüksək oktanlı benzinlərin istehsal həcmi çox aşağıdır. İstehsal olunan benzinlərin təxminən 85% Avro-2 standartlarına uyğun gəlir.

Benzinlərin oktan ədədinin artırılması ilə yanaşı aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması izomerləşmə və alkilləşmə proseslərin istehsalını artırmaqla nail oluna bilər.

Benzinlərdə benzolun, riformatlarda benzolun payını öncədən fraksiyalaşdırılmaqla azaldılması yüksək kapital və istismar xərci tələb edir.

Beləliklə, ekoloji təmiz benzinlərin istehsalı üçün kifayət qədər qeyri-aromatik karbohidrogen mənbə əldə olunmalıdır ki, onların sonrakı durulaşmasından Avro-4 və Avro-5 standartlarına uyğun avtobenzinlər hazırlansın.

Belə qeyri-aromatik birləşmələr düzdistillə benzin fraksiyasının izomerləşməsi və parafinlərin olefinlər ilə alkilləşməsi proseslərindən alınan izomerizat və alkilatlardır [15, s.86, 104, s.24, 105, s.29-32]. Neft emalı sənayesində düzdistillə benzin fraksiyalarının yüksək oktanlı benzin fraksiyalarına çevrilməsi bifunksional katalizatorların iştirakı ilə aparılır [14, s.87]. Bu proseslərin arasında katalitik riforminq proses əsas olaraq motor yanacaqların yüksək oktanlı komponentlərini və fərdi aromatik karbohidrogenlərin alınmasını təmin edir [47, s.30, 49, s.77]. Lakin Rusiya və MDB ölkələrin əksər NEZ üçün riformat yüksək oktanlı benzinlərin baza komponenti olaraq, onun tərkibində benzolun miqdarı 6-7 həcm%-ə çatır. Bundan başqa, riforminq katalizatorların bir sıra çatışmayan cəhətləri var: qiymətli metallik komponentlərin istifadəsi, yüksək olmayan termiki sabillik, mürəkkəb regenerasiya aparılma zərurəti, prosesin təzyiqlik altında aparılması və yüksək energetik sərfələr [83 s.59; 84, s.59]. Bütün bunlar tərkibində nəcib metallar olmayan ucuz və yüksək effektivli katalizatorların və riforminq prosesinin aparılmasının yeni şəraitinin axtarışını və işlənməsini şərtləndirir.

Yüksək oktanlı motor yanacaqların hidrogenin iştirakı olmadan ZSM-5 növlü seolitin əsasında bifunksional katalizatorların iştirakı ilə düzdistillə benzin fraksiyalarının zənginləşdirilməsi perspektiv prosesdir [27, s.1364; 22, s.236; 107, s.142; 108, s.144; 110, s.150; 111, s.331]. ZSM-5 seolitin orta məsaməli quruluşu düzdistillə benzin fraksiyalarının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin seçici çevrilməsini təmin edir.

Etilləşdirilmiş avtomobil benzinlərin istehlalının kəskin azalması, onların

tərkibində aromatik karbohidrogenlərin və xüsusən benzolun miqdarına sərt tələblərin qoyulması, yüksək oktanlı və yeni tələblərə cavab verən avtomobil benzinlərin istehsalı üçün yeni katalizatorların və proseslərin vacib olmasını şərtləndirir. Qeyri ənənəvi karbohidrogen xammalın (məsələn, qaz kondensatı, müşahidə qazların kondensatı) avtomobil benzinlərin istehsalına cəlb edilməsi çox böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

200-250°C-yə qədər qaynayan müxtəlif mənşəli karbohidrogen xammalından yüksək silisiumlu seolit əsasında МК-30 seolit tərkibli МК-30 yeni katalizatorun istifadəsinə əsaslanan qeyri-etilləşdirilmiş benzinlərin alınmasının yeni proseslərindən biri «Цеоформинг»-dir [95, s.49-52]. Həmin katalizator hidrogen tərkibli qazın (HTQ) və xammalın hidrotəmizlənməsindən istifadə etməklə prosesi katalizatorun stasionar layda aparılmasına imkan verir və yüksək stabil işləmə müddəti ilə xarakterizə olunur. МК-30 katalizatoru 80% ZSM-5 növlü seolit və bərkidici kimi 20% Al₂O₃ oksidin qarışığından ibarət olur [93, s.820-822]. Laborator və pilot sınaqlar göstərmişdir ki [95, s.57-60], МК-30 katalizatorun köməyi ilə HTQ istifadə etmədən müxtəlif mənşəli benzin fraksiyaların düzdistillə və qaz kondensatların iştirakı ilə oktan ədədini (ОЭ) motor metoduna (ММ) görə 40-60°C-dən 80-88°C-ə qədər artırmaq olar. «Цеоформинг» prosesindən alınan benzin fraksiyaları az miqdarda doymamış karbohidrogenlər (2-5 küt.%) və kükürdün ümumi miqdarının (0,03-0,05 küt.%) olması ilə xarakterizə olunurlar. Lakin onun çatışmayan cəhəti tərkibində benzolun miqdarının (3,0-4,0 küt%) normadan yüksək olmasıdır.

МК-30 növlü katalizatorun iştirakı ilə «Цеоформинг» prosesinin gedişində onun səthində desorbsiya olunmayan koks birləşmələri yığılır və onun aktiv mərkəzlərin bloklaşması nəticəsində katalizatorun dezaktivləşməsi baş verir. Oksidləşdirici regenerasiyadan sonra katalizatorun aktivliyi bərpa olunur.

Laboratoriya şəraitində katalitik qurğuda КН-30 markalı seolit katalizatorunun iştirakı ilə stabil qaz kondensatı xammalından istifadə olunmaqla «Цеоформинг» prosesi [6, s.220-226] işində reallaşdırılıb. Göstərilmişdir ki, 400°C-də reallaşan prosedən alınan benzin fraksiyanın oktan ədədi 16,7 punkt artır. Həmin benzini normativ sənədlərin tələblərinə cavab verən avtomobil benzinlərin hazırlanmasında

istifadəsi mümkünlüyü göstərilmişdir.

«Цеоформинг» texnologiyasının əsas prinsipləri Q.K.Boreskov adına SB REA Kataliz İnstitutu və SO REA-ın Elmi-mühəndis mərkəzində yaradılmış və [93, s.729-732] işlərdə öz əksini tapmışdır.

Laborator katalitik qurğuda seolit əsaslı KH-30 katalizatorundan və xammal kimi stabil qaz kondensatı istifadə etməklə Seoforminq prosesi həyata keçirilmiş və göstərilmişdir ki, 375°C-də proses stabil qaz kondensatın tədqiqat metoduna (TM) görə oktan ədədini 16,7 punkt artırmağa imkan verir [93, s.809-812]. Seoforminq prosesindən alınan məhsulların və stabil qaz kondensatı qarışıqları əsasında AI-92 və AI-95 avtomobil benzinlərin hazırlanmasının resepturası işlənmiş və göstərilmişdir ki, həmin reseptura ilə hazırlanmış avtomobil benzinləri normativ sənədlərin tələblərinə cavab verir [93, s.819-822]. Avtomobil benzinlərin hazırlanması zamanı Seoforminq prosesinin məhsulların tətbiqi metil-tret-butil efirin istifadəsini tam kənarlaşdırır və toluolun istifadəsini (AI-92 və AI-95 benzinlər üçün uyğun olaraq 11,5 küt% və 8,0 küt%) mühüm dərəcə azaltmağa imkan verir.

REA SB kataliz institutu «Plazmoxim» (Tatarıstan Respublikası) ilə birgə yeni qeyri-ənənəvi BJMT texnologiyası işlənmişdir: birmərhələli orta distilyatların yaxud qeyri-stabil qaz kondensatların yüksək oktanlı benzinlərə, qış yanacağına və sıxılmış C₃-C₄ qazlarına emalı prosesi [41, s.20-23]. Həmin texnologiya üçün ZSM-5 əsasında IK-30-BIMT katalizatorundan istifadə olunur və proses atmosfer təzyiqdə və 340-425°C-də aparılır. Lakin bu prosesdə alınan benzin fraksiyasının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı yüksək olur və 45,0 küt.% təşkil edir. İzoparafin karbohidrogenlərin miqdarı cüzi olur və cəmi 5,0 küt.%-dən artıq olmur. Benzin fraksiyasının yüksək oktan ədədi (OƏ=85 MM) aromatik karbohidrogenlərin yüksək miqdarı ilə təmin edilir.

Tseokat prosesin texnologiyası üzrə düzdistillə benzin fraksiyaların katalitik zənginləşdirilmə prosesi [128, s.37-38] işdə təklif olunmuşdur. Tseokat prosesi «Sorbent» AÇ-də (Nijniy Novqorod) yüksək silisiumlu seolit əsasında sintez olunmuş TSVK-TB katalizatorun iştirakı ilə aparılır. Onun iştirakı ilə q.b. 180°C olan düzdistillə benzini uyğun olaraq 330-380°C və 450°C temperaturlarda zənginləşmə apardıqdan

sonra O Θ (MM) 79-80 və 85-ə qədər artır.

Ekoloji xassələri yaxşılaşdırılmış yüksək oktanlı komponentlərin alınması üsullarından biri Izomalk-2 texnologiyası üzrə heptan-heksan fraksiyaların izomerləşməsinin həyata keçirilməsidir [103, s.45; 104, s.25]. Proses 120-140°C-də 35 atmosfer təzyiqdə hidrogenin və xlorlaşdırılmış yaxud sulfatlaşdırılmış SI-2/SI-2B katalizatorun iştirakı ilə aparılır [106, s.27]. Alınmış fraksiyanın oktan ədədi 81-84 təşkil edir. Prosesin çatışmazlıqları aşağıdakılardır: xammalın əlavə hidrotəmizlənməsi, yüksək təzyiqdə və hidrogenin iştirakı ilə aparılması.

Heptan fraksiyası 70-105 hüdudlarında qaynayır və əsasən n-heptan və 2-metilheksandan ibarət olur. Həmin fraksiya mövcud C₅-C₆ fraksiyanın izomerləşməsi prosesinin qurğularında istifadə edilən katalizatorların seçici olmadığı səbəbindən effektiv emal oluna bilməz. Yüksək oktanlı qeyri-aromatik karbohidrogenlərin komponentlərini almaq üçün SI-4 katalizatorundan istifadə ilə heptan fraksiyasının emalı effektiv variantlardan biridir [104, s.24]. Proses 160°C-də, 35 atmosfer təzyiqdə hidrogen qazın və qeyri-seolit SI-4 katalizatorun iştirakı ilə aparılır. Proses aşağı oktanlı q.b. 70-105°C heptan fraksiyasından O Θ 83-88 olan izomerizatın alınmasına imkan verir [106, s.26-29]. Lakin prosesin gedişində onun göstəricilərini pisləşdirən C₇ naften karbohidrogenlərdən ibarət ağır izomerizat əmələ gəlir. Bu prosesin reallaşması seolit katalizatorundan istifadə etməklə yeni blokların inşa edilməsi və riforminq qurğuların modernləşməsi yolu ilə mümkün ola bilər.

Bununla əlaqədar olaraq, hal-hazırda yüksək oktanlı avtomobil benzinlərin komponentlərinin alınması istiqamətində müasir texnologiyaların axtarışı və işlənməsi aparılır.

Karbohidrogen xammalın emalı prosesində ZSM-5 növlü seoliddən istifadə etməklə yeni katalitik sistemlərin işlənməsi qiymətli neft-kimya məhsullarını almaq üçün xammal bazası və texnoloji imkanları xeyli genişləndirir.

Ахметов, А.Ф. və həmmüəlliflərinin [11, s.30-32] işində yüksək silisiumlu pentasil seolitin tərkibində Zn, Pt, B, F və onların birgə HTQ iştirakı olmadam düzdistillə benzin fraksiyaların O Θ artmasına təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 450°C-də aromatik karbohidrogenlərin daha yüksək miqdarı (33,4

küt%) Pt-Zn-HİQBМ katalizatorun 400°C-də isə izoparafın karbohidrogenlərin miqdarı (45,6-46,3 küt%) Pt-Zn-HİQBМ, Pt-B-HİQBМ və Zn-P-HİQBМ katalizatorların iştirakı ilə aparılır.

HTQ istifadə etmədən düzdistillə benzin fraksiyaların OƏ artırılması prosesi üçün pentasil tərkibli katalizatorlar uzun müddət stabil işləmə qabiliyyətinə malik olmalıdırlar. Bu səbəbdən [10, s.24-25] işdə düzdistillə benzin fraksiyasının OƏ artırılması prosesində pentasil tərkibli katalizatorun regenerasiyasız işləmə müddətini artırmaq üçün müxtəlif modifikatorların təsiri öyrənilmişdir. Tədqiqat nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, 3% Zn-HİQBH-F katalizatoru ilə müqayisədə 3% Zn-HİQBH-F katalizatoru daha stabil işləyir. Onun iştirakı ilə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 30,0 küt%-dən artıq olmur. İzoparafın karbohidrogenlərin miqdarı 41,3-42,4 küt.%, oktan ədədi isə 80,3 (MM) təşkil edir. 300 saat regenerasiyasız işləmə müddətindən sonra aromatik və izoparafın karbohidrogenlərin miqdarı müvafiq olaraq 7,4 və 2,3 küt.% azalır. Lakin bu zaman maye məhsulların tərkibində benzolun miqdarı 3,0-4,0 küt.% təşkil edir.

Hopdurma və ion mübadilə üsulu ilə Zn duzunun məhlulu ilə modifikasiya olunduqda katalizatorun tərkibində müxtəlif təbiətli Zn hissəciklərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur: Srolitin karkasında kompensəedici Zn^{2+} kationu, məsamələrdə və xarici səthdə müxtəlif ölçülü ZnO nanohissəcikləri şəklində alkan molekuluna aktivləşdirilməsində Zn-in hansı hissəciklərinin iştirakı və onların alkanın aromatikləşməsində effektivliyi hələdə aydın deyil. Lakin [16, s.88; 97, s.33] işdə xüsusi üsullar ilə BEA seolit əsasında tərkibində yalnız Zn^{2+} kationları və ZnO kiçik klasterlər olan katalizatorlar hazırlanmış, onların katalitik xassələri C₉-C₁₁ alkanların çevrilməsində fiziki-kimyəvi xassələri isə ¹H və ¹³C NMR-spektroskopiya vasitəsilə tədqiq olunmuş və hər iki hissəciklərin (Zn^{2+} və ZnO) propanın C-H rabitəsinin aktivləşməsində Brensted turşu mərkəzlərlə sinerqizmini təmin etməsində iştirakı haqqında nəticə çıxarılmışdır. Dehidrogenləşmə mərhələsi üçün Zn^{2+} kationlar və ZnO hissəciklərin effektivliyi analogi olsa da Zn^{2+} kationları düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsi bir reaktor blokunun daxilində ardıcıl müxtəlif seolitlərdə (İQBK, A, Y, mordenit) ibarət yerləşdirilmiş katalizatorun iştirakında aparılmış, alınan

məhsulların tərkibi və xüsusiyyətlərinin katalizatorlarda seolitlərin ardıcıl yerləşməsi arasında asılılıq müəyyən olunmuşdur [129, s.33].

NAM/Fe-İBK kombinasiyalı kontaktın istifadəsi OƏ (MM) 86-a qədər olan avtobenzin komponentlərin alınmasına imkan verir. İBK seolitə nikel ionların daxil edilməsi aromatləşmə və alkilləşmə reaksiyaların getməsinə səbəb olur [129, s.33-35]. Müxtəlif karbohidrogen xammalından yüksək oktanlı benzinlərin alınması prosesində ZSM-5 növlü seolit katalizatorların effektiv olması [128, s.38] işdə də qeyd olunur. Seolit matrisasına metalın daxil edilməsi bifunksional katalizatorların alınmasına imkan yaradır. Tədqiq olunan dəmir tərkibli katalizatorların arasında daha yaxşı HA/Fe-İBK katalizatoru olmuşdur. Həmin katalizatorun 300°C-də OƏ 83-ə bərabər və 50 küt.% çıxımla benzin komponentlərin alınmasına imkan verir. İBK-TM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=35$) və İBK-TB ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$) seolitlərin tərkibində modifikasiyedici NTE təbiətinin aşağı oktanlı düzdistillə benzin fraksiyasından alınan avtobenzinin istismar xarakteristikaları arasında asılılıq müəyyən olunmuşdur [128, s.39].

Ümumiyyətlə NTE ilə modifikasiya olunmuş İBK-TM seolitə aktivliyi aşağıdakı sıra üzrə azalır: Sm>Nd>Ce>La. Sm-İBK-TM-in iştirakı ilə nisbətən hidrogen (14,3 küt%) və uyğun olaraq C₃ və C₄ karbohidrogenlərin miqdarı 16,5 və 11,3 küt.% olmaqla daha çox alınır.

Reaksiya mühitinin tərkibinin xammalın qrup tərkibini modelləşdirən C₆-C₈ karbohidrogen qarışığının çevrilməsinə təsiri dəmir atomları ilə izomorf əvəz olunmuş ZSM-5 seolitə iştirakı ilə öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, həmin katalizator oksidləşdirici-reduksiya növlü reaksiyalarda aktivdir və hidrogenləşdirici funksiyaya malikdir [51, s.223-225]. Hidrogenin iştirakı ilə həmin katalizatorlarda karbohidrogenlərin çevrilməsi bifunksional mexanizm üzrə gedir, hidrogenləşmə reaksiyaları aralıq olefin fraqmentlərdə hidrogenin yenidən paylanması reaksiyası ilə rəqabətli olaraq məhsullarda yüngül C₁-C₄ parafinlərin, izoparafinlərin miqdarının artmasına və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının azalmasına səbəb olur.

Ni-tərkibli ZSM-5 və Beta seolitlərin C₆-C₈ model karbohidrogen qarışığının çevrilməsində tədqiqi göstərdi ki [52, s.36-37], müxtəlif marşrutlar ilə qarışığın komponentlərinin çevrilmə sürəti seolitə kristallik quruluş növündən və müxtəlif

təbiətli aktiv mərkəzlərin bircinsli paylanması ilə təyin olunur. Ni-ZSM-5 katalizatorunda izoheksanların sintezi monomolekulyar mexanizm üzrə, Ni-Beta katalizatorunda isə bimolekulyar mexanizm üzrə gedir. Bu fərq ZSM-5 və Beta seolitlərin kanallarının müxtəlif diametr olması və keçid halına görə sterik məhdudiyyətlər ilə əlaqədardır.

Neftin düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsində Pt,Ni,Fe və Zn nanotozları ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorların aktivliyi tədqiq olunmuş [21, s.354-356] və müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya katalizatorun aktivliyini artırır və daha yumşaq şəraitdə tələb olunan keyfiyyətli benzinlərin alınmasına imkan verir. Bu katalizatorların arasında Pt-HZSM-5 daha effektivdir: 340°C-də benzinin çıxımı 88%, OƏ isə 89 təşkil edir.

RFA, UF və RFES metodları ilə Pt, Ni, Fe və Zn nanotozları ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 seolit katalizatorların quruluşu, aktiv mərkəzlərin halı tədqiq olunmuş [26, s.78] və göstərilmişdir ki, təzə hazırlanmış nümunələrdə metalların oksid formaları alınır, termo hava emalından sonra isə seolitə daxil olan nanoölçülü metallar oksid formalarına keçir. Oksidlənmiş formaların daha çox müxtəlifliyi Ni və Fe uyğun gəlir. ZSM-5 seolitə nanoölçülü tozların əlavə olunması benzin fraksiyasının çevrilməsində koksun əmələ gəlməsinin qarşısını alır.

ZSM-5 struktur növünə aid hidrotermal sintez metodu ilə indiumalümosilikat və indiumun nanotozunun ZSM-5 seoliti ilə quru mexaniki qarışdırma üsulu ilə indiumtərkibli seolit katalizatorları sintez olunmuş və onların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilmə prosesində tədqiq olunmuşdur [43, s.18-20]. İndiumtərkibli katalizatorların arasında yüksək oktanlı komponentlərin əmələ gəlməsinə görə daha yüksək işləmə stabilliyi və aktivlik 0,5 küt.% indium nanotozu ilə modifikasiya olunan nümunə göstərir.

Qaz kondensatın düzdistillə benzinin çevrilmə prosesində ZSM-5 seolitə analoqu olan H-İİKE-Γ seolit katalizatorların tədqiqi göstərdi ki [26, s.78-80], seolitə tərkibinə 1,0-3,0 küt.% kobalt volframvismutat və dəmir volframfosfat heteropolibirləşmələr daxil etdikdə, ilkin H-İİKE-Γ seolit ilə müqayisədə yüksəkoktanlı benzinlərin çıxımı 5,0-10,0 küt.%, alkilaromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 5,0-7,0 küt.% artırmağa imkan verir. Modifikasiya olunmuş katalizatorların turşu və katalitik xassələri arasında

qarşılıqlı əlaqə müəyyən olunmuşdur.

HTQ iştirakı olmadan 300-550°C temperatur intervalında atmosfer təzyiqdə n-heksanın çevrilməsində mis ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5, İBK-III-895 və İBK-III-889 yüksək silisiumlu seolit katalizatorların aromatik və izoparafin karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur [42, s.9-11].

Sistematik tədqiqatlar nəticəsinə əsasən 2,5 küt.% mis ilə modifikasiya olunmuş yüksəksilisiumlu katalizatorun iştirakında 360°C n-heksanın izomerləşməsi reaksiyasında turşu və metallik mərkəzlərin rolu ilə yanaşı reaksiyanın mexanizmi təklif olunmuşdur.

MFI növlü alümo- və dəmirsilikat seolitlərin yüngül karbohidrogen xammalın çevrilməsində katalitik aktivliyi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki [145, s.833-834], alümosilikat növlü katalizatorun iştirakı ilə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı daha yüksək olur.

Xomyakov J.C. və həmmüəlliflərinin [100, s.563-564; 101, s.338] düzdistillə benzin fraksiyaların zənginləşdirilməsi prosesində stannum və vismut oksidlərin binar sistemi ilə modifikasiya olunmuş MFI növlü yüksəksilisiumlu seolitlərin katalitik aktivliyi tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, həmin modifikasiyadici əlavənin seolitə daxil edilməsi reaksiya məhsullarında aromatik karbohidrogenlərin və katalizatın OƏ artırır. Katalizatın OƏ artması benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan parafin və naften karbohidrogenlərin aromatikləşməsi reaksiyanın hesabına baş verir.

ZSM-5 növlü seolitlər xromsulfid, lantan və serium oksidləri ilə modifikasiya olunduqda, aromatikləşmə reaksiyanın hesabına düzdistillə benzin fraksiyanın OƏ yüksəlir [99, s.108; 144, s. 465-467].

Düzdistillə benzin fraksiyaların yüksək oktanlı benzinlərə çevrilməsi prosesində heteropolibirləşmələr ilə modifikasiya olunmuş ZSM-5 katalizatorlar sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi və katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur [27, s.979-980]. Molibden sırası heterobirləşmələrin modifikasiyadici əlavələrin seolitə daxil edilməsi katalizatorun turşu və reaksiya məhsullarında aromatik karbohidrogenlərin əmələgəlmə aktivliyinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 1,0 küt.% heterobirləşmə (Mo, Co, Bi) ilə modifikasiya olunmuş katalizator daha yüksək

miqdarda turşu mərkəzlərinə və aktivliyə malik olur [28, s.1366-1368].

Pentasil seoliti əsasında bimetallik katalizatorların turşu və katalitik xassələrinə dəmirin, misin və fosforun modifikasiyaedici təsiri öyrənilmiş [78, s.43-44] və göstərilmişdir ki, birgə modifikasiya nəticəsində yeni hidro-dehidrogenləşdirici mərkəzlər və orta qüvvətli turşu mərkəzlərin əmələ gəlməsi baş verir. Seolitdə $\text{Cu:Fe:P}=1:3:3$ kütlə nisbəti olduqda bu mərkəzlərin optimal nisbəti nail olduğuna görə onlar benzin fraksiyanın tərkibində olan n-parafinlərin izomerləşmə və naftenlərin aromatləşmə reaksiyalarının sürətinin artmasını təmin edir.

Yüksəksilisiumlu seolit qallium ilə modifikasiya olunduqda, onun aromatləşmə aktivliyi artır. Düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsi prosesində bimetallik Zr-Ga-seolit katalizatorları ilə müqayisədə daha yüksək aktivlik göstərirler [10, s.28-31].

Yüksəksilisiumlu seolitə 2,0 küt.% fosfor əlavə olunduqda və sonradan müvafiq olaraq 3,0 küt.% və 1,0 küt.% sirkonium və mis daxil etdikdə onun aromatləşmə və izomerləşmə seçiciliyinin artması səbəbindən katalizatın OƏ 86,5-ə qədər yüksəlir [53, s.9-10].

HZSM-5 seoliti 1,0-3,0 küt.% dəmir ilə modifikasiya olunduqda onu aromatləşmə aktivliyinin artmasını [77, s.162-163] işinin müəllifləri də qeyd etmişlər. Fe-HZSM-5 katalizatoru fosforla modifikasiya olunduqda, əsas maye məhsulların çıxımını artır, Ni və Cu ilə modifikasiya olunduqda isə onun izomerləşmə aktivliyi artır. İzomerləşmə seçiciliyinə görə bimetallik katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə yerləşirlər:



Müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorların katalitik xassələrinin dəyişməsi qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığının azalması, Me^{n+}O^- növlü daha qüvvətli Lyuis turşu mərkəzlərin əmələ gəlməsi n-parafinlərin və naftenlərin dehidrogenləşməsində iştirak edən metallik mərkəzlər ilə əlaqədar olur [28, s.1364-1365].

Silikat modulu 40 olan MFI pentasil seolitləri müxtəlif üsullar ilə modifikasiya

olunmuş və göstərilmişdir ki, modifikasiya nəticəsində turşu xassələri dəyişir: xüsusi səth, məsamələrin həcmi və diametri azalır [20, s.229-233]. Renum-tərkibli seolit katalizatorları neftin düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsi prosesində istifadəsi aşağı miqdarlı aromatik karbohidrogenlər ilə xarakterizə olunan yüksək oktanlı benzinlərin miqdarının artmasına səbəb olur. Renumun seolitə daxil edilməsi hidrogenləşmə reaksiyasının sürətinin artması hesabına seolitə daxil edilməsi miqdarını xeyli azaldır. Eyni işləmə müddətində aromatikləşmə qabiliyyətinin azalma dərəcəsinə görə tədqiq olunan katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə yerləşir:

MFI (modifikasiya olunmayan)>Re/MFI (ion mübadilə)>Re/MFI (ultradispers toz)>Re/MFI(hopdurma)>Re/MFI (duz ilə mexaniki qarışdırma)

ZSM-5 seoliti 0,5 küt.% hesabına görə 50 nm hissəciklərin orta ölçüsü 50 nm nikel nanotozları ilə quru mexaniki qarışdırmaqla Ni/HZSM-5 nümunələr hazırlanmış və onların əsasında tərkibində 10,20,30 və 40 küt.% Al_2O_3 olan katalizatorlar alınmışdır [21, s.489-491]. Müəyyən olunmuşdur ki, Ni/HZSM-5 nümunənin tərkibində birləşdiricinin (Al_2O_3) miqdarını artırıqda, onun turşuluğu və düzdistillə benzinin çevrilməsində katalitik aktivliyi azalır.

Qaz kondensatın düzdistillə benzinlərindən yüksək oktanlı komponentlərin alınma prosesində serium dioksidin mikro və nanoölçülü tozların yüksək silisiumlu MFI növlü seolitə turşu və katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş [102, s.8-9] və müəyyən olunmuşdur ki, seolitə 1,0 küt.% promotoredici əlavə olunması maye məhsulda arenlərin çıxımını 4,0-7,0 küt.%, alınan maye katalizatın OƏ isə tədqiqat metoduna görə 2-3 punkt artır.

MFI növlü pentasil seoliti serium dioksidin nanoölçülü tozları ilə modifikasiya olunduqda, onun orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin qatılığını 1,34 dəfə artmasına səbəb olur [99, s.108; 100, s.562-565].

Axın tipli qurğuda 350-430°C temperatur intervalında HTQ olmadan qazkondensatın düzdistillə fraksiyasının yüksək oktanlı komponentlərə çevrilməsi prosesində modifikatorların (Cu, Ni, P) təbiətinin və qatılığının HZSM-5 seolitə

katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, seolitin tərkibinə 1,0-3,0 küt.% Cu daxil etdikdə, onun aromatləşmə və izomerləşmə, Cu-tərkibli katalizatorun tərkibinə 0,5-1,0 küt.% Ni daxil etdikdə isə izomerləşmə qabiliyyəti artır. Bimetallik Ni-Cu/HZSM-5 katalizatoru fosfor ilə modifikasiya olunduqda maye məhsulların çıxımı artır, koksun miqdarı isə azalır. 380°C-də alınan maye məhsulun OƏ 86-a çatır [66, s. 13-15].

Yüksək silisiumlu İQBH seoliti qallium və sink duzları ilə modifikasiya olunmuş və onların iştirakı ilə qaz kondensatın q.b. 75-100°C düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsi geniş diapazon temperaturda (200-500°C) tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, qallium ionların seolitə daxil edilməsi izomerlərin çıxımını, sink ionların daxil edilməsi isə məhsulda aromatik karbohidrogenlərin miqdarını artırır [82, s. 95-97].

Stabil qaz kondensatları (C_{5+}) maye karbohidrogenlərin qarışığından ibarətdir. Onlar qaz-neft yataqlarında və qaz-kondensat yataqlarından məhsul kimi alınır. Məhsulun hazırlanması prosesində onun tərkibindən həll olunmuş qazlar kənarlaşdırılır. Bir qayda olaraq stabil qaz kondensatlarının tərkibinə əsasən benzin və kerosin fraksiyaların komponentlərindən ibarət olur. Stabil qaz kondensatı qiymətli xammal məhsuludur. Hal-hazırda stabil qaz kondensatını nef-tkimya [23, s.106-108] və motor yanacaqlarının istehsalı [24, s.22-23] üçün istifadə olunması daha perspektiv istiqamətdir.

Düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsi prosesində yüksək silisiumlu ultrasil seoliti əsasında bimetallik Zr-Zn katalizatorların turşu və katalitik xassələri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, Zn-ultrasil katalizatorun tərkibinə 0,5-1,5 küt.% Zr daxil etdikdə onun izomerləşmə qabiliyyəti mühüm dərəcədə artır və katalizatın tərkibində yüksək oktanlı izoparafin karbohidrogenlərin miqdarı yüksəlir [53, s.9-10].

Düzdistillə benzin fraksiyalarının zənginləşdirilməsində müxtəlif modifikatorların ZSM-5 seolitin katalitik xassələrinə təsiri [98, s.54-57] işlərdə öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, monometallik katalizatorlardan (Cu, Ca, La, Sn, Bi) fərqli olaraq bimetallik katalizatorlar (Cu-Co, Sn-Bi, Cu-Fe) daha yüksək izomerləşdirici və aromatləşdirici aktivlik göstəririlər. Bu katalizatorların arasında bimetallik Co-Cu

seolit katalizatorları daha yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərir.

Ədəbiyyat məlumatları araşdırılmış və onun əsasında göstərilmişdir ki, geniş məsaməli Y və orta məsaməli yüksək silisiumlu ZSM-5 seolitləri əsasında metalseolit katalizatorları C₅-C₈ n-parafin və qazokondensatın tərkibinə daxil olan parafin və naften karbohidrogenlərin çevrilməsində onlara məxsus quruluşa, turşu və metallik mərkəzlərin təbiətinə görə fərqlənməsi onlara müxtəlif katalitik aktivlik, seçicilik və molekulyar-ələk xassələri daşmasına imkan verir [10, s.19; 18, s.62; 40, s.22; 55, s.156; 59, s.13; 135, s.102]. Metalseolit katalizatorların bu xassələri müasir neft emalı və neft-kimya sənayesində karbohidrogenlərin vacib kimyəvi reaksiyalarını (izomerləşmə, dehidrogenləşmə, krekinq və s.) sürətləndirdiyinə görə geniş istifadə olunur [147, s.116; 101, s.338; 95, s.49].

Motor yanacaqlarının keyfiyyətini yüksəltmək üçün çoxlu katalitik sistemlər və proseslər mövcuddur və katalizatorlardan geniş istifadə olunur. Motor yanacaqlarının yüksək oktanlı komponentlərini almaq üçün neft emalı sənayesində bifunksional katalizatorların iştirakı ilə müxtəlif aşağı oktanlı benzin fraksiyaların izomerləşməsi və riforminq proseslərindən geniş istifadə olunur.

Sənayedə n-pentanın və pentan-heksan fraksiyalarının izomerləşməsi proseslərində əsasən platinləşdirilmiş və xlorlaşdırılmış alüminium oksid (Pt/Al₂O₃-Cl), Y və mordenit seolitləri əsasında Pt-tərkibli katalizatorlardan istifadə olunur.

Pt/Al₂O₃-Cl katalizatorları yüksək aktivliyə və seçiciliyə malik olsalar da, onlar ekoloji tələblərə cavab vermirlər. Çünki istismar zamanı əlavə xlorlaşdırıcı agentlər tələb olunur, avadanlığın korroziyası baş verir və külli miqdarda turşu tullantılar əmələ gətirir. Seolit katalizatorları xlorlaşdırılmış alüminium oksid katalizatorları ilə müqayisədə nisbətən aşağı aktivlik göstərirlər, lakin onlar xammalın tərkibindəki aşqarlara daha davamlı və asan regenerasiya olunurlar. Lakin hər iki növ katalizatorlar düzdistillə benzin fraksiyaların çevrilməsində izomerizatların yüksək çıxımını təmin etmirlər. Motor yanacaqların yüksək oktanlı komponentlərini almaq üçün katalitik riforminq əsas prosesdir. Lakin bu katalizatorlar bir sıra çatışmazlıqlara malikdirlər: qiymətli komponentlərin (Pt, Jr, Os, Re və s.) istifadə olunması, aşağı termiki sabillik, mürəkkəb regenerasiya tələbatı, prosesin hidrogenin iştirakı ilə yüksək təzyiqdə

aparılması və mühüm dərəcədə energetik səflər. Bu səbəbdən düzdistillə benzinlərin effektiv çevrilməsi prosesi üçün yeni katalitik sistemlərin işlənməsi çox vacibdir və aktualıq kəsb edir. Hidrogen qazının iştirakı olmadan n-C₅-C₆, n-C₇-C₈ və qazokondensatın düzdistillə fraksiyaların zənginləşdirilməsi prosesləri üçün Y və ZSM-5 seoliti əsasında yeni, daha effektiv biseolit bifunksional katalizatorların işlənməsi prioritet istiqamətdir və olduqca aktualdır.

II FƏSİL
TƏCRÜBİ HİSSƏ
SEOLİTLƏRİN MODİFİKASIYA VƏ ONLARIN ƏSASINDA
KATALİZATORLARIN SİNTEZİ METODLARI

Katalizator kimi metaseolitlərin təyinatı və istifadə olunması çox müxtəlif ola bilər. Bu səbəbdən onların tərkibi hazırlanma üsulları və aktivləşdirilməsi prosesin xarakteri ilə təyin olunur.

Seolitlərin məsamələrinə yaxud səthinə katalitik aktiv komponentlər daxil etmək üçün ion mübadilə, hopdurma, birgə çökdürmə, bərk fazalı modifikasiya qaz fazadan adsorbsiya, metal buxarların adsorbsiyası metodlarından istifadə olunur. Bu üsullar qeyri-seolit katalizatorun hazırlanmasında da istifadə olunur, lakin seolit katalizatorların hazırlanmasında bir sıra xüsusiyyətlər müşahidə olunur. Bu xüsusiyyətlər seolitlərin molekulyar-ələk xassələrinə malik olması ilə əlaqədardır.

Katalizatorların hazırlanmasında aşağıdakı reaktivlərdən istifadə olunmuşdur:

1. Kalsium xlorid dehidrat:

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Merck CAS №: 10043-52-4;

2. Nikel (II) nitrat:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, ГОСТ 4055-78, CAS №: 13478-00-7;

3. Kobalt (II) asetat:

$\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, ГОСТ 5861-79, CAS №: 6147-53-1;

4. Nikel (II) asetat tetrahidrat:

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 30333-2007, CAS №: 6018-89-9;

5. Sink nitrat heksahidrat:

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 5106-77;

6. Lantan (III) nitrat heksahidrat:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ТУ, 6-09-4676-83, CAS №: 10277-43-7;

7. Holmium (III) nitrat heptahidrat:

$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,99% ХЧ;

8. Germanium (IV) xlorid:
 GeCl_4 99,9% TY 6-09-3762-82;
9. Mis (II) asetat monohidrat:
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CAS №:6046-93-1 >99% ГOCT 5852-79;
10. Bor turşusu:
 H_3BO_3 ГOCT 18704-78;
11. Xlorplatin turşusu heksahidrat:
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ TY 2612-034-00205067-2003;
12. Sirkonium oksixlorid oktahidrat:
99,99% XЧ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ TY 6-09-3677-74
13. Ammonium hidroortofosfat:
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ГOCT 3772-74.
14. Ammonium dehidroortofosfat:
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ГOCT 3771-74.

2.1. İon mübadilə üsulu ilə NaY seoliti əsasında CaY və NTECaY formalarının hazırlanması

İlkin material kimi 3AO Niyeqorodskie sorbenti (Rusiya) istehsal olunan NaY seoliti götürülmüşdür. Onun kristallığı 100%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol nisbəti 5 bərabər, tərkibində Na_2O -un miqdarı isə 13,1% təşkil edir. CaY formanı almaq üçün 110°C -də 4 saat müddətində qurudulmuş 50 q NaY seoliti götürülür, 1 litr həcmi olan kolbaya yeləşdirilir və onun üzərinə 500 ml 2%-li CaCl_2 məhlulu əlavə edilir və seolitin suspenziyası alınır. Kolba qızdırıcının köməyi ilə suspenziyanın temperaturu 90°C -ə qədər çatdırılır və daima qarışdırılaraq bu temperaturda 2 saat müddətində emal olunur.

Bundan sonra seolitin üzərindən istifadə olunmuş məhlul kənarlaşdırılır və yenidən seolitin üzərinə təzə hazırlanmış 500 ml 2%-li CaCl_2 məhlulu əlavə olunur və yenidən həmin şəraitdə ion mübadiləsi aparılır. İon mübadiləsi təzə hazırlanmış CaCl_2 məhlulu ilə 4 dəfə aparılır. Mübadilə başa çatdıqdan sonra seolitin üzərində işlənmiş

məhlul kənarlaşdırılır və seolit distillə suyu ilə Cl^- ionu tam yox olana qədər (AgNO_3) yuyulur. Yuyulmuş seolit otaq temperaturunda 16 saat, quruducu şkafda 110°C -də 4 saat və mufel sobasında 350°C və 550°C -də uyğun olaraq 4 saat müddətində emal olunur. Atom-adsorbsion metodu ilə müəyyən olunmuşdur ki, bu metodika ilə hazırlanan CaY-formasında Na^+ kationları daha böyük ölçüdə olan Ca^{2+} kationlara ion mübadiləsi 86% təşkil edir. Seolitdə qalan Na^+ kationları daha böyük ölçüdə olan Ca^{2+} ionları üçün əlçatmaz yerdə yerləşdiyi səbəbindən onlar mübadilə olunmur. Mübadilə dərəcəsini artırmaq üçün aralıq közərmə üsulundan istifadə olunmuşdur. Alınmış 0,86 CaNaY seoliti mufel sobasında 550°C -də 4 saat közərdilir və yenidən 3 dəfə 2% CaCl_2 məhlul ilə ion mübadiləsi aparılır. Bu halda ion mübadilə dərəcəsi 93%-ə qədər yüksəlir. İon mübadilə dərəcəsinin artması termiki emal nəticəsində qalıq Na^+ kationlarının Ca^{2+} ionları üçün əlçatan pozisiyalara miqrasiya olunması ilə əlaqədar olur. Yuxarıda təsvir etdiyimiz metod ilə Y seolitinin 0,86 CaY və 0,93 CaY formaları hazırlanır.

İon mübadiləsi üsulu ilə NTECaY formaları almaq üçün müəyyən miqdarda 550°C -də közərdilmiş 0,86 CaY yaxud 0,93 CaY seoliti götürülür və onun üzərinə müəyyən miqdarda 1%-li $\text{NTE}(\text{NO}_3)_3$ məhlulu əlavə olunur. Bu qarışıq 90°C -ə qədər qızdırılır və həmin temperaturda qarışdırılaraq 2 saat müddətində emal olunur. Seolit suspenziyadan ayrılıb çökəndən sonra onun üzərindən işlənmiş məhlul kənarlaşdırılır və seolit distillə suyu ilə NO_3^- ionları tam yox olana qədər (difenilamin) yuyulur, otaq temperaturunda qurudulur (16 saat), quruducu şkafda 110°C 4 saat və mufel sobasında 350 və 550°C -də uyğun olaraq 4 saat müddətində emal olunur. Bu üsul ilə NTECaY seolit formaları hazırlanır.

Təmiz halda seolitləri həb şəkilə saldıqda onları mexaniki davamlılığı çox aşağı olur və katalitik reaktorda proses aparmaq çətinləşir. Bu səbəbdən onun aktivliyinə təsir etməyən və yalnız mexaniki davamlılığını artırmaq üçün seolitinin tərkibinə inert maddə olan bərkidici Al_2O_3 istifadə olunur.

CaY və NTECaY seolitləri dənəvər formada almaq üçün həmin seolitlər közərmə emalından keçdikdən sonra hesablanmış miqdarda AlOOH hidrogeli ilə bircinsli kütləyə çevrilir, nəm şəklində şprisdən keçirilərək ilanvari sonra isə kəsilərək dənəvər

formasını alır. Katalizatorun tərkibində seolitlə kütləsi 75%, Al_2O_3 kütləsi isə 25% təşkil edir. Katalizator dənəvər formada farfor kasaya yerləşdirilir və mufel sobasında 350°C və 550°C temperaturalarda uyğun olaraq 4 saat müddətində közərdilir.

2.2. Y seoliti əsasında platinləşdirilmiş yaxud palladiumləşdirilmiş katalizatorların hazırlanması

İlk olaraq $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ yaxud $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ammiakların duru 1%-li məhlulu hazırlanır. CaY yaxud NTECaY seolitləri mufel sobasında 110°C -də 4 saat müddətində qurudulur, mufel sobasında 550°C -də 2 saat müddətində közərdilir və eksikatora otaq temperaturuna qədər saxlanılır. Bundan sonra qurudulmuş seolit otaq temperaturunda 2 saat müddətində müntəzəm qarışmaqla nəm tutumuna görə 1%-li $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ yaxud $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ məhlulların müəyyən miqdarı ilə hopdurulması aparılır, rotor buxarlandırıcıda su kənarlaşdırılır, alınan seolit toz şəklinə keçirilir, havada və quruducu şkafda (110°C , 4 saat) qurudulur və 350°C və 550°C -də mufel sobasında uyğun olaraq 2 saat müddətində közərdilir. Pt və Pd miqdarı 100 qır katalizatora görə hesablanır və onun katalizatorunda miqdarı 0,5 küt% təşkil edir. Közərdilmiş seolit eksikatora otaq temperaturuna qədər soyudulur və dənəvər şəklində almaq üçün AlOOH hidrogeli ilə əqiq həvəngdəstə bircinsli kütlə alınana qədər qarışdırılır. Bundan sonrakı prosedür 2.1-ci paragrafda olduğu kimidir.

2.3. Y seoliti əsasında bimetallik katalizatorların hazırlanması

2.1 yarımbölmədə göstərilən metodika üzrə hazırlanmış NTECaY seoliti 4 saat müddətində 110 - 120°C -də qurudulur, farfor kasaya yerləşdirilir və onun üzərinə müəyyən həcmdə izopropil spirtində həll olunmuş GeCl_4 yaxud SnCl_4 məhlulu əlavə olunur. Qarışıq otaq temperaturunda 2 saat müddətində saxlanılır.

Soruducu şkafda bir sutka otaq temperaturunda saxladıqdan sonra, tozvarı şəkildə salınır və 4 saat müddətində 110°C - 120°C qurudulur. Bundan sonra onun üzərinə müəyyən miqdarda 1%-li $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ yaxud $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ məhlulu əlavə olunur

və müntəzəm qarışdırılır. Bundan sonra məhlul buxarlandırılır və seolit toz şəklinə keçirilir. Bundan sonrakı prosedurlar 2.1 yaxud 2.2-ci paragrafdakı kimi aparılır.

2.4. Yüksək silisiumlu pentasil tipli seolitlərin dekationlaşmış formasının hazırlanması

Pentasil seolitlərin dekationlaşmış formalarını onların NH_4 -modifikasiyasından alınmışdır. İon mübadiləsi aparmaq üçün 1 M NH_4NO_3 məhlulu hazırlanmış və ilkin seolit bu məhlul ilə 10:1 nisbətində qarışdırılaraq suspenziya alınmışdır; suspenziya 80°C -yə qədər qızdırılır və 2 saat müddətində maqnit qarışdırıcı vasitəsilə müntəzəm qarışdırılır. Bundan sonra seolit çökdürülür və onun üzərindəki işlənmiş məhlul kənarlaşdırılır, yenidən 1M NH_4NO_3 məhlulu əlavə olunur və ion mübadiləsi həmin şəraitdə təkrar olunur. İon mübadilə proseduru 4 dəfə aparılır. Bundan sonra suspenziya distillə suyu ilə NO_3^- ionları tam yox olana qədər yuyulur, filtdən keçirilir, otaq temperaturunda 6 saat, quruducu şkafda $110\text{-}120^\circ\text{C}$ -də 4 saat qurudulur və mufel sobasında 4 saat uyğun olmaqla 350°C və 550°C -də közərdilir. Bu şəraitdə seolitın NH_4 -formasından ammoniyak ayrılır və onun H-forması alınır.

2.5. H-pentasil seoliti əsasında mono (Fe) və bimetallik (Zn-Fe; Cu-Fe) katalizatorların hazırlanması metodikası

Katalizatorun hazırlanması üçün 2.4 bölməsində alınması təsvir olunan pentasil seolitinin ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33\text{-}200$) H-formasından istifadə olunmuşdur. Modifikasiya aşağıdakı kimi aparılmışdır:

4 saat $110\text{-}120^\circ\text{C}$ -də qurudulmuş H-pentasil seoliti alüminium oksidin zol məhluluna əlavə olunur və qarışdırılır. Ayrı qabda heksametilentetraamin məhlulu hazırlanır və bu məhlula katalizatorun tərkibində 1,0-2,0 küt % fosfor olması üçün hesablanmış miqdarda ammonium hidrofosfat əlavə olunur və qarışıq yağ hamamda 90°C -də dispersləşdirilir və hidrogel əmələ gələnə qədər 150°C -də saxlanılır. Hidrogel kürələri hamamdan kənarlaşdırılır, 1%-li ammoniyakın məhlulunda yuyulur, havada

quruducu şkafda (4 saat) qurudulur və 550°C-də 4 saat müddətində közərdilir. Közərdilmiş kürələr katalizatorun tərkibində 1,0-3,0 küt% dəmirə görə hesablanmış dəmir nitrat məhlulu ilə hopdurulur. Dəmir nitrat məhlulunda kürələr otaq temperaturunda 4 saat saxlanılır və sonra məhlul tədricən buxarlandırılır, 4 saat müddətində 110-120°C-də qurudulur və uyğun olaraq 4 saat 350°C və 550°C-də közərdilir.

Bimetallik katalizatorları hazırlamaq üçün dəmir ilə modifikasiya olunmuş nümunələr katalizatorun tərkibində sink, nikel və misin miqdarı 0,5-1,5 küt% olmaqla hesablanmış miqdarda onların nitrat duzları ilə hopdurulması aparılır. Hazırlanmış katalizatorların hamısı yuxarıda qeyd olunduğu kimi qurudulur və közərdilir. Katalizatorun tərkibində Al_2O_3 -ün miqdarı 25 küt% təşkil edir.

2.5.1. Hopdurma üsulu ilə pentasil seoliti əsasında fosfor yaxud borla modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorların hazırlanma metodikası

P və B-la modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorların hazırlanması aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:

I – pentasil seolitin dekationlaşmış formasının hazırlanması;

II – seolitin dekationlaşmış formasını ayrı-ayrılıqda metalların duzlarının, ammonium hidrofosfat və ortobor turşunun məhlulları ilə hopdurulmasının aparılması;

III – modifikasiya olunmuş pentasillərin qurudulması, közərdilməsi. Bu mərhələdə Me-H-pentasil, P-H-pentasil və B-H-pentasil seolitləri alınır.

IV – közərdilmiş seoliti alüminium hidroksidin pastası ilə dənəvərləşdirilməsi, qurudulması və közərdilməsi. Bu mərhələdə tərkibində 25,0 küt% olan Me-H-pentasil, P-H-pentasil və B-H-pentasil katalizatorları alınır.

V – III mərhələdə alınan Me-H-pentasil, P-H-pentasil yaxud B-pentasil seolitlər keçid metalların (Ni, Fe, Zn, Cu, Zr, Co) nitrat yaxud asetat duzlarının məhlulları ilə hopdurulması aparılır.

VI – Metallar ilə modifikasiya olunmuş pentasil seolitləri qurudulur və közərdilir. Bu mərhələdə monometallik Me-P-pentasil, Me-P-pentasil və bimetallik Me-Me-H-

pentasil seolitlər alınır.

VII – Közərdilmiş Me-H-pentasil, P-H-pentasil və B-H-pentasil seoliti alüminium hidroksidin pastası ilə dənəvərləşdirilir və közərdilir. Bu mərhələdə tərkibində 25,0 küt% Al_2O_3 olan Me-P-pentasil, Me-B-pentasil və Me-Me-pentasil katalizatorları alınır.

VIII – P-H-pentasil yaxud B-H-pentasil seolitləri ardıcıl olaraq müxtəlif metalların duzlarının məhlulları yaxud iki müxtəlif metal duzlarının qarışıq məhlulları ilə hopdurulması aparılır.

IX – hopdurulma başa çatdıqdan sonra seolit qurudulur, közərdilir, alüminium hidroksidin pastası ilə dənəvərləşdirilir və yenidən qurudulur və közərdilir. Bu mərhələdə P yaxud B-la modifikasiya olunmuş bimetallik seolit katalizatorlar alınır. Onların tərkibində bərkidici olan Al_2O_3 -ün miqdarı 25,0 küt% olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorların hazırlanmasında qurudulma 4 saat müddətində 110-120°C-də, közərdilmə isə uyğun olaraq 4 saat müddətində 350°C və 550°C-də aparılmışdır.

2.6. Modifikasiya olunmuş biseolit katalizatorların hazırlanma metodikası

Biseolit katalizatoru hazırlamaq üçün Y növlü ($SiO_2/Al_2O_3=5$) və ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=33-61$) növlü seolitlərdən istifadə olunmuşdur. Katalizatorların hazırlanması üçün öncə CaY, NTECaY və HZSM-5 seolitlər 2.4 bölmədə göstərilən metodika üzrə alınır.

NTECaY və HZSM-5 seolitlərin müəyyən miqdarı götürülür, qarışdırılır və 4 saat müddətində qurudulur və bu qarışıqın üzərinə müəyyən həcmdə platin yaxud palladium tetraaminxlorid məhlulu əlavə olunur və 80°C-də 2 saat müddətində ion mübadiləsi aparılır.

Bimetallik biseolit katalizatoru hazırladıqda isə NTECaY+HZSM-5 qarışığının üzərinə müəyyən miqdarda germanium (IV) xloridin, stannum (IV) xloridin izopropanolda olan məhlulu, yaxud nikel və kobalt asetat duzlarının məhlulları ilə 4 saat müddətində hopdurulması məhlulun buxarlanması, qurudulması və közərdilməsi

aparılır. Bundan sonra isə modifikasiya olunmuş biseolit nümunənin platin yaxud palladiumun tetraaminxlorid məhlulu ilə ion mübadiləsi aparılır. İon mübadiləsi başa çatdıqdan sonra modifikasiya olunmuş biseolit tərkiyinə 25,0 küt% Al_2O_3 oksidi daxil edilir, dənəvərləşdirilir, qurudulur və közərdilir.

2.7. Sintez olunmuş katalizatorların ammonyakın temperatur-proqramlaşmış desorbsiya üsulu (TPD) ilə turşu mərkəzlərinin təbiətinin və qüvvəsinə görə paylanmasının təyini metodikası

Tədqiq olunan katalizatorların turşu xassələri helium qazın axınında ammonyakın desorbsiyasına görə termodesorbsiya qurğusunda təyin olunmuşdur. Ammonyakın TPD üsulu ilə nəticələr almaq üçün 0,2 q nümunə quru hava axınında $500^{\circ}C$ -də 4 saat müddətində közərdilir, həmin temperaturda 1 saat müddətində helium qazı ilə emal olunur, otaq temperaturuna qədər soyudulur və 30 dəqiqə 1/1 nisbətində həcmə görə helium və ammonyakın qarışığı ilə üfürülür. Bundan sonra 1 saat müddətində nümunə ilə zəif birləşən ammonyak $100^{\circ}C$ -də helium qazı ilə kənarlaşdırılır, otaq temperaturuna qədər soyudulur və $10^{\circ}C/dəq$ sürətlə $50-600^{\circ}C$ temperatur intervalında proqramlaşmış qızdırılması aparılır. Bütün hallarda qazların verilmə sürəti 0,5ml/san bərabər olur. Desorbsiya piklərində (formalarda) olan ammonyakın miqdarından tədqiq olunan nümunələrdə turşu mərkəzlərin qatılığı (mmol/q katalizator) təyin olunmuşdur.

Qazoqromatoqrafik metod ilə adsorbsiya olunan ammonyakın miqdarının təyinin xətası $\pm 3\%$ təşkil edir.

2.8. Sintez olunmuş katalizatorların xüsusi səthinin məsamələrin paylanmasını, həcmnin və diametrinin təyini

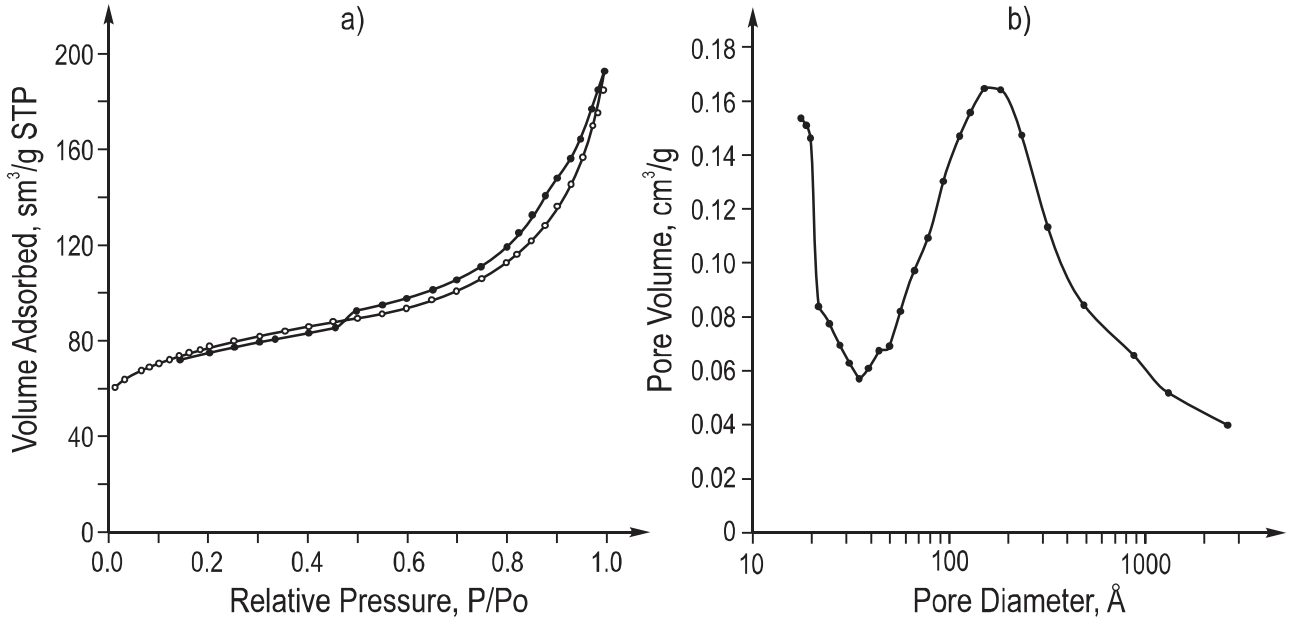
Heterogen sistemlərin müxtəlif reaksiyaların sürətləndirmə qabiliyyəti onun xüsusi səthi, məsamələrin həcmi və mikro-, mezo-, makroməsamələrin paylanması ilə təyin olunur. Müəyyən quruluşlu məhsulların əmələgəlməsi katalitik sistemin

məsamələrinin konfigurasiyasından və ölçülərindən asılı olur. Sintez olunmuş katalitik sistemlərin xüsusi səthi, mikroməsamələrin ümumi həcmi, məsamələrin ölçüləri, məsamələrin orta diametri «Micrometrics» firmanın «ASAP-2000» cihazında azotun aşağı temperaturlu adsorbsiya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Tədqiqat üçün 0,2-0,3 qram dəqiq çəkilmiş nümunə ampula yerləşdirilir və 3 saat müddətində 528 K-də 30 mTopp təzyiqində onun deqazlaşdırılması aparılır. Azotun aşağı temperaturlu adsorbsiyası 77 K-də aparılmışdır. Sintez olunmuş nümunələrin xüsusi səthi, mikroməsamələrin sahəsi, məsamələrin ümumi həcmi BET (Branner – Emmet – Teller) və BJH (Barret – Djoyner – Halent) metodları ilə məsamələrin orta diametri və 17,00-30000 Å intervalda məsamələrin ümumi həcmnin ölçüləri (Å) BJH adsorbsiyon metodu ilə təyin olunmuşdur.

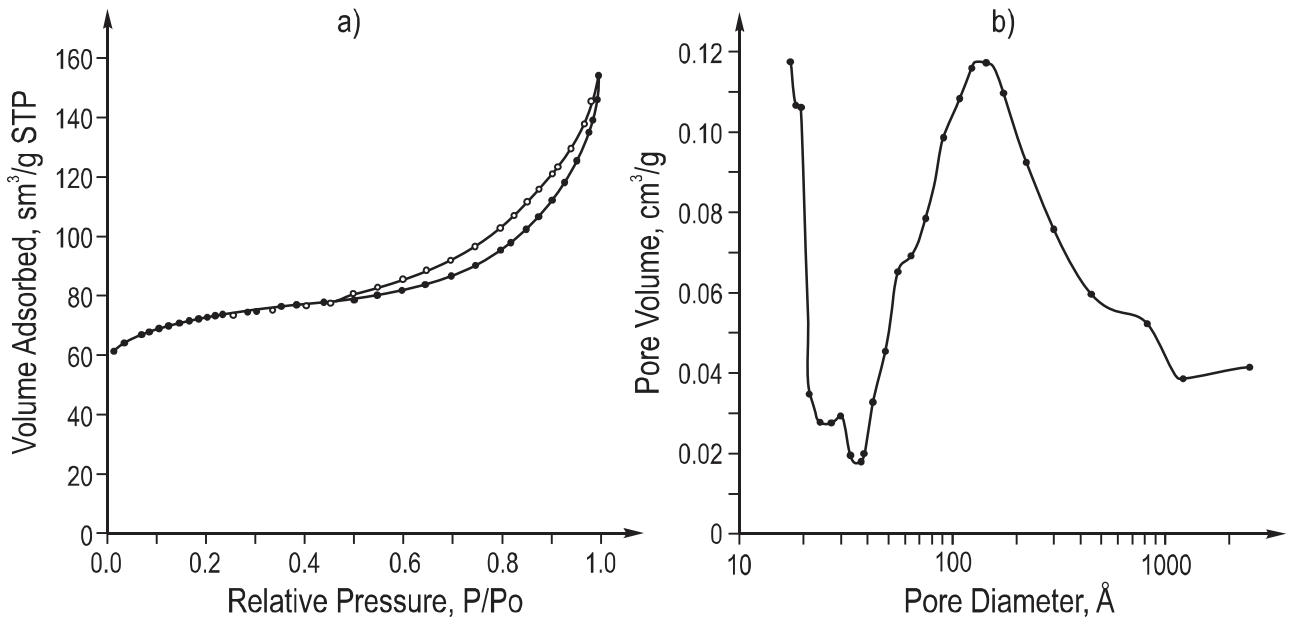
Alınmış nəticələrdən görünür ki, hopdurma seolitinin tərkibinə üsulu ilə sink modifikatoru daxil etdikdə onun xüsusi səthi, mikroməsamələrin səthi, xüsusi ümumi məsamələrin həcmi, məsamələrin orta diametri və mikroməsamələrin həcmi dəyişir.

HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$) seoliti yüksək inkişaf etmiş səthə malikdir. BET-üsuluna görə onun xüsusi səthinin sahəsi 266,2 m²/q təşkil edir. BJH metodu ilə ölçüsü 1700-30000 Å intervalında olan məsamələrin ümumi səthinin sahəsi 98,28 m²/q təşkil edir. Mikroməsamələrin həcmi isə 0,056 sm³/q təşkil edir. Modifikasiya nəticəsində katalizatorun ümumi səthi 241 m²/q-a qədər, ümumi məsamələrin həcmi 0,21 sm³/q-dan 0,18 sm³/q-a qədər azalır, mikroməsamələrin həcmi isə 0,072 sm³/q-a qədər artır. Modifikasiya nəticəsində ümumi xüsusi səthdə kimyəvi reaksiyanın getməsinə səbəb olan mikroməsamələrin payı artır. (124,5-dən 158,5 m²/q-a qədər). Bundan başqa modifikasiya nəticəsində ümumi həcmdə mikroməsamələrin payı 26,6 %-dən 37,7%-ə qədər artır. Alınmış nəticələr modifikasiya prosesində modifikatorun seolitinin karkası ilə qarşılıqlı əlaqəsinin olmasının və modifikatorun nanohissəcik şəklində seolitinin səthində və məsamələrdə yerləşməsinə təsdiq edir.

HZSM-5 (şəkil 2.8.1) və 2,5% (şəkil 2.8.2) Zn-HZSM-5 seolit katalizatorları üçün adsorbsiya olunmuş azotun həcmnin nisbi təzyiqdən (P/P_0) və məsamənin diametrindən asılılığı verilmişdir. HZSM-5 və 2,5% Zn-HZSM-5 nümunələrin izotermlərinin ilkin hissəsi mikroməsaməli oblastı əhatə edir



Şəkil 2.8.1. HZSM-5 seolit üçün adsorbsiya olunmuş azotun həcmnin (a) nisbi təzyiqdən (P/P_0) və məsamənin diametrindən asılılığı (b)



Şəkil 2.8.2. 2.5%Zn-HZSM-5 katalizator üçün adsorbsiya olunmuş azotun həcmnin (a) nisbi təzyiqdən (P/P_0) və məsamənin diametrindən asılılığı (b)

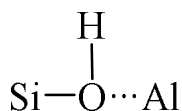
Nümunələrin izotermlərində orta və yüksək təzyiqlərində histerezis ilməsinin olması və $P/P_0 > 0,9$ -da izotermin kəskin genişlənməsinin baş verməsi makroməsələrin azalması və mezoməsələrin artmasını təsdiq edir. Görünür ki, modifikasiya nəticəsində BET-ə görə məsələrin orta diametri $4V/A$ azalır, BJH adsorbsion metoda görə isə artmasını göstərir (şəkil 2.8.2).

2.9. Sintez olunmuş metal seolit katalizatorların İQ-spektroskopiya üsulu ilə turşu mərkəzlərinin təbiəti və miqdarının təyini

Ədəbiyyat məlumatlarına [31, s.17-18; 52, s.33-34; 94, s.10-12] görə seolit kristalların səthindəki turşu mərkəzlər koksəmələgəlmə proseslərində aktiv iştirak edərək seolit katalizatorların katalitik effektivliyini azaldır. Seolitlərin ion mübadilə qabiliyyəti onların modifikasiya nəticəsində adsorbsiya, turşu və katalitik xassələrinin kəskin dəyişməsinə səbəb olur. İlkin seolitdə natrium kationları çox yüklü kationlarla əvəz olunması onlara yeni xassələr verir. Seolit karkasında bir neçə mənfi yüklərin bir çox yüklü ionla tam kompensə olunmaması natriumun polivalent ionlara mübadiləsinə qeyri-ekvivalent edir. Bu halda belə ionların izafi müsbət yükü seolitə dehidratlaşması prosesinin gedişində ionların hidrat təbəqələrinin parçalanması nəticəsində əmələ gələn hidroksil qruplarla neytrallaşır [90, s.41]:



Göstərilən reaksiya seolitə Na-formasında olmayan və çoxyüklü kationlara mübadilə olunduqda onlarda turşu xassələri mərkəzlərin yaranmasını izah edir. Əmələgələn proton seolit karkasının Si – O – Al rabitələri ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq brensted turşu mərkəzlərinə cavabdeh olan körpücük hidroksil qrupları əmələ gətirir.



600-700°C-də seolitin termiki emalı nəticəsində onun səthinin bir hissəsinin dehidroksilləşməsi baş verir və üçkoordinasiyalı alüminium atomların əmələgəlməsinə (lyuis turşu mərkəzləri) səbəb olur.

Müxtəlif fərdi maddələrin seolitlərdə adsorbsiyasının tədqiqi və onların səthin müxtəlif mərkəzlərilə spesifik qarşılıqlı təsiri İQ-spektrlərin əsasında seolitlərdə turşu mərkəzlərin təbiətini və qatılığının təyininə imkan verir [29, s.70-72; 38, s.679-680; 39, s.558-559; 45, s.34-35; 91, s.136-137].

Müxtəlif molekul-zondların adsorbsiyasının köməyi ilə müxtəlif təbiətli turşu mərkəzlərin öyrənilməsi üçün İQ-spektroskopiya əlverişli metoddur. Katalitik sistemlərin turşu xassələrinin təyini üçün molekul-zond kimi piridin və karbon 2-oksiddən geniş istifadə olunur. ZSM-5 seolitdə «körpücük» turşu xassələri (brensted turşu mərkəzi) OH-qruplar İQ-spektrdə 3610 sm^{-1} udma zolağı, xarici səthdə yerləşən brensted turşu mərkəzləri $3720\text{-}3725\text{ sm}^{-1}$ udma zolağı ilə xarakterizə olunur. Piridin adsorbsiya olunduqda seolitin OH-qruplarını xarakterizə edən 3610 sm^{-1} və $3720\text{-}3725\text{ sm}^{-1}$ zolaqlar yox olur. Brensted və lyuis turşu mərkəzlərini uyğun olaraq xarakterizə edən 1450 sm^{-1} udma zolaqları əmələ gəlir.

İQ-spektroskopik tədqiqatlar FTIR-7600 cihazında çəkilmişdir. Modifikasiya olunmuş seolitlərin karkasının rəqs spektrlərinin ($1000\text{-}400\text{ sm}^{-1}$) almaq üçün nümunəni KBr-La tabletləşmə metodundan (kütlə payı, mq 1:300) istifadə olunmuşdur. Katalizatorlarda OH-qrupların rəqs spektrləri ($4000\text{-}3000\text{ sm}^{-1}$) həb 10^{-4}Pa təzyiqdə vakuumlaşdırılmış və otaq temperaturunda ölçülmə aparılmışdır. Piridinin adsorbsiyasından öncə nümunə 450°C -də iki saat müddətində quru hava axınında emal olunmuş və sonra həmin temperaturda $10^{-2}\text{-}10^{-3}\text{ Pa}$ təzyiqə qədər vakuumlaşması aparılmışdır. Bundan sonra piridinin adsorbsiyası aparılmış (30 dəq) və $1100\text{-}1700\text{ sm}^{-1}$ oblastda udma zolaqları alınmışdır.

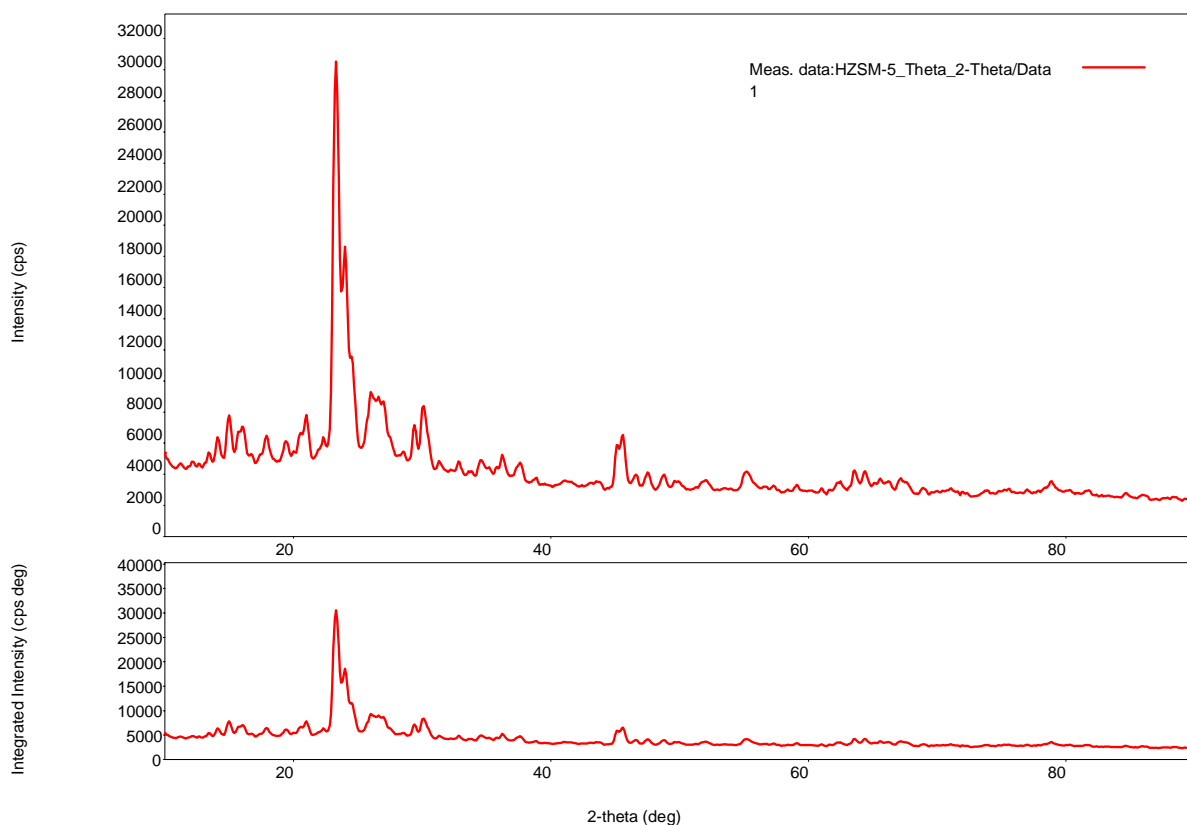
2.10. Azotun aşağı temperaturu adsorbsiya üsulu ilə katalizatorların xüsusi səthi və məsaməliyin təyini

Nümunələrin xüsusi səthinin və məsaməliyinin təyini azotun aşağı temperaturu

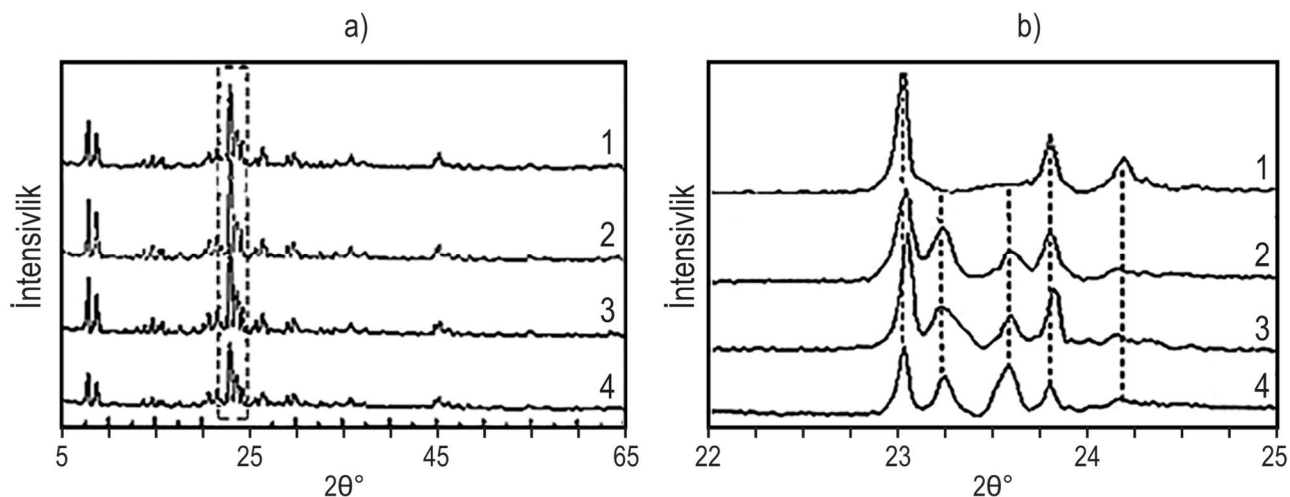
adsorbsiya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Tədqiqat Micromerites firmasının ASAP-2000 cihazında aparılmışdır. Analiz üçün 0,20-0,25 qr dəqiq çəkilmiş nümunəni analizatorun ampulasına yerləşdirilir. Nümunənin öncədən deqazlaşması 4 saat müddətində 528 K və 30 mTopp təzyiqdə aparılmışdır. Azotun adsorbsiya izotermərinin ölçülməsi 77 K-də aparılmışdır. Nümunələrin xüsusi səthi BET (Brauner – Emmet – Teller) ölçülərə görə məsələlərin paylanması BDX (Barret – Djoynər – Xalend) metodu ilə hesablanmışdır.

2.11. Sintez olunmuş katalizatorların rentgen faza və elektronmikroskopik tədqiqi

Tədqiq olunan katalitik sistemlərin keyfiyyət tərkibi RIGAKU «MINIFLEX» (CuK_α şüalanma) qifraktometrindən istifadə etməklə toz şəklində nümunələrin rentgen-faza analizi metodu ilə aparılmışdır. Şəkil 2.11.1-də HZSM-5, şəkil 2.11.2-də Zn-HZSM-5 nümunələrin difraktoqramları verilmişdir. PDF-2 məlum bazasından istifadə



Şəkil 2.11.1. HZSM-5 seolitin rentgenoqramı



Şəkil 2.11.2. Katalizatorların rentgenoqramları: 1 – HZSM-5, 2 – 1% Zn/HZSM-5, 3 – 2,5% Zn/HZSM-5, 4 – 3% Zn/HZSM-5.

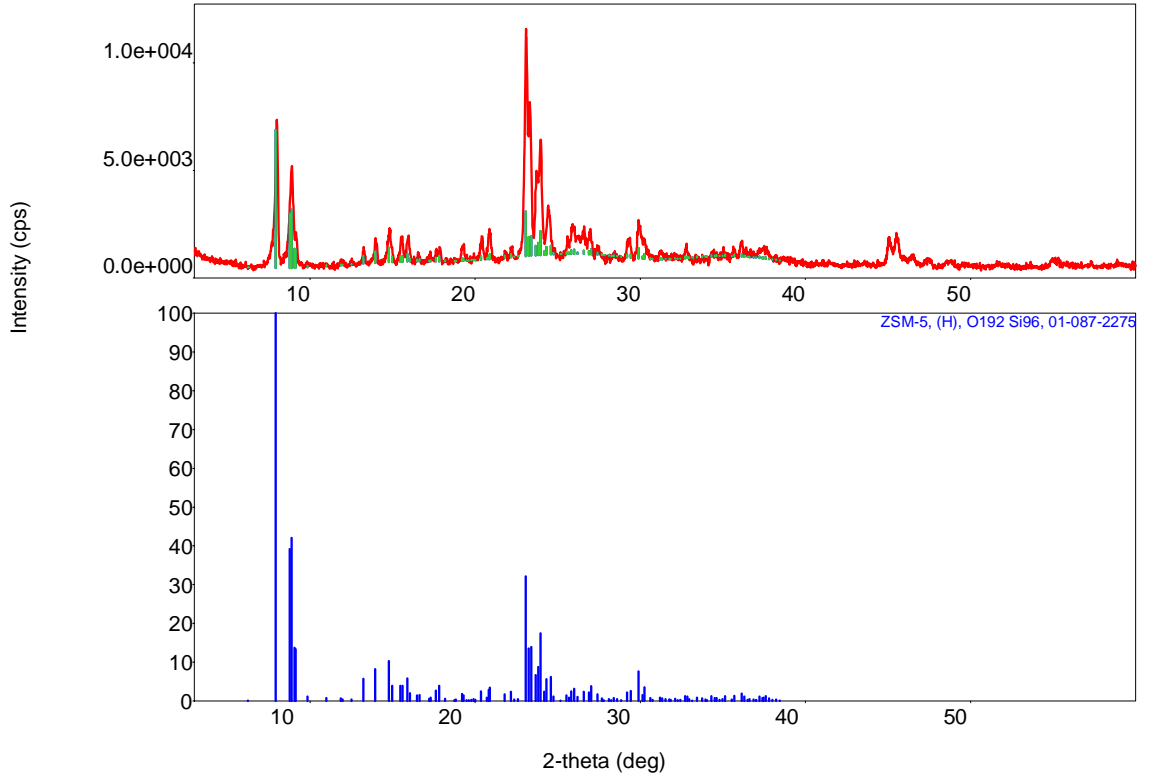
olunmaqla modifikasiya olunmuş nümunələrdə fazaların identifikasiyası aparılmışdır. Tədqiq olunan katalitik sistemin bütün reflekslərin aşkarlanması üçün dəqiqədə 2° sürətlə bucaqların skan olunması $20=3-80^\circ$ diapazonda çəkilişi aparılmışdır.

İlkin və modifikasiya olunmuş nümunələrin rentgenoqramlarından görünür ki, HZSM-5 seoliti Zn-lə modifikasiya olunduqda onun quruluşunda dəyişikliklər baş vermir. ZnHZSM-5 katalizatorun difraksiya tipləri HZSM-5 seolit difraksiya piklərinə uyğun gəlir ($2\theta=7.8^\circ, 8.7^\circ, 23.0^\circ, 23.8^\circ, 24.2^\circ$) (şəkil 2.11.3).

Rentgen faza analizinin nəticələrindən məlum olur ki, Zn seolitində yüksək dispers şəkildə paylandığı üçün onun müxtəlif növləri aşkarlanmamışdır. Həmin qanuna uyğunluq 3%Zn1%P-HZSM-5 katalizatorunun RFA üsulu ilə tədqiqindən alınan nəticələrdə də müşahidə olunur.

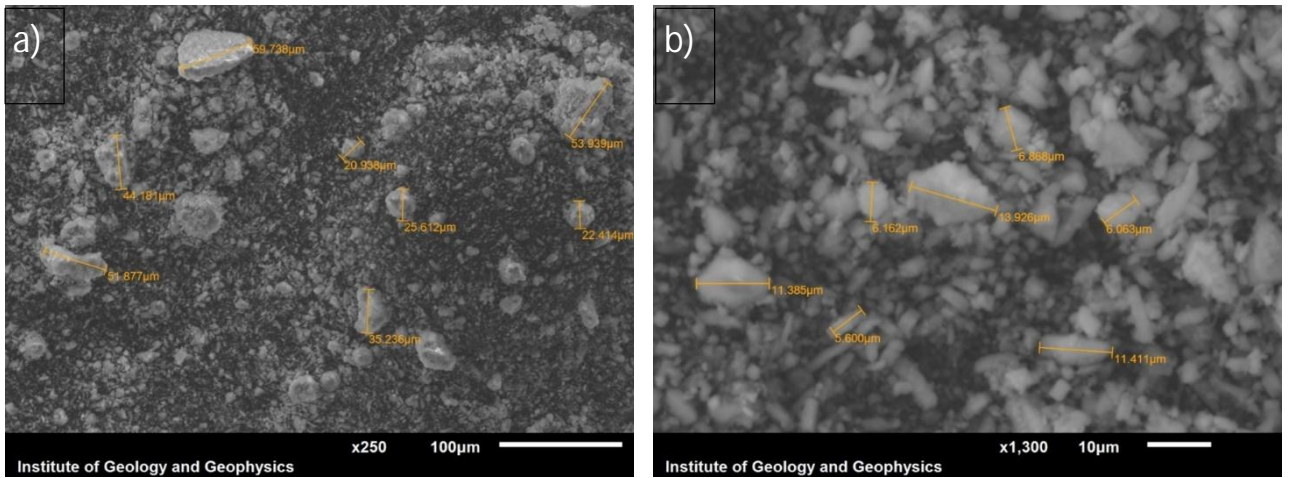
Seolitində modifikasiya olunan metalın və seolit kristallarının ölçüləri və forması Skayner elektron mikroskopu JEOL JS M 6610-2V cihazında tədqiq olunmuşdur.

Cihaz dənələrin, obyektin forma və ölçülərini eyni vaxtda tədqiq edilməsi, dənə və fazaların ölçülərinə görə paylanmasına, öz sahəsi və tədqiq olunan nümunələrin sahəsi üzrə kimyəvi elementlərin paylanması və faza tərkibinin müəyyən edilməsinə, eləcə də törəmə və əks olunmuş elektronlarda böyüdülməsinin geniş diapazonunda ($5x$ dən x 30000-ə qədər) obyekt təsvirlərin alınmasına miqdarı rentgen mikro-analizi aparmağa imkan verir.



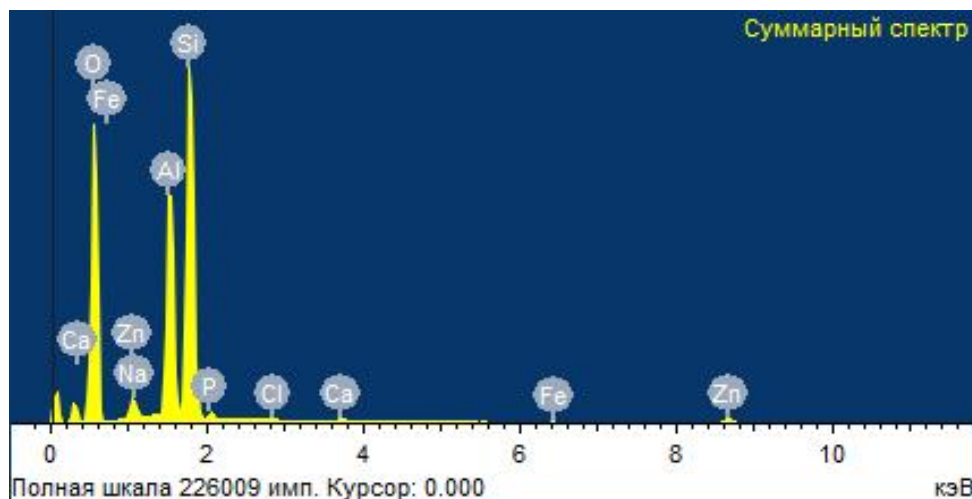
Şəkil 2.11.3. 3% Zn 1% P-HZSM-5 katalizatorunun rentgenoqramı

Reaksiyanın sürətlənməsində “bərk maddə (katalizator)-qaz” heterogen katalizatorun səthinin halı mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu səbəbdən 3%Zn 1%P-HZSM-5 katalizatorun morfolojiyası SEM üsulu ilə tədqiq olunmuş və şəkil 2.1.4-də 150 və 1300 dəfə böyüdülmüş mikrofotosundan görünür ki, seolitın yüksək xüsusi səthə malik olmasını onun laylı-ləçəkvari quruluşu təmin edir. Nümunənin mikrofotosunu dəfələrlə böyütdükdə polikrostallik aqreqata birləşən kristallitlər görünür.



Şəkil 2.11.4. SEM üsulu ilə alınmış 3% Zn 1% P-HZSM-5 katalizatorunun səthinin təsviri: a) 250 dəfə böyütdükdə; b) 1300 dəfə böyütdükdə.

Şəkil 2.11.5-də 3% Zn 1% P-HZSM-5 katalizatorunun EDS spektri verilmişdir. EDS metodundan alınan nəticələr əsasında katalizatorunda komponentlərin paylanması və miqdarı cədvəl şəklində verilmişdir (cədvəl 2.11.1)



Şəkil 2.11.5. 3% Zn 1% P-HZSM-5 katalizatorunun EDS-spektri.

Cədvəl 2.11.1

EDS analizinin nəticələrinə əsasən ZnP/HZSM-5 katalizatorunun komponent miqdarı

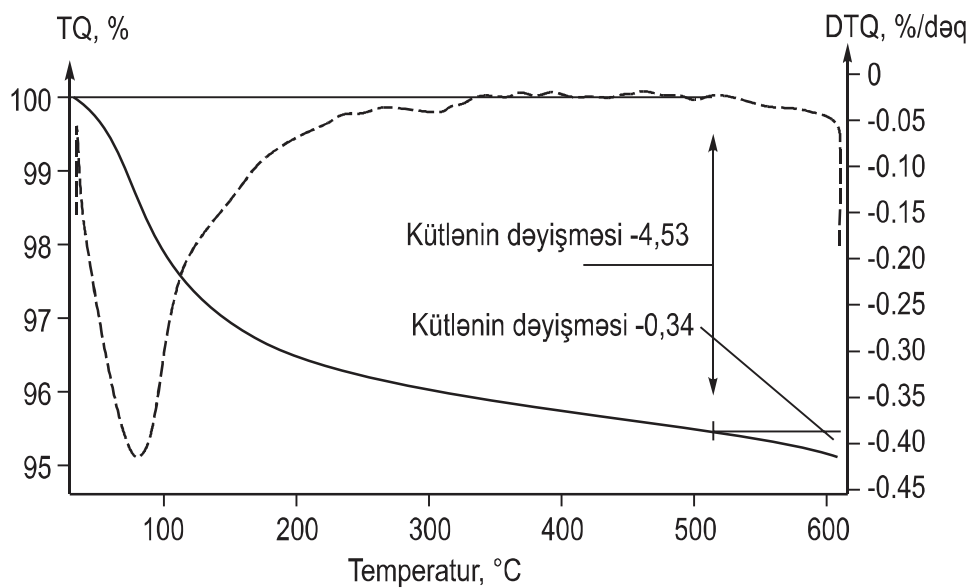
Element	Çəki, %	Atom, %	Birləşmə, %	Formulu
Na K	0.51	0.46	0.69	Na ₂ O
Al K	15.50	11.84	29.29	Al ₂ O ₃
Si K	29.57	21.70	63.25	SiO ₂
P K	0.93	0.62	2.14	P ₂ O ₅
Cl K	0.13	0.07	0.00	
Ca K	0.27	0.14	0.37	CaO
Fe K	0.18	0.06	0.23	FeO
Zn K	3.14	0.99	3.91	ZnO
O	49.78	64.12		
Cəmi:	100.00			

2.12. Termoqravimetrik analiz metodları. 2% Zn-HZSM-5 katalitik sistemin tədqiqi

Seolitlər karkas quruluşlu alümosilikatlardır. Onun quruluşunda böyük ölçülü ionlar 20 su molekulları yerləşən boşluqlar mövcuddur. Boşluqlarda yerləşən ionlar və su molekulları mütəhərrik olduğu səbəbindən onlar ion mübadiləsini və dehidratlaşmanın dönən olmasını təmin edir.

Nümunənin termoqravimetrik analizini NETZSCHTG 209F1 Libra cihazında aparılmışdır. Tədqiq olunan nümunə platin puta yerləşdirilir və müntəzəm olaraq 30°C/dəqiqə sürətlə 610°C-ə qədər qızdırılmış və nümunənin kütləsinin dəyişməsi qeydə alınmışdır.

Tədqiq olunan katalizatorunda kütlə enişi iki sahədən ibarət olur (cədvəl 2.12.1, şəkil 2.12.1) onları kütlənin dəyişməsi sürətini xarakterizə edən TQ əyrisinin törəməsinə (dTQ) görə ayırmaq mümkün olur. Kütlə itkisi əsasən aşağı temperaturlarda baş verdiyindən ehtimal etmək olar ki, qızdırma zamanı suyun desorbsiyası baş verir. 100°C-ə qədər səthdən, 100°C-dən yüksəkdə isə seolit məsamələrindən su ayrılır. Katalizatorun məsamələri daraldıqca suyun səthə miqrasiyası və desorbsiyası üçün daha yüksək temperatur tələb olunur.



Şəkil 2.12.1. Termiki emal zamanı 2,5% Zn-H ultrasil katalizatorun kütləsinin dəyişməsi qrafiki

2% Zn-HZSM-5 katalitik sistemin TQ analizi

Parametrlər	Qiymət, %	Temperatur, °C (dəqiqə)	Temperatur, °C (maks)
Kütlənin dəyişməsi (TQ)	-4,53	34,7	514,4
Kütlənin dəyişməsi (TQ)	-0,34	514,4	609,7

2.13. Sintez olunmuş katalizatorların katalitik aktivliyinin təyini metodikası

Sintez olunmuş mono,bimetallik,polimetallik və biseolit katalizatorlar n-C₅-C₈ parafin karbohidrogenlərin sənaye pentan fraksiyasının, C₅-C₆ benzin fraksiyaların (q.b. – 70°C) izomerləşmə reaksiyasında, düzdistillə benzin fraksiyaların (q.b. – 140-160°C) laboratoriya axın tipli qurğuda, atmosfer təzyiqdə hidrogen və hidrogensiz mühitdə aktivliyə görə sınaqdan keçirilmişdir.

Laboratoriya axın qurğusunda təcrübələr aşağıdakı kimi aparılmışdır.

Kvars reaktoru (uzunluğu 15 sm, diametri 10mm) aşağı hissəsinə kvars qırıntıları yerləşdirilir və onun üzərinə 4-5 sm³ miqdarda katalizator yüklənir, onun üzərinə kvars qırıntıları yerləşdirilir. Katalizator kvars hissələrin ortasında yerləşdirilir. Katalizatorun orta hissəsinə termocüt yerləşdirilir. Bundan sonra sobanın vasitəsilə katalizator hava axınında (5 l/saat) 500°C-ə qədər qızdırılır və həmin temperaturda 2 saat müddətində saxlanılır, reaktoru temperaturu 50°C-yə qədər soyudulur, 10 dəqiqə müddətində azot qazı ilə üfürülür, sonra hidrogen qazı mühitində (4 l/saat) temperatur 380°C-yə qədər qaldırılır və həmin temperaturda 2 saat müddətində saxlanılır. Reaktoru temperaturu termorequlyatorun köməyi ilə nizamlanır. Xammal reaktora dozatorun vasitəsilə verilir. Reaksiya məhsulları buz+duz ilə soyudulan qəbuledicidə yığılır.

İzomerləşmə reaksiyası 280-350°C temperatur intervalında, düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşməsi isə 330-450°C-də hidrogen və hidrogensiz mühitdə, atmosfer təzyiqdə, H₂:xammal=3:5 mol nisbətdə, həcmi sürət 1,0:2,0 saat⁻¹; reaksiya müddəti 0,5-250 saat şəraitlərində aparılmışdır.

III FƏSİL

n-C₆-C₈-PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİN VƏ C₅-C₆ DAR BENZİN FRAKSIYALARIN İZOMERLƏŞMƏSİ PROSESİNDƏ Y SEOLİTİ ƏSASINDA Bİ- VƏ POLİMETALLİK KATALİZATORLARININ XASSƏLƏRİ

3.1. n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında mono-, bi- və polimetallik Y seoliti əsasında katalizatorların katalitik xassələri

n-Parafin karbohidrogenlərin izomerləşmə reaksiyasında metalseolit katalizatorların katalitik aktivliyi və izomerləşmə seçiciliyi metallik komponentin təbiətindən, miqdarından və seolite daxil edilmə üsulundan mühüm dərəcədə asılı olur [15, s.6-7; 17, s.61]. Y seoliti əsasında katalizatorların aktivliyini və seçiciliyini artırılma üsullarından biri seolitləri f və d-metalları ilə modifikasiya olunmasıdır [40, s.22; 57, s.34; 67, s.14; 69, s.421; 70, s.104].

Bu səbəbdən Y seoliti əsasında Pt-tərkibli katalizator (0,5% Pt 0,86% CaY) f-metali holmium və d-metali nikel ilə modifikasiya olunmuş və hazırlanmış bi və polimetallik katalizatorların katalitik xassələri n-heksanın izomerləşmə reaksiyasında tədqiq olunmuşdur. Holmium ilə modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorların katalitik xassələri cədvəl 3.1.1-də verilmişdir. Görünür ki, monometallik Pt/CaY seoliti n-heksanın izomerləşmə reaksiyasında aşağı aktivliyə və seçiciliyə malik olur. İzoheksanların maksimal çıxımı (58,5 küt%) 350°C-də nail olunur, Pt/CaY katalizatorun tərkibinə 0,3-0,8 küt% holmium daxil edilməsi onun aktivliyinə və seçiciliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Monometallik katalizator holmium ilə modifikasiya olunduqda modifikatorun miqdarından asılı olaraq izomerləşmə reaksiyasının temperaturun 10-40°C-ə qədər aşağı salır. Monometallik katalizatorun tərkibinə 0,3 küt% holmium daxil etdikdə izomerləşmə reaksiyasının temperaturu 350°C-dən 330°C-ə aşağı düşür, izoheksanların çıxımı 58,5 küt%-dən 66,2 küt%-ə qədər seçicilik isə 89,8%-dən 95,4%-ə qədər artır. Katalizatorun tərkibində holmiumun miqdarının 0,5 küt%-ə qədər artırıqda isə optimal temperatur 320°C-yə qədər aşağı

düşür, izoheksanların çıxımı 71,1%-ə qədər artır. Bu temperaturda izomerləşmə seçiciliyi 94,8% təşkil edir. Bimetallik katalizatorun tərkibində holmiumun miqdarının 0,8 küt%-ə qədər artırıqda onun izomerləşmə aktivliyi və seçiciliyi bir qədər aşağı düşür. Optimal temperaturda (320°C) izoheksanların çıxımı 69,2% seçicilik isə 92,8% təşkil edir. Beləliklə, holmium metallı Pt/CaY katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə promotorlaşdırıcı təsir edir. Onun bimetallik Pt Ho/CaY katalizatorunda optimal miqdarı 0,5 küt% təşkil edir.

Cədvəl 3.1.1

n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında holmiumun miqdarının bimetallik 0,5% Pt Ho/CaY katalizatorun katalitik xassələrinə təsiri

Ho miqdarı, küt %	T, °C	Reaksiya məhsulların çıxımı, küt%			İzomerləşmə seçiciliyi, %
		C ₂ -C ₅	H-C ₆ H ₁₄	ε izo-C ₆ H ₁₄	
	280	0,4	87,1	12,5	96,9
	300	1,3	69,4	29,3	95,7
	320	2,1	55,8	42,1	95,2
	330	3,0	46,3	50,7	94,4
	350	6,6	34,9	58,5	89,8
0,3	280	0,2	74,7	25,1	99,2
	300	1,0	57,4	41,6	97,6
	330	2,8	30,6	66,2	95,4
	350	6,4	28,3	65,3	91,0
0,5	280	0,5	53,3	46,2	98,9
	300	1,8	34,5	63,7	97,2
	320	3,9	25,0	71,1	94,8
	330	5,7	24,7	69,6	92,5
0,8	280	0,9	50,8	48,3	98,1
	300	2,3	32,6	65,1	96,5
	320	5,3	24,5	69,2	92,8
	330	7,8	23,9	68,3	89,8

3.2. n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorlarının katalitik xassələri

Pt-tərkibli katalizatorların aktivliyini və seçiciliyini artırmaq üçün onların hidrodehidrogenləşdirici xassələrini dəyişməklə mümkün ola bilər [3, s.277-280; 5, s.66]. 0,5 küt% Pt 0,5 küt% Ho/CaY bimetallik katalizatorun aktivliyini və seçiciliyini artırmaq üçün d-metalı olan nikelin miqdarının onun xassələrinə təsiri öyrənilmiş və alınan nəticələr cədvəl 3.2.1-də verilmişdir. Görünür ki, polimetallik katalizatorun tərkibində nikelin miqdarı onun aktivliyinə və seçiciliyinə mühüm dərəcədə təsir edir. Bimetallik katalizatorun tərkibinə 0,1-0,2 küt% nikel daxil etdikdə onun aktivliyi və izomerləşmə seçiciliyi artır. Optimal temperaturda (320°C) izoheksanların çıxımı 72,4-73,5 küt%-ə qədər, izomerləşmə seçiciliyi isə 96,2-96,8%-ə qədər artır. Daha yüksək aktivlik (izoheksanların çıxımı 96,5%) və seçicilik 96,8% tərkibində 0,2 küt% nikel olan polimetallik katalizator göstərir.

Cədvəl 3.2.1

n-Heksanın izomerləşmə reaksiyasında nikelin miqdarının polimetallik 0,5% Pt 0,5% Ho Ni/CaY katalizatorun katalitik xassələrinə təsiri

Nikelin miqdarı, küt%	T, °C	Reaksiya məhsullarının çıxımı, küt%			İzomerləşmə seçiciliyi, %
		C ₂ -C ₅	H-C ₆ H ₁₄	ε izo-C ₆ H ₁₄	
0,1	300	1,1	34,6	64,5	98,4
	320	2,6	25,0	72,4	96,5
	330	3,6	24,2	71,2	95,1
0,2	300	1,3	33,5	65,2	98,0
	320	2,9	23,6	73,5	96,2
	330	4,3	23,9	71,8	94,3
0,3	300	1,8	35,1	63,1	97,2
	320	3,8	25,4	70,3	94,2
	330	5,6	25,3	69,1	92,5

Polimetallik katalizatorun tərkibində nikelin miqdarını 0,3 küt%-ə qədər artırıqda onun aktivliyi və izomerləşmə seçiciliyi bir qədər aşağı düşür. Optimal temperaturda (320°C) izoheksanların çıxımı 70,3 küt%-ə qədər, izomerləşmə seçiciliyi isə 94,2%-ə qədər azalır.

Beləliklə, n-hekstanın izomerləşmə reaksiyasında holmium (0,3-0,5 küt%) və nikel (0,1-0,2 küt%) ilə modifikasiya olunmuş Pt-tərkibli polimetallik katalizatorların katalitik təsirinin xüsusiyyəti monometallik Pt/CaY katalizatoru ilə müqayisədə aktivliyin və izomerləşmə seçiciliyin artırmasından ibarətdir.

3.3. C₅-C₆ benzin fraksiyaların izomerləşməsində Y seolit kation və bikation formaları əsasında Pt seolit katalizatorların aktivliyinin təbiəti

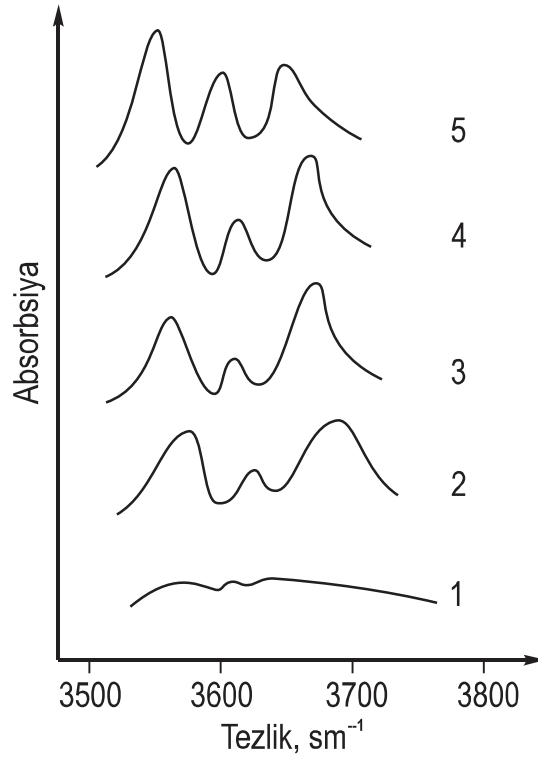
Seolit katalizatorların iştirakında n-parafin karbohidrogenlərin izomerləşməsi karbonium-ion mexanizmi ilə getdiyi üçün onların aktivliyi və seçiciliyi daha çox turşu mərkəzlərin təbiəti, qüvvəsi və qatılığı ilə şərtlənir.

NaY seoliti turşu mərkəzlərə malik olmadığı üçün karbonium-ion növlü reaksiyalarda aktivlik göstərmir. NaY seoliti çox yüklü kationlarla mübadilə olunduqda turşu mərkəzləri formalaşır. Seolitlərdə Na kationlarının ion mübadilə qabiliyyəti onların adsorbsiya və katalitik xassələrinin dəyişməsi üçün imkanlar yaradır. Seolitdə natrium kationları çoxyüklü kationlara mübadilə olunduqda onun səth xassələrində kəskin dəyişikliklər baş verir. Bu halda bir çoxyüklü kation özünə ekvivalent miqdarda natrium ionunu əvəz edir və seolitə yeni xassələr verir.

Çoxyüklü kationların elektrostatik sahəsi adsorbsiya olunan n-parafin molekullarına daha çox təsir edərək onun xassələrinə təsir edir. Bir çoxyüklü kation tərəfindən seolit karkasın bir neçə mənfi yükünü tam kompensə olunmadığı üçün natriumun çoxyüklü kationlara qeyri-ekvivalent mübadiləsinə səbəb olur. Bu zaman seolitə dehidratlaşması prosesinin gedişində ionların hidrat təbəqələrinin parçalanmasından əmələ gələn hidrosil qrupları izafi müsbət yükü neytrallaşdırır.

Göstərilən reaksiyalar çoxyüklü kationla mübadilə olunmuş seolitlərin turşu xassəyə malik olmasını göstərir. Əmələ gələn proton seolitə karkası ilə qarşılıqlı

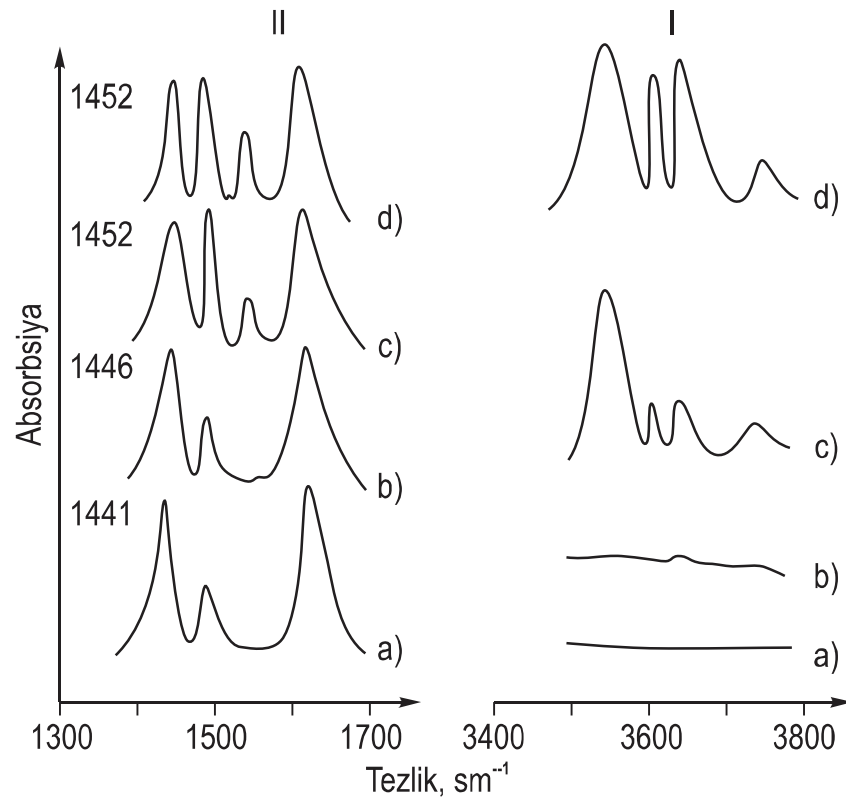
əlaqədə olaraq Brensted turşuluğuna (b) cavabdeh olan «körpücük hidroksil qrupları» əmələ gətirir. Şəkil 3.3.1-də NaY, CaY, HoCaY, NiHoCaY nümunələri üçün hidroksil qrupların valent rəqsi oblastında və adsorbsiya olunmuş piridinın IQ-spektrləri verilmişdir.



Şəkil 3.3.1. Pt tərkibli katalizatorların hidroksil qruplarının valent oblastında İQ spektrləri: 1 – NaY; 2 – CaY; 3 – NiCaY; 4 – HoCaY; 5 – NiHoCaY.

NaY seolitin IQ-spektrində 3600-3800 sm^{-1} oblastda heç bir udma zolaq müşahidə olunmur. Seoliddə Na kationları Ca^{2+} kationlarına mübadilə olunduqda intensivliyi çox zəif olan 3650 sm^{-1} udma zolağı görünür. CaY seoliddə Ca^{2+} ionların bir hissəsi Ho^{3+} və Ni^{2+} kationlara mübadilə olunduqda Brensted növlü hidroksil qrupların qatılığının artması səbəbindən 3650 sm^{-1} udma zolağının intensivliyi artır.

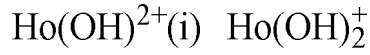
Çoxyükü kationun təbiəti hətta Lyuis turşu mərkəzini xarakterizə edən 3550 sm^{-1} udma zolağı intensivliyinə də təsir edir. Ni^{2+} kationları ilə müqayisədə CaY seolitin tərkibinə Ho^{3+} kationları daxil etdikdə 3550 sm^{-1} udma zolağın intensivliyi artır. Şəkil 3.3.2-də 1452 sm^{-1} udma zolağı piridinın Ni^{2+} və Ho^{3+} kationlarla koordinasiya birləşmiş piridinə aid olunur.



Şəkil 3.3.2. Pt tərkibli katalizatorların hidroksil qruplarının valent oblastında İQ spektrləri (I) və adsorbsiya olunmuş piridin (II): a – NaY, b – CaY; c – HoCaY; d – NiHoCaY

Seolit katalizatorunun aktiv mərkəzi Brensted mərkəzlərin qonşu aproton mərkəzlərlə qarşılıqlı əlaqədə olaraq induksiya effektlərinin hesabına qüvvətli turşu mərkəzlərindən ibarət mürəkkəb sistem kimi baxmaq olar. Holmium kationunun elektrostatik sahəsində su molekulun aktivləşməsi ya Brensted növlü bir hidroksil qrupun və holmiumla əlaqədə olan iki hidroksilin $\text{Ho}(\text{OH})_2^+$, ya da iki Brensted mərkəzin və holmiumla əlaqədə olan bir hidroksilin $\text{Ho}(\text{OH})^{2+}$ (11) formalaşdırıa bilər. Birinci halda holmium kationu formal olaraq seolit qəfəsinin iki mənfi yükünü kompensə edəcək, ikinci halda isə qəfəsin mənfi yükləri holmium kationları ilə kompensə olunur və eyni anda iki Brensted turşu mərkəzləri əmələ gəlir. $\text{Ho}(\text{OH})_2^+$ və $\text{Ho}(\text{OH})^{2+}$ – elektron-akseptor, yəni Lyuis turşu mərkəzləridir və İQ-spektrdə 3550 cm^{-1} udma zolağı ilə xarakterizə olunur.

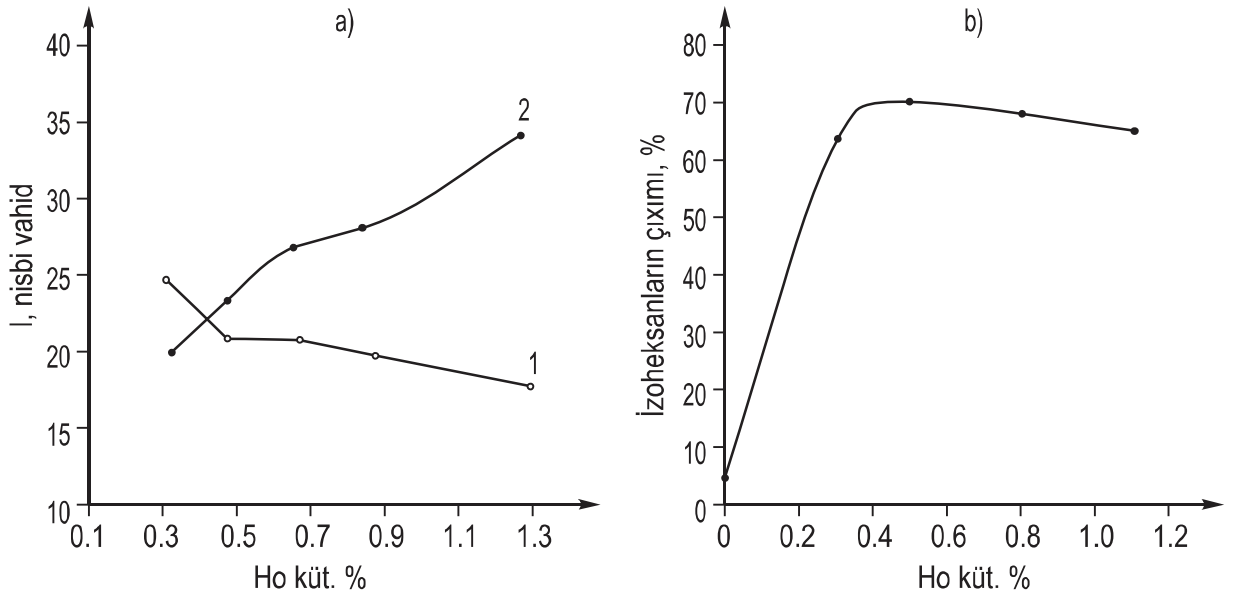
Beləliklə, Y seolit HoCaY (NiHoCaY) kation formalarda aşağıdakı mərkəzlər mövcud olur:



Karbonium ion növlü reaksiyaların getməsi üçün daha qüvvətli mərkəzlər tələb olduğundan III və IV mərkəzlər reaksiyada iştirak etmir. n-Parafin karbohidrogenlərin krekinqi və izomerləşmə reaksiyalarında seolitın I və II qüvvətli turşu mərkəzləri iştirak edir.

Pt/CaY katalizatoru çoxyüküklü kationlarla modifikasiya olunduqda Lyuis turşu mərkəzlərin (L) qatılığı artır və bu səbəbdən L və B – turşu mərkəzlərin nisbəti dəyişir.

Qeyd etmək lazımdır ki, n-heksanın və yüngül benzin fraksiyanın (q.b. – 70°C) tərkibində olan n-C₅-C₇ parafinlərin izomerləşməsi reaksiyasında yüksək izomerləşdirici aktivlik tərkibində holmiumun miqdarı 0,5 küt% və IQ-spektrdə I³⁶⁵⁰/I³⁵⁵⁰ udma zolaqlarının intensivliyinin nisbəti 0,73 olan Pt/HoCaY katalizatoru nümayiş etdirir. Pt-seolit katalizatorun tərkibində holmiumun miqdarını 0,3-0,8 küt% diapazonunda dəyişdikdə izoheksanların maksimum onun 0,5 küt% miqdarından keçir (şəkil 3.3.3).



Şəkil 3.3.3. İzoheksanların çıxımına görə qiymətlənmənin PtHoCaY katalizatorun udma zolaqları 3650 (1) və 3550 sm⁻¹ hidrosil qruplarının genezisində (a) və aktivliyinə (b) Ho-un miqdarının təsiri

Beləliklə, izomerləşmə reaksiyasında hər iki növ Brensted və Lyuis turşu mərkəzləri iştirak edir, lakin proton və aproton mərkəzlərin müəyyən nisbətində metalseolit katalizatoru yüksək izomerləşdirici aktivlik və seçicilik göstərir.

3.4. C₅-C₆ benzin fraksiyalarının (q.b. – 70°C) izomerləşmə prosesində bi və polimetallik Y seoliti əsasında katalizatorun katalitik xassələri

Avtomobil benzinlərin ekoloji xassələrinə qoyulan müasir tələblər qeyri-aromatik yüksək oktanlı komponentlərin istehsalının genişlənməsini zəruri şərtləndirir. Belə komponentlərin alınması proseslərin arasında yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsi sadə texnologiya və aşağı maya dəyəri ilə fərqlənir. Xammalın tərkibində olan mikro əlavələr və nəmə qarşı davamlı olan seolit katalizatorun iştirakında orta temperaturu (280-350°C) benzin fraksiyalarının izomerləşmə prosesi xlorlaşdırılmış katalizatorların iştirakında aparılan aşağı temperaturu prosedən daha üstündür [127, s.1-8].

Bunları nəzərə alaraq Y seoliti əsasında sintez olunmuş bi- və polimetallik katalizatorların katalitik xassələri yüngül benzin fraksiyalarının (q.b. – 70°C) izomerləşmə prosesində tədqiq olunmuş və alınan nəticələr cədvəl 3.3.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.4.1 görünür ki, monometallik MSKT (0,5% Pt/CaY) katalizatorun aşağı izomerləşmə aktivliyini göstərir. 320°C-də benzin fraksiyasında izopentanın miqdarı 14,2 küt%-dən 16,1 küt%-ə qədər, izoheksanların miqdarı isə 26,6 küt%-dən 31,5 küt%-ə qədər artır. Benzin fraksiyasının tərkibində izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 40,8 küt%-dən 45,5 küt%-ə qədər artır, oktan ədədi isə 69-dan 73,3 punkta yüksəlir. Bimetallik BMSKT (0,5% Pt 0,5% Ho/CaY) katalizatoru daha yüksək izomerləşmə aktivliyi göstərir. Onun tərkibində 0,5 küt% olan holmium yüksək promotorlaşdırıcı təsir göstərir.

Bu katalizatorun iştirakında izopentanın miqdarı 18,8 küt%-ə, izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 50,6 küt%-ə qədər artır və bu səbəbdən alınan benzin fraksiyanın oktan ədədi 77,2 punkta qədər yüksəlir. Bimetallik katalizator 0,2 küt% Ni (PMSKT-1) və Ge (PMSKT-2) modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə aktivliyi və seçiciliyi daha yüksək olur. Polimetaseolit katalizatorların iştirakında benzin

fraksiyasının tərkibində izopentanın miqdarı 20,1-21,5 küt%-ə qədər, izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 53,0-54,7 küt%-ə qədər artır, oktan ədədi isə 80,3-81,0 punkta qədər yüksəlir.

Cədvəl 3.4.1

Mono-bi və polimetallik Y seolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) izomerləşmə prosesinin göstəriciləri (şərait: T=320°C, V=1,0 saat⁻¹, H₂/xamal=3:1(mol))

Göstəricilər	Xammal	Katalizator			
		MSKT	BMSKT	PMSKT-1	PMSKT-2
Etan+propan	0,1	6,6	6,3	5,3	5,0
izobutan	0,6	1,9	2,1	2,9	3,0
n-butan	3,5	2,6	2,0	2,1	1,9
izopentan	14,2	16,1	18,8	20,4	21,5
n-pentan	28,9	26,2	22,1	21,5	20,7
tsiklopentan	5,7	5,8	5,9	5,2	4,8
2,2-dimetilbutan	0,2	3,7	5,3	5,9	6,1
2,3-dimetilbutan+ 2 metilpentan	15,6	15,8	16,1	16,4	16,6
3-metil pentan	10,8	9,9	10,4	10,5	10,7
n-heksan	15,8	8,3	7,2	7,5	8,1
metiltsikloheksan	3,6	2,5	2,4	2,1	1,6
tsikloheksan	0,1	0,2	0,3	0,1	-
benzol	0,9	0,4	0,2	-	-
izo-C ₅ -C ₆ k/h miqdarı	40,8	45,5	50,6	53,0	54,7
Oktan ədədi, TM	69	73,3	77,2	80,3	81,0

Qeyd: MSKT – monometallik seolit katalizator – 0,5% Pt/CaY; BMSKT – bimetallic seolit katalizatoru – 0,5% Pt 0,5% Ho/CaY; PMSKT-1 və PMSKT-2 – polimetallik seolit katalizatorları – 0,5% Pt 0,5% Ho 0,2% Ni/CaY və 0,5% Pt 0,5% Ho 0,2% Ge/CaY

Xammalın tərkibində 0,9 küt% olan benzol polimetallik katalizatorun iştirakında tam çevrilməyə məruz qalır.

Beləliklə, Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorlar yüngül benzin fraksiyanın (q.b. – 70°C) izomerləşməsinin nəticələri verilmişdir. Görünür ki, C₅-C₆ fraksiyanın tərkibində n-pentanın və n-heksanın miqdarı uyğun olaraq 32,4 küt% və 16,2 küt% təşkil edir.

Polimetallik seolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) izomerləşməsinin nəticələri cədvəl 3.3.2-də verilmişdir.

Cədvəl 3.4.2

Polimetallik seolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) izomerləşməsi (şərait: V=1,0 saat⁻¹, H₂/xammal=3:1(mol)).

Göstəricilər	Xammal, küt%	PMKT-1			PMKT-2		
		320°C	330°C	350°C	320°C	330°C	350°C
ΣC ₂ -C ₄ parafinlər	5,3	8,7	9,1	15,6	8,3	8,6	14,6
İzopentan	16,4	26,3	28,1	28,8	27,2	29,3	30,1
n-pentan	32,4	21,7	19,8	17,7	21,3	19,7	17,3
Σ izoheksanlar	25,2	28,6	29,2	26,3	29,1	29,7	26,8
n-heksan	16,2	11,4	10,8	9,2	11,0	10,4	9,1
naftenlər	3,6	3,2	3,0	2,4	3,1	2,3	2,1
benzol	0,9	0,1					
izo-C ₅ -C ₆ k/h miqdarı	41,6	54,9	57,3	55,1	56,0	59,0	56,9
oktan ədədi, TM	69,4	79,2	82,1	79,4	80,2	82,6	81,6

Görünür ki, prosesin temperaturu karbohidrogenlərin çevrilməsinə mühüm dərəcədə təsir edir. Reaksiyanın temperaturunu 320°C-dən 350°C-yə qədər artırırdıqda C₅-C₆ fraksiyanın tərkibinə daxil olan karbohidrogenlərin parçalanması sürətlənir və qaz məhsulların miqdarı 8,7 küt%-dən 14,6-15,6 küt%-ə qədər artır. 320°C-də C₅-C₆

fraksiyanın tərkibində izopentanın miqdarı 16,4 küt%-dən 26,3-27,2 küt%-ə qədər, izoheksanların miqdarı 25,2 küt%-dən 28,6-29,1 küt%-ə qədər, oktan ədədi isə 69,4-dən 79,2-80,2 punkta qədər yüksəlir. Prosesin temperaturunu 330°C-yə qaldırdıqda fraksiyanın tərkibində izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 54,9-56,0 küt%-dən 57,3-59,0 küt%-ə qədər artır və bunun nəticəsində onun oktan ədədi 82,1-82,6 punkta qədər yüksəlir. Prosesin temperaturunu 350°C-yə qədər artırdıqda C₅-C₆ karbohidrogenlərin parçalanması sürətlənir və izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 56,9 küt%-ə qədər azalır. Bu səbəbdən C₅-C₆ fraksiyanın oktan ədədi azalaraq 81,6 punkt təşkil edir. Hər iki katalizatorun iştirakında fraksiyanın tərkibində benzol tam çevrilməyə məruz qalır. Alınmış nəticələr göstərir ki, 0,5% Pt 0,5% Ho 0,2% Ge/CaY polimetallik katalizator daha yüksək aktivlik göstərir. C₅-C₆ fraksiyaların tərkibinin müqayisəsi göstərir ki, tərkibində n-pentan və n-heksan karbohidrogenlərin miqdarı daha çox olan fraksiyanın izomerləşməsi nəticəsində oktan ədədi yüksək olan benzin fraksiyasının alınması mümkündür.

Cədvəl 3.4.3-də polimetallik seolit katalizatorun iştirakında benzin fraksiyanın (62-85°C) izomerləşmə prosesinin temperaturdan asılılığı verilmişdir. Görünür ki, bu fraksiyanın tərkibini əsasən C₆-C₇ n-parafin və naften karbohidrogenləri təşkil edir. Xammalın tərkibində benzolun miqdarı 1,8 küt% təşkil edir. Prosesin temperaturun 280°-dən 320°C-ə qədər artırdıqda qaz məhsulların miqdarı 2,6 küt%-dən 4,9 küt%-ə qədər artır, benzolun miqdarı 1,8 küt%-dən 0,1 küt%-ə qədər azalır, izoheksanların çıxımı isə maksimumdan keçir. Onların yüksək çıxımı 300°C-də müşahidə olunur və xammala görə 31,0 küt%-ə qədər artır.

Prosesin temperaturunun 320°C-ə qədər artırdıqda izoheksanların çıxımı 53,5 küt%-dən 52,3 küt%-ə qədər azalır. Alınmış nəticələrdən görünür ki, 280-300°C temperatur intervalında n-heksan mühüm dərəcədə izomerləşməyə məruz qalır. Onun katalizatda miqdarı 34,9 küt%-dən 14,4-16,8 küt%-ə qədər azalır. Bundan başqa prosesin gedişində metilsiklopentanın həlqəsinin açılması baş verir.

Polimetallik katalizatorun iştirakında hidrokrekinq prosesi zəif gedir. Optimal şəraitdə hidrokrekinq məhsulların miqdarı cəmi 3,1 küt%-i təşkil edir. Katalizatda benzolun miqdarı xammala görə 9 dəfə az olur. (0,2 küt%) Polimetallik Y əsasında

katalizatorun iştirakında alınan katalizat benzolun miqdarına görə müasir motor yanacaqların tələblərinə cavab verir.

Cədvəl 3.4.3

Polimetallik PMSKT-2 (0,5% Pt 0,2% Ge/HoCaY) seolit katalizatorunun iştirakında benzin fraksiyasının (62-85°C) izomerləşmə prosesinin göstəriciləri. (şərait: P=1,0 atm, V=1,0 saat⁻¹, H₂/xammal=3:1(mol))

Göstəricilər küt%	Xammal	Temperatur, °C		
		280	300	320
C ₂ -C ₄ -alkanlar	-	2,6	3,1	4,9
İzopentan	0,2	1,6	2,8	3,3
n-pentan	0,8	2,0	3,0	2,9
İzoheksanlar	22,5	50,3	53,5	52,3
n-heksan	34,9	16,8	14,4	14,2
İzoheptanlar	7,4	7,3	7,1	7,0
Metilsiklopentan	19,5	10,9	9,5	9,3
Tsikloheksan	8,4	5,9	5,5	5,3
Digər naftenlər	4,5	1,8	0,9	0,7
Benzol	1,8	0,6	0,2	0,1

Beləliklə, Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorlar orta temperaturlu yüngül C₅-C₆ fraksiyaların (q.b. – 70°C) və C₆-C₇ benzin fraksiyaların (q.b. – 85°C) izomerləşməsində yüksək aktivlik göstərməklə «bir keçiddə» onun oktan ədədini 12,0-13,2 punkt artıraraq yüksək oktanlı qeyri-aromatik C₅-C₆ və C₆-C₇ izomerizatların alınmasını təmin edir. Proses nəticəsində alınan izo-C₅-C₇ izomerizatı yüksək oktanlı «Avro-4» və «Avro-5» standartlarına cavab verən benzinlərin hazırlanmasında istifadə etmək olar.

3.5. Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorların iştirakında n-oktanın və n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsi

Motor və dizel yanacaqlarda istifadə olunan yüksək oktanlı izoalkanların neft xammalının dərin emalı nəticəsində alınması prosesi ən vacib istiqamətlərdən biridir və həmin proseslərdə benzin fraksiyalarının tərkibində n-alkanlar bifunksional katalizatorların iştirakında katalitik izomerləşməyə məruz qalırlar [14, s.87; 89, s.33-34].

Bifunksional katalizatorların izomerləşmə seçiciliyinin artırılması daşıyıcının turşu və metalın hidro-dehidrogenləşmə xassələrini dəyişməklə nail oluna bilər [17, s.60; 49, s.1036; 152, s.267].

Geniş benzin fraksiyaları (q.b. -125°C) naften və aromatik karbohidrogenlər ilə yanaşı C₅-C₈ alkanları ilə təmsil olunur. Həmin n- və izoalkanlar molekulların diametrlərinin ölçüləri 0,55-0,8 nm intervalında dəyişdiyinə görə onların izomerləşməsi üçün məsələlərin ölçüləri $\sim 0,9$ nm olan Y seoliti əsasında katalizatorlardan istifadə olunması daha perspektivdir [107, s.142; 112, s.120; 113, s.23].

Bundan başqa Y seoliti müxtəlif modifikasiyaedici əlavələr ilə modifikasiya etməklə onun turşu xassələrini nizamlamaq mümkündür.

Bu səbəbdən Y seoliti əsasında yeni bimetallik katalizatorların sintezi və onların katalitik xassələrinin model xammalı kimi n-oktanın izomerləşməsi reaksiyalarında tədqiqi böyük maraq kəsb edir.

Alınmış nəticələrin (cədvəl 3.5.1) görünür ki, 260°C -də Ca^{2+} ionunun mübadilə dərəcəsi 86 və 91% nümunələri ilə n-oktanın izomerləşməsi reaksiyasında aşağı izomerləşmə aktivliyi göstərilir. Lakin Pt/0,91 CaY katalizatoru Pt/0,86 CaY katalizatora nisbətən bir qədər yüksək aktivlik göstərir: onların iştirakında izooktanların çıxımı uyğun olaraq 25,2 və 20,6% təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunun 300°C -yə qədər qaldırıldıqda onların izomerləşmə aktivliyi bir qədər artır, seçiciliyi isə azalır. 300°C -də Pt/0,91 CaY və Pt/0,86 CaY katalizatorların iştirakında izooktanların çıxımı uyğun olaraq 40,1 və 37,1% seçiciliyi isə 73,9 və 74,2% təşkil edir. Bu nümunələrdə lantan ilə modifikasiya olunduqda onların aktivliyi

və izomerləşmə seçiciliyi artır. İzomerləşmə aktivliyi və seçiciliyi lantanın miqdarından mühüm dərəcədə asılı olur.

Cədvəl 3.5.1

n-Oktanın izomerləşməsi reaksiyasında modifikasiyaedici metalların qatılığının Y seoliti əsasında Pt-seolit katalizatorun katalitik xassələrinə təsiri

Nümunə №	Ca ²⁺ ion mübadilə dərəcəsi %	Metalın qatılığı, küt %		T, °C	Məhsulların çıxımı, küt %		İzomerləşmə seçiciliyi, %
		La	Ge		C ₂ -C ₆	Σ i-C ₈ -H ₁₈	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	86	-	-	260	2,6	20,6	88,8
				280	5,8	34,7	85,6
				300	12,9	37,1	74,2
2	91	-	-	260	3,3	25,2	88,4
				280	6,9	38,2	84,7
				300	14,1	40,1	73,9
3	86	0,5	-	260	3,9	38,5	90,8
				280	7,8	50,7	86,6
				300	11,3	48,8	81,2
4	86	0,8	-	260	4,2	40,4	90,5
				280	8,8	54,1	86,0
				300	13,6	52,2	79,3
5	86	1,0	-	280	9,7	52,8	84,3
				300	18,8	50,9	73,0
6	91	0,8	-	270	9,1	54,3	85,6
				290	19,3	52,1	72,9
7	86	0,8	0,1	280	5,1	56,2	91,6
				300	8,6	54,2	86,3

Cədvəl 3.5.1-in ardı

1	2	3	4	5	6	7	8
8	86	0,8	0,15	280 300	5,2 8,4	56,4 54,3	91,5 86,6
9	86	0,8	0,2	280 300	5,5 8,9	54,2 54,7	90,7 85,5
10	91	0,8	0,15	270 290	4,9 8,1	56,8 54,9	92,0 87,0

Pt-seolit katalizatoru tərkibinə 0,5 küt% La daxil etdikdə izooktanın maksimal çıxımı 50,7%, 0,8 küt% daxil etdikdə isə 54,1%-ə qədər yüksəlir. Pt-seolit katalizatorun tərkibinə 1,0 küt% La daxil etdikdə isə izooktanların maksimal çıxımı (52,8%) və seçiciliyi (84,3%) azalır (nümunə 5). Optimal tərkibli (nümunə 4 və 6) katalizatorların iştirakında maksimal aktivlik 270-280-də müşahidə olunur və izooktanların çıxımı 54,1-54,3 küt%, seçicilik isə 85,6-86,0% təşkil edir.

Beləliklə, alınmış nəticələr lantan metalının Pt-seolit katalizatorun izomerləşmə aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərməsini təsdiq edir.

Cədvəl 3.5.2-də n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorların iştirakında izomerləşməsinin nəticələri verilmişdir.

Ho və La-nın miqdarı 0,8küt%, ^xCa²⁺ və ^{xx}Ca²⁺ – mübadilə dərəcələri uyğun olaraq 86 və 91%.

Görünür ki, polimetaliseolit katalizatorları n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının izomerləşmə reaksiyasında yüksək katalitik aktivlik göstərirlər. Tərkibində Ca²⁺ kationların mübadilə dərəcəsi 86% olan Ho-la modifikasiya olunan polimetallik seolit katalizatoru bir qədər aşağı izomerləşmə aktivliyi və seçiciliyi göstərir. Onun iştirakında 280°C i-C₇-C₈ karbohidrogenlərin çıxımı cəmi 59,5%, seçiciliyi isə 92,9% təşkil edir. Tərkibində Ca²⁺ kationları mübadilə dərəcəsi 91% olan Ho və La-la modifikasiya olunmuş polimetallik katalizatorlar daha yüksək aktivlik və seçicilik göstərirlər. Bu katalizatorların katalitik xassələri bir-birinə çox yaxın olur. Onların iştirakında 280°C-də i-C₇-C₈ karbohidrogenlərin çıxımının cəmi 61,6-62,7%, seçicilik isə 93,6-94,0 təşkil edir.

Cədvəl 3.5.2

n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorların iştirakında izomerləşməsi (şərait: T=280°C, P=1,0 atm, V=1,0 saat⁻¹, H₂/xammal=3:1. Qarışığın tərkibi: 50 küt% C₇H₁₆ + 50küt% C₈-C₁₈)

Katalizator	Məhsulların çıxımı,%			Σi-C ₇ -C ₈	İzomerləşmə seçiciliyi, %
	C ₂ -C ₆	Σi-C ₇ H ₁₆	Σi-C ₈ H ₁₈		
PMSKT-2 0,5%Pt 0,2%GeHoCaY ^{xx}	4,2	33,9	27,7	61,6	93,6
PMSKT-3 0,5%Pt 0,2%GeLaCaY ^x	4,5	32,7	26,8	59,5	92,9
PMSKT-4 0,5%Pt 0,2%GeLaCaY ^{xx}	4,0	34,3	28,4	62,7	94,0

NTE ilə modifikasiya olunduqdan sonra Pt-seolit katalizatorunun katalitik xassələrinin dəyişməsi modifikasiya nəticəsində əlavə brensted və lyuis növlü turşu mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə izah olunur [58, s.237; 165, s.222]. La³⁺, La(OH)₂⁺, La(OH)²⁺ kationlar əlavə lyuis turşu mənbəyidir.

Seolitın NTE forması tərkibində həmişə brensted növlü «körpücük turşu OH-qrupları saxlayır. La kationun bazasına Lyuis turşu mərkəzi iki OH-qrupu (La(OH)₂⁺) saxlaya bilər. Bu kation iki Brensted turşu mərkəzləri əmələ gətirməklə atomlardan ibarət mərkəzi qrupun yanında lokallaşır və onun yükünü kompensə edir. Buna görə NTE-CaY seolitlərdə brensted turşu mərkəzlərin yaranması Lyuis mərkəzləri olan NTE kationların əhatəsində su molekulların iştirakı olması ilə əlaqədar olur. n-Oktanın izomerləşməsi reaksiyasında lantanın Pt/0,86 CaY və Pt/0,91 CaY katalizatorların katalitik xassələrinə promotorlaşdırıcı təsir brensted (B) və lyuis (L) turşu mərkəzlərin nisbətinin dəyişməsi ilə şərtlənir. Modifikasiya nəticəsində qüvvəyə görə turşu mərkəzlərin dəyişməsi cədvəl 3.5.3-də verilmişdir. Y seoliti Ca-formaları zəif (E < 95 kC/mol) və orta (0,5 < E < 130 kC/mol) turşu mərkəzlərinə malik olurlar. Lakin orta və qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı uyğun olaraq 33,7-38,5 mkmol/q və 80,3-88,5

mkmol/q təşkil edir. Orta qüvvətli mərkəzlərin miqdarı az olduğundan Pt-seolit katalizatoru yüksək aktivlik göstərmir. CaY seolitinin tərkibinə 0,5-0,8 küt% La daxil etdikdə orta qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı kəskin artır. Məsələn, CaY seolitinin tərkibində La miqdarını 0,8 küt% qədər artırıqda orta qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı 178,7-186,5 mkmol/q-a qədər artır. Qeyd etmək vacibdir ki, modifikasiya nəticəsində az miqdarda çox qüvvətli brensted və lyuis mərkəzləri əmələ gəlir. Germanium ilə modifikasiya nəticəsində çox qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin miqdarı azalır və digər katalizatorlar ilə müqayisədə orta qüvvətli turşu mərkəzlərin qüvvətli turşu mərkəzlərinə olan nisbəti daha çox artır. Tərkibində 0,8 küt% La və bimetallik (0,8 küt% La və 0,1 küt% Ge) nümunələrdə digər nümunələr ilə müqayisədə orta qüvvətli turşu mərkəzlərin qüvvətli turşu mərkəzlərinə olan nisbəti daha yüksək olur və onun qiyməti 6,0-6,5 təşkil edir.

Cədvəl 3.5.3

Pt-seolit katalizatorunun tərkibində La və Ge miqdarının aktivləşmə enerjiyə görə turşu mərkəzlərin sayının paylanması

Nümunə №	Modifikatorun miqdarı, küt%		E < 95 kC/mol	95 < E < 130 kC/mol	E > 130 kC/mol
	La	Ge			
0,86 CaY	-	-	38,5	80,3	-
0,91 CaY	-	-	33,7	88,5	-
0,86 CaY	0,5	-	27,2	132,2	25,4
0,86 CaY	0,8	-	20,6	178,7	31,2
0,86 CaY	1,0	-	14,7	184,5	42,1
0,91 CaY	0,8	-	18,8	186,5	33,7
0,86 CaY	0,8	0,1	30,1	190,3	29,1
0,86 CaY	0,8	0,2	32,4	192,5	27,7

Beləliklə modifikasiya nəticəsində turşu mərkəzlərin qüvvəyə və miqdarına görə yenidən paylanması baş verir, az miqdarda yeni brensted və lyuis turşu mərkəzlər əmələ gəlir. İzomerləşmə reaksiyasında hər iki mərkəzlər iştirak edir. Lakin əsas rolu orta qüvvətli brensted turşu mərkəzləri oynayır. İzomerləşmə seçiciliyi orta və qüvvətli

bresnted turşu mərkəzlərin nisbəti və yeni əmələ gələn lyuis turşu mərkəzlərin miqdarı ilə nizamlanır.

3.6. Bimetallik Pt-Me/HZSM-5 katalizatorların n-pentan və sənaye n-pentan fraksiyanın izomerləşməsində katalitik xassələrinin tədqiqi

C₅-C₈ izoparafin karbohidrogenləri benzinlərin zənginləşdirilməsi üçün qiymətli komponentlərdir, izopentan isə izopren kauçuku istehsalı üçün xammal kimi geniş istifadə olunur [13, s.68; 14, s.391; 17, s.87].

C₅-C₈ izoparafin karbohidrogenləri uyğun n-parafin karbohidrogenlərin yaxud onların qarışığının bifunksional katalizatorların katalitik izomerləşməsindən alınır. Bu katalizatorlarda hidro-dehidrogenləşdirici komponent rolunu Pt yaxud Pd aparır, karbokationun olefindən əmələ gəlməsi və yenidən qruplaşmasını isə giriş pəncərələri izoparafin karbohidrogenlərə diffuziya olunmasına imkan verən X, Y, L və geniş məsaməli mordenit seolitlər turşu funksiyasını yerinə yetirirlər [76, s.1103-1107; 90, s.206-209].

Pt- və Pd-tərkibli Y və mordenit seolitlərin iştirakında n-pentan və pentan-heksan fraksiyaların izomerləşməsi kifayət qədər geniş öyrənilmiş, sənaye miqyasında tətbiq olunmuş və bu işlərin nəticələri müxtəlif icmallarda təqdim olunmuşdur [90, s.205, 373-375]. Lakin buna baxmayaraq n-parafin karbohidrogenlərin izomerləşməsi prosesi üçün yeni daha selektiv katalitik sistemlərin işlənməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılır.

Orta məsaməli və üç ölçülü quruluşa malik yüksək silisiumlu ZSM-5 seolitləri n-parafinlərin çevrilməsində perspektiv katalizatorlar sinfinə aid edilir [11, s.31; 13, s.67; 50, s.262].

Yüksək silisiumlu (H₂BM, H₂BK, ZSM-5) seolitlərin H-formasının iştirakında n-parafinlər əsasən hidrokrekinq və disproporsionlaşmaya məruz qalırlar [19, s.45-47; 76, s.1101-1103; 96, s.441-442]. H₂BK və H₂BM seolitlərin tərkibinə Pd yaxud Pt daxil etdikdə onların C₅-C₆ n-parafinlərin çevrilməsində izomerləşmə aktivliyi mühüm dərəcədə artır [159, s.112-114; 162, s.248-249]. Müəyyən olunmuşdur [163, s.217-

218] ki, Pt/HİİBM katalizatorun ilkin izomerləşdirici aktivliyi aşağı olur, lakin aralıq alınan kiçik molekullu alkanların təkrar izomerləşməsində geniş məsaməli Y seoliti əsasında katalizatorları ilə müqayisədə daha yüksək aktivliyə malik olurlar.

İzomerləşmə reaksiyasının seçiciliyinin az miqdarda seolit katalizatorlarında turşu və metallik mərkəzlərin nisbətinin dəyişməsi yolu ilə nail olmaq olar. Bu yanaşmada Pt-, Pd-seolit katalizatorların tərkibinə az miqdarda keçid metalların daxil edilməsi yolu kimyəvi modifikasiyası daha perspektiv ola bilər.

Bunları nəzərə alaraq n-pentan və sənaye n-pentan fraksiyasının izomerləşməsi reaksiyasında kobaltın miqdarının və digər metal (Sn, Ni, Ge) əlavələri ZSM-5 əsasında Pt-tərkibli katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə təsiri öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 3.6.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.6.1

n-Pentanın izomerləşməsində kobaltın miqdarının 0,5% Pt/HZSM-5 katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə təsiri

Co miqdarı, kütlə %	T, °C	Maye məhsulların çıxımı, kütlə %			İzomerləşmə seçiciliyi, %
		ΣC_2-C_4	i-C ₅ H ₁₂	ΣC_6	
1	2	3	4	5	6
	280	2,9	44,6	0,9	92,1
	300	4,2	57,4	1,3	91,2
	320	5,7	56,2	1,6	88,5
0,10	280	2,3	45,9	0,7	93,8
	300	3,1	58,6	1,1	93,3
	320	4,0	57,5	1,3	91,5
0,15	280	1,7	47,4	0,4	95,7
	300	2,1	60,8	0,7	95,6
	320	2,9	59,1	4,0	93,8
0,20	280	2,0	47,7	0,5	95,0
	300	2,4	58,1	0,9	94,6
	320	3,4	56,3	1,2	92,5

Cədvəl 3.6.1-in ardı

1	2	3	4	5	6
0,25	280	2,6	45,1	0,8	92,9
	300	4,8	55,2	1,2	90,3
	320	6,3	53,6	1,4	87,5

Cədvəl 3.6.1-dən görünür ki, monometallik Pt/HZSM-5 katalizatoru yüksək izomerləşmə aktivliyinə malikdir. İzopentanın maksimal çıxımı (57,4 küt%) 300°C temperaturda nail olunur. Lakin bu katalizatorun iştirakında mühüm dərəcədə kənar məhsullar alındığı səbəbindən onun izomerləşmə seçiciliyi aşağı olur. Pt/HZSM-5 katalizatorun maksimal izomerləşmə seçiciliyi 91,2% təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 320°C-yə qədər artırıqda izopentanın çıxımı 56,2 küt%-ə qədər, seçiciliyi isə 88,5% aşağı düşür.

Pt/HZSM-5 katalizatorun tərkibinə 0,10 küt% kobalt daxil etdikdə 280-320°C interval temperaturda izopentanın çıxımı və katalizatorun izomerləşmə seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Optimal temperaturda (300°C) izopentanın çıxımı 58,6 küt%-ə qədər, izomerləşmə seçiciliyi isə 93,7%-ə qədər artır.

Monometallik katalizatorun tərkibinə 0,15 küt% kobalt daxil etdikdə isə həmin temperaturda izopentanın çıxımı 60,8 küt%-ə, izomerləşmə seçiciliyi isə 95,6%-ə qədər yüksəlir.

Kobaltın miqdarını 0,2-0,25 küt%-ə qədər artırılması onun izomerləşmə aktivliyini aşağı salır, hidrokrekinləşdirici aktivliyinin artmasına səbəb olur. 300°C temperaturda 0,20-0,25 küt% kobaltla modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorun iştirakında izopentanın çıxımı 55,2-58,1 küt%, izomerləşmə seçiciliyi isə 90,3-94,6% təşkil edir (cədvəl 3.6.2).

Beləliklə, kobalt 0,10-0,15 küt% miqdarda 0,5% Pt/HZSM-5 katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə promotorlaşdırıcı təsir edir. Reaksiyanın optimal temperaturunda (300°C) 0,5% Pt 0,15% Co/HZSM-5 katalizatorun iştirakında 95,6% seçiciliklə izopentanın 60,8% çıxımını təmin edir.

Bimetallik 0,15% Pt 0,15% Co/HZSM-5 katalizatorun iştirakında sənaye n-pentan fraksiyasının çevrilməsi

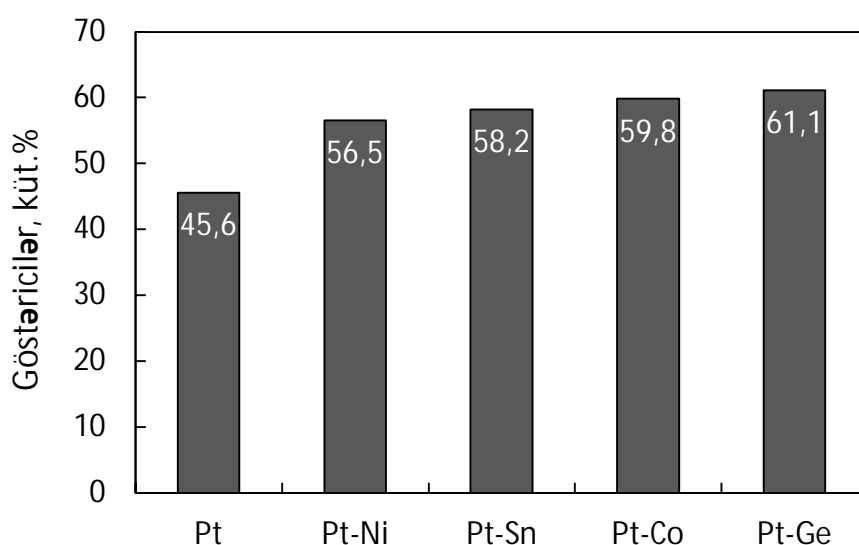
Göstəricilər, kütlə %	Xammal	Reaksiya məhsulların çıxımı, kütlə %		
		280°C	300°C	320°C
Propan	–	0,04	0,2	0,4
izobutan	–	0,1	0,3	0,7
n-butan	–	0,1	0,7	0,5
izopentan	0,50	41,1	53,9	52,1
n-pentan	90,0	49,0	36,1	37,6
tsiklopentan	8,8	8,1	6,8	6,1
2,2-dimetil butan	0,20	0,3	0,4	0,5
2,3-dimetil butan+ 2-metil pentan	0,40	0,6	0,7	–
3-metil pentan	–	–	–	1,1
n-heksan	–	0,3	0,4	0,6
metiltsiklopentan	–	0,3	0,4	0,3
Kükürlü birləşmələr	0,0054	0,06	0,1	0,08
Azotlu birləşmələr	0,00025	–	–	–
C ₅ -fraksiyasında izopentanın miqdarı	0,51	45,6	59,8	58,0

0,5% Pt 0,15% Co/HZSM-5 bimetallik katalizator sənaye n-pentan fraksiyanın izomerləşmə reaksiyasında sınaqdan keçirilmiş və alınan nəticələr cədvəl 3.6.1-də verilmişdir. Görünür ki, reaksiyanın temperaturunu 280°C-dən 320°C-ə qədər artırıqda onun izomerləşmə aktivliyi artır. Daha yüksək izomerləşmə aktivliyi 300°C-də müşahidə olunur. Katalizatın tərkibində izopentanın miqdarı 53,9 küt%-ə qədər artır, C₅ fraksiyanın tərkibində izopentanın miqdarı 59,8%-ə qədər yüksəlir.

Prosesin gedişində xammalın tərkibində çox cüzi miqdarda olan kükürlü və

azotlu birləşmələr tamamilə parçalanaraq kənarlaşır, tsiklopentan isə qismən parçalanır. Bu birləşmələrin xammalın tərkibində olması bimetallik katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə təsir etmir.

Digər metalların (Sn, Ge, Ni) az miqdarda (0,15 küt%) 0,5% Pt/HZSM-5 katalizatorun aktivliyinə təsiri 300°C-də sənaye izopentan fraksiyasının izomerləşməsində öyrənilmiş və alınan nəticələr şəkil 3.6.1-də verilmişdir.



Şəkil 3.6.1. İkinci metalın təbiətinin 0,5% Pt/HZSM-5 katalizatorun pentan fraksiyasının izomerləşməsində izopentanın miqdarına təsiri ($T=300^{\circ}\text{C}$, $v=1,0$ saat⁻¹, $\text{H}_2/\text{xammal}=3:1$)

Görünür ki, Pt/HZSM-5 katalizatorun tərkibinə 0,15 küt% miqdarda Ni, Sn, Co, Ge əlavə edilməsi onun izomerləşmə aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir edir. 300°C-də izopentanın C₅ fraksiyasında miqdarı 45,6 küt%-dən 61,1 küt%-ə qədər artır. Daha yüksək izomerləşdirici aktivlik bimetallik Pt-Co və Pt-Ge katalizatorlar göstərir.

3.7. Bimetallik biseolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın yüngül düzdistillə fraksiyasının orta temperaturu izomerləşməsi.

Avtomobil benzinlərin ekoloji xassələrinə qoyulan tələblər yüksək oktanlı qeyri-aromatik komponentlərin geniş istehsalını şərtləndirir. Perspektiv benzinlərin

tərkibində kükürdün (<0,05%), benzolun (<1,0%) və aromatik karbohidrogenlərin (<25,0 %) miqdarına məhdudiyət qoyulur. Buna nail olmaq üçün alkilləşmə, izomerləşmə və hidrokrekinq proseslərindən alınan yüksək oktanlı qeyri-aromatik komponentlər ekoloji təmiz benzinlərin istehsalında geniş istifadə olunmalıdır. Avropa ölkələrində və ABŞ-da (Avro-5) benzinlərin tərkibində alkilatın (21%), izomerizatın (12%) və oksigen tərkibli əlavələrin (11%-ə qədər) payı xeyli yüksək olur, riformatın payı isə 50%-dən aşağı olur [2, s.60; 6, s.219].

Ekoloji xassələri yaxşılaşdırılmış benzin almaq üçün onun tərkibinə yüksək oktanlı C₅-C₆ şaxəli parafinləri daxil etməklə nail oluna bilər. Bu birləşmələri stabil qazokondensatın tərkibində olan uyğun n-parafin karbohidrogenlərin katalitik izomerləşməsindən almaq olar. Qaz kondensatın səmərəli istifadəsi və onun xassələrinin yaxşılaşdırılması mühüm praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

C₅-C₇ n-parafin karbohidrogenlərin izomerləşməsi C-C rabitənin və karbon zəncirin izomerləşmə reaksiyalarını sürətləndirən aktiv mərkəzlərə malik olan bifunksional katalizatorların iştirakında həyata keçirilir [14, s.5; 75, s.176].

C₅-C₆ n-parafinlərin izomerləşmə reaksiyasında Pt yaxud Pd ilə modifikasiya olunmuş Y və mordenit seolitləri daha aktiv olurlar [67, s.13; 73, s.41; 76, s.1103].

Son illər üzvi katalizdə və neft-kimya proseslərdə orta məsaməli (0,54 nm × 0,56 nm), üçölçülü quruluşa, düz və sinusoidal kanallardan ibarət olan ZSM-5 seolitləri əsasında katalizatorların istifadəsinə geniş yer verilir [30, s.26-27; 32, s.22-23; 86, s.2-4; 94, s.8-9; 100, s.562-563]. Onların kanallarının və məsamələrin ölçüləri dar və geniş məsaməli seolitlərin (mordenit, Y) ölçülərinin aralığında olur. Bu səbəbdən qazokondensatın yüngül benzin fraksiyasının izomerləşmə prosesində geniş məsaməli (Y) və orta məsaməli (ZSM-5) seolitlərin uzlaşması ilə hazırlanmış Pt-tərkibli biseolit katalizatorların katalitik xassələrinin və onun izomerləşmə aktivliyinə və seçiciliyinə germaniumun təsirinin öyrənilməsi olduqca vacib və aktualdır.

Cədvəldə 3.7.1-də Pt-tərkibli mono və biseolit katalizatorların iştirakında yüngül düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsinin nəticələri verilmişdir. Görünür ki, giriş pəncərələri ~0,55 nm olan ZSM-5 seoliti əsasında Pt-tərkibli katalizatorun iştirakında parafin, naften karbohidrogenlərin hidrokrekinqi və n-pentanın izomerləşməsi gedir.

Cədvəl 3.7.1

Pt-tərkibli mono- və biseolit katalizatorların iştirakında qazokondensatın benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) izomerləşməsinin göstəriciləri. Şərait: 280°C, V=2 saat⁻¹, H₂/xammal=3:1(mol)

Göstəricilər	Xammalın tərkibi, kütlə %	Məhsulların çıxımı, kütlə %		
		0,5% Pt-HZSM-5 (KT-1)	0,5% Pt-Gd Ca Y (KT-2)	0,5% Pt-Gd Ca Y+20 % HZSM-5 (KT-3)
Etan+propan	0,1	8,2	0,9	1,1
İzobutan	0,6	2,3	0,8	1,0
n-butan	3,5	2,8	2,1	2,3
izopentan	14,2	22,6	17,6	21,4
n-pentan	28,9	21,6	26,1	22,1
Tsiklopentan	5,7	6,3	6,0	6,1
2,2-dimetil butan	0,2	0,3	5,2	5,9
2,3-dimetil butan+ 2-metil pentan	15,6	15,0	16,6	16,4
3-metil pentan	10,8	10,4	11,0	10,9
n-heksan	15,8	7,5	10,5	10,1
Metil tsikloheksan	3,6	2,2	2,3	2,0
Tsikloheksan	0,1	0,7	0,8	0,8
Benzol	0,9	0,1	0,1	
C ₅ -C ₆ izomerlərin fraksiyada miqdarı	40,8	48,3	50,4	54,6
Oktan ədədi (TM)	69	78,4	77,2	79,1

280°C-də C₂-C₄ qaz karbohidrogenlərin çıxımı 13,3 küt%-ə qədər çatır. Məhsulların tərkibində izoheksanların çıxımının artması müşahidə olunmur. 2,2-dimetilbutan və 2,3-dimetilbutanın kinetik diametrləri (~0,62 nm) ZSM-5 seolitinin

kanallarının kəsiyindən böyük olması onların kanallarda əmələgəlməsinə sterik çətinliklər yaradır.

Lakin, Pt/HZSM-5 katalizatorunda n-pentanın izomerləşməsi seçici gedir. Fraksiyada izopentanın miqdarı 14,2 küt.%-dən 22,6 küt.%-ə qədər artır. İzopentan molekulu (<0,50 nm) üçün diffuziya məhdudiyəti olmadığı səbəbindən izopentan molekulu seolitin kanallarında sürətlə desorbsiya olunur. C₅-C₆ izoparafin karbohidrogenlərin miqdarının artması (40,8 küt%-dən 48,5 küt%-ə qədər) əsasən n-pentanın izomerləşməsi reaksiyanın hesabına baş verir. ZSM-5 əsasında katalizatorundan fərqli olaraq Pt-tərkibli genişməsaməli Y seoliti (kanalların kəsiyi 0,7-0,8 nm) iştirakında n-pentan və n-heksanın şaxəli izomerlərə izomerləşməsi seçici gedir. Bu katalizatorun (KT-2) iştirakında daha qiymətli 2,2-dimetilbutanın miqdarı 5,2 küt%-ə qədər artır. Pt-tərkibli Y seoliti əsasında katalizatorun iştirakında karbohidrogenlərin hidrokrekinqi qismən gedir. C₂-C₄ qaz karbohidrogenlərin miqdarı 3,8 küt% təşkil edir. Müqayisə üçün ZSM-5 əsasında katalizatorun iştirakında qaz məhsulların miqdarı 13,3 küt%-i olur. Beləliklə, ZSM-5 seoliti əsasında Pt-tərkibli katalizator yüksək hidrokrekinqləşdirici və n-pentanın izomerləşdirici aktivliyinə malik olur. Y seoliti əsasında Pt-tərkibli katalizator isə aşağı hidrogenləşdirici və n-heksana qarşı yüksək izomerləşdirici aktivliyi ilə şərtləndirilir. Benzin fraksiyasının tərkibində daha qiymətli və oktan ədədi (103 TM) daha yüksək olan izopentanın və izoheksanların miqdarını artırmaq üçün Y və ZSM-5 seolitlərini uzlaşdırmaqla Pt-tərkibli biseolit katalizatorlar hazırlanmış və onların xassələri cədvəldə verilmişdir. Görünür ki, monoseolit katalizatorlar ilə müqayisədə Pt-tərkibli biseolit katalizatoru (KT-3) n-pentan və n-heksana qarşı daha yüksək izomerləşmə qabiliyyətinə malikdir. Onun iştirakında 280°C-də izoparafinlərin miqdarı 54,6 küt%-ə qədər artır. Reaksiyanın temperaturunu 300°-ə qədər artırdıqda izoparafinlərin miqdarı 57,6 küt%-ə, benzinin oktan ədədi isə 81,8 qədər artır. Reaksiyanın temperaturunu 320°C-ə qədər artırdıqda katalizatorun hidrokrekinqləşdirici aktivliyinin artması səbəbindən izoparafinlərin çıxımı 55,5 küt%-ə qədər, oktan ədədi isə 79,4-ə qədər azalır (cədvəl 3.7.2). Pt və Pd tərkibli katalizatorların aktivliyini və seçiciliyini artırılması metodlarından biri onları əlavə olaraq d-metallar ilə modifikasiya üsuludur [64, s.127; 75, s.176; 79, s.10].

Pt-tərkibli biseolit bimetallik katalizatorların iştirakında qazokondensatın benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) izomerləşmə prosesinin göstəriciləri

Göstəricilər	KT-3		KT-4 (KT-3+0,15% Ge)		KT-5 (KT-3+0,3% Ge)	
	300°C	320°C	300°C	320°C	300°C	320°C
Etan+propan	2,9	4,9	2,5	3,6	3,1	5,6
İzobutan	1,4	2,1	0,9	2,0	1,2	2,0
n-butan	2,4	2,8	1,9	2,7	2,6	2,9
izopentan	23,1	22,2	26,7	27,2	25,8	26,1
n-pentan	19,8	19,5	16,6	16,1	17,6	16,8
Tsiklopentan	5,3	4,9	5,1	4,8	5,0	4,6
2,2-dimetil butan	6,5	6,2	7,1	6,9	6,8	6,6
2,3-dimetil butan+ 2-metil pentan	16,6	16,0	17,0	16,6	16,8	16,3
3-metil pentan	11,4	11,1	11,2	10,6	10,9	10,2
n-heksan	8,2	7,6	8,6	7,4	8,1	7,1
Metil tsikloheksan	1,8	1,7	1,8	1,6	1,6	1,4
Tsikloheksan	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4
Benzol	-	-	-	-	-	-
C ₅ -C ₆ izomerlərin fraksiyada miqdarı	57,6	55,5	62,0	61,3	60,3	59,2
Oktan ədədi (TM)	81,8	79,4	86,0	84,0	83,3	83,0

Bu məqsədlə biseolit katalizatorların izomerləşmə aktivliyini artırmaq üçün modifikasiyaedici germanium metalın miqdarının onun katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 3.7.2-də verilmişdir. Görünür ki, biseolit katalizatorun tərkibinə 0,15 küt% Ge (KT-4) daxil olunması onun izomerləşmə aktivliyinin mühüm dərəcədə artmasına səbəb olur. 300°C temperaturda KT-4 katalizatorun iştirakında izoparafinlərin miqdarı 62,0 küt%-ə, oktan ədədi isə 86-a qədər artırır. Benzinin oktan ədədi 17 punkt artır. Reaksiyanın temperaturunu 320°C-ə

qədər artırdıqda onun izomerləşmə aktivliyini bir qədər aşağı salır. C₅-C₆ izoparafinlərin miqdarı 61,3 küt%-ə, oktan ədədi isə 84,0-ə qədər azalır. Biseolit katalizatorun tərkibində germaniumun miqdarını 0,3 küt%-ə (KT-5) artırdıqda isə onun izomerləşmə aktivliyini artırmır, əksinə C₅-C₆ izoparafinlərin miqdarı 60,3%-ə qədər aşağı salır.

Beləliklə, katalizatorun izomerləşmə aktivliyi seolit və modifikatorun təbiəti və miqdarından asılı olur. İzoparafin karbohidrogenlərin miqdarı və benzinin oktan ədədi geniş məsələli və orta məsələli (V, ZSM-5) seolitlərin uzlaşması və Pt tərkibli bimetallik katalizatorun tərkibində modifikasiyaedici əlavənin (Ge) miqdarı ilə tənzimlənir.

III fəsilə dair ümumiləşmə:

n-Parafin karbohidrogenlərin və yüngül benzin fraksiyaların izomerləşmə reaksiyasında Pt-seolit katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə modifikatorların təbiəti, miqdarı və seolite daxil edilmə üsulu öyrənilmişdir. Monometallik 0,5%Pt-CaY seolit tərkibinə ion mübadilə üsulu NTE kationları (Ho³⁺, La³⁺) daxil edilməsi katalizatorun aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsiri müəyyən olunmuşdur. Tərkibində iki çox yüklü (Ca²⁺-NTE³⁺) kationlar olan Pt-seolit katalizatorun tərkibində NTE optimal miqdarı 0,8 küt% müəyyən olunmuşdur. Bu katalizatorların iştirakında 320°C-də izoheksanların çıxımı 64,2%, seçicilik isə 94,8% olmuşdur. n-Oktanın izomerləşməsində izokationların maksimal çıxımı (54,1%) 280°C-də müşahidə olunmuşdur. Pt-seolit katalizatorların xassələri benzin fraksiyasının (q.b. – 70°C) öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, 320°C-də benzin fraksiyanın tərkibində izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 45,5 küt%-ə qədər artır, oktan ədədi isə 69-dan 73,3-ə qədər yüksəlir. Bimetallik Pt/NTE CaY katalizatorun tərkibinə 0,1-0,2 küt% hopdurma üsulu ilə Ni və Ge daxil olunması onun izomerləşmə aktivliyinin və seçiciliyinin artmasına səbəb olur. Polimetallik PtNi/NTE CaY (PMKT-1) katalizatorun iştirakında izoheksanların çıxımı 71,8%-ə qədər artır, polimetallik PtGe/NTE CaY (PMKT-1) katalizatorun iştirakında izooktanların çıxımı 56,8%-ə,

seçicilik isə 91,5 %-ə qədər yüksəlir. Polimetallik seolit katalizatorları yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsində daha yüksək göstəricilərə malik olurlar. Onların iştirakında 320-330°C-də benzin fraksiyanın tərkibində izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarı 57,3 və 59,0 küt%-ə, oktan ədədi isə 82,1-82,6%-ə qədər artır. Həmin katalizatorlar n-C₇-C₈ parafin karbohidrogenlər qarışığının izomerləşməsində də yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər.

Beləliklə, Y seoliti əsasında hazırlanmış polimetallik katalizatorlar orta temperaturu (300-330°C) C₅-C₆ fraksiyaların (q.b. – 70°C) izomerləşməsində yüksək aktivlik göstərməklə «bir keçiddə» onun oktan ədədini 12,0-13,2 punkt artıraraq yüksək oktanlı izo-C₅-C₇ izomerizatın alınmasını və onun əsasında ekoloji təmiz benzinlərin hazırlanmasını təmin edir.

Modifikasiya nəticəsində katalizatorun izomerləşmə aktivliyinin və seçiciliyinin artması qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin sayının azalması, yeni lyuis turşu mərkəzlərin yaranması və bu mərkəzlərin metallik mərkəzlərlə optimal nisbəti ilə təyin olunur. Orta məsələli (0,50-0,53 nm) ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik (Pt-Ni, Pt-Sn, Pt-Co, Pt-Ge) katalizatorlar hazırlanmış və onların katalitik xassələri n-pentan və sənaye pentan fraksiyasının izomerləşməsində öyrənilmişdir. 300°C-də monometallik 0,5%Pt/HZSM-5 katalizatoru n-pentanın izomerləşməsində yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərir (izopentanın çıxımı 57,4%). Lakin izomerləşmə seçiciliyi aşağı olur (0,1-2%). Onun tərkibinə 0,1-0,15 küt% miqdarda hopdurma üsulla Co daxil olunması katalizatorun xassələrinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Kobaltın optimal miqdarda (0,15 küt%) PtCo-HZSM-5 katalizatorun iştirakında 300°C-də izopentanın çıxımı 60,8 küt%-ə, seçiciliyi isə 95,6%-ə qədər yüksəlir. Həmin bimetallik katalizator sənaye n-pentan fraksiyasının (n-pentanın miqdarı 90%) izomerləşməsində yüksək aktivlik göstərərək C₅-fraksiyasının tərkibində izopentanın miqdarının 59,8%-ə qədər artırır.

Göstərilmişdir ki, prosesin gedişində xammalın tərkibində cüzi miqdarda kükürlü və azotlu birləşmələr onun aktivliyinə təsir etmir. Digər ikinci metalların (Sn, Ge, Ni) Pt-HZSM-5 katalizatoruna əlavə edilməsi (0,15 küt%) onun izomerləşdirici xassələrinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir. Onların arasında pentan fraksiyasının izomerləşməsində daha yüksək aktivlik Pt-Ge/HZSM-5 katalizatoru nümayiş etdirir.

Onun iştirakında 300°C-də C₅-fraksiyasında izopentanın miqdarı 61,1% təşkil edir.

Benzin fraksiyasının tərkibində daha yüksək oktanlı izopentanın və şaxəli izoheksanların miqdarını artırmaq üçün geniş məsaməli Y və orta məsaməli ZSM-5 seoliti əsasında Pt və Ge ilə modifikasiya olunmuş biseolit katalizatorları hazırlanmış və onların katalitik xassələri dar benzin fraksiyasının izomerləşməsində tədqiq olunmuşdur ki, bimetallik biseolit katalizatorların arasında daha yüksək izomerləşdirici aktivliyə 0,5 % Pt 0,15 Ge [HZSM+NTECaY] malik katalizator olur. Onun iştirakında «bir gedişdə» izoparafınların miqdarın 62,0 küt%-ə, benzinin oktan ədədini isə 86-a qədər artırmaq olar. Katalizatorun izomerləşdirici aktivliyi seolitin məsamələrinin ölçüləri, metalın təbiəti və miqdarı ilə tənzimlənir.

IV FƏSİL

DÜZDİSTİLLƏ BENZİN FRAKSIYANIN ZƏNGİNLƏŞDİLMƏSİ PROSESİNDƏ KEÇİD METAL (Cu, Zn, Fe, Co, Zr) VƏ QEYRI-METAL (B,P) MODİFİKATORLARLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ZSM-5 SEOLIT KATALİZATORLARIN XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI.

4.1. Düzdistillə benzin fraksiyanın zənginləşdirilməsində ZSM-5 seoliti əsasında bimetallic Me və Fe və Me-Fe-P tərkibli katalizatorların turşu və katalitik xassələri

Mono- və bifunksional katalizatorlardan istifadə etməklə aşağı oktanlı düzdistillə benzin fraksiyaların motor yanacaqların yüksək oktanlı komponentlərinə çevrilməsi neft emalı sənayesinin ən vacib məsələsindən biridir [14, s.86-87; 15, s. 6-7; 52, s. 32-33; 89, s. 31-32; 137, s.15-16]. Fərdi aromatik karbohidrogenlər və yüksək oktanlı komponentlərin alınmasını təmin edən emal proseslərin arasında ən əsas katalitik riforminq prosesidir [12, s.38-39; 48, s.77-78; 83, s.59-70]. Lakin riforminq katalizatorların bir sıra çatışmazlığa malikdirlər: qiymətli metallik (Pt, Os, Ir, Re və s.) komponentlərin istifadə olunması, aşağı termik sabillik, mürəkkəb regenerasiyanın aparılması, prosesin hidrogenin təzyiq altında aparılması, mühüm energetik sərfələr. Bütün bunlar riforminq prosesini prinsiplial yeni şəraitdə aparılmasını daha ucuz və yüksək effektiv katalizatorların işləməsini şərtləndirir.

ZSM-5 seoliti əsasında bifunksional katalizatorların iştirakında sistemə HTQ verilmədən yüksək oktanlı motor yanacaqların alınması üçün düzdistillə benzin fraksiyaların zənginləşdirilməsi perspektiv prosesdir [62, s.39-40; 65, s.186-187; 100, s.562-563; 102, s.8-9].

ZSM-5 seolitlərə qeyri-adi adsorbsiya, molekulyar-ələk və katalitik xassələrə malikdirlər. Bu seolitlərin məsamələrinin orta diametri $0,54 \times 0,56$ nm olduğundan məsamələrdə molekulda 12 karbon atomundan çox olan karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinin qarşısını alır və bu səbəbdən benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan parafin və naften karbohidrogenlərin seçici çevrilməsini təmin edir.

Cədvəl 4.1.1

Fe, Cu və P-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik katalizatorların iştirakında qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsi

Nümunə №	Katalizatorun tərkibi	T, °C	Maye məhsulların çıxımı, kütlə %	Maye məhsulların karbohidrogen tərkibi, kütlə %			
				Par.k+Naf.k	i-Par.k	Ol.k	ARK
1	HZSM-5 (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ =61)	350	71,8	57,7	30,5	1,2	10,6
		380	68,4	50,2	33,5	1,5	14,8
		430	64,2	49,6	26,7	3,0	16,7
2	1%Fe-HZSM-5	350	72,4	52,3	30,9	0,9	15,9
		380	69,5	41,8	34,2	1,2	22,8
		430	64,8	38,8	31,1	2,0	28,1
3	3%Fe-HZSM-5	350	70,3	44,6	31,8	0,8	18,1
		380	66,6	35,9	36,2	1,1	26,8
		430	62,7	33,7	35,2	1,8	29,4
4	3%Fe-1%P-HZSM-5	350	75,8	47,1	32,9	0,8	19,2
		380	74,1	35,7	37,8	0,9	25,6
		430	70,8	32,3	35,8	1,7	30,2
5	3%Fe-2%P-HZSM-5	380	77,4	36,1	38,5	0,9	24,5
		430	75,2	33,8	36,1	1,4	28,7
6	0,5%Cu 3%Fe-2%P HZSM-5	380	78,4	34,6	39,9	0,6	24,9
		430	76,8	33,0	37,1	1,2	28,7
7	1,0%Cu 3%Fe-2%P- HZSM-5	380	79,4	32,1	41,8	0,5	25,6
		430	77,1	31,9	38,6	0,7	28,8
8	0,5%Zn 3%Fe-2%P- HZSM-5	380	77,3	34,2	38,4	0,8	26,6
		430	75,1	33,3	36,5	1,1	29,1

Qeyd. Par.K-parafin karbohidrogenləri; Naf.k – naften karbohidrogenləri; Ol.k-olefinlər; ARK-aromatik karbohidrogenlər

Düzdüstillə benzin fraksiyalarının zənginləşdirilməsi prosesində müxtəlif modifikasiyaedici elementlərin pentasillərin katalitik xassələrinə təsiri [10, s.24-25; 11, s.30-32; 21, s.353-354; 53, s.8-10; 82, s.95-96; 98, s.53-55] işlərdə öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, Pt-Zn, Pt-Ga, Cu-Cd, Zr-Ga bimetallik katalizatorlar daha yüksək aktivlik və seçicilik göstərilir. Lakin həmin katalizatorların izomerləşmə qabiliyyəti aşağı olduğundan benzin yüksək oktan ədədi maye məhsulda aromatik karbohidrogenlərin hesabına təmin olunur. Daha ucuz modifikasiyaedici metallardan və qeyri-metallardan istifadə etməklə HTQ iştirakı olmadan düzdüstillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsi prosesi üçün ZSM-5 seoliti əsasında yeni və daha yüksək izomerləşdirici xassəyə malik olan bimetallik katalizatorlar sintez olunmuş və onların turşu və katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur.

Görünür ki, modifikasiya olunmayan HZSM-5 seolitin iştirakında reaksiyasının temperaturunu 350°C-dən 430°C-ə qədər artırırdıqda maye məhsulların çıxımı 71,8%-dən 64,2%-ə qədər azalır. HZSM-5 seolitin iştirakında əsasən karbohidrogenlərin krekinqi baş verir. İzomerləşmə prosesi zəif getdiyindən maye məhsulda izoparafınların miqdarı cəmi 3,0 küt% artır (cədvəl 4.1.1).

Temperatur artdıqca maye məhsulların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı tədricən artır və 430°C-də onun miqdarı 6,1 küt% təşkil edir. İlkin xammala görə HZSM-5 seolitin iştirakında alınan katalizatorun OƏ 58-dən 74-ə qədər artır. Həmin artım aromatik karbohidrogenlərin hesabına baş verir. HZSM-5 seoliti dəmirlə modifikasiya olunduqda katalizatorun tərkibində yüksək oktanlı komponentlər olan izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır. 380°C-də 1% Fe-HZSM-5 seolitin iştirakında izoparafınların miqdarı 29,5%-dən 34,2%-ə qədər aromatik karbohidrogenlərin isə 14,8%-dən 22,8%-ə qədər artır. HZSM-5 seolitin tərkibində dəmirin miqdarını 3,0 küt%-ə qədər artırırdıqda isə izoparafınların miqdarı 36,2%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 26,8%-ə qədər artır. Reaksiyanın temperaturunu 430°C-ə qədər artırırdıqda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 31,4 küt% qədər artır. Alınmış nəticələrdən aydın olur ki, modifikasiyaedici kimi dəmir əsasən HZSM-5 seolitin aromatikləşmə aktivliyini artırır və katalizatın OƏ-nin 81,3-ə qədər yüksəlməsini əsasən aromatik karbohidrogenlər təmin edir.

3% Fe HZSM-5 seolitinin tərkibinə 1,0-2,0 fosfor yaxud borun birləşmələri daxil etdikdə onun izomerləşmə aktivliyi bir qədər artır, aromatləşmə aktivliyi kəskin azalır və maye məhsulların çıxımı artır. Məsələn, 3% Fe 1% P-HZSM-5 (nümunə 4) katalizatorun iştirakında 380°C-də katalizatda aromatik karbohidrogenlər miqdarı 26,8%-dən 25,6%-ə qədər azalır, maye məhsulların çıxımı isə 66,6%-dən 74,1%-ə qədər artır. Katalizatorun tərkibində fosforun miqdarını 2% küt%-ə qədər artırıdıqda 380°C-də maye məhsulların çıxımı 77,4%-ə qədər artır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 24,5 küt%-ə qədər azalır.

Beləliklə, 3,0 küt% dəmir və 1,0-2,0 küt% fosforla modifikasiya olunmuş katalizatorların (nümunə 4 və 5) iştirakında izoparafın karbohidrogenlərin miqdarı cəmi 37,8-38,5 küt% olur.

Monometallik katalizatorlardan fərqli olaraq bimetallik katalizatorlar daha yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərilir. Cədvəl 4.1.2-dən görünür ki, (nümunə 6-7) (3,0 Fe 2% P-HZSM-5) (nümunə 5) tərkibinə 0,5-1,0 küt% mis daxil etdikdə onun izomerləşmə aktivliyi mühüm dərəcədə artır. 380°C-də 7-ci nümunənin (1,0% Cu 3,0% Fe-2% P-HZSM-5) iştirakında katalizatın tərkibində izoparafınların miqdarı 41,8 küt%-ə qədər artır. Həmin şəraitdə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 25,6 küt%-ə qədər yüksəlir. Bimetallik katalizatorların iştirakında maye məhsulların çıxımı daha yüksək olur və 380°C-də 6 və 7-ci nümunələrin iştirakında maye məhsulların çıxımı 78,4-79,4 küt% təşkil edir. Bimetallik katalizatorun (nümunə 7) iştirakında 380°C-də alınan katalizatın OƏ 86 punkta şadır. Katalizatorun tərkibində misin miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırıdıqda onun izomerləşmə aktivliyi aşağı düşür.

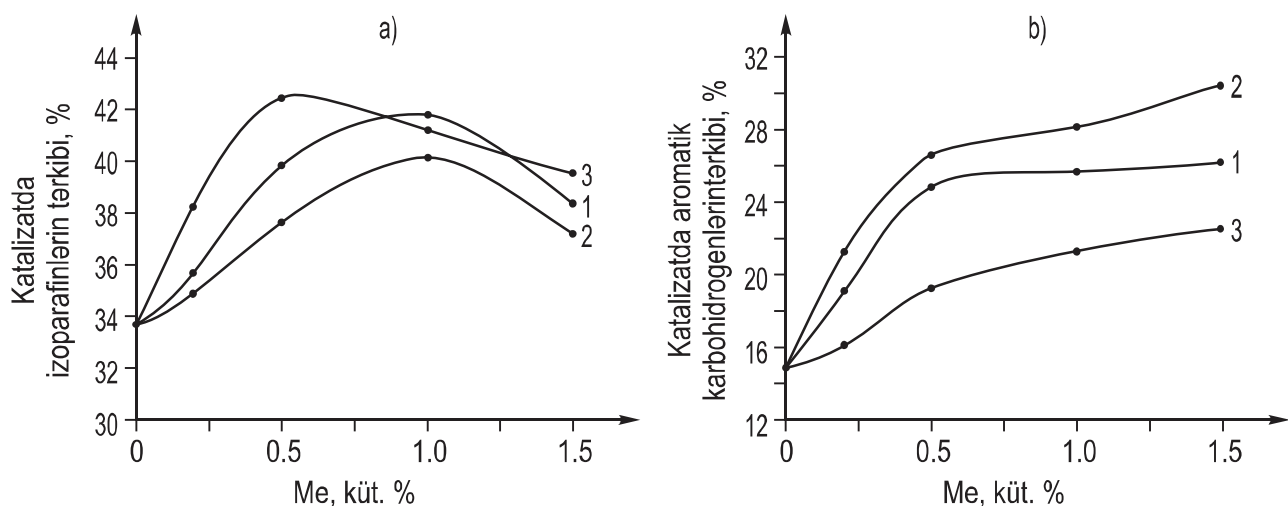
Bimetallik katalizatorun izomerləşmə aktivliyi mühüm dərəcədə modifikasiyaedici metalın təbiətindən asılı olur. Bimetallik Zn-Fe-P/HZSM-5 katalizatorun tərkibində sink metalın miqdarını 0,5-1,5 küt% intervalda dəyişdikdə onun mühüm dərəcədə aromatləşdirici aktivliyini artırır (şəkil 4.1.1). Əksinə Ni-Fe-P/HZSM-5 və Cu-Fe-P/HZSM-5 katalizatorun tərkibində nikelin və misin miqdarı 0,5 küt% olduqda onun izomerləşmə aktivliyi artır. Bimetallik katalizatorun tərkibində nikelin miqdarını 1,0 küt%-ə qədər misin isə 1,5 küt%-ə qədər artırıdıqda onun aromatləşmə qabiliyyəti yüksəlir.

Fe, Cu və P-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorların turşu xassələri

Nümunə №	Katalizatorun tərkibi	T _{max} forması, °C			Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q		
		T ₁	T ₂	T ₃	C ₁	C ₂	C ₃
1	HZSM-5	195	408		625	538	
2	1%Fe-HZSM-5	185	383	415	379	346	25
3	3%Fe-HZSM-5	182	371	425	364	312	55
4	3%Fe-1%P-HZSM-5	181	327	413	267	214	20
5	3%Fe-2%P-HZSM-5	179	294	407	188	126	10
6	0,5%Cu 3%Fe-2%P-HZSM-5	178	278	410	166	112	14
7	1,0%Cu 3%Fe-2%P-HZSM-5	176	273	420	145	96	45
8	0,5%Zn 3%Fe-2%P-HZSM-5	180	279	415	178	128	30
9	1,0%Zn 3%Fe-2%P-HZSM-5	179	282	434	172	122	62
10	0,5%Ni 3%Fe-2%P-HZSM-5	182	290	430	189	142	53
11	1,0%Ni 3%Fe-2%P-HZSM-5	181	284	445	182	137	70

Qeyd. T₁, T₂, T₃ I, II, III-formaların piklərinin maksimum temperaturları; C₁, C₂, C₃ I, II, III-formalarda turşu mərkəzlərin qatılığının miqdarı

Şəkil 4.1.1-dən görünür ki, 3% Fe 2% P / HZSM-5 (nümunə 5) katalizatoru 1,0 küt%-ə qədər sink və mislə modifikasiya olunduqda izoparafintlərin miqdarı uyğun olaraq 40,2 və 41,8 küt%-ə qədər artır. Həmin katalizatorun tərkibində sink və misin miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırırdıqda isə onun izomerləşmə aktivliyi azalır. Lakin Fe-P-tərkibli katalizator (nümunə 5) az miqdarda (0,5 küt%) nikel metalı ilə modifikasiya olunması onun izomerləşmə qabiliyyətini artırır və 380°C-də izoparafintlərin çıxımı 42,5 küt%-ə qədər artırır. Katalizatorun tərkibində Nikelin miqdarını artırırdıqda (1,0-1,5 küt%) onun aromatikləşdirici aktivliyi mühüm dərəcə artır (şəkil 4.1.1)



Şəkil 4.1.1. Katalizatda izoparaffinlər (a) və aromatik karbohidrogenlərin (b) miqdarının HZSM-5-in tərkibində metalın təbiətindən və miqdarından asılılığı: 1 – Cu-H-ZSM-5; 2 – Zn-H-ZSM; 2 – Ni-H-ZSM.

İzomerləşdirici seçiciliyinə görə bimetalik seolit katalizatorları aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



3%Fe 2%P/HZSM-5 katalizatoru modifikatorlarla (Cu, Zn, Ni) modifikasiya olunduqda katalizatda aromatik karbohidrogenlərin miqdarının artması müşahidə olunur. Sinklə modifikasiya olunan nümunələr daha yüksək aromatikləşdirici aktivlik göstərir. Sinklə modifikasiya olunan (1,5 kütl%) nümunənin iştirakında aromatik karbohidrogenin miqdarı 30,5 kütl%-ə qədər çatır. Aromatikləşdirici seçiciliyinə görə bimetalik katalizatorlar aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Ehtimal olunur ki, müxtəlif modifikatorlarla (Fe, Cu, Ni) modifikasiya olunmuş HZSM-5 əsasında katalizatorların katalitik xassələrinin dəyişməsi qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığının azalması və karbohidrogenlərdə C-H rabitələrin

aktivləşməsi qüvvətli polyarizasiya etməyə qadir Me^{\pm} qəfəs növlü qüvvətli Lyus turşu mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar ola bilər.

Düzdistillə benzinin çevrilməsi prosesində HZSM-5 seolitinin katalitik xassəsinə modifikasiyanın təsirini izah etmək üçün ammoniyakın TPD üsulu ilə katalizatorların turşu xassələri tədqiq olunmuşdur (cədvəl 4.1.2).

İlkin HZSM-5 seolit üçün TD-spektrdə iki pik müşahidə olunması seolit katalizatorunda ammoniyakın desorbsiyasının iki formasının olmasını göstərir:

$T_{maks}=195^{\circ}$ maksimum temperaturda $125-250^{\circ}C$ oblastda aşağı temperaturlu pik ammoniyakın əsasən zəif lyuis turşu mərkəzlərindən (alüminiumun koordinasiya-doymamış ionları) ammoniyakın desorbsiyasına aid edilir və $T_{maks}=408^{\circ}C$ maksimum temperaturda $250-500^{\circ}C$ oblastda ammoniyakın əsasən seolitinin qüvvətli turşu mərkəzlərindən (körpücük hidroksil qruplarının hidrogen ionları) desorbsiyasına aid edilir [27, s.980-982; 28, s.1367-1368]. HZSM-5 seoliti üçün desorbsiya olunmuş ammoniyakın miqdarına görə zəif lyuis turşu və qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı uyğun olaraq 625 və 538 mkmol/q təşkil edir (cədvəl 4.1.2). Seolitə dəmir daxil etdikdə sonra hər iki növ üçün turşu mərkəzlərin qüvvəsi və qatılığının azalması seolitinin brensted turşu mərkəzlərinin Fe^{3+} ionları ilə qarşılıqlı əlaqədə olmasını təsdiq edir. Seolitdə dəmirin miqdarını 3,0 küt%-ə qədər artırıqda qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı 346 mkmol/q-a qədər aşağı düşür. HZSM-5 seolitə dəmirin əlavə olunması xüsusən onun daha yüksək miqdarında (3,0 küt%) seolitinin turşu xarakteristikalarının kəskin dəyişməsinə səbəb olur.

3% Fe-HZSM-5 katalizatorunda qüvvətli lyuis turşu mərkəzləri tərəfindən ammoniyakı yüksək enerji ilə saxlayan üçüncü pik aşkar olunur. Bu katalizatorunda yüksək temperaturlu turşu mərkəzlərin miqdarı (55 mkmol/q) 1% Fe-HZSM-5 katalizator ilə müqayisədə daha yüksək olur (25 mkmol/q). Alınmış nəticələr modifikasiya olunmuş katalizatorunda ilkin seolit ilə müqayisədə yeni daha qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin əmələgəlməsini sübut edir.

Dəmir-tərkibli katalizatorun (nümunə 3) tərkibinə fosforun daxil olunması qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin bir qədər də azalmasına səbəb olur. Katalizatorunda fosforun miqdarını artırıqda qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı kəskin azalır.

Məsələn, 3% Fe-HZSM-5 katalizatorun tərkibinə 1,0 küt% fosfor (nümunə 4) daxil etdikdə qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı azalır (10-20 mkmol/q-a qədər).

Fe-P-HZSM-5 (nümunə 5) katalizatoru əlavə olaraq Cu, Zn, Ni (0,5-1,0 küt%) metallik ilə modifikasiya olunduqda onun brensted turşu mərkəzlərinin qatılığına az təsir edir, lakin qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin qatılığı mühüm dərəcədə artır. Bimetallik katalizatorunda modifikatorun miqdarını 1,0 küt%-ə qədər artırıqda qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin miqdarı artır. Tərkibində 1,0 küt% Ni olan bimetallik katalizatorunda (nümunə 11) qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin qatılığı daha yüksək olur (70 mkmol/q).

Seolit katalizatorların modifikasiya nəticəsində turşu xassələrinin dəyişməsinə aşağıdakı kimi izah etmək olar:

Seolitin modifikasiyası və termiki emal prosesində metal ionların onun turşu xassəli hidrosil qrupları ilə əlaqədə olaraq protonun bir hissəsi metal ionları ilə əvəz olunur və bunun nəticəsində qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı azalır və yeni daha qüvvətli (Me-O) lyuis turşu mərkəzləri əmələ gəlir. Bundan başqa metal və onun müxtəlif oksidləşmiş strukturlarının bir hissəsi nanohissəcik şəklində seolitin mikroməsələlərində və onun səthində yerləşərək kristal qəfəsdə alüminiumun koordinasiya-doymamış ionları ilə əlavə lyuis turşu mərkəzləri əmələ gətirir.

Beləliklə, HZSM-5 seoliti keçid metalları ilə modifikasiya olunduqda turşu mərkəzlərin yenidən paylanması baş verir: qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı azalır və yeni daha qüvvətli lyuis turşu mərkəzləri yaranır.

n-parafin və naftenlərin dehidrogenləşməsində modifikasiya olunmuş HZSM-5 seoliti əsaslı katalizatorların katalitik aktivliyində əsas rol keçid metallar ilə modifikasiya nəticəsində formalaşan Me-O növlü lyuis turşu mərkəzləri oynayır. Bu mərkəzlər n-parafin naften və hidrogen molekullarına qarşı qüvvətli polyarlaşma qabiliyyətinə malik olurlar və bu karbohidrogenlərin çevrilməsində katalizatorun dehidrogenləşmə aktivliyinə cavabdeh olurlar. Brensted mərkəzlərin əsas rolu karbokationun əmələgəlməsindən ibarət olur. Bununla belə karbokationun alınması üçün az sayda o seolitin «körpücük» OH-qrupu tələb olunur.

4.2. Düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində yüksək silisiumlu ultrasil seoliti əsasında Zr-Zn və Zr-Zn-P tərkibli bimetalik katalizatorların turşu və katalitik xassələri

Xammal kimi aşağıdakı karbohidrogen tərkibli düzdistillə fraksiyasından istifadə olunmuşdur (küt%): parafin – 28,3; izoparafin – 29,5; naften – 33,4; aromatik – 8,8; oktan ədədi (MM) – 58.

Cədvəl 4.2.1-dən görünür ki, modifikasiya olunmayan H-ultrasil (H-US) seoliti

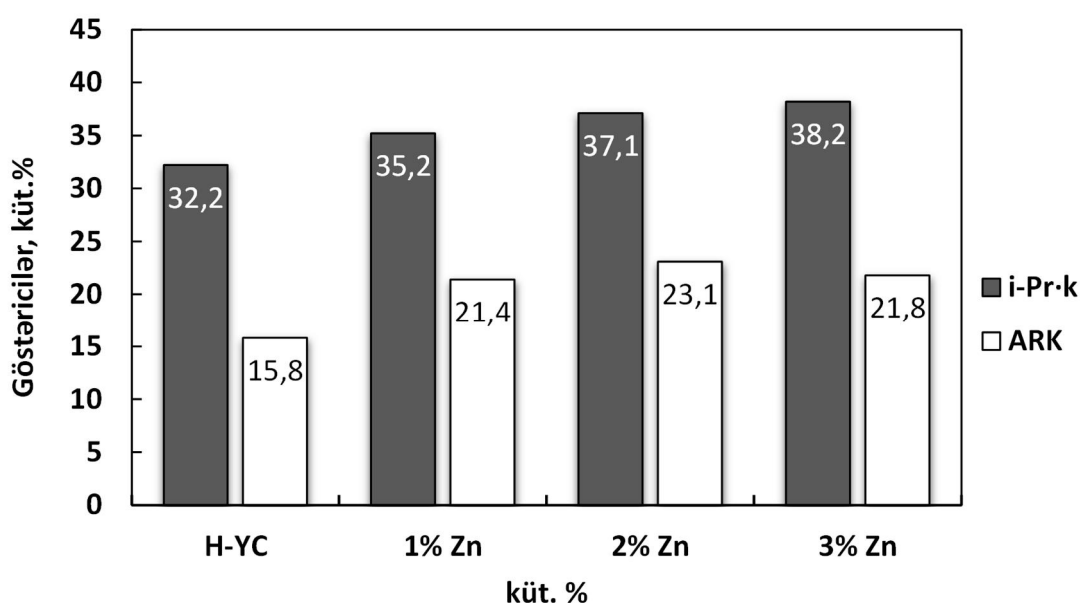
Cədvəl 4.2.1

Zn, Zr və P-la modifikasiya olunmuş ultrasil seoliti əsasında bimetalik katalizatorların iştirakında düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsi

Nümunə №	T, °C	Maye məhsulların çıxımı, kütlə%	Maye məhsulların karbohidrogen tərkibi, kütlə%			
			Par.k+Naf.k	i-Par.k	Olk	ARK
1	350	68,4	58,3	30,3	1,1	10,3
	480	62,6	50,5	32,2	1,5	15,8
	430	56,3	49,4	31,0	2,9	16,7
2	350	72,2	51,7	32,4	1,2	14,7
	380	70,7	42,0	35,2	1,4	21,4
	430	66,6	38,4	33,8	2,4	25,6
3	350	73,3	48,6	32,8	1,3	17,3
	380	71,2	38,3	37,1	1,5	23,1
	430	68,4	35,2	35,6	2,4	26,8
4	350	75,1	49,9	33,4	1,1	15,6
	380	73,7	38,6	38,2	1,4	21,8
	430	69,8	36,4	36,7	2,0	24,9
5	380	78,6	39,8	38,8	1,3	21,1
	430	76,2	37,3	37,2	1,8	23,7
6	380	78,3	37,0	39,4	1,4	22,2
	430	75,6	34,3	38,7	1,7	25,3
7	380	78,2	33,7	42,8	0,6	23,3
	430	75,8	31,2	39,9	1,8	27,1
8	380	77,5	34,4	39,7	1,1	24,8
	430	74,3	32,6	36,8	2,3	28,3

izomerləşdirici xassə göstərmir (nümunə 1). Onun iştirakında yalnız 380°C-də xammala görə müqayisədə katalizatda izoparafın karbohidrogenlərin miqdarı cəmi 2,7 küt% artaraq 32,2 küt% təşkil edir. H-US əsasən krekinq və aromatikləşdirici xassə göstərir və reaksiyanın temperaturunu 350°C-dən 430°C-ə qədər artırdıqda krekinq və aromatikləşmə məhsulların miqdarı artır. Bu səbəbdən maye məhsulların çıxımı 68,4 küt%-dən 56,3 küt%-ə qədər azalır, olefin karbohidrogenlərin miqdarı 1,1-dən – 2,8 küt%-ə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 10,3-dən 18,2 küt%-ə qədər artır. H-US seoliti Zn ilə modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə və aromatikləşmə xassəsi dəyişir.

H-US-in tərkibində 1,0 küt% Zn (nümunə 2) daxil etdikdə tədqiq olunan temperatur intervalında maye məhsulların çıxımı bir qədər artaraq 66,6-72,2 küt%, izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə uyğun olaraq 35,2 və 21,4 küt%-ə qədər artır. 350-380°C temperatur intervalında 3% Zn-HUS seolitin iştirakında (nümunə 2) katalizatın tərkibində yüksək oktanlı izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı artır. 380°C-də katalizatda izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 37,1-23,1 küt% təşkil edir (şəkil 4.2.1). Reaksiyanın temperaturunu 430°C-də artırdıqda izoparafın miqdarı 35,6 küt%-ə qədər düşür, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 26,8 küt %-ə qədər artır.



Şəkil 4.2.1. Seoliddə sinkin miqdarının və əlavə fosforla modifikasiyanın katalizatda izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin qatılığına (küt.%) təsiri (380°C).

Optimal temperaturda (380°C) modifikasiya nəticəsində 380°C -də izoparafınların və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 37,1 və 23,1 küt% təşkil edir. Maye məhsulların çıxımı 71,2 küt%-ə qədər artır.

Beləliklə, katalizatın çıxımı və onun tərkibindəki izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı modifikasiyaedici olan Zn miqdarından birbaşa asılı olur.

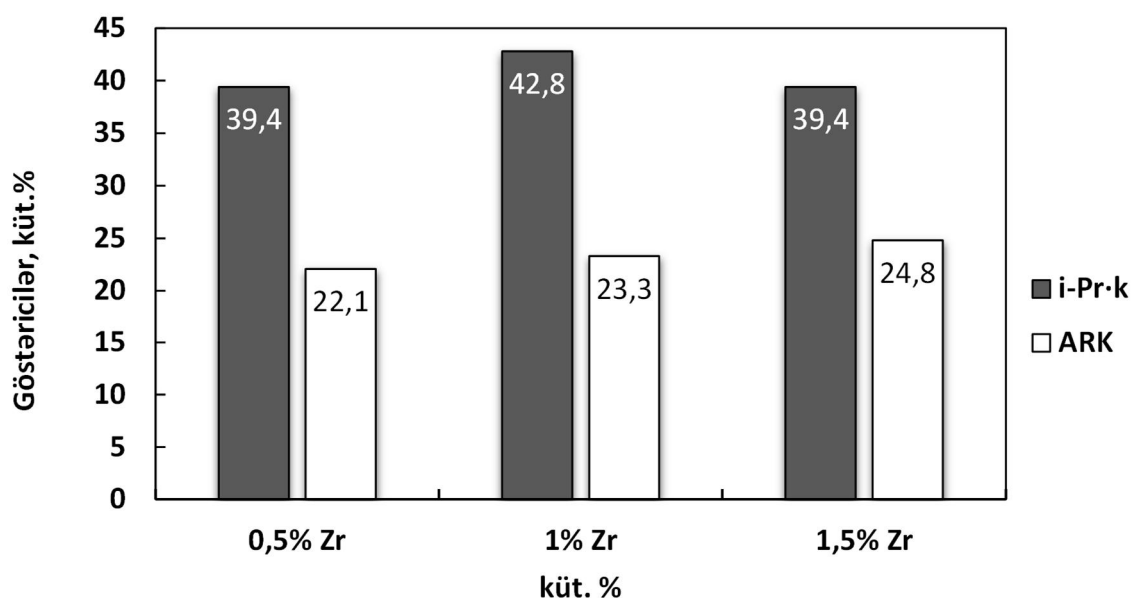
3% Zn-HUS katalizatoru ammonium hidrofosfat duzunun məhlulu ilə modifikasiya olunduqda maye məhsulların miqdarı artır və 3% Zn-HUS-in tərkibinə 1,0 küt% fosfor daxil etdikdə 380°C -də izoparafınların miqdarı 38,2 küt%-ə qədər artır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 21,8 küt%-ə qədər azalır (nümunə 4). Katalizatorun tərkibində fosforun miqdarını 2,0 küt%-ə (nümunə 5) qədər artırırdıqda isə onun izomerləşdirici qabiliyyəti az dəyişir, aromatikləşdirici qabiliyyət isə azalır. Lakin bu katalizatorun iştirakında optimal temperaturda maye məhsulların çıxımı 73,7-dən 78,6 küt%-ə qədər artır. Məsələn, 3% Zn 2% P/H-US katalizatorun iştirakında 380°C -də izoparafınların çıxımı cüzi olaraq 38,8 küt%-ə qədər artır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 21,8 küt%-ə qədər azalır.

3% Zn 2% P/HUS katalizatoru 0,5-1,0 küt% (nümunə 6 və 7) sirkonium ilə modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə qabiliyyəti mühüm dərəcədə artır. 380°C temperaturda tərkibində 0,5-1,0 küt% Zr olan bimetallik katalizatorun iştirakında katalizatda izoparafın karbohidrogenlərin miqdarı 39,4-42,8 küt%-ə qədər yüksəlir (cədvəl 4.2.1 və şəkil 4.2.2).

Bu temperaturda həmin katalizatorların iştirakında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 22,2-23,3 küt% təşkil edir. Bimetallik katalizatorada sirkoniumun miqdarını 1,5 küt%-ə (nümunə 8) qədər artırırdıqda onun izomerləşmə qabiliyyəti tədricən azalır, aromatikləşmə qabiliyyəti isə artır. 380°C -də izoparafınların miqdarı 39,7 küt%-ə qədər azalır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 24,8 küt%-ə qədər artır. Bimetallik katalizatorların arasında izoparafın karbohidrogenlərin maksimal miqdarı tərkibində 1,0 küt% Zr olan nümunədə baş verir və 380°C -də 42,8 küt% təşkil edir. Bu nümunənin iştirakında 380°C -də alınan katalizatın miqdarı artaraq 87 punkt olur.

Beləliklə, 1% Zr 3% Zn 2% P/H-US tərkibli katalizator (kütlə nisbəti: Zr:Zn:P =1:3:2) izomerləşdirici və dehidrogenləşdirici funksiyaların optimal nisbətinə malik

olduğundan 380°C-də benzinin çıxımı 78,2 küt% olmaqla oktan ədədi (TM) 87 punkt olan benzin komponentlərinin alınmasına imkan verir.



Şəkil 4.2.2. Bimetallik Zr₃%Zn₂%P/H-ΥC katalizatorunda sirkoniumun miqdarının katalizatda izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin qatılığına (küt.%) təsiri (380°C)

Zr, Zn və P-la modifikasiya nəticəsində ultrasillərin katalitik xassələrinin dəyişməsi turşu mərkəzlərin dəyişməsi ilə izah oluna bilər.

Cədvəl 4.2.2-dən görünür ki, H-US seoliti modifikasiya olunduqda H-formanı xarakterizə edən zəif (I forma) və qüvvətli (II forma) turşu mərkəzlərin maksimum pikləri daha aşağı temperaturlu oblasta sürüşür və hər iki turşu mərkəzlərin qatılığı modifikatorun miqdarı artdıqca azalır. H-US-in tərkibinə 1,0 küt% sink (nümunə 2) daxil etdikdə ona məxsus qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin miqdarı 538 mkmol/q-dan 312 mkmol/q-a qədər azalır. Lakin modifikasiya nəticəsində yeni qüvvətli lyuis turşu mərkəzləri əmələ gəlir (29 mkmol/q). H-US –də sinkin miqdarını 3,0 küt%-ə qədər artırırdıqda qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı 228 mkmol/q-a qədər azalır, lyuis turşu mərkəzlərin miqdarı isə 67 mkmol/q-a qədər artır (nümunə 3). Bu nümunənin tərkibinə 1,0 küt%-i fosfor daxil etdikdə qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin miqdarı 162 mkmol/q-a lyuis turşu mərkəzlərin miqdarı isə 39 mkmol/q-a (nümunə 4) qədər azalır. Katalizatorada fosforun miqdarını 2,0 küt%-ə qədər artırırdıqda

Zn, Zr və P-la modifikasiya olunmuş ultrasil seoliti əsasında bimetalik katalizatorların turşu xassələri

Nümunə №	Katalizatorun tərkibi	NH ₃ -ün desorbsiyasının T _{max} , forması			Turşu mərkəzlərinin qatılığı, mkmol			C ₁ /C ₂
		T ₁	T ₂	T ₃	C ₁	C ₂	C ₃	
1	H-ultrasil	195	408		625	538		1,16
2	1% Zn/H-US*	198	362	420	397	312	29	1,27
3	3% Zn/H-US	186	324	440	307	228	67	1,35
4	3%Zn 1%P/H-US	184	296	430	241	162	39	1,48
5	3% Zn 2% P/H-US	181	276	418	178	118	18	1,51
6	0,5%Zr 3%Zn 2%P/H-US	180	272	425	163	106	24	1,54
7	1,0%Zr 3%Zn 2%P/H-US	178	268	435	149	91	52	1,64
8	1,5%Zr 3%Zn 2% P/H-US	176	259	448	132	77	59	1,71

Qeyd. T₁, T₂, T₃- I, II və III formalar üçün piklərin maksimum temperaturu; C₁, C₂, C₃ – I, II və III formalarda turşu mərkəzlərin qatılığı; H-US* -H-Ultrasil

(nümunə 5) qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin miqdarı 118 mkmol/q-a, lyuis turşu mərkəzlərin miqdarı isə 18 mkmol/q-a qədər azalır. 3% Zn 2% P/H-US katalizatoru əlavə olaraq sirkonium ilə modifikasiya olunduqda qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığının azalması müşahidə olunur və nümunənin tərkibində sirkoniumun miqdarı 1,5 küt%-i olduqda isə 77 mkmol/q-a qədər azalır. Beləliklə, H-US sirkonium, sink və fosforla modifikasiya olunduqda turşu mərkəzlərin yenidən paylanması, orta və qüvvətli turşu mərkəzlərin nisbətinin artması və yeni lyuis turşu mərkəzlərin əmələgəlməsi baş verir. H-ultrasilin tərkibində modifikatorların miqdarını artırıqda orta qüvvətli (C₁) turşu mərkəzlərin qatılığının qüvvətli brensted (C₂) turşu mərkəzlərinin qatılığına nisbəti 1,16-dan 1,71-ə qədər artır. Bu səbəbdən düzdistillə

benzin fraksiyasının tərkibində olan müxtəlif karbohidrogenlərin çevrilmə istiqamətləri dəyişir. Modifikasiya olunmayan H-US seoliti qüvvətli brensted turşu mərkəzlərinə malik olduğu üçün onun iştirakında karbohidrogenlərin krekinqi sürətlə gedir. Buna görə maye məhsulların çıxımı az olur və onun tərkibini əsasən krekinq məhsullarından əmələ gələn aromatik karbohidrogenlər təşkil edir. Modifikasiya nəticəsində turşu mərkəzlərin yenidən paylanması ilə bərabər katalizatorada izomerləşmə və aromatikləşmə proseslərində iştirak edən yeni lyuis turşu və metallik mərkəzlər əmələ gəlir.

Beləliklə, H-US-ə müəyyən nisbətdə modifikatordan (Zn, Zr, P) daxil etməklə katalizatın karbohidrogen tərkibini və maye məhsulların çıxımını istənilən istiqamətdə yönəltmək olar. H-US sink ilə modifikasiya olunduqda izomerləşmə ilə müqayisədə aromatikləşmə aktivliyi daha çox artır, sirkonium ilə modifikasiya olunduqda isə turşu və hidro-dehidrogenləşdirici funksiyaların daha çox ifadə olunduğundan onun izomerləşmə qabiliyyəti yüksəlir. Bimetallik Zr-Zn/H-US katalizatoru əlavə olaraq fosforun birləşməsi ilə modifikasiya olunduqda turşu mərkəzlərin yenidən paylanması və qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin zəifləməsi hesabına maye məhsulların çıxımı artır.

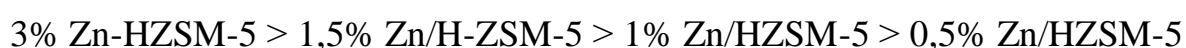
4.3. Zn-lə modifikasiya olunmuş seolitlərdə naften və parafin karbohidrogenlərin aromatikləşməsi və dehidrogenləşməsində aktiv mərkəzlər

Zn-lə modifikasiya olunmuş katalizatorada aktiv mərkəzlərin təbiətini müəyyən etmək üçün [97, s.36-37] işində diffuzion səpələnmə işığında İQ-spektrdə hər iki halda modifikasiya olunmayan (HZSM-5) və modifikasiya olunan 2,5% Zn-HZSM katalizatoru üçün maksimumlu 3610 sm^{-1} («körpücük» OH qrupları) və 3740 sm^{-1} (SiOH-qrupları) eyni udma zolaqlar müşahidə olunmuşdur. Lakin HZSM-seolitin tərkibinə sink daxil etdikdən sonra təxminən 1,7-2 dəfə «körpücük» hidrosil qrupların qatılığının azalması müəyyən olunmuşdur. Modifikasiya nəticəsində karbohidrogenlərin krekinqə məruz qalmasının azalması «körpücük» hidrosil qrupların qatılığının azalması ilə izah etmək olar. [16, s.89] işində ZnO/HZSM-5 seoliti müxtəlif

qazokinetik diametri olan molekullar ilə adsorbsiya apararaq müəyyən etmişlər ki, modifikasiya nəticəsində sink ionları «körpücük» OH-qrupların birbaşa yaxınlığında seolitın kanallarında lokallaşdığından adsorbsiya və katalitik çevrilmələrdə diffuzion dəyişikliklərə səbəb ola bilər.

Modifikasiya olunmuş seolitlərin lyuis turşu mərkəzlərini tədqiq etmək üçün zond kimi molekulyar hidrogenin aşağı temperaturu adsorbsiyasından istifadə olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində yeni daha qüvvətli lyuis turşu mərkəzləri əmələ gəlir.

İQ-spektrdə 3955, 4005 və 4075 sm^{-1} oblastlarda müşahidə olunan udma zolaqları [16, s.89; 97, s.36] işində göstərildiyi kimi sink ionları ilə əlaqədə olan lyuis turşu mərkəzlərini xarakterizə edir. 3955 sm^{-1} -də müşahidə olunan udma zolağına uyğun gələn turşu mərkəzlər daha qüvvətli mərkəzlərdir. Bu mərkəzlər ilə parafin yaxud naften karbohidrogenləri qarşılıqlı əlaqədə olduqda dissosiativ adsorbsiya və C-H-rabitələrin qüvvətli polyarlaşması müşahidə olunur. Ehtimal etmək olar ki, bu mərkəzlər $\text{Zn-O}_{\text{qəfəs}}$ növlü turşu-əsas cütlik kimi ifadə olunmaqla parafinlərin və naftenlərin çevrilmələrində seolitın dehidrogenləşdirici xassəsinə cavabdeh olurlar. Udma zolaqların intensivliyinə görə tədqiq olunan seolit katalizatorları aşağıdakı sıra üzrə düzülür:



Bu sıra üzrə benzin fraksiyasının çevrilməsində aromatik karbohidrogenlərin çıxımının azalması müşahidə olunur.

Beləliklə, ədəbiyyat məlumatlarına [42, s.18-20; 45, s.34-35; 91, s.137-138; 143, s.465-467] və alınmış nəticələrə əsasən Zn-tərkibli katalizatorların iştirakında tsikloheksanın birbaşa benzola çevrilməsi prosesinin C_6 -naftenlərin və parafinlərin çevrilməsində ilkin mərhələ olmasını təsdiqləyir. Bu reaksiyanın aktiv mərkəzləri kimi tərkibində qəfəs oksigeni olan Zn – O lyuis turşu-əsas cütüyü çıxış edir.

4.4. Qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində yüksək silisiumlu HCBM seoliti əsasında Ni-Cu və Ni-Cu-P bimetallik katalizatorların katalitik xassələri

Xammal kimi aşağıdakı tərkibli qazokondensatın düzdistillə fraksiyasından istifadə olunmuşdur (küt %): n-parafin – 33,7; izoparafin – 30,8; naften – 30,4; aromatik karbohidrogenlər – 5,1; oktan ədədi (MM) – 59,7.

Cədvəl 4.4.1 də düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində modifikatorların təbiətinin və miqdarının HCBM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$) seolitin katalitik xassələrinə təsirindən alınan nəticələr verilmişdir.

Nəticələrə əsasən görünür ki, qüvvətli brensted turşu mərkəzlərinə malik olan HCBM seolitin H-formasının iştirakında benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan karbohidrogenlər krekinq və aromatikləşməyə məruz qalırlar. Reaksiyanın temperaturu artdıqca maye məhsulların çıxımı azalır və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır. Məsələn, reaksiyanın temperaturunu 350°C-dən 430°C-yə qədər artırıdığında maye məhsulların çıxımı 66,1 küt%-dən 60,1 küt%-ə qədər azalır, aromatik karbohidrogenlərin katalizatda miqdarı isə 10,9 küt%-dən 17,6 küt%-ə qədər artır. Bu zaman katalizatorun səthində koksun miqdarı mühüm dərəcə artır (3,6 küt%-dən 7,9 küt%-ə qədər). HCBM seolitin iştirakında izo-parafin karbohidrogenlərin miqdarı az dəyişir. Xammala görə izoparafinlərin miqdarı cəmi 1,7 küt% artır. HCBM seolitin tərkibinə modifikator daxil edilməsi onun izomerləşdirici və aromatikləşdirici aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir.

HCBM-seoliti mis ilə modifikasiya nəticəsində maye məhsulların, izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır və koksun miqdarı xeyli azalır. Optimal temperaturda (380°C) HCBM seolitin tərkibində misin miqdarını 1,0 küt%-dən 2,0 küt%-ə qədər artırıdığında izoparafinlərin miqdarı 35,1 küt%-dən 36,9 küt%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 19,8 küt%-dən 22,9 küt%-ə qədər artır, koksun miqdarı isə 3,7 küt%-dən 3,4 küt%-ə qədər azalır. HCBM seolitin tərkibində misin miqdarını 3,0 küt%-ə qədər artırıdığında onun izomerləşmə aktivliyi azalır, aromatikləşmə aktivliyi isə artır. Prosesin 380°C temperaturunda izoparafinlərin miqdarı 37,7 küt%-ə qədər azalır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 24,5 küt%-ə qədər artır.

HIQBM seolitinin tərkibində misin miqdarı artdıqca maye məhsulların çıxımı artır.

Monometallik 2% Cu/HIQBM katalizatoru 0,1-1,0 küt% nikel ilə modifikasiya olunduqda onun izomerləşmə qabiliyyətini artırır. 380°C temperaturda tərkibində 0,5-1,0 küt% bimetallic katalizatorların (nümunə 5 və 6) iştirakında izoparafin karbohidrogenlərin miqdarı 38,7-41,2 küt% təşkil edir. Həmin nümunələrin iştirakında aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 20,1 küt%-ə qədər, koksun miqdarı isə 2,5 küt%-ə qədər azalır. Çevrilmə nəticəsində alınan katalizatın oktan ədədi (TM) 84,0 çatır. Modifikasiya nəticəsində (350-380°C) maye məhsulların çıxımı 73,1-74,7 küt%-ə qədər artır. Bimetallic katalizatorun tərkibində misin miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırırdıqda onun izomerləşmə aktivliyi azalır və aromatikləşmə aktivliyi artır.

Bimetallic katalizator (nümunə 6) 0,5-1,0 küt% miqdarda fosfor ilə modifikasiya olunduqda (nümunə 8 və 9) maye məhsulların çıxımı mühüm dərəcədə izoparafinlərin miqdarını qismən artırır. Məsələn, 380°C temperaturda tərkibində 1,0 küt% fosfor olan katalizatorun (nümunə 9) iştirakında maye məhsulların çıxımı 77,1 küt%-ə qədər, izoparafinlərin miqdarı 42,8 küt%-ə qədər artır. Həmin şəraitdə koksun miqdarı kəskin azalaraq 1,8 küt% təşkil edir. Bimetallic katalizatorun tərkibində fosforun miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırırdıqda (nümunə 10) maye məhsulların çıxımı mühüm dərəcədə artır (80,3-82,1 küt%). Lakin bu zaman izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 40,9 küt%-ə və 18,1 küt%-ə qədər azalır.

Oktan ədədinin artırılması məqsədi ilə düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində mis, nikel və fosforla modifikasiya olunmuş 1% Ni 2% Cu 1% P/ HIQBM tərkibli bimetallic katalizator daha yüksək effektivliyi ilə seçilir. Onun iştirakında izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin daha yüksək çıxımı təmin olunur və bu səbəbdən katalizatın oktan ədədi (TM) 27 punkt artaraq 86-ya çatır (cədvəl 4.4.1).

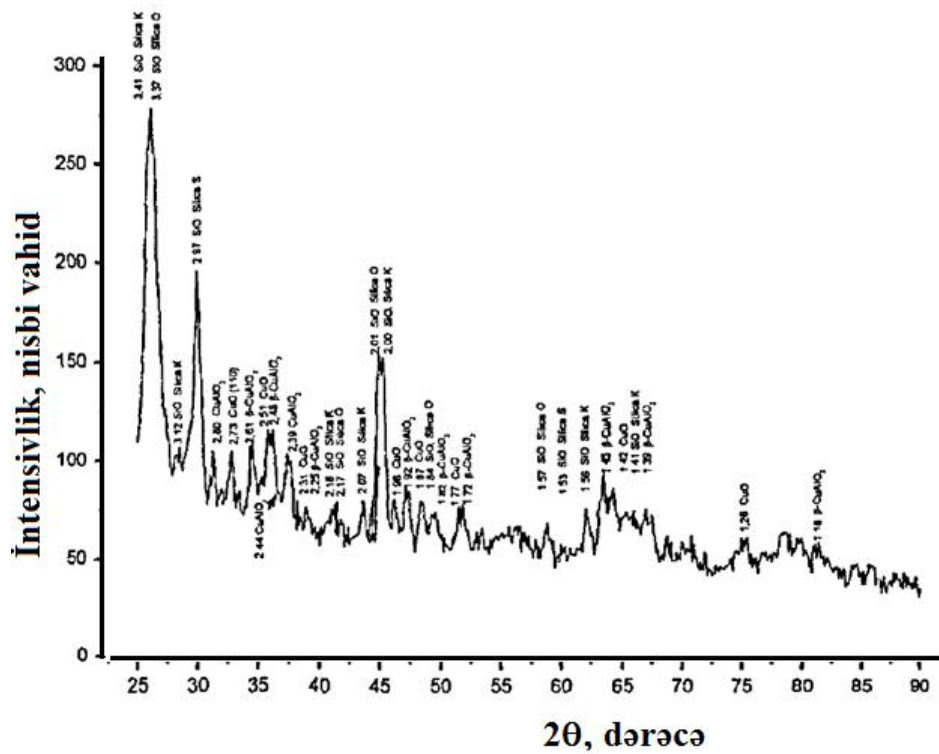
Beləliklə, HIQBM seolitinin tərkibində modifikatorların müəyyən kütlə nisbətində (Ni:Cu:P=1:2:1) maye məhsulların karbohidrogen tərkibini və çıxımını nizamlamaq olar. Bimetallic katalizatorun izomerləşdirici və aromatikləşdirici aktivliyi modifikasiyaedici əlavələrin təbiəti və miqdarından asılı olur. Optimal temperaturda (380°C) izoparafinlərin miqdarı 38,8 küt%-ə qədər azalır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 21,5 küt%-ə qədər artır.

Cədvəl 4.4.1

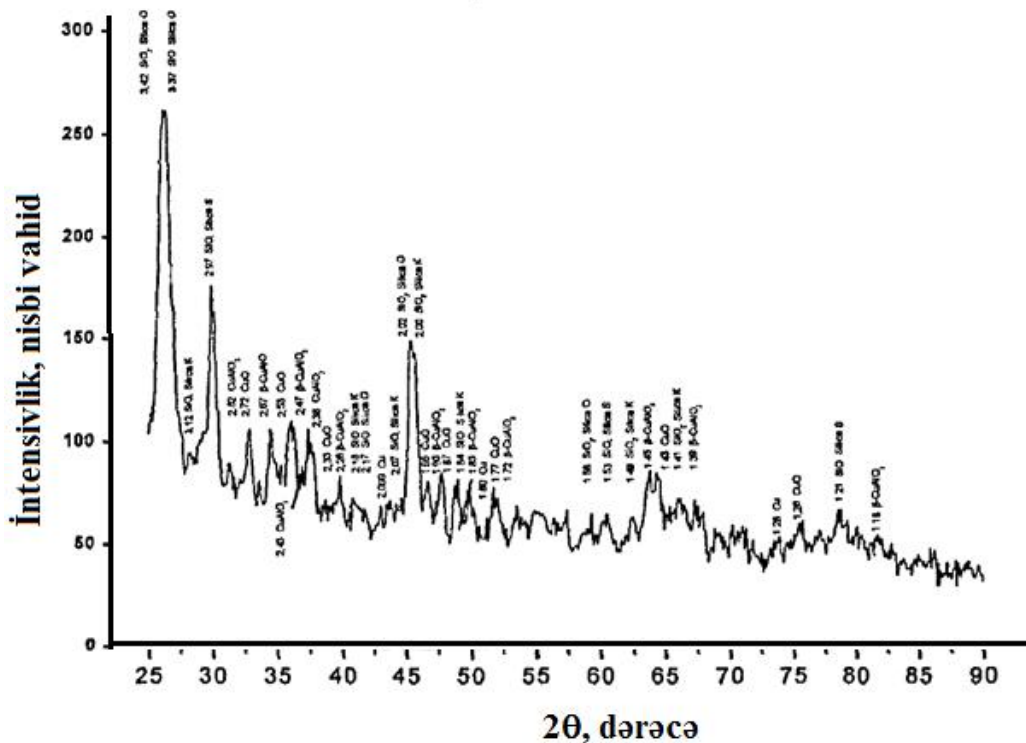
Ni-Cu-, Ni-Cu-P modifikasiya olunmuş HİQBМ seoliti əsasında bimetallik katalizatorların düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsində katalitik xassələri

Nümunə- nin №-si	Katalizator	T, °C	Maye məhsulun çıxımı, küt%	Koks, küt%	Maye məhsulun karbohidrogen tərkibi, küt%			
					Par.k+Naf.k	i-Par.k	Ol.k	ARK
1	HİQBМ	350	66,1	3,6	55,6	31,6	0,9	11,9
		380	64,2	4,8	50,0	32,5	1,6	15,9
		430	60,1	7,9	49,4	29,8	3,2	17,6
2	1% Cu HİQBМ	350	68,8	3,0	53,9	33,0	0,8	14,1
		380	66,1	3,7	43,7	35,1	1,4	19,8
		430	63,3	5,4	39,8	33,8	2,5	23,9
3	2% Cu HİQBМ	350	71,7	2,5	48,0	34,8	0,9	16,3
		380	68,9	3,4	38,9	36,9	1,3	22,9
4	3% Cu HİQBМ	350	72,5	2,7	45,7	34,6	1,1	18,6
		380	69,2	3,6	37,7	36,3	1,5	24,5
5	0,5%Ni 2%Cu/ HİQBМ	350	73,4	2,2	46,9	36,9	0,6	15,6
		380	71,8	2,9	39,1	38,7	0,9	21,3
6	1,0%Ni 2%Cu/ HİQBМ	350	74,7	1,9	46,7	38,1	0,5	14,7
		380	73,1	2,5	38,0	41,2	0,7	20,1
7	1,5%Ni 2%Cu/ HİQBМ	350	72,8	2,4	45,8	37,4	0,7	16,1
		380	70,3	2,8	38,8	38,8	0,9	21,5
8	1,0%Ni 2%Cu 0,5%P/ HİQBМ	350	76,8	1,6	47,0	38,8	0,4	14,4
		380	75,9	2,1	38,3	41,9	0,3	19,5
9	1,0%Ni 2%Cu 1,0%P/ HİQBМ	350	80,7	1,1	47,02	39,2	0,3	13,3
		380	77,1	1,8	38,03	42,8	0,2	18,7
10	1,0%Ni 2%Cu 1,5%P/ HİQBМ	350	82,1	2,2	46,9	38,3	0,6	14,1
		380	80,3	2,7	37,9	40,9	0,9	18,1

RFA-nın köməyi ilə 3% Cu-HİQBМ-5 tərkibli katalizator tədqiq olunmuşdur. Reduksiyaedici və oksidləşdirici mühitin misin katalizatorun səthində vəziyyətinə təsiri öyrənilmişdir (şəkil 4.2.3, 4.2.4).



Şəkil 4.2.3. Təcrübədən öncə 3% Cu-HIQBM-5 tərkibli katalizatoru rentgenfaza analizinin nəticələri



Şəkil 4.2.4. Təcrübədən sonra 3% Cu-HIQBM-5 tərkibli katalizatoru rentgenfaza analizinin nəticələri

RFA-nın nəticələri termooksidləşdirici emal olunmuş seolit katalizatorlarında SiO_2 -silika K, SiO_2 -silika O, CuO və şpinel quruluşlu tipli CuAlO_2 , $\beta\text{-CuAlO}_2$ birləşmələrin olmasını təsdiq edir. Benzin fraksiyasının çevrilməsindən sonra mislə modifikasiya olunmuş katalizatorun rentgenoqramında metallik misə aid olan $2\theta=43,0$; $50,6$; $73,9$ piklər əmələ gəlir. Metallik mis, CuO-nun reaksiya zamanı ayrılan hidrogen qazı ilə reduksiyası nəticəsində əmələ gəlir.

4.5. Qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsində ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik (Co-Cu) və polimetallik (Co-Cu-B) katalizatorların turşu və katalitik xassələri

Katalizatorların hazırlanması hopdurma üsulu ilə aparılmışdır. Hopdurulmuş nümunələrin alınması üçün deqationlaşdırılmış H-ZSM 5 seoliti ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$) mis, kobalt asetat duzların məhlulları və ortoborat turşusu ilə emal olunmuş və 25 kütlə% Al_2O_3 -ə dənəvərləşdirilmişdir (II fəsil). Xammal kimi qaz kondensatın aşağıdakı tərkibli benzin fraksiyası götürülmüşdür: (kütlə%): n-parafinlər – 33,7; izoparafinlər – 30,8; naftenlər – 30,4; aromatik karbohidrogenlər – 5,1. Tədqiqat metodu (TM) oktan ədədi – 59,7. Cədvəl 4.5.1-də mono-, bi- və polimetallik katalizatorların turşu xassələri verilmişdir. Görünür ki, TD-spektrində pikin maksimum temperaturunda (198°C) $120\text{-}250^\circ\text{C}$ hüdudunda aşağı temperaturlu pik müşahidə olunur. Bu hüdudda əsasən zəif lyuis turşu mərkəzlərdən desorbsiya olunan ammonyak xarakterizə olunur. Digər ikinci pik yüksək temperaturlu maksimum temperaturda (418°C) $280\text{-}500^\circ\text{C}$ temperatur hüdudunda müşahidə olunur və qüvvətli brensted turşu mərkəzlərdən ammonyakın desorbsiyasını xarakterizə edir.

Seolitin tərkibinə modifikator daxil etdikdə TD-spektr mühüm dərəcədə dəyişir: aşağı və yuxarı temperaturlu piklər aşağı hüdud temperatura sürüşür. HZSM –5 seolitin tərkibində misin miqdarı artdıqca qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin miqdarı azalır, zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin nisbəti artır. Məsələn, HZM-5 seolitin tərkibinə 1,0 kütlə% mis daxil etdikdə (nümunə 2) qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı 542 mkmol/q -dan 389 mkmol/q -a qədər azalır, zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin nisbəti

(C_I/C_{II}) 1,16-dan 1,19-a qədər artır. Katalizatorada (nümunə 5) misin miqdarını 3,0 küt%-ə qədər artırırdıqda (nümunə 4) qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı 326mkmol/q-a qədər azalır, zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin nisbəti 1,22-ə qədər artır. 2% Cu HZSM-5 (nümunə 3) katalizatorun tərkibinə 0,5 küt% kobalt daxil etdikdə (nümunə 5) qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı 362 mkmol/q-a qədər aşağı düşür. Katalizatorada kobaltın miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırırdıqda qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı (289 mkmol/q) zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin nisbəti (1,31) mühüm dərəcədə dəyişir. Bimetallik katalizatorlar əlavə olaraq 0,5-1,5 küt% borla modifikasiya olunduqda (nümunələr 8-10) qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığı azalır. (132-198 mkmol/q). Beləliklə, polimetallik katalizatorada turşu mərkəzlərin çox hissəsini zəif və orta qüvvətli mərkəzlər təşkil edir.

Cədvəl 4.5.1

Cu, Co və B-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorların turşu xassələri

Nümunə №	Katalizatorun tərkibi	NH ₃ -ün desorbsiyasının T _{max} , forması, °C			Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q		
		T ₁	T ₂	T ₃	C ₁	C ₂	C ₃
1	HZSM-5 (SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ =33)	198	418		628	542	
2	1% Cu/HZSM-5	192	377		462	389	
3	2% Cu/HZSM-5	188	352	420	427	357	34
4	3% Cu/HZSM-5	185	338	432	388	332	58
5	0,5% Co 2% Cu/HZSM-5	183	324	426	362	318	41
6	1,0% Co 2% Cu/HZSM-5	180	296	438	341	264	78
7	1,5% Co 2% Cu/HZSM-5	179	278	450	318	242	95
8	1,0% Co 2% Cu 0,5% B/HZSM-5	177	262	434	289	198	65
9	1,0% Co 2% Cu 1,0% B/HZSM-5	175	244	429	262	157	49
10	1,0% Co 2% Cu 1,5% B/HZSM-5	173	228	416	249	112	16

Qeyd: T₁, T₂, T₃ – I, II, III-formaların piklərinin maksimum temperaturları; C₁, C₂, C₃ – I, II, III-formalarda turşu mərkəzlərin qatılığının miqdarı

Cədvəl 4.5.2-dən görünür ki, 350-430°C temperatur intervalında modifikasiya olunmayan HZSM-5 seolitin (nümunə 1) iştirakında maye məhsulların çıxımı 59,7 – 66,4 küt% hüdudunda dəyişir. Proses nəticəsində mühüm dərəcədə qaz məhsulları alınır və katalizatorun səthində kokslaşma məhsulları alınır. Reaksiyanın temperaturunu 430°C-yə qədər artırıqda maye məhsulların çıxımı 59,7 küt%-ə qədər azalır, katalizatorun səthində koksun miqdarı 7,4 küt%-ə qədər artır.

HZSM-5 seoliti modifikasiya olunduqda maye məhsulların çıxımı artır, koksun miqdarı isə azalır. HZSM-5 seoliti (nümunə 1) 1,0-3,0 küt% mislə modifikasiya olunduqda (nümunə 2-4) katalizatda yüksək oktanlı komponentlərin izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 36,1-36,5 küt% və 22,8-24,7 küt%-ə qədər artır. Bundan başqa maye məhsulların miqdarı 68,7 küt%-ə qədər azalır. Monometallik katalizator (nümunə 3) 0,5-1,0 küt% kobaltla modifikasiya olunduqda nümunə (nümunə 5-6) onun izomerləşdirici qabiliyyət mühüm dərəcə yüksəlir. 1% Co 2% Cu HZSM-5 (nümunə 6) katalizatorun iştirakında 380°C-də izoparafinlərin miqdarı 40,3 küt%-ə qədər artır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə cüzi dəyişir. Bu nümunənin iştirakında 380°C-də maye məhsulların miqdarı 73,3 küt%-ə qədər artır, koksun miqdarı isə 2,5 küt%-ə qədər azalır.

Bimetallik katalizatorun tərkibində kobaltın miqdarını 1,5 küt%-ə qədər artırıqda (nümunə 7) katalizatda izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının artması müşahidə olunmur. Bimetallik katalizator (nümunə 6) 0,5-1,0 küt% borla modifikasiya olunması mühüm dərəcədə maye məhsulların çıxımının artmasına və koksun miqdarının azalmasına səbəb olur. Polimetallik katalizatorların (nümunə 8-10) iştirakında 380°C-də maye məhsulların çıxımı 75,2-79,8 küt%-ə qədər artır, koksun miqdarı isə 1,4-2,1 küt%-ə qədər azalır. Bimetallik katalizatorun (nümunə 6) tərkibinə 1,0 küt% (nümunə 9) katalizatda izoparafin karbohidrogenlərin miqdarını 41,7 küt%-ə onun oktan ədədini isə 86,5-ə qədər artmağa imkan verir. Metalların seolit matrisasına daxil edilməsi özündə iki funksiyaya uzlaşdırır: dehidrogenləşmə-hidrogenləşmə və karbokationların yenidən qruplaşmasını təmin edən bifunksional katalizatorlar almağa imkan verir. Seolitin karkasına ionların daxil edilməsi proton mərkəzlərin

(Brensted mərkəzləri) bir hissəsinin neytrallaşması və tərkibində Cu^{2+} və Co^{2+} saxlayan yeni lyuis turşu mərkəzlərin əmələgəlməsi ilə müşahidə olunur.

Cədvəl 4.5.2

Cu, Co və B-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik katalizatorların iştirakında qazokondensatın düzdistillə fraksiyasının çevrilməsi

Nümunə №	T, °C	Maye məhsulun çıxımı, kütlə %	Koks kütlə %	Maye məhsulların karbohidrogen tərkibi, kütlə %			
				Par.k+Naf.k	i-Par.k	Ol.k	ARK
1	350	66,4	3,4	56,1	31,8	1,0	11,1
	380	63,8	4,7	50,1	32,7	1,7	15,5
	430	59,7	7,4	50,6	28,4	3,4	17,6
2	350	68,1	2,9	52,4	32,9	0,9	13,8
	380	65,4	3,6	44,1	34,8	1,5	19,6
	430	62,6	5,2	40,1	33,1	2,3	24,5
3	350	71,4	2,4	48,4	34,6	0,8	16,2
	380	68,7	3,3	39,5	36,5	1,2	22,8
4	350	72,6	2,6	46,3	34,9	0,7	18,1
	380	69,6	3,7	38,2	36,1	1,0	24,7
5	350	73,9	2,1	45,9	36,1	0,6	17,4
	380	71,2	2,9	37,6	38,4	0,8	23,2
6	350	75,1	1,9	44,8	37,8	0,5	16,9
	380	73,3	2,5	36,9	40,3	0,7	22,1
7	350	75,9	2,2	44,6	37,6	0,7	17,1
	380	73,8	2,7	37,2	39,1	0,9	22,8
8	350	77,1	1,6	45,6	37,9	0,4	16,1
	380	75,2	2,1	38,4	40,1	0,6	20,9
9	350	80,2	1,2	45,4	38,4	0,3	15,9
	380	77,8	1,7	38,2	41,7	0,5	20,1
10	350	82,7	1,0	46,4	37,1	0,2	16,3
	380	79,8	1,4	30,6	38,8	0,4	21,2

Qeyd: Par.K, Naf.K, Ol.K və ARK uyğun olaraq parafin, naften, olefin və aromatik karbohidrogenlər

Proton mərkəzlərində formalaşan karbokationlar izomerləşmə və parçalanma reaksiyalarına daxil olduğundan sonra əsasən alkenlər şəkilində desorbsiya olunaraq katalizatorun metallik mərkəzlərində hidrogenləşmə nəticəsində izoalkanlara çevrilirlər. Prosesin əsas mərhələsi olan parafin və aromatik karbohidrogendən hidrid ionun qoparılmasından karbokationun və aromatik karbohidrogenin əmələgəlməsi elektronakseptor xassəsinə malik olan turşu-əsas cütü Me-O⁻ lyuis turşu mərkəzlərin iştirakında gedir və ədəbiyyatların nəticələrinə əsasən bu mərkəzlərin iştirakı karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi prosesinin aktivləşmə enerjisinin mühüm dərəcə aşağı düşməsinə səbəb olur.

Katalizatorların katalitik və turşu xassələrinin müqayisəsi göstərir ki, onların izomerləşmə və aromatikləşmə aktivliklərinin artması effekti modifikatorun təbiəti, miqdarı, zəif və turşu mərkəzlərin müəyyən nisbəti (C_I/C_{II}2,3) ilə əlaqədardır. Qüvvətli turşu mərkəzlərə malik olan katalizatorların (nümunə 1-4) iştirakında əsasən karbohidrogenlərin krekinqi və aromatikləşməsi baş verir. Orta qüvvətli turşu mərkəzlərə malik olan katalizatorların (nümunə 5-9) karbohidrogenlərin izomerləşməsi və aromatikləşməsi əsas istiqamət olur. Tədqiq olunan katalizatorların arasında düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsində daha yüksək aktivlik metallik və turşu mərkəzlərin optimal nisbətində malik olan 1,5% Co 2% Cu 1% B / HZSM-5 polimetallik katalizator göstərir.

Beləliklə, katalizatın çıxımı, karbohidrogen tərkibi və oktan ədədi modifikatorun təbiəti, miqdarı və müxtəlif qüvvəyə malik turşu mərkəzlərin nisbəti ilə nizamlanır.

HZSM-5 seoliti modifikatorlar (Co, Cu, B) ilə modifikasiya olunduqda qüvvətli proton mərkəzlərin bir hissəsi zəif və orta qüvvətli turşu mərkəzlərinə çevrilir və Co-O_{qəfəs}, Cu – O_{qəfəs} turşu-əsas qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin əmələgəlməsi hesabına onun hidro-dehidrogenləşdirici funksiyasının dəyişməsi baş verir. Bu səbəbdən müxtəlif növ turşu və metallik mərkəzlərin daha optimal nisbəti əmələ gəlir. HZSM-5 seolitin kobalt və mislə modifikasiyası (Co:Cu = 1,5:2 kütlə nisbəti) və sonradan 1,0 küt% borla modifikasiya düzdistillə benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan alkanların izomerləşmə və naftenlərin aromatikləşmə seçiciliklərinin artmasına səbəb olmaqla katalizatın oktan ədədini (TM) 86,5-ə qədər artmasına səbəb olur.

4.6. Zr, Cu və B-la modifikasiya olunmuş ZSM-5 əsasında bi- və polimetallik katalizatorların iştirakında qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasından yüksək oktanlı benzinlərin alınması

Modifikatorların təbiətinin və miqdarının HZSM-5 seolitinin turşu və katalitik xassələrinə təsirini tədqiq etmək üçün müxtəlif tərkibli mono-, bi- və polimetallik katalizatorlar hazırlanmışdır.

Öncə silikat modulu 58 olan ZSM-5 seolitinin H formasının katalitik xassələri 350-430°C-də tədqiq olunmuş və alınan nəticələr cədvəl 4.6.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.6.1

Cu və B-la modifikasiya olunmuş HZSM-5 əsasında katalizatorların iştirakında qazokondensatın çevrilməsi

Nümunə №	Katalizator	T, °C	Maye məhsulların çıxımı	Maye məhsulların karbohidrogen tərkibi, kütlə %			
				Par.k+Naf.k	i-Par.k	Ol.k	ARK
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	HZSM-5	350	68,6	57,0	31,6	1,1	10,8
		380	64,7	50,0	32,9	1,8	15,3
		430	60,8	47,5	27,3	3,3	16,9
2.	1,0% Cu HZSM-5	350	71,7	51,1	33,2	1,0	14,7
		380	68,8	42,5	35,1	1,6	20,8
		430	65,6	37,5	33,8	2,6	26,1
3.	2,0% Cu HZSM-5	350	73,7	46,2	34,8	0,8	18,2
		380	71,6	37,5	36,8	1,1	24,6
		430	69,8	22,4	35,6	1,8	30,2
4.	3,0% Cu HZSM-5	350	75,2	45,0	35,1	0,6	19,3
		380	73,6	35,2	36,2	0,8	27,8
		430	70,4	21,2	34,1	1,0	33,7

Cədvəl 4.6.1-in ardı

1	2	3	4	5	6	7	8
5.	2,0% Cu 0,5% B/HZSM-5	350	75,8	47,1	35,1	0,7	17,1
		380	73,7	39,8	36,6	0,8	22,8
		430	71,4	34,3	35,4	1,4	28,9
6.	2,0% Cu 1,0% B/ HZSM-5	350	78,8	47,0	35,8	0,5	16,7
		380	76,7	40,8	37,2	0,7	21,3
		430	74,6	36,6	34,8	0,9	27,7

Nəticələrdən görünür ki, qüvvətli Brensted turşu mərkəzinə malik olan HZSM-5 seolitin iştirakında düzdistillə benzinim tərkibinə daxil olan karbohidrogenlər əsasən krekinq və aromatikləşməyə məruz qalırlar. Maye məhsulların çıxımının aşağı (60,8-68,6%),aromatik karbohidrogenlərin miqdarının 16,9% artması bunu təsdiq edir. HZSM-5 seolitin tərkibinə 1,0 küt% Cu daxil etdikdə maye məhsulların çıxımı bir qədər artır (65,6-71,7%) və optimal 380°C-də izoparafinlərin və aromatik karbohidrogenlərin maye məhsulda miqdarı uyğun olaraq 35,1% və 20,8%-ə qədər artır. Reaksiyanın temperaturunu 430°C-ə qədər artırıqda izoparafinlərin miqdarı 33,8 küt%-ə qədər azalır, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 26,1 küt%-ə qədər artır.

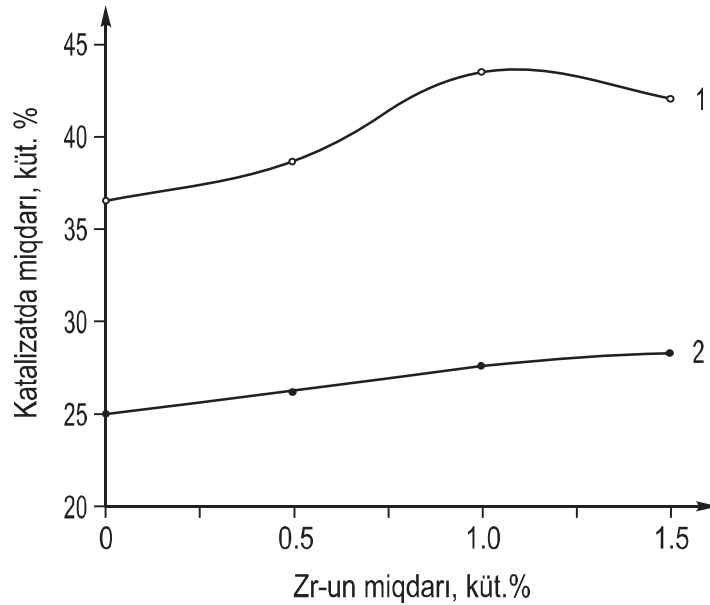
HZSM-5 seolitin tərkibində Cu miqdarını 2,0 küt%-ə qədər artırıqda optimal 380°C temperaturda maye məhsulların çıxımı 71,6%-ə, onun tərkibində izoparafinlərin miqdarı 36,8%-ə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 24,6%-ə qədər artır. Katalizatorada Cu miqdarı 3,0 küt%-ə qədər artırıqda 380°C-də isə maye məhsulların tərkibində izoparafinlərin miqdarı (36,2%) praktiki olaraq artmır, lakin 430°C-də onun aromatikləşdirici qabiliyyəti kəskin artaraq katalizatda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 33,7 küt%-ə qədər artır.

Beləliklə, seolitin tərkibində misin miqdarını 2,0 küt%-ə qədər artırıqda onun izomerləşmə və aromatikləşmə qabiliyyəti artır, 3,0 küt%-ə qədər artırıqda isə yalnız aromatikləşmə aktivliyi artır.

Monometallik 2% Cu/HZSM-5 katalizatoru ortoborat turşusu ilə modifikasiya olunduqda maye məhsulların çıxımı 73,7-76,7 %ə qədər artır, lakin bu zaman

izoparafinlərin miqdarı praktiki olaraq dəyişmir, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə mühüm dərəcədə azalır (22,8 %).

Maye məhsulların tərkibində yüksək oktanlı izoparafinlərin miqdarını artırmaq üçün 2% Cu 1% B/HZSM-5 bimetallik katalizator (nümunə 6) 0,5-1,0 küt% Zr ilə modifikasiya olunmuşdur. Alınmış nəticələr cədvəl 4.6.1 və şəkil 4.6.1-də verilmişdir.



Şəkil 4.6.1. x% Zr-2.0% Cu-1.0 % B/HZSM-5 katalizatorlarda 380°C qazokondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının çevrilməsindən alınan izoparafinlərin (1) və aromatik karbohidrogenlərin (2) miqdarının sirkoniumun miqdarından asılılığı.

Görünür ki, katalizatorun tərkibində Zr-in miqdarını 1,0 küt%-ə qədər artırırdıqda maye məhsulların tərkibində izoparafinlərin miqdarı kəskin olaraq 43,5 küt%-ə qədər yüksəlir. İzoparafin karbohidrogenləri ilə müqayisədə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı cəmi 2,5% artır. 380°C-də alınan katalizatın oktan ədədi 94,2 punkta qədər yüksəlir. İlkin qazokondensatla müqayisədə oktan ədədi 34,5 punkt artır. Bimetallik katalizatorun tərkibindəki Zr-in miqdarının 1,5 küt%-ə qədər artırılması izoparafinlərin miqdarının artması ilə nəticələnir, lakin bu zaman aromatik karbohidrogenlərin miqdarı bir qədər artır (28,3%).

2% Cu HZSM-5 (nümunə 3) katalizatoru 0,5 küt% borla modifikasiya olunduqda

(nümunə 5) tədqiq olunan temperatur intervalında (350-430°C) maye məhsulların miqdarı 71,4-75,8 küt%-ə qədər artır, izoparafın və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə uyğun olaraq, 35,1-36,6 və 17,1-28,9 küt% olur. Monometallik katalizatorun (nümunə 3) tərkibinə 1,0 küt% bor daxil etdikdə isə (nümunə 6) optimal temperaturda (380°C) maye məhsulların miqdarı 76,7 küt%-ə qədər artır.

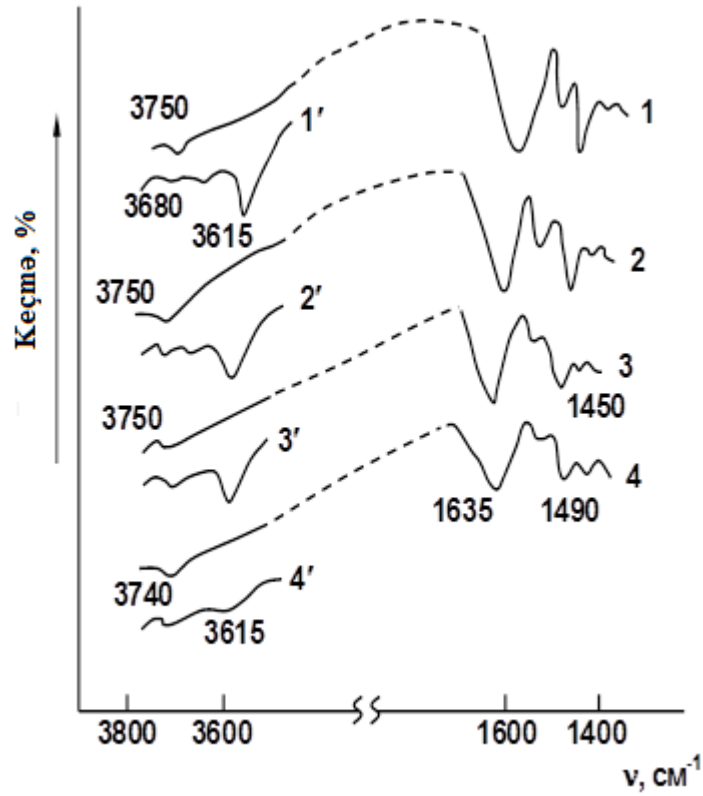
Beləliklə, 1,0 % Zr 2% Cu 1% B/HZSM-5 polimetallik katalizatoru optimal izomerləşmə və dehidrogenləşmə funksiyalarına malik olur və 380°C temperaturda katalizatın 78,2% çıxımını, oktan ədədi isə 94,2 (TM) olmaqla tərkibində izoparafın karbohidrogenləri üstün olan benzin almasına imkan verir.

4.7. Keçid metallar (Fe, Zn, Cu, Zr) və fosforla modifikasiya olunmuş ultrasil seolitlərin turşu xassələrinin İQ-spektroskopiyası üsulu ilə tədqiqi.

Şəkil 4.7.1-də dəmir və fosforla modifikasiya olunmuş H-ultrasillərin İQ spektrləri göstərilmişdir. Görünür ki, güclü turşu xassələrinə malik olan «körpücük» OH qruplarının intensivliyi H-ultrasildə daha yüksək olur və 3615 sm^{-1} udma zolağı ilə xarakterizə olunur. H-ultrası 3,0 küt.% dəmirle modifikasiya olunduqda qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərini xarakterizə edən 3615 sm^{-1} udma zolağının intensivliyi kifayət qədər azalır. 3% Fe-H-ultrasil nümunəsi 1.0-2.0 küt.% fosforla modifikasiya olunduqda, həmin udma zolağın intensivliyi kəskin azalır. Beləliklə, tədqiqatlar təsdiq edir ki, H-ultrasil seoliti dəmir və fosforla modifikasiya olunduqda «körpücük» OH qruplarının qatılığı azalır.

Piridinin deformasiya rəqsi diapazonunda ($1440\text{--}1700\text{ sm}^{-1}$), bütün nümunələrin spektrlərində piridinium ionunu (PyH^+) 1550 sm^{-1} -də – Brensted turşusu mərkəzləri (B-mərkəzləri), 1449 sm^{-1} -də – Lyuis turşusu mərkəzləri (L-mərkəzləri), 1490 sm^{-1} -də, B- və L-mərkəzlərini xarakterizə edən zolaqlar müşahidə olunur.

Katalizator da dəmirin və fosforun miqdarı artdıqca qüvvətli, turşu mərkəzlərinin sayının azaldığını ilə yanaşı həm də B- və L-turşu mərkəzlərinin qatılığın nisbətinin azalması baş verir, bu da yəqin ki, modifikasiya olunmuş seolitlərin katalitik xassələrinin dəyişməsinə səbəb ola bilər.

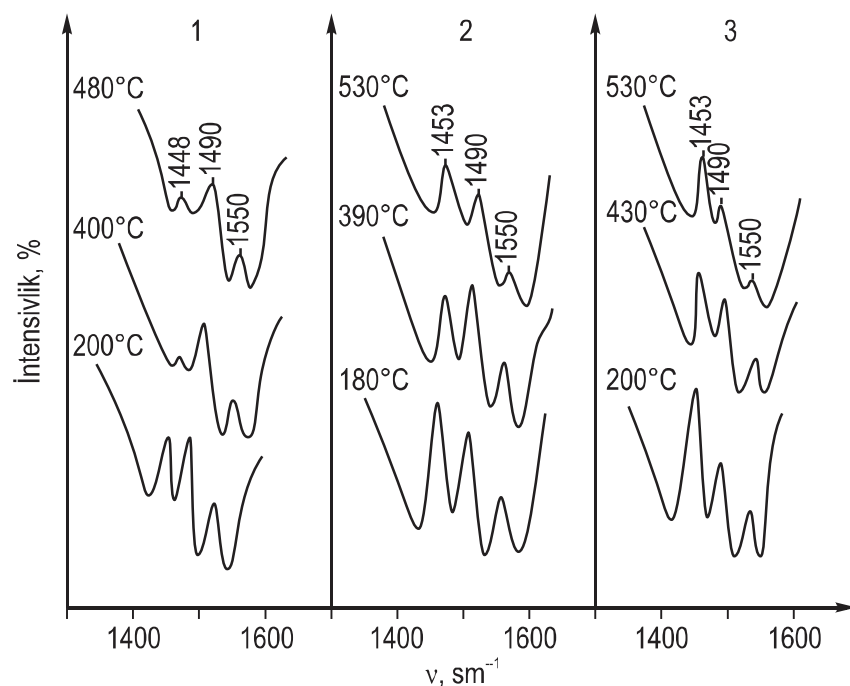


Şəkil 4.7.1. 500°C-də 2 saat müddətində vakuumlaşdırılmış Fe və P-la modifikasiya olunmuş H pentasillərin İQ-spektrləri. 1 – H-ultrasil; 2 – 3% Fe-H ultrasil; 3 – 3%Fe1%P-H ultrasil; 4 – 3%Fe2%P-H ultrasil. 1ϕ4ϕ– 20°C-də 1 saat müddətində piridin adsorbsiyasından sonra 200°C-də desorbsiyası.

Şəkil 4.7.2-dən görünür ki, keçid metallarla modifikasiya olunan nümunələri 500°C-də havada və sonra həmin temperaturda vakuumlaşdırdıqdan sonra piridinlə adsorbsiya olunduqda 1550 sm^{-1} , 1449 sm^{-1} və 1491 sm^{-1} udma zolaqları müşahidə olunur.

Lakin keçid metallarla modifikasiya olunan nümunələrdə 1449 sm^{-1} udma zolağın əvəzinə, 1453 sm^{-1} udma zolağı müşahidə olunur. Hətta nümunələri vakuumda 530-550°C-də qızdırdıqda bu udma zolağın intensivliyi dəyişmir.

Ehtimal etmək olar ki, keçid metallarla modifikasiya olunmuş nümunələrdə 2 növ aproton mərkəzlər mövcuddur: ilkin seolit L mərkəzlərinə bənzər daha zəif olanlar (və çox güman ki, bu mərkəzlərlə eynidir) və Me^{3+} (Me^{2+}) kationlarını ehtiva edən nisbətən güclü L mərkəzlər.



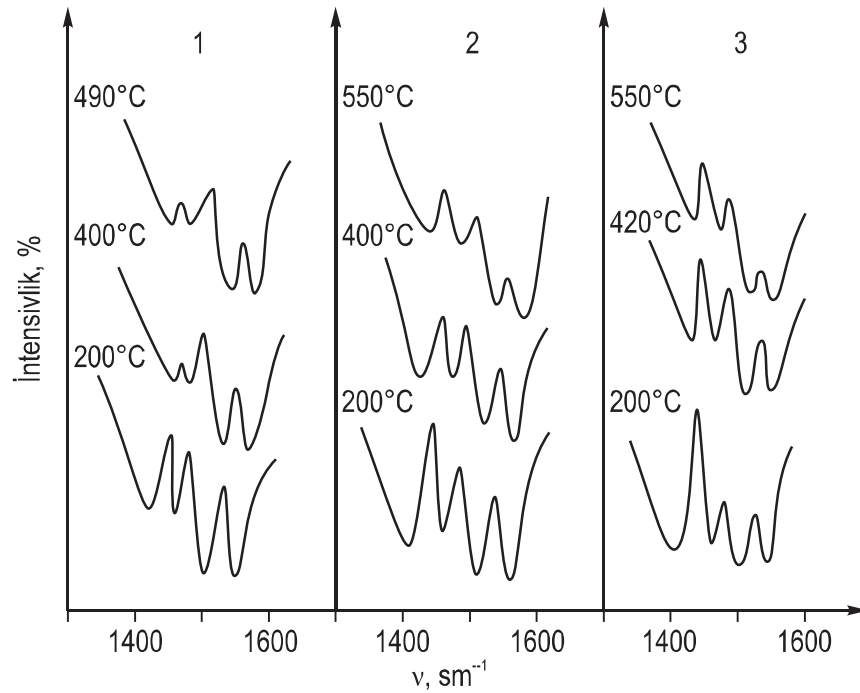
Şəkil 4.7.2. Modifikasiya olunmuş H-ultrasillərdə adsorbsiya olunmuş piridinın İQ-spektrləri: 1 – H-ultrasil; 2 – Fe-ultrasil; 3 – Cu-ultrasil.

Bu nümunələrin hidrogenlə emalı koordinasiya birləşmiş Py-nə uyğun gələn udma zolağının mövqeyinə və intensivliyinə təsir göstərmir. Hər iki spektrdə 1453 sm^{-1} -də udma zolağı Me^{3+} (Me^{2+}) kationlarda piridinın adsorbsiyasına uyğundur. Aprotion mərkəzləri olan Me^{3+} (Me^{2+}) kationlarda Py-nin adsorbsiyası kifayət qədər yüksəkdir və hətta 530°C-də vakuullaşmadan sonra da Py-nin əhəmiyyətli bir hissəsi səthdən desorbsiya olunmur (şəkil 4.7.3; şəkil 4.7.4).

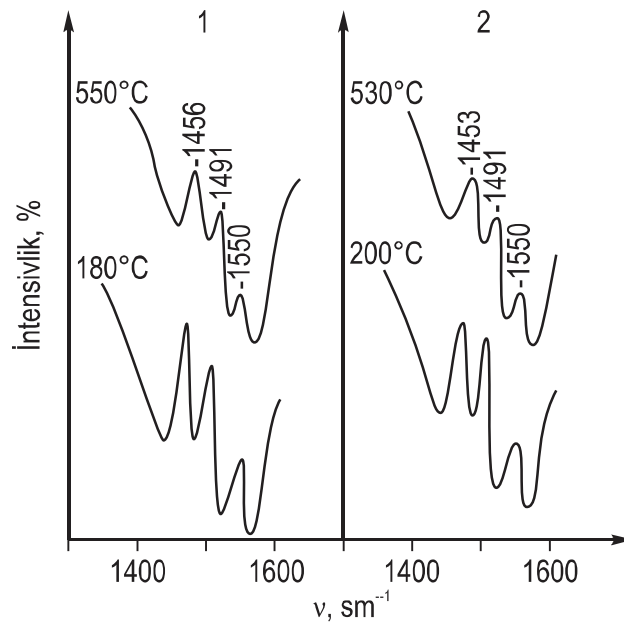
Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, ultrasillər keçid metallarla modifikasiya nəticəsində ilkin seolitin L – turşu mərkəzlərindən fərqli olaraq yeni və daha güclü Ln mərkəzlər əmələ gəlir. Adsorbsiya edilmiş piridinın İQ spektrlərində kationlar L-mərkəzləridir və 1453–1462 sm^{-1} udma zolaqları ilə xarakterizə olurlar.

H-ultrasil seoliti sink və fosforla modifikasiya olunduqda B- və L-turşu mərkəzlərinin qüvvəsinə görə paylanmasının dəyişməsi nümunələr geniş spektral diapazonda işığın diffuzion səpələnməsi İQ-spektroskopiyaya metodu ilə tədqiq olunanda da müşahidə olunur. P-H-ultrasilin əsas valent rəqsləri oblastında 3673 və 3750 sm^{-1} udma zolaqları müşahidə olunur. 3040 və 3095 sm^{-1} geniş udma zolaqlarının müşahidə olunması seolitin OH-qruplarının qismən adsorbsiya olunmuş deyteroasetonitrillə

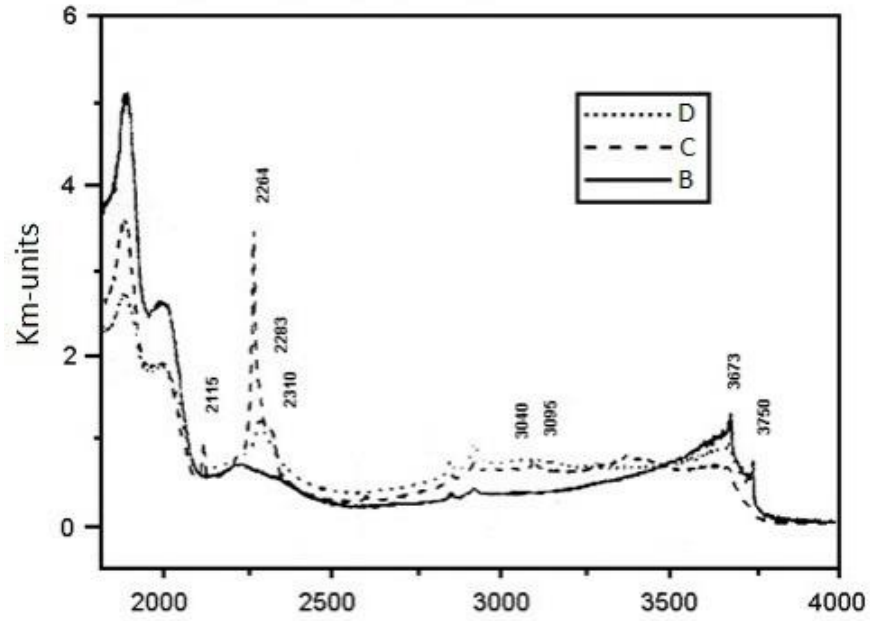
qarşılıqlı əlaqədə olmasını təsdiq edir (şəkil 4.7.5-4.7.8).



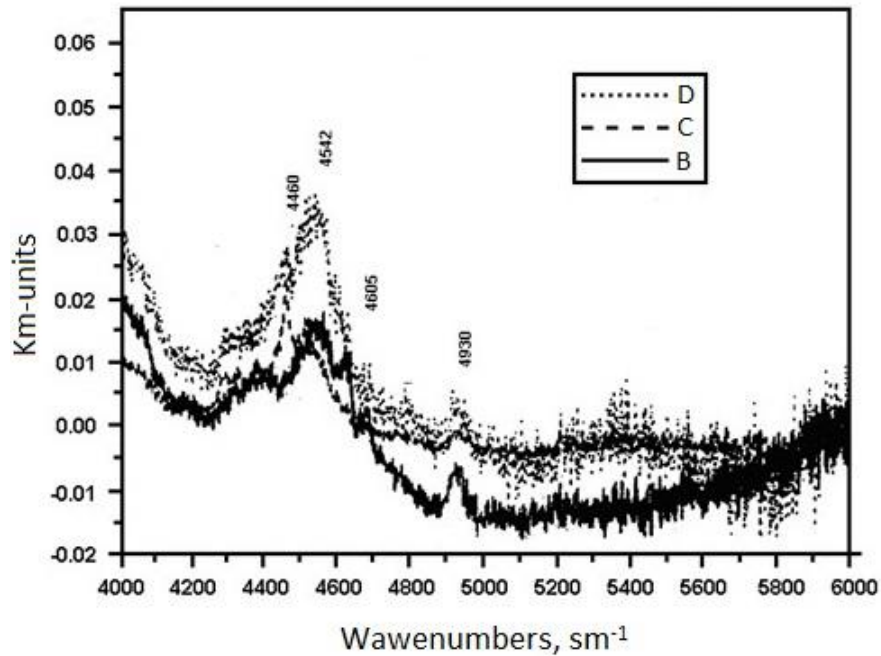
Şəkil 4.7.3. Modifikasiya olunmuş H-ultrasillərdə adsorbsiya olunmuş piridinın İQ-spektrləri: 1 – H-ultrasil; 2 – Fe-ultrasil; 3 – Cu-ultrasil.



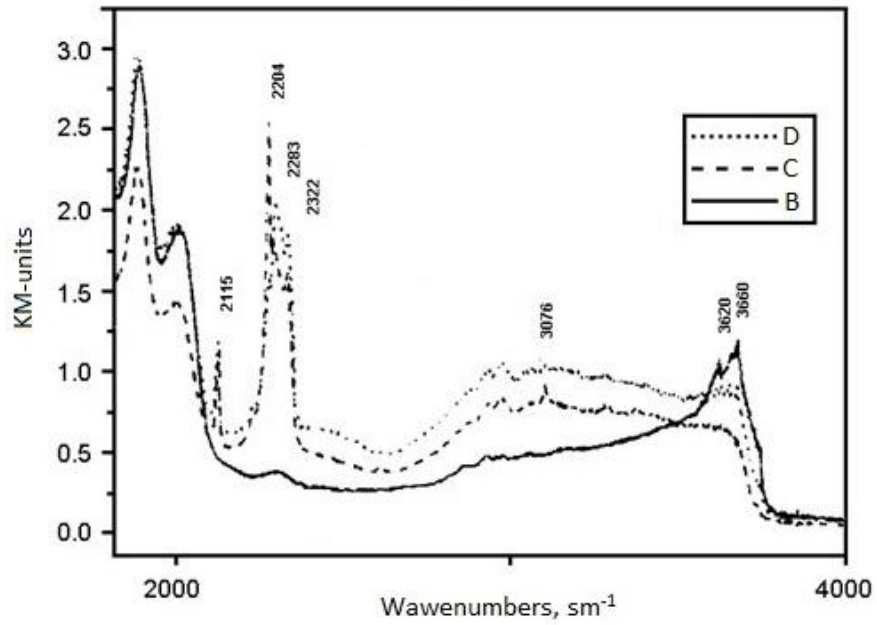
Şəkil 4.7.4. Zn-H-ultrasildə (1) və ardıcıl hava və hidrogenlə emal olunmuş Zn-H-ultrasildə (2) adsorbsiya olunmuş piridinın İQ-spektrləri.



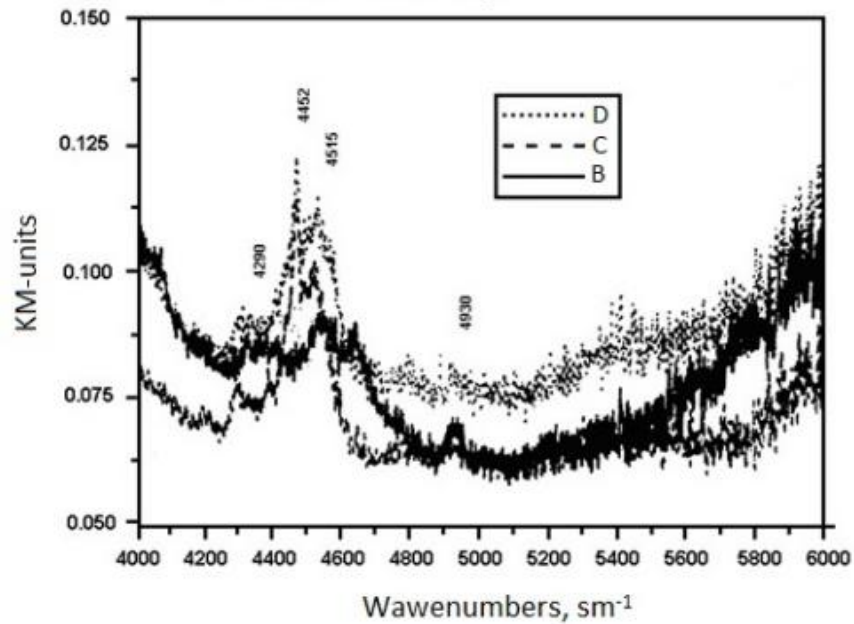
Şəkil 4.7.5. Fosforla modifikasiya olunmuş HClBM-in İQ diffuzion səpələnmə spektrləri (2000-4000, ν cm^{-1}): D – nümunə – 2% P-H-ultrasil; C – tam adsorbsiyada sonra; B – CD_3CN -nin desorbsiyasından sonra.



Şəkil 4.7.6. Fosforla modifikasiya olunmuş HClBM-in İQ diffuzion səpələnmə spektrləri (4000-6000, ν cm^{-1}): D – nümunə – 2% P-H-ultrasil; C – tam adsorbsiyada sonra; B – CD_3CN -nin desorbsiyasından sonra.



Şəkil 4.7.7. Sink və fosforla modifikasiya olunmuş HClBM-in İQ diffuzion səpələnmə spektrləri (2000-4000, ν cm^{-1}): D – nümunə – 3% Zn 2% P-H-ultrasil; C – tam adsorbsiyada sonra; B – CD_3CN -nin desorbsiyasından sonra.



Şəkil 4.7.8. Sink və fosforla modifikasiya olunmuş HClBM-in İQ diffuzion səpələnmə spektrləri (4000-6000, ν cm^{-1}): D – nümunə – 3% Zn 2% P-H-ultrasil; C – tam adsorbsiyada sonra; B – CD_3CN -nin desorbsiyasından sonra.

P-H-ultrasil sinklə modifikasiya olunduqdan sonra hidrosil qruplarının udma zolaqları daha aşağı tezliklərə (3620 sm^{-1} və 3660 sm^{-1}) sürüşür (şəkil 4.7.7, 4.7.8). Bundan başqa bu qruplar adsorbsiya olunmuş deyteroasetonitrillərdə qarşılıqlı əlaqədə olur (2960 və 3075 sm^{-1} udma zolaqları).

Şəkildə adsorbsiya olunmuş deyteroasetonitrilin spektrləri verilmişdir (şəkil 4.7.7, 4.7.8). Hər iki nümunənin spektrində 2116 sm^{-1} (C-D valent rəqsi), 2264 və 2283 sm^{-1} (molekulun zəif turşu mərkəzləri ilə əlaqədə olan $\text{C}\equiv\text{N}$ qrupu) Zn-H-ultrasilin qüvvətli turşu xassəli OH-qruplarında adsorbsiya olunmuş molekullara aid 2998 sm^{-1} udma zolağı mövcuddur. 2300 sm^{-1} -dən yuxarı maksimumlar isə Lüis turşu mərkəzləri ilə əlaqədə olan molekullara aid edilir. P-H-ultrasil üçün bu mərkəzlər (2306 və 2318 sm^{-1} udma zolaqları) Zn-H-ultrasil ilə müqayisədə (2322 sm^{-1}) bir qədər yüksək olur.

Beləliklə H-ultrasil fosfor və sinklə modifikasiya olunduqda qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığı azalır və yeni daha qüvvətli Lüis turşu mərkəzləri yaranır.

4.8. Düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşməsi prosesinin göstəricilərinə bi və polimetallik katalizatorların regenerasiyasız işləmə müddətinin təsiri

Katalizatorun istismar xassələrindən ən vacibi onun regenerasiyasız stabil işləmə müddətidir. Bi- və polimetallik seolit katalizatorların düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşmə prosesinin göstəricilərinə onların regenerasiyasız 10-200 saat işləmə müddətinin təsiri öyrənilmiş və alınan nəticələr cədvəl 4.8.1-də verilmişdir.

Katalizatın çıxımını yüksək saxlamaq üçün təcrübələrin gedişində reaksiyanın temperaturu 380°C -dən tədricən 460°C -ə qədər qaldırılmışdır. Bimetallik 1,5% Zr 2% Cu/HZSM-5 (Kat. 1) iştirakında 380 - 460°C temperatur intervalında katalizatın çıxımı 74,2-82,1 küt% təşkil edir. Bu katalizatorun işləmə müddəti 50 saatdan çox olduqda katalizatın tərkibində izoparafin və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı mühüm dərəcədə azalır. 200 saat işləmə müddətində katalizatın tərkibində izoparafinlərin miqdarı 41,4 küt%-dən 30,8 küt%-ə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 29,7 küt%-dən 19,7 küt%-ə qədər azalır. Bu səbəbdən katalizatın oktan ədədi (TM) 91,6-dan 76,8 punkta düşür.

Bimetallik seolit katalizatorların regenerasiyasız işləmə müddətinin düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirmə prosesinin göstəricilərinə təsiri

Göstəricilər	İşləmə müddəti, saat				
	10	50	100	150	200
Katalizatorun iştirakında 1,0% Zr 2% Cu /HZSM-5 (kat. 1)					
Reaktorun temperaturu, °C	380	400	420	440	460
Katalizatorun çıxımı, kütlə %	74,2	76,8	78,8	80,2	82,1
Katalizatın karbohidrogen tərkibi, kütlə %					
n-parafin+naften k/h	28,0	31,4	37,2	39,2	43,5
İzoparafın k/h	41,4	39,8	35,1	33,2	30,8
Olefin k/h	0,9	1,6	3,6	5,2	6,0
Aromatik k/h	29,7	27,2	24,1	22,4	19,7
Benzol	1,2	1,3	1,7	1,9	2,3
Oktan ədədi (TM)	91,6	88,1	84,3	80,2	76,8
Katalizatorun iştirakında 1,0% Zr 2,0% Cu 1,0% B/HZSM-5 (kat 2)					
Reaktorun temperaturu °C	380	400	420	440	460
Katalizatorun çıxımı, kütlə%	78,2	79,3	82,1	84,5	85,6
Katalizatın karbohidrogen tərkibi, kütlə%					
n-parafin+naften k/h	28,7	29,2	31,4	32,7	35,5
İzoparafın k/h	43,5	42,8	41,9	40,8	40,1
Olefin k/h	0,7	1,2	1,6	2,1	2,7
Aromatik k/h	27,1	26,8	25,1	24,4	21,7
Benzol	0,8	1,1	1,4	1,9	2,3
Oktan ədədi (TM)	94,2	93,5	91,2	88,4	85,1

Qeyd: k/h – karbohidrogen, TM – tədqiqat metodu

Polimetallik 1,5% Zr 2% Cu 1% B//HZSM-5 (Kat. 2) katalizatorun iştirakında həmin şəraitdə katalizatın çıxımı daha yüksək olur və 78,2-85,6 küt% təşkil edir.

Nəticələrdən görüldüyü kimi Kat.2, Kat.1 ilə müqayisədə daha stabil işləyir. 20 saat işləmə müddətində katalizatın tərkibində izoparafinlərin miqdarı yüksək səviyyədə olur və 40,1 küt% təşkil edir.

Aromatik karbohidrogenlərin yüksək miqdarı (25,1 küt%) 150 saat işləmə müddətinə qədər saxlanılır. Polimetallik katalizatorun 10-150 saat işləmə müddətində alınan katalizatın oktan ədədi 94,2-88,4 təşkil edir. Hətta 200 saat işləmə müddətində alınan katalizatın oktan ədədi yüksək olaraq 85,1 punkt təşkil edir. Polimetallik seolit katalizatorun iştirakında alınan benzin fraksiyası tam olaraq «Avro-4» və «Avro-5» sinif avtomobil benzinlərə tam uyğun gəlir. Katalizatın tərkibində olefinlərin miqdarı (1,2-2,1%), benzolun miqdarı isə 1,5 küt%-dən artıq olmur.

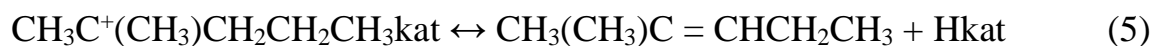
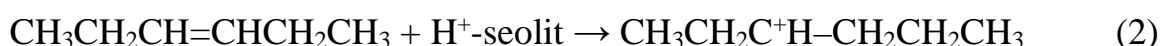
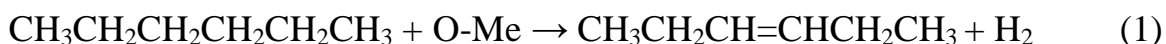
Polimetallik KT-2 katalizatorun yüksək stabilliyə malik olması hidrogen qazının iştirakı olmadan katalizatoru stasionar lay texnologiyası ilə istismar etmək olar. Regenerasiyasız 200 saat işləmə müddətindən sonra katalizatorun səthində tədricən koks yığıldığından onun dezaktivləşməsi dönmə xarakter daşıyır: 500°C-də 2 saat müddətində oksidləşdirici regenerasiyadan sonra katalizator ilkin aktivliyini tam bərpa edir.

4.9. Bimetallik seolit katalizatorlarının iştirakında hidrogensiz mühitdə n-hekstanın çevrilməsinin mexanizmi

HZSM-5 seolit keçid metallarla (Cu, Zn, Fe) modifikasiya olunduqda bir neçə aktiv mərkəzlər əmələ gəlir: müxtəlif kation mövqelərdə izolyasiya olunmuş keçid metal kationları (məsələn Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$), seolitın kanallarında və səthində nanohissəcik şəklində yerləşən metal oksidlər. Həmin aktiv mərkəzlərin təsir mexanizmi keçid metalların ionlarının çox asan bir formadan digər formaya keçməsi ilə əlaqədar olur. Bu zaman stexiometrik tərkiblə müqayisədə nanohissəcik olan metal oksidin səthində oksigen az yaxud çox olur. Artıq O^{2-} səthi ionlar kation vakansiyalar, oksigen defisit olduqda isə anion vakansiyalar əmələ gətirir.

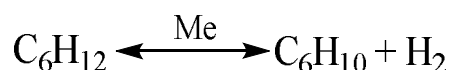
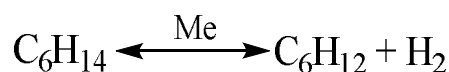
Çox yüklü kationlu Me-seolitdə n-parafinlərin izomerləşməsi Me^{n+} ionların karbohidrogenlərin hidrid-ionları ilə qarşılıqlı əlaqədə olaraq karbonium ionunun

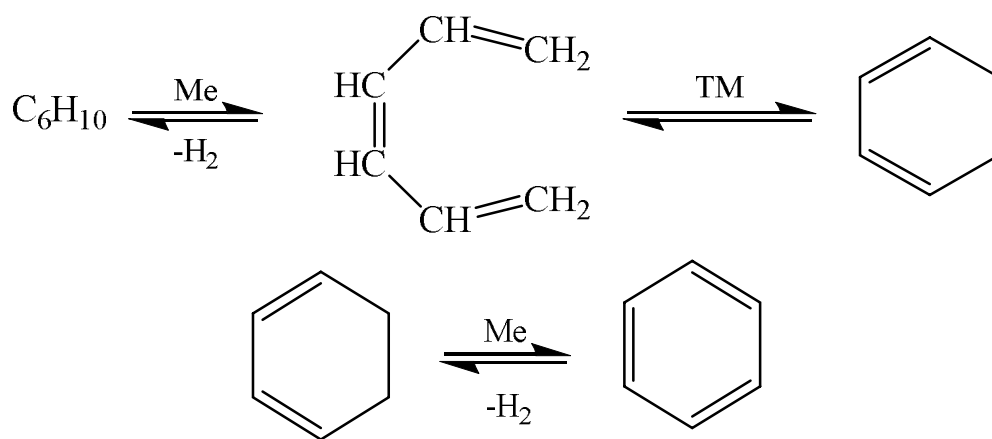
əmələgəlməsi və sonradan izoquruluşlu karbohidrogenə yenidən qruplaşma yolu ilə gedə bilər. Yəni proses oksidləşdirici-reduksiyaedici növlü aktiv mərkəzlərin iştirakı ilə gedir. Bundan başqa n-parafin Me-O kation reaksiyalarda olefin əmələ gəlməklə dehidrogenləşməyə məruz qala bilər. Əmələgələn olefin brensted turşu mərkəzlərin təsiri altında protonlaşaraq karbokationa və onun yenidən qruplaşmasından sonra isə izoquruluşlu karbohidrogenə çevrilir.



Me-O turşu-əsas mərkəzlər oksidləşmə-reduksiya və dehidrogenləşmə reaksiyalarını aktivləşdirir. (1)-ci mərhələdə alınan olefinlər katalizatorun turşu mərkəzlərində tsikilləşməyə məruz qalaraq aromatik karbohidrogenlərə çevrilir. Aromatik karbohidrogenlərin əmələgəlməsi n-parafinlərin dehidrotsikilləşməsi alkilsiklopentanların dehidroizomerləşməsi və benzin fraksiyanın tərkibində alkilsikloheksanların dehidrogenləşməsi reaksiyalarının hesabına baş verir.

Prosesin temperaturunu 380°C-dən yuxarı qaldırıqda seolit turşu xassəli OH-grupların sayı azalır və bu səbəbdən katalizatorun olefinlərin protonlaşması qabiliyyəti azalır ((2)-ci mərhələ). Buna görə metallik mərkəzlərdə doymamış karbohidrogenlər dehidrogenləşməyə məruz qalır və katalizatorun turşu mərkəzlərinin təsiri nəticəsində karbohidrogen zənciri tsikloalkenə qapanır. Əmələgələn tsiklodien karbohidrogenləri öz növbəsində aromatik karbohidrogenlərə dehidrogenləşir:





IV fəsilə dair ümumiləşmə:

Bu fəsildə düzdistillə benzin fraksiyalarının zənginləşdirilməsi prosesini riforminq prosesindən fərqli olaraq hidrogen qazın iştirakı olmadan atmosfer təzyiqdə və nisbətən aşağı temperaturda aparılması üçün ZSM-5 seoliti əsasında yüksək oktanlı komponentlərin alınmasını təmin edən katalizatorların işlənməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

ZSM-5 seoliti əsasında keçid metallar və qeyr-metallarla mono və bimetallik (Cu-Fe, Zn-Fe, Ni-Fe, Cu-Zr, Co-Zr, Ni-Cu, P və B) modifikasiya olunmuş katalizatorlar hazırlanmış, onların fiziki-kimyəvi tərkibi və katalitik xassələri öyrənilmişdir.

Modifikasiya olunmayan HZSM-5 seoliti iştirakında tədqiq olunan 350-430°C temperatur intervalında düzdistillə benzin fraksiyasının tərkibindəki n-parafin və naften karbohidrogenləri krekinqə və aromatikləşməyə məruz qalırlar. H-ZSM-5 seoliti keçid metallarla modifikasiya olunduqda yeni aktiv mərkəzlərin yaranması hesabına onun katalitik xassələri dəyişir. HZSM-5 seoliti 1,0-3,0 küt% Fe və Zn-lə modifikasiya olunduqda onun aromatikləşdirici qabiliyyəti yüksəlir. 3% Fe HZSM-5 katalizatoru tərkibinə 0,5-1,0 küt% miqdarda Ni və Cu ilə modifikasiya olunduqda onun izomerləşdirici aktivliyi artır. Həmin katalizatorlar 0,5-1,0 bor yaxud fosforla modifikasiya olunduqda isə qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin qatılığının azalması hesabına maye məhsulların çıxımı artır. İzomerləşdirici seçiciliyinə görə bimetallik seolit katalizatorları aşağıdakı sıra üzrə düzülür:

Bimetallik katalizatorların izomerləşdirici aktivliyini artırmaq üçün monometallik Cu-HZSM-5 və Zn-HZSM-5 katalizatorları Ni, Co, Zr və qeyri-metallar (B,P) ilə modifikasiya olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, bimetallik katalizatorun izomerləşmə aktivliyi mühüm dərəcədə modifikasiyaedici metalın təbiətindən asılı olur. Monometallik 2% Cu-HZSM-5 katalizatorun iştirakında optimal temperaturda (380°C) izoparafirlərin miqdarı 36,2%-ə aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 27,8%-ə qədər artır. Həmin katalizatorun tərkibinə 0,5-1,0 küt% miqdarda Ni, Co və Zr əlavə etdikdə izoparafin karbohidrogenlərin miqdarı 38,5-41,7% qədər yüksəlir. Bimetallik katalizatorların arasında daha yüksək izomerləşdirici aktivlik 1,0% Zr 2% Cu 1,0 B/HZSM-5 katalizatoru göstərir. Onun iştirakında 380°C-də tərkibində izoparafin karbohidrogenlər üstünlük təşkil etməklə 94 oktan ədədli benzinin alınmasını təmin edir. Katalizator 200 saat regenerasiyasız işləmə qabiliyyətinə malik olmaqla asan regenerasiya olunur. Alınan benzin fraksiyası «Avro-4» və «Avro-5» sinfi avtomobil benzinlərə tam uyğun gəlir. Onun tərkibində benzolun miqdarı 1,0 küt%-dən artıq olmur, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 30,0 küt%-dən aşağı olur.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşmə prosesində geniş məsaməli Y və orta məsaməli ZSM-5 seolitləri əsasında polimetallik biseolit katalitik sistemlərin katalitik təsir qanunauyğunluqları öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, nadir torpaq, eləcə də keçid metalları ilə seolitın struktur növünün uzlaşması yolu ilə katalizatorun izomerləşmə aktivliyini və seçiciliyini artırmaq olar.

2. Müəyyən edilmişdir ki, iki çox yüklü kationla (Ca^{2+} , La^{3+} , Ho^{3+}) və keçid metalları ilə (Pt, Ni, Ge, Co) modifikasiya olunmuş bi- və polimetallik seolit və biseolit katalizatorları n-C₅-C₈ parafin karbohidrogenlərin və yüngül benzin fraksiyasının izomerləşmə prosesində yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərilir. İzomerləşmənin aktiv mərkəzləri 178,7-186 mkmol/q qatılıqlı orta qüvvətli turşu mərkəzləri ($95 < E < 135$ kC/mol) hesab olunur.

3. Yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşmə yolu ilə motor yanacaqların yüksək oktanlı komponentlərin alınması prosesində Y və ZSM-5 seolitlərin və onların uzlaşması əsasında bi və polimetallik katalizatorların katalitik təsirinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, metalseolit katalizatorların izomerləşmə seçiciliyi seolitlərin quruluş xüsusiyyətləri, turşu mərkəzlərin qüvvəsi və qatılığı, modifikasiyaedici metalın təbiəti, miqdarı və seolitın məsamələrində əmələgələn intermediatın quruluşu ilə təyin olunur. Y və ZSM-5 seolitlərin optimal nisbətində (4:1) bimetallik biseolit katalizatorunu (0,5 Pt 0,8 NTE-CaY-HZSM-5) 0,1-0,15 küt% miqdarında germanium ilə modifikasiyası 300°C-də izoparafinlərin miqdarını 62%-ə qədər, qazokondensatın benzin fraksiyasının oktan ədədini 86-a qədər artmasına imkan verir.

4. Müəyyən olunmuşdur ki, orta məsaməli əsasında Pt-tərkibli polimetallik katalizatorlar yalnız n-pentanın izomerləşməsində yüksək izomerləşdirici aktivlik göstərilir. Genişməsaməli Y seoliti əsasında polimetallik katalizatorlar isə C₆-C₇ n-parafin və yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsində yüksək aktivliyə malik olurlar.

5. İlk dəfə olaraq keçid metal (Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Zr) və qeyri-metallarla (B,P)

modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik katalizatorlar hazırlanmış və onların fiziki-kimyəvi xassələri və hidrogensiz mühitdə qazkondensatın düzdistillə benzinlərin zənginləşdirilməsində tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, düzdistillə benzin fraksiyasından yüksək oktanlı komponentlərin alınması prosesində katalizatın çıxımı, izoparafın, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı və oktan ədədi ZSM-5 seolitin tərkibində modifikasiyaedici metalın və qeyri-metalın təbiəti və miqdarı ilə nizamlanır. Ən yüksək katalitik aktivlik bimetallik Zr-Cu-B(P)-HZSM və Zr-Co-B(P)-HZSM katalizatorları göstərilir: onun iştirakında alınan 94,2 (TM) oktan ədədli benzin fraksiyası aromatik karbohidrogenlərin (<30,0%), benzolun (0,8-1,1%) və olefinlərin (1,2-2,1%) miqdarına görə «Avro-4» və «Avro-5» avtomobil benzin sinfinə dair tələblərə cavab verir.

6. İlk dəfə olaraq keçid metal (Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Zr) və qeyri-metallarla (B, P) modifikasiya olunmuş ZSM-5 seoliti əsasında bimetallik katalizatorlar hazırlanmış və müəyyən olunmuşdur ki, bu əlavələrin 0,5-2,0 küt% miqdarda əlavə olunması seolitin qüvvətli brensted turşu mərkəzlərin zəifləməsinə və yeni daha qüvvətli lyuis turşu mərkəzlərin əmələgəlməsinə və zənginləşmiş benzin fraksiyasında izoparafın karbohidrogenlərin miqdarının artmasına səbəb olur.

7. Müəyyən olunmuşdur ki, modifikasiya nəticəsində katalitik xassələrin dəyişməsi turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması və yeni aktiv mərkəzlərin yaranması ilə əlaqədardır: Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığının və qüvvəsinin azalması, yeni təcrid olunmuş Me^{n+} , Me-O növlü lyuis turşu mərkəzlərinin və metallik mərkəzlərin yaranması və bu mərkəzlərin benzin fraksiyasının tərkibinə daxil olan n-parafın karbohidrogenlərinin izomerləşməsi və naften karbohidrogenlərinin dehidrogenləşməsi reaksiyalarında iştirakı.

8. İlk dəfə olaraq göstərilmişdir ki, HZSM-5 seolitin 1,5% Co; 1,0% Zr və 1,0% B ilə promotorlaşması 350-380°C temperatur intervalında qaz kondensatın düzdistillə benzin fraksiyasının zənginləşdirilməsində maye məhsulun çıxımının artmasına, katalizatda izoparafın miqdarının yüksəlməsinə və katalizatorun 200 saat stabil işlənməsinə imkan verir. İzoparafın (40,1-43,5%) aromatik karbohidrogenlərin (24,4-27,1%), benzolun (0,8-1,1%) və olefinlərin (1,2-2,1%) miqdarına görə alınan

94,2 (TM) oktan ədədli benzin fraksiyası «Avro-4» və «Avro-5» avtomobil benzin sinfinin tələblərinə tam olaraq cavab verir.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Абдуллаева, Н.М., Искендерова, А.А., Воскресенский, Л.Г., Гахраманов, Т.О., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э. Закономерности алкилирования ароматических углеводородов С6-С7 одноатомными насыщенными спиртами С1-С3 на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и редкоземельных металлов // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, – Санкт-Петербург: – 09 – 13 сентября, – 2019, Т. 4, –с. 128.
2. Абдульминев, К.Г. Исследование технологии получения низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных топлив // К.Г.Абдульминев, А.Ф.Ахметов, И.А.Федоринов [и др.] // Башкирский химический журнал, –2003, Т. 10, №3, –с.60-62.
3. Абрамова, А.В. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрасабильного цеолита Y. // А.В.Абрамова, Е.В.Сливинский, З.М.Матиева [и др.] // Нефтехимия. –2000, Т. 40, №4, –с.276-286.
4. Акуперкова, А.К. Pt-катализатор, нанесенный на циркониевый столбчатый монтмориллонит в изомеризации легкой бензиновой фракции // А.К.Акуперкова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова [и др.] // Серия химии и технологии, – 2016, №6, –с.23-26.
5. Александрова, И.В., Бурсиан, Н.Р. и др. Синтез катализатора на основе морденита для процесса изомеризации парафиновых углеводородов // Тезисы докладов научной конференции «Получение, изучение и применение синтетических цеолитов», – Тбилиси: – 28 – 30 мая, – 1990, – с.65-66.
6. Алтынов, А.А. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // А.А.Алтынов, И.А.Богданов, Н.С.Белинская [и др.] // Нефтегазовое дело. Сетевое издание, –2019, –№2, –с.219-234.
7. Асатова, Е.В. Общие сведения о цеолитах и их свойствах // – Самара: Наука

- через призму времени, Химические науки, –2017, №9, –с.11-13.
8. Ахмедов, Э.И. Влияние добавок высокоремнеземного цеолита типа пентасила на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации н-гексана и н-гептана // Нефтепереработка и нефтехимия, –2000, №3, –с.16-18.
 9. Ахмедов, Э.И. Исследование каталитических свойств Pd-содержащих бицеолитных систем в изомеризации н-гептана и узкой фракции прямогонного бензина // Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, –2000, №1, –с.19-22.
 10. Ахмедова, Х.В. Превращения прямогонной бензиновой фракции на высококремнеземном цеолите, модифицированном галлием и цирконием / Х.В.Ахмедова, С.С.Дадашева, С.Э.Мамедов [и др.] // Химия и технология топлив и масел, – 2016, №3 (595), – с. 28-31.
 11. Ахметов, А.Ф., Каратун, О.Н. / Превращение прямогонных бензиновых фракций на модифицированных пентасил-содержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел. –2002, №3, –с.30-32.
 12. Белый, А.С. Катализаторы риформинга серии пр. Разработка и освоение технологии производства // А.С.Белый, М.Д.Смоликов, Д.И.Кириянов [и др.] // Neftegaz.ru, –2020, №3, –с.38-43.
 13. Беркань, В.О. / Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации н-алканов / В.О.Беркань, Ш.Т.Азнабаев, М.Сидоров [и др.] // Башкирский химический журнал, –2017, Т. 24, –с.67-70.
 14. Боруцкий П.Н. Каталитические процессы изомеризации и дегидрирования углеводородов для производства изо-компонентов бензинов // П.Н.Боруцкий, Н.М.Подклетнова // Катализ в промышленности. –2003, №2, –с.86-88
 15. Боруцкий, П.Н. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // П.Н.Боруцкий, А.В.Кириллов, В.В.Петров // Нефтепереработка и нефтехимия, –2014, №1, –

с.5-8.

16. Булыгина, А.И., Попов, А.Г., Смирнов, А.В. Создание и характеристика различных Cu- и Zn-содержащих металлических активных центров на цеолитах типа MFI // Материалы 9-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», – Россия, Грозный: – 05 – 09 октября, 2021, – с.88-89
17. Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н.Р.Бурсиан. – Ленинград: Химия, –1985. –192 с.
18. Бурсиан, Н.Р., Александрова, Н.В., Георгиевский, В.Ю., Грувер, В.Ш. и др., Исследование платиноморденитсодержащих катализаторов изомеризации n-парафиновых углеводородов // Материалы IV Всесоюзной конференции «Применение цеолитов в катализе», –Москва: –1989, –с.62-64.
19. Васильев, А.Н., Галич П.Н. Изомеризация n-парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах // Химия и технология топлив и масел, –1996. №4, –с.44-48.
20. Величкина, Л.М., Барбашин, Я.Е., Восмерилов, А.В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия устойчивого развития, –2020, Т. 28, №3, – с. 229-235.
21. Величкина, Л.М. каталитическая активность систем содержащих наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn в процессе превращения углеводородов / Л.М.Величкина, А.Н.Пестряков, А.В.Восмерилов [и др.] // Нефтехимия, – 2008, Т. 48, №5, –с.353-356
22. Волков, Г.Г. Основные факторы определяющие активность бифункциональных экологически чистых катализаторов скелетной изомеризации гексана / Г.Г.Волков, А.А.Буднева, А.С.Шалыгин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, – 2012, №2, с.189-197.
23. Глазунов, А.М. Конденсат как источник получения дизельного топлива // А.М.Глазунов, А.Г.Мозырев, Ю.П.Гуров [и др.] // Известия высших

- учебных заведений, Нефть и газ, –2018, №1, –с.106-112.
24. Голубева, И.А., Настин, А.Н., Родина, Е.В. ПАО «Новатэк» предприятия по переработке газового конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, –2017, №11, –с.22-30
 25. Дадашев, Б.А. Изамеризации n-гексана на Pd-цеолитном катализаторе, содержащем катионы R₃Э. // Б.А.Дадашев, С.Э.Мамедов, А.А.Сарыджанов [и др.] // Нефтехимия, –1980, Т. 20, №5, –с.655-658.
 26. Ерофеев, В.И. Влияние УФ-активации цеолит-содержащих катализаторов на селективность процесса превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины // Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. // Теоретические основы химической технологии, –2014, Т. 48, №1, –с.77-82
 27. Ерофеев, В.И. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах модифицированных нанопорошками металлов // В.И.Ерофеев, А.С.Медведев, С.И.Хомяков [и др.] // Журнал прикладной химии, –2013, Т. 86, №7, –с.979-985.
 28. Ерофеев, В.И., Хомяков, С.И. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисоединениями Мо // Успехи современного естествознания, – 2015, №1, ч. 8, –с.1364-1368.
 29. Засухин, Д.С. 31P ЯМР спектроскопия адсорбированных молекул-зондов как метод определения кислотности молекулярно-ситовых катализаторов / Д.С.Засухин, И.А.Костюков, И.А.Касьянов [и др.] // Современные молекулярные сита, –2021, Т. 3, №2, –с.67-86.
 30. Иванова, И.И. Механизмы формирования и каталитического действия активных центров цеолитных молекулярных сит как основа для создания высокоэффективных катализаторов // Сборник тезисы докладов научной конференции «Ломоносовские чтения. Секция химия», –Москва, –2020, – с.26-27.

31. Иванова, И.И. Цеолитные катализаторы: синтез, активация, катализ и дезактивация // Труды Международного симпозиума «Дифракционные методы в характеризации новых материалов», – Москва, Химический факультет МГУ, Россия: – 31 мая – 2 июня, –2017, –с.17-18.
32. Иванова, И.И., Князева, Е.Е., Маерле, А.А., Касьянов, И.А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу «Роскатализ», – Россия, Самара: – 2 – 5 октября, – 2014, –с.22-23.
33. Иванова, И.И. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза / И.И.Иванова, Е.Е.Князева, А.А.Маерле [и др.] // Кинетика и катализ, –2015, Т. 56, №4, –с.556-568.
34. Иванова, И.И., Коц, П.А. Механизмы формирования и каталитического действия Льюисовских кислотных центров металламещённых цеолитов // 8-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», –Уфа, Россия: – 18 – 20 июня, – 2018, –с. 34-35.
35. Иванова, И.И. Инновации в области цеолитного катализа / И.И.Иванова, О.А.Пономарева, Е.Андреако [и др.] // Энергетическая политика, –2021, №6, –с.68-79.
36. Исаков, Я.И. Последние достижения и тенденции развития катализа на цеолитах // –Успехи химии, –1982, Т. 11, вып.12, –с.2071-2091.
37. Исаков, Я.И., Миначев, Х.М. Новые возможности использования цеолитных катализаторов // Нефтехимия, –Москва: – 1990, Т. 30, №3, –с. 291-325.
38. Казанский, Б.В. ИК-спектроскопическое изучение гидроксильных групп высококремнеземных цеолитов в широком спектральном диапазоне / Б.В.Казанский, Х.М.Миначев, В.Ю.Боровков [и др.] // Кинетика и катализ, – Москва: – 1983, Т. 24, №3, – с. 679-682.
39. Казанский, В.Б. О механизме дегидроксилирования высококремнеземных

- цеолитов и природе образующихся при этом льюисовских кислых центров // Кинетика и катализ, –1987, Т. 28, –с.557-565.
40. Капустин, В.М., Ассад, Т. Влияние ионов лантана на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации н-октана и н-гексана // Нефтехимия и нефтепереработка, –1986, №8, –с.21-23.
 41. Климов, О.В. Процесс получения моторных топлив на катализаторе ИК-30-БИМТ / О.В.Климов, О.В.Кихтянин, Д.Г.Аксенов [и др.] // Химия и технология топлив и масел, –2005, №5, –с.20-22.
 42. Кожемякин, И.В. Медьсодержащие цеолитные катализаторы, физико-химические, изомеризующие и ароматизирующие свойства: / Автореферат диссертации на соискание степени кандидатской диссертации химических наук. / –Саратов, 2007. –24с.
 43. Колягин, Ю.Г., Засухин, Д.С., Якимов, А.В., Иванова, И.И. Новые подходы к определению структуры и локализации активных центров в высококремнистых цеолитах методом спектроскопии ЯМР твёрдого тела // Сборник тезисы докладов научной конференции «Ломоносовские чтения. Секция химия», –Москва, –2020, –с.10-11.
 44. Коробицына, Л.Л. Получение индийсодержащих цеолитов и изучение их свойств / Л.Л.Коробицына, Л.Г.Капкова, Л.М.Величкина [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, –2010, №2, –с.17-21
 45. Коц, П.А., Иванова, И.И. Механизмы формирования и каталитического действия Льюисовских кислотных центров металламещённых цеолитов. Сборник. VIII Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы», – Уфа: – 18 – 20 июня, –2018, –с.34-35.
 46. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ // О.В. Крылов, – Москва: Академкнига, –2004, – 679с.
 47. Кузьмина, Р.И. Разработка цеолитсодержащего катализатора риформинга // Р.И.Кузьмина, М.П.Фролов, В.Т.Ливенцев [и др.] // Катализ в промышленности, –2010, №16, –с.29–31.

48. Кузьмина, Р.И. Модифицирование алюмоплатинового катализатора риформинга // Р.И.Кузьмина, В.Т.Ливенцев, В.П.Севастьянов [и др.] // Журнал прикладной химии, –2004, Т. 77, №10, –с.77-81.
49. Лapidус, А.Л., Крылова, А.Ю. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов на основе СО и Н₂ // Успехи химии, –1988, Т. 67(11), –с.1032-1040
50. Лapidус, А.А. Михайлов, М.Н., Мишин, И.В Состав каркаса и активность платинсодержащих высококремнеземных цеолитов в изомеризации н-гексана // Кинетика и катализ, –2009, Т. 50, №2, –с.262-269.
51. Лопаткин, С.В., Степанов, В.Г., Ионе, К.Г. Влияние водорода на превращение смеси углеводородов С₆-С₈ в присутствии Fe-содержащего цеолита H-ZSM-5 // Нефтехимия, –2002, Т. 42, №5, –с.222-227.
52. Лопаткин, С.В., Степанов, В.Г., Ионе, К.Г. Гидропревращения углеводородов С₆-С₈ на никель-содержащих цеолитах // Химия и технология топлив и масел, –2003, №6, –с.32-38
53. Мамедов, С.Э. Исследование свойств биметаллических Cu-Zr-содержащих пентасилов в облагораживании прямогонной бензиновой фракции / С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, –2019, №4, –с.8–10.
54. Мамедов, С.Э. Каталитические свойства биметаллических Zr+Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции / С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Башкирский химический журнал, –2019, Т. 26, №1, –с. 54-58.
55. Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Ширинова, С.М. Превращение газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 // Сетевое издание Нефтегазовое дело, –2019, №4, –с. 155-172.
56. Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 // С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, Д.С.Ефимова [и др.] // Мир

нефтепродуктов, –2021, №7, –с.40-44.

57. Мамедов, С.Э. Превращение n-гексана и прямогонной бензиновой фракции на модифицированных пентасилах // С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Нефтегазохимия, –2018, №1, –с.33-36
58. Мамедов, С.Э., Дадашев, Б.А. Изомеризация n-гексана на Pd-цеолитных катализаторах, содержащих редкоземельные и переходные элементы // Кинетика и катализ, –1985, Т. 26, №1, –с.236-238.
59. Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 / С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, Д.С.Ефимова [и др.] // Мир нефтепродуктов, –2021, №1, –с.12-17
60. Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных катализаторах на основе цеолита ZSM-5 / С.Э.Мамедов, С.М.Ширинова, Н.Ф.Ахмедова [с др.] // Вак Universitetinin Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, –2020, №4, –s.13-18.
61. Мамедов, С.Э. Каталитические свойства биметаллических Zr-Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции / С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Сетевое издание «Нефтегазовое дело», –2019, №4, –с.155-172.
62. Мамедов, С.Э. Каталитические свойства биметаллических Zr-Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции // С.Э.Мамедов, Н.Ф.Ахмедова, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Башкирский химический журнал, –2019, Т. 26, №1, –с.39-43.
63. Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Ширинова, С.М., Мирзалиева, С.Э. Безводородный риформинг низкооктановых бензиновых фракций на полиметаллических катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5 // Материалы Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Т. 4, –секция 6, –с.129.
64. Мамедов, С.Э., Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э. Каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе

цеолита ZSM-5 в превращении прямогонной бензиновой фракции // III International (XIII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists «Current Chemical Problems», –Vinniytsia: – 25 – 27 march, –2020, – с.127.

65. Мамедов, С.Э. Влияние модифицирования на каталитические свойства и стабильность работы катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата / С.Э.Мамедов, С.М.Ширинова, Н.Ф.Ахмедова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, –2022, –№2, –с.186-191.
66. Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных катализаторах на основе цеолита ZSM-5 / С.Э.Мамедов, С.М.Ширинова, Н.Ф.Ахмедова [и др.] // Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, –2020, №4, –с.13-18.
67. Мамедова, А.З., Ахмедов, Э.И., Мамедов, С.Э. Каталитические свойства Pd-содержащих цеолитных катализаторов, модифицированных лантаном и хромом, в реакции изомеризации n-гептана // Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, –2012, №4, –с.13-15.
68. Мамедова, А.З. Гидроизомеризация n-гептана и n-нонана на Pd-цеолитном катализаторе, модифицированном гольмием / А.З.Мамедова, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мамедов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, –2013, №3, –с.26-27.
69. Мамедова, А.З. Гидроизомеризация n-додекана на бицеолитных катализаторах модифицированных редко-земельными элементами // А.З.Мамедова, С.Э.Мирзалиева, Э.И.Ахмедов [и др.] // Kimya problemləri jurnalı, –2015, №4, –с.420-423.
70. Мамедова, А.З., Ахмедов, Э.И., Мирзалиева, С.Э. Изомеризация n-октана на Pt-содержащих катализаторах, содержащих редкоземельные и переходные элементы // Материалы международной заочной научно-практической конференции «Актуальные проблемы естественных наук», – Тамбов: –2015, – с.103-108.

71. Мамедова, А.З. Изомеризация н-гептана на Pt-содержащих катализаторах содержащих редкоземельные и переходные элементы / А.З.Мамедова, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Ж. «Молодой Ученый», – 2016, №6(110), –с.34-36.
72. Мамедова, А.З. Изомеризация н-парафиновых углеводородов на металлцеолитных катализаторах / А.З.Мамедова, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мирзалиева [и др.] // Вестник Бакинского Университета, Серия естественных наук, –2014, №4, –с. 5-20.
73. Мамедова, А.З., Ахмедов, Э.И., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э. Каталитические свойства Pt-содержащих бицеолитных катализаторов в реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов C5-C7 // Міжнародна науковопрактична інтернет конференція «Хімія, екологія та освіта», – Полтава, – 25 – 26 березня, –2013, –с.40-42.
74. Мамедова, А.З., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э., Мирзалиева С.Э. Гидроизомеризация н-нонана на Pt-содержащих бицеолитных катализаторах // II Отраслевая научно-производственная конференция «Интеграция науки и производства», – Салават: – 30 ноября, –2013, с.14.
75. Мамедова, А.З. Изомеризация н-гептана на модифицированных платиноцеолитных катализаторах / А.З.Мамедова, С.Е.Мирзалиева, Э.И.Ахмедов [и др.] // Ж.Химические проблемы –2016, №2, –с.175-178.
76. Миначев, Х.М. Реакции изомеризации и гидрирования углеводородов на цеолитных катализаторах // Х.М.Миначев, В.И.Гаранин, В.В.Харламов [и др.] // Кинетика и катализ. –1972, Т. 13, №5, –с.1101-1112.
77. Мирзалиева, С.Э. Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов в облагораживании бензиновой фракции / С.Э.Мирзалиева, А.З.Мамедова, С.М.Ширинова [и др.] // Сетевое издание Нефтегазовое дело, –2019, №4, –с.155-156
78. Мирзалиева, С.Э. Облагораживание бензиновой фракции на биметаллических цеолитных катализаторах / С.Э.Мирзалиева, Н.Ф.Ахмедова, С.С.Дадашева [и др.] // Вестник Бакинского университета,

Серия естественных наук, –2018, №1, –с.40-44.

79. Мирзалиева, С.Э. Изомеризация н-октана на биметаллических Pt-Ge / CaY цеолитных катализаторах, содержащих катионы лантана / С.Э.Мирзалиева, А.З.Мамедова, С.М.Ширинова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия, – 2019, №5, –с.9-11.
80. Мирзалиева, С.Э., Мамедова, А.З., Ширинова, С.М., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Ахмедов, Э.И. Изомеризация н-октана на биметаллических Pt-Ge / CaY цеолитных катализаторах, содержащих катионы лантана // Материалы конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», –Иваново-Суздаль: –2019, – с.345.
81. Мирзалиева, С.Э, Ширинова.С.М, Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э., Исмаилова, С., Ахмедов, Э.И. Изомеризация н-парафиновых углеводородов C6-C8 на биметаллических Pt-Ge / CaY цеолитных катализаторах, содержащих катионы редкоземельных металлов // Bakı Dövlət Universitetində Kimya fakültəsinin «Analitik kimya» kafedrasının yaradılmasının 85 illiyinə həsr olunmuş «Koordinasion birləşmələr kimyası» VIII Respublika Elmi konfransı, –Bakı: – 22 – 23 dekabr, –2020, –s. 54-56.
82. Морозов, А.Ю., Каратун, О.Н. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции 75-100°С Астраханского газового конденсата на пентасилсодержащих катализаторах // Грозненский естественно-научный бюллетень. –2018, Т. 3, №6(14), –с.95-101.
83. Муниров, Т.А., Давлетшин, А.Р., Шириязданов, Р.Р., Ахметов, А.Ф., Хамзин, Ю.А., Ганцев, А.В., Амангельдиев, Д.М. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Сетевое издание Нефтегазовое дело, –2018, №5, –с.58-77.
84. Муниров, Т.А. Комбинированная технология получения высокооктановых компонентов автобензинов с интеграцией блока предварительной ароматизации сырья в установку риформинга / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов [и др.] // Нефтегазовое дело. –2019, №4, –с. 125-

154.

85. Нефедов, Б.К. Физико-химические свойства ВК-цеолитов // Химия и технология топлив и масел, –1992, №2, –с.29-39.
86. Нефедов, Б.К. Цеолитный катализ-основа технического прогресса в нефтепереработке и нефтехимии // Химия и технология топлив и масел, – 1992, №2, с.2-4.
87. Никифоров, А.И., Тябликов И.А., Иванова И.И., Князева Е.Е., Пономарева О.А. Влияние параметров синтеза морденита на его структуру и свойства. Сборник. Тезисы докладов 8 Всероссийской цеолитной конференции, – 2018, –с.207-208.
88. Попов, А.Г., Ефимов, А.В., Иванова, И.И. Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолита MF1 в процессе олигомеризации легких алкенов // Нефтехимия, – Москва, –2019, Т. 59, №4, –с.410-416.
89. Рабинович, Г.Л., Парпуц, О.И., Жарков, Б.Б. Изомеризация пентан-гексановых фракций на цеолит содержащем катализаторе ИПМ-22 // Нефтепереработка и нефтехимия, –2003, №12, –с.31-34.
90. Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах: [в 2-х томах] / Дж.Рабо. – Москва: Мир, – Том. 1. –1980. –506с.
91. Слинкин, А.А. Текстура, электроноакцепторные, кислотно-основные и каталитические свойства модифицированных цеолитов типа ZSM-5 / А.А.Слинкин, А.Л.Клячко, Г.О.Брагина [и др.] // Кинетика и катализ, – Москва, –1993, Т. 34, №1, –с.136-140.
92. Солтанов, Р.И. Изучение кислотных свойств поверхности цеолитов, содержащих катионы поливалентных металлов. // Р.И.Солтанов, Е.А.Паукшитис, Э.Н.Юрченко [и др.] // Кинетика и катализ, –1984, Т. 25, №3, –с.729-733.
93. Степанов, В.Г., Ионе, К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» // Химия устойчивого развития, –2005, Т. 13, №6, –с.809-822.
94. Степанов, В.Г., Ионе, К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс

- производства неэтилированных автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел, –2000, №1 (499), с.8-12.
95. Степанов, В.Г., Ионе, К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности, –2003, №2, –с.49-60.
96. Степанов, В.Г., Пословина, Л.П., Малоземов, Ю.В. Гидроизомеризация н-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов // Нефтехимия, –2002, Т. 42, №6, –с.441-450.
97. Степанов, А.Г., Габриенко, А.А., Арзуманов, С.С., Токтарев, А.В. Активация метана на цинк-модифицированных цеолитах. Влияние молекулярного кислорода и состояния цинка // Тезисы докладов 8-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» посвященной памяти профессора С.П. Жданова, – Россия, Уфа: – 18 – 20 июня, – 2018, – с.32-33.
98. Татаркина, А.И., Хомяков И.С., Волгина, Т.Н. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах // Инновации в науке, –2014, №29, с.53-59.
99. Хомяков, И.С., Боженкова, Г.С. Исследование кислотных и каталитических свойств цеолитов типа MFI, модифицированных оксидом лантана, в процессе получения высокооктановых бензинов // Международный научно-исследовательский журнал, –2017, №2(56), –с.107-109.
100. Хомяков, И.С., Боженкова, Г.С., Брогина, О.О. Исследование каталитической активности модифицированных высококремнеземных цеолитов типа MFI в процессе превращения прямогонных бензинов // Теоритические основы химической технологии, –2018, Т. 52, №5, –с.562-566.
101. Хомяков, И.С., Герасина, Т.А. Превращение легкого углеводородного сырья в процессе «Цеоформинг» // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, – Томск: – 29

мая – 1 июня, 2017, – с. 338-339.

102. Хомяков, И.С., Горшков, А.М., Герасина, Т.А. Процесс получения высокооктановых компонентов моторных топлив из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия и технология топлив и масел, –2017, №4, –с.8-11.
103. Шакун, А.Н., Демидова, Е.В. Российская технология изомеризации «Изомалк-2»-лучшее технологическое решение для производства автобензинов Евро-4 и Евро-5 // Нефть. Газ. Новации, –2010, №9, –с.44-46.
104. Шакун, А.Н., Федорова, М.Л. «Изомалк-4»-перспективная технология изомеризации С7-фракции для производства высокооктановых автобензинов // Технополие XXI ПОА «НПП Нефтехим», –2016, №3, –с.24-25.
105. Шакун, А.Н., Федорова, М.Л. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций // Катализ в промышленности, –2014, №5, –с.29-37.
106. Шакун, А.Н. Изомалк-опережая глобальные тренды. Интервью с А.Н.Шакуном // Oil Market, –2018, №1, –с.26-33.
107. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э., Алиев, Т.А. Исследование каталитических свойств биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций газоконденсата // Материалы XIII Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения», – Харьков: – 20 – 21 апреля, –2021, –с.142-143.
108. Ширинова, С.М., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э., Алиев, Т.А. Превращение прямогонной бензиновой фракции на Zr-содержащем пентасиле // II International scientific conference «Current Chemical Problems» –Vinnytsia: –2019, –с.149.
109. Ширинова, С.М. Изомеризация n- пентана и промышленной фракций n-пентана на биметаллическом PtCo/HZSM-5 катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, –2020, №5, –с.24-26.

110. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами // Материалы XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), – Грозный: – 5 – 9 октября, –2021, –с.150-151.
111. Ширинова, С.М., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // Кластер конференций 2021: VI Международная научная конференция по химии и химической технологии, – Иваново: – 20 – 24 сентября, –2021, –с.331-332.
112. Ширинова, С.М., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Алиев, Т.А. Изомеризация прямогонной бензиновой фракции (н.к. – 70°C) газоконденсата на металлсодержащих бицеолитных катализаторах / Материалы 9-ой Всероссийской цеолитной конференции. Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы, –Грозный: – 5 – 9 октября, –2021, – с.120.
113. Ширинова, С.М., Н.Ф. Ахмедова, С.Э. Мирзалиева, С.Б. Исмаилова. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных пентасилах // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIV Beynəlxalq Elmi Konfransı, – Bakı: – 25 – 26 may, –2021, –s.350-351.
114. Ширинова, С.М., Ибрагимова, Р.Р., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Алиев, Т.А. Превращение н-гексана на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, –Bakı, –15 – 16 May, –2019,– s.22-23.
115. Ширинова, С.М., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Алиев, Т.А. Получение высокооктановых бензинов из газовых кондансатов на

модифицированных цеолитах ZSM-5 // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, –Bakı, – 15 – 16 May, –2019, –s.294.

116. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э., Алиев, Т.А. Исследование каталитических свойств биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций газоконденсата // Материалы XIII Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов "Химические Каразинские чтения, – Харьков, – 20 – 21 апреля, –2021 года, –с.142-143.
117. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э., Исмаилова, С.Б. облагораживание прямогонных бензиновых фракций на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных редкоземельными элементами // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, – Bakı, – 15 – 16 May, –2019, –s.285-286.
118. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мамедов, С.Э., Мирзалиева, С.Э. Получение высокооктановых бензинов из прямогонной фракции газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита ZSM-5 // V International (XV Ukrainian) scientific conference for students and young scientists. «Current chemical problems (CCP-2022), –Vinnytsia, –2022, –с.80-105.
119. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э., Исмаилова, С. облагораживание прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных пентасилах // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIV Beynəlxalq Elmi Konfransı, – Bakı, –2021, – 25 – 26 may, –s.350-351.
120. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э. Превращение прямогонной бензиновой фракции на цеолитах типа ZSM-5,

модифицированных переходными металлами // Материалы XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), – Грозный, – 5 – 9 октября, –2021, –с.150-151.

121. Ширинова, С.М., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э., Ахмедов, Э.И. Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата на модифицированных цеолитах типа ZSM-5 // Кластер конференций 2021: VI Международная научная конференция по химии и химической технологии, – Иваново, – 20 – 24 сентября, –2021,–с.331-332.
122. Ширинова, С.М., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф., Мирзалиева, С.Э. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5 // XXV Всероссийская конференция молодых ученых –химиков (с международным участием), –Нижний Новгород, – 19 – 21 апреля, –2022,–Россия, – с.346.
123. Ширинова, С.М., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф. Исследование свойств биметаллических катализаторов на основе цеолитов типа ЦВМ в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Материалы конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», –Иваново-Суздаль, –2019, – с.299-300.
124. Ширинова, С.М., Мирзалиева, С.Э., Мамедов, С.Э., Ахмедова, Н.Ф. Превращение газоконденсата на биметаллических катализаторах на основе цеолита типа Y // Ümumilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransı, –Bakı, – 15 – 16 May, – 2019, –s.293.
125. Ющенко, В.В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // Журнал физической химии, –1997, Т. 71, №4, –с.628–632.
126. Якимов, А.В. Деалюминирование наноразмерных цеолитов Y //

- А.В.Якимов, Д.С.Засухин, В.А.Воробкало [и др.] // Наногетерогенный катализ, –2019, Т. 4, №1, –с.58-63.
127. Ясакова, Е.А., Ситдикова, А.В., Ахметов, А.Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело, –2010, №1, с.1-19.
128. Ясьян, Ю.П. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах / Ю.П.Ясьян, А.Г.Колесников, И.С.Крашмалева [и др.] // Химия и технология топлив и масел, –2001, №5 (509), –с.37-39.
129. Ясьян, Ю.П. Превращение прямогонной бензиновой фракции на цеолитсодержащих катализаторах / Ю.П.Ясьян, А.Г.Колесников, Д.В.Завалинский [и др.] // Химия и технология топлив и масел, –2003, №5, –с.32-35.
130. Abasov, S.I. Kinetics and mechanism of isomerization–disproportionate conversion of straight-run gasolines on composite zeolite systems of Me-zeolite SO_4^{2-}/ZrO_2 // S.I.Abasov, S.B.Agaeva, K.M.Alimardanov [et al.] // Processes of petrochemistry and oil refining, –2019, V.20, –p.33–40.
131. Baerlocher, Ch. Atlas of zeolite framework types / Ch.Baerlocher, L.V.McCusker, D.H.Olson, –Amsterdam: Elsevier, –2007, –405 p.
132. Brito, A. Catalytic behaviour of Pt or Pd metal nanoparticles–zeolite bifunctional catalysts for n-pentane hydroisomerization / A.Brito, F.J.García, M.C.Alvarez-Galvána [et al.] // Catalysis Communications, –2007, V. 8, Iss. 12, –p.2081-2086.
133. Buch, R. Selective isomerization of n-hexane on Ni-alumosilicate catalysts. // J. Catal, –1979, V.58, №2, – p.220-227.
134. Jiménez, C.F. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane, and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts / C.F.Jiménez, J.Romero, R.Roldán [et al.] // –2003, V. 249, –p.175-185.
135. Chica, A., Corma, A., Miguelb, P.J. Isomerization of C_5 – C_7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity, and adsorption features /// Catalysis Today, –2001, V. 65, –p.101-110.

136. Corma, A., Chica, A., Guil, J. Determination of the pore topology of zeolite ZSM-5 by means of catalytic test reactions and hydrocarbon adsorption measurements // *J. Catal.*, –2000, V.189, №2, –p.382-394.
137. De Lucas, A., Valverde, J.L., Sanches P. Hydroisomerization of n-octane over platinum catalysts with or without binder. // *Appl. Catalysis*, –2005, V. 282, – p.15-24.
138. Database of zeolite structures / Baerlocher, C., McCusker, L.B. // Book database of zeolite structures, Editor Database of zeolite structures, –2017: URL: <https://www.iza-structure.org/databases/>.
139. Dwyer, F.G., Chu, P., Organic ion exchange of ZSM-5 zeolite / *Zeolites*, – 1988. Sep.; V. 8, Iss. 5, – pp. 423-426.
140. Fischer, R.X., Baur, W.J. Zeolite type crystal structures and their chemistry frameworktype codes DAC to LOV, D. Springer: Berlin, –2013, –456 p.
141. Hidalgo, J.M. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification process to improve gasoline quality // J.M.Hidalgo, R.Cerny, P.Jisa [et al.] // *Central European journal of Chemistry*, –2014, V.12, №16, –p.1-13.
142. Gerasimov, D.N. Hydroisomerization of Long-Chain Paraffins: Mechanism and Catalysts. Part I / D.N.Gerasimov, V.V.Fadeev, A.N.Loginova [et al.] // *Catalysis in Industry*. –2015, V. 7, №2, –p.128-154.
143. Khomyakov, I.S., Gorshkov, A.M., Gerasina, T.A. Process of Producing High-Octane Motor Fuel Components from Straight-Run Gasolines on Modified Zeolite Catalysts // *Chemistry and technology of fuels and oils*. –2017, V. 53, №4, p. 464-469.
144. Khomyakov, J.S. Investigation of catalytic activity of modified high-silica zeolite MFI type in the process of converting starting-run gasoline // J.S.Khomyakov, G.S.Bozhenkova, O.O.Braqina [et al.] // *Theoretical foundations of chemical engineering*, –2018, V. 52, №5, –p.832-836.
145. Klerk, A. Zeolites as Catalysts for Fuels Refining after Indirect Liquefaction Processes // *Molecules*, –2018, V. 23, №1, –p.115–124.
146. Knyazeva, E.E. Dealumination of MOR Zeolites with Different Crystal

- Morphologies // E.E.Knyazeva, A.I.Nikiforov, D.A.Zasukhin [et al.] // *Petroleum Chemistry*, –2019, V. 59, №8, –p.860-869.
147. Konnov, S.V. Hydroisomerization of n-octane on platinum-containing micro-mesoporous molecular sieves // S.V.Konnov, Yu.V.Monakhova, E.E.Knyazeva [et al.] // *Petroleum Chemistry*, –2009, V. 49, №1, –p.79-85.
148. Kustov, L.M. Adsorption of carbon monoxide on ZSM-5 zeolites: infrared spectroscopic study and quantum chemical calculations / L.M.Kustov, V.B.Kazansky, S.Brean [et al.] // *J. Phys. Chem*, –1987, V. 91, –p.5247-5251.
149. Liu, Y. Zeolite beta catalysts for n-C₇ hydroisomerization / Y.Liu, W.Guo, X.S.Zhao [et al.] // *Journal of Porous Materials*, –2006, V. 13, –p.359-364.
150. Lopez, C.M. n-Pentane Hydroisomerization on Pt containing HZSM-5, HBEA and SAPO-11 / C.M.Lopez, Y.Guillin, L.Garcia [et al.] // *Catalysis Letter*, –2008, V. 122, Iss. 3, –p.267-273.
151. Mamedova, A.Z. N-Octane Isomerization over Bicationic Platinum-Containing Zeolites of Y-Type // A.Z.Mamedova, S.E.Mirzaliyeva, E.I.Akhmedov [et al.] // *JECET*, –2016. Mar.; V. 5, №2, –p.104-107.
152. Martens, J.A., Tielen, M., Jacobs, P.A. / In: *Proceeding International Symposium «Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders – Applications and Innovations, Proceedings of An International Symposium, Würzburg, F.R.G., – 4 – 8 September, – 1988, Amsterdam etc., –1989, –p.39-40.*
153. McAleer, A.M., Rees, L.V.C., Nowak, A.K. Ion exchange and aluminum distributions in ZSM-5 zeolites / *Zeolites*, – 1991. Apr-May.; V. 11, Iss. 4, – pp. 239-336.
154. Muktar, B. Ul'd, Kolesnikov I. M., Kolesnikov S. I. Reforming of gasoline fraction at a commercial unit // *Химия и технология топлив и масел*, –2002, №5 (515). –с.10–11.
155. Niwa, M. Identification and measurements of strong Brinsted acid site in ultrasable Y (USY) / M.Niwa, K.Suzuki, K.Jsamoto [et al.] // *J. Phys. Chem. B*, –2006, V. 110, –p.264-269.
156. Olson, D.H. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 /

- D.H.Olson, G.T.Kokotalo, S.L.Lowton [et al.] // The Journal of Physical chemistry, –1981, V. 85 (15), –p.2238-2243.
157. Pan, D. Efficient and selective conversion of methanol to para-xylene over stable H[Zn, Al]ZSM-5 / SiO₂ composite catalyst / D.Pan, X.Song, X.Yang [et al.] // Applied Catalysis A: General, –2018, V. 557, –p.15-24.
158. Roldán, R. Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts / R.Roldán, M.Sánchez-Sánchez, G.Sankar [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials, –2007, V. 99, Iss. 3, –p.288-298.
159. Roldán, R. Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites / R.Roldán, F.J.Romero, C.Jiménez-Sanchidrián [et al.] // Applied Catalysis A: General, –2005, V. 288, Iss. 1, –p.104-115.
160. Gopal, S., Smirniotis, P.G. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum // Journal of Catalysis, –2004. Jul.; V. 225, Iss. 2, –pp. 278-287.
161. Sachtler, W.M.H., Stakheev A.Yu., Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites. // Catalysis Today, –1992, V. 12, –p.283-295.
162. Sánchez, P. Hydroisomerization of C₆–C₈ n-alkanes, cyclohexane and benzene over palladium and platinum beta catalysts agglomerated with bentonite / P.Sánchez, F.Dorado, M.J.Ramos [et al.] // Applied Catalysis A: General, –2006. Nov.; V. 314, Iss. 2, pp. 248-255.
163. Vasilyev, A.N. Izomerization of n-paraffinic hydrocarbons over zeolitic catalysts. // Chemistry and Technology of fuels and oils, –1996, V. 32, №4, –p.217-223.
164. Velichkina, L.M., Vosmerikov, A.V. Effect of the method of introduction of rhenium into a zeolite on the dynamics of its deactivation during upgrading of straight-run gasoline // Proceeding of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures, –Russia, Tomsk: – 1 – 5 October, –2019, V. 2167, Iss. 1, –pp. 020380-1-4.
165. Zhang, W., Smirniotis, P.G. Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product

- Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane // Hydroisomerization and Hydrocracking, –1999, Mar.; V. 182, Iss. 2, – pp. 400-416.
166. Yakimov, A.V. Dealumination of Nanosized Zeolites Y // Yakimov A.V., Zasukhin D.S., Vorobkalo V.A., Ponomareva O.A., Knyazeva E.E., Zaikovskii V.I., Kolozhvari B.A., Ivanova Irina Igorevna // Petroleum Chemistry, –2019, V. 59, №5, –c.540-545.
167. Yoshio Ono. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // Catalysis Today, –2003, V. 81, –p.3-16.
168. Zaikovskii, V. I. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type // Zaikovskii V. I., Vosmerikova L. N., Vosmerikov A. V. // Russian Journal of Physical Chemistry A, –2018, V. 92, №4, –p.689-695.
169. Zasukhin, D.S. ³¹P NMR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules as a Tool for the Determination of the Acidity of Molecular Sieve Catalysts // Zasukhin D.S., Kostyukov I.A., Kasyanov I.A., Kolyagin Yu G., Ivanova I.I. // Petroleum Chemistry, –202, V. 61, №8, –p.875-894.
170. Zavalinskaya, I.S., Malikov I.V., Yasyan Y.P. Conversion of Straight-Run Gasoline Fraction on Combined Zeolite-Containing Catalysts // Chemistry and technology of fuels and oils. –2015, V. 51, Iss. 2, –p.154–159.
171. Zholobenko, V.L. A new type of acidic hydroxyl groups in ZSM-5 zeolite and in mordenite according to diffuse reflectance IR-spectroscopy / V.L.Zholobenko, L.M.Kustov, V.Yu.Barovkoy [et al.] // Zeolites, –1988, V. 8, –p.175-178.
172. Zilkova, N. Acidic properties of SSZ-33 and SSZ-35 novel zeolites: a complex I.R. and MAS NMR study / N.Zilkova, B.Gil, S.I.Zones [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis, –2008, V. 174, –p.1027-1032.
173. Zilkova, N. The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: the effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite / N.Zilkova, M.Bejblova, B.Gil [et al.] // Journal of Catalysis, –2009, V. 266, Iss. 1, –p.79–91.

İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SIYAHISI

- SiO₂/Al₂O₃** - silikat modulu;
- ARK** - aromatik karbohidrogenlər;
- NTE** - nadir torpaq elementləri;
- Ultrasil** - ultrasilisiumlu seolit;
- ZSM-5** - MFI sinifinə aid seolit (Zeolite Socony Mobile-5);
- İBM** - seolit yüksək modullu;
- İBH** - aşağı qələvili yüksək silisiumlu seolit;
- İBK** - yüksək silisiumlu seolit;
- Y** - fojazit növlü seolit;
- M** - mordenit növlü seolit;
- β** - beta seolit;
- KT** - katalizator;
- USY** - ultrastabil Y seoliti;
- Py** - piridin;
- TPD** - termoproqramlaşdırılmış desorbsiya;
- DTA** - differensial termiki analiz;
- TQ** - termoqravimetrik;
- İQ** - infraqırmızı;
- RFA** - rentgen faza analizi;
- SEM** - skanedici elektron mikroskopu;
- q.b.** - qaynama başlanğıcı;
- OƏ** - oktan ədədi;
- TM** - tədqiqat metodu;
- MM** - motor metodu;
- NEZ** - Neft Emalı Zavodu;
- HTQ** - hidrogen tərkibli qaz;
- EDS** - enerji-dispers rentgen spektrometri.