

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**YÜKSƏK DISPERSLİ METAL NANOHİSSƏCİKLƏRİ
SAXLAYAN KATALİZATORLAR ÜZƏRİNDƏ METANIN
VƏ ONUN KİÇİK MOLEKUL KÜTLƏLİ
HOMOLOQLARININ AKTİVLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Fəridə Ələkbər qızı Babayeva**

Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun "Katalitik krekinq və piroliz" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçilər: t.e.d., akademik
Musa İsmayıl oğlu Rüstəmov

k.e.d., professor

Səfa İslam oğlu Abasov

Rəsmi opponətlər: k.e.d., akademik

Əjdər Əkbər oğlu Məcidov

k.e.d., professor

Minirə Məhəmməd Əli qızı Ağahüseynova

k.e.d., professor

Eldar İsa oğlu Əhmədov

k.e.d., dosent

Mənzər Nəzaməddin qızı Əmiraslanova

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən BED 1.16 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: k.e.d., akademik



Vaqif Məcid oğlu Fərzəliyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: k.e.d., dosent

Lalə Məhəmməd qızı Əfəndiyeva

Elmi seminarın sədri: k.e.d., dosent

Füzuli Əkbər oğlu Nəsirov

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Sənayenin müasir vəziyyəti yüksək enerji istehlakı və neftdən alınan neft-kimya məhsullarının geniş miqyasda tətbiqi ilə xarakterizə olunur. İstehlakın sürətlə artması şəraitində neft ehtiyatlarının azalması təbii qazın, tək enerji mənbəyi kimi deyil, həm də kimyəvi məhsulların istehsalı üçün xammal kimi əhəmiyyətini artırır. Praktiki əhəmiyyətli məhsulların alınma proseslərində qaz karbohidrogenlərinin (təbii və səmt neft qazları) iqtisadi və ekoloji cəhətdən sərfəli, təhlükəsiz emal yollarının yaradılmasının həm praktiki, həm də nəzəri əhəmiyyəti böyükdür və bu problem son zamanlar tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Bu baxımdan kiçik molekul kütləli karbohidrogenlərin, xüsusilə metanın, motor yanacaqlarına və qiymətli karbohidrogen məhsullarına katalitik çevrilmə proseslərinin tədqiqi müasir neft-kimyasının aktual istiqamətidir. Katalizator kimi silisiumla zəngin seolitlərin istifadə edilməsilə metanın və onun aşağımolekullu homoloqlarının aktivləşdirilməsi sahəsində müəyyən nailiyyətlər əldə edilmişdir. Bu, ucuz və asan əldə edilən karbohidrogen qaz xammalından aromatik karbohidrogenlərin, motor yanacaqları komponentlərinin, oliqomerlərin və s. alternativ yolla yüksək çıxımla alınmasının mümkünlüyünü göstərir.

Metandan alınan metanol əsasında motor yanacaqlarının istehsal prosesləri perspektivdir və hazırda onun MtO/MtP və COD (MtSynfuels prosesi) mərhələləri tək katalizator seçimi və sintezi deyil, həm də metanol müəssisələrinin işinin metanolun sintezi mərhələsini digər məqsədli məhsulların alınması mərhələləri ilə birləşdirməklə optimallaşdırılması sahəsində intensiv tədqiqatlar obyektinə çevrilmişdir.

Metandan sintez-qazın alınması prosesinin yüksək enerji tutumunu nəzərə alaraq, onun daha qiymətli məhsullara, həmçinin yüksək molekullu karbohidrogenlərə çevrilməsinin birməhələli yollarının aşkar edilməsi maraq doğurur.

Beləliklə, qiymətli məhsulların, o cümlədən karbohidrogenlərin əldə edilməsi üçün, təbii və səmt qazlarını C–C əlaqələrinin yaranması prosesinə effektiv şəkildə cəlb edə bilən aktiv heterogen

katalizatorlardan istifadə etməklə metan və digər qaz şəkilli karbohidrogenlərdən neft-kimya və üzvi sintezin qiymətli məhsullarının alınması üçün alternativ metodların işlənilib-hazırlanması prinsiplial önəm daşıyır.

Metan və digər qaz alkanların bu cür çevrilmə proseslərinin katalizatorları metaloksid və seolit sistemləri ola bilər. Bu səbəbdən metan və digər qaz şəkilli alkanların, tərkibində oksid və seolit daşıyıcıları və ya onların kompozit tərkibləri üzərində yüksək disperli metal hissəcikləri saxlayan yeni katalitik sistemlərin iştirakı ilə molekullarası əlaqələrin yaradılması proseslərinin işlənilib-hazırlanmasına yönəlmiş tədqiqatlar aktual və perspektivdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektı – aşağı molekullu üzvi birləşmələrdir (metan, propan, dimetil efiri).

Tədqiqatın predmeti aşağı molekullu üzvi birləşmələrdən katalitik üsulla molekullarası karbon-karbon əlaqələrinin yaradılması ilə qiymətli məhsullar (benzol, kumol, doymamış və şaxəli quruluşlu karbohidrogenlər) əldə etməkdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Qaz alkanların, xüsusilə metanın, bilavasitə, həm də sintez-qaz – metanol/DME mərhələlərindən keçməklə, tərkibində VIII b qrupun yüksəkdispersli və ölçüləri 2 nm-dən kiçik olan hissəciklərini saxlayan bimetalalümoosid və seolit katalizatorların, həm də onların kompozitləri üzərində C_{2+} karbohidrogenlərinə çevrilmələrində molekullarası C-C rabitələrinin əmələ gəlməsinin əsas qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsidir.

Qoyulan məqsədə çatmaqdan ötrü aşağıdakı məsələlər həll olunmuşdur:

– effektiv bimetal (Ni,Co,Pt) alümoosid katalizatorların sintezi və seçilməsi, metanın benzola birbaşa dehidrotsikloheksamərləşdirilməsinə (DHS) aktivləşdirici metalların daşıyıcı üzərinə çəkilmə üsulunun təsirinin müəyyənləşdirilməsi;

– tərkibində VIII b qrupun yüksəkdispersli nanohissəciklərini saxlayan bimetalalümoosid katalizatorlarının iştirakı ilə metanın DHS-nın aktivləşdirilməsinin C-C rabitəsinin əmələgəlmə qanunauyğunluqlarının digər aşağımolekullu alkanların (propan nümunəsində) çevrilmələrinə tətbiqinin müəyyən edilməsi;

- brensted turşu mərkəzlərinin (bimetalalümoooksid və H-seolit (MOR,Y, ZSM-5) katalizatorunun mexaniki qarışığı nümunəsində) iştirakı ilə C-C rabitəsinin propan və benzol molekullarının yaranmasına təsirinin müəyyən edilməsi;
- metanolun DME-nə və müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərə dehidratasiyasını təmin edən yüksək effektiv katalizatorun yaradılması;
- metanolun ilkin olaraq etilenə çevrilməsinin xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi və metanolun MTO və DMEtO-un sonrakı çevrilmə məhsullarının paylanmasına təsiri;
- metanolun aşağımolekullu olefinlərin distillə məhsuluna (COD) konversiyasının aralıq məhsullarının əmələ gəlməsinə təsiri.

Tədqiqat metodları. İş yerinə yetirildikdə aşağıdakı metodlardan istifadə olunmuşdur: qaz xromatoqrafiyası (AutoSystem XI) «Perkin Elmer-580B»spektrofotometrində İQ spektral analiz, differensial-temiki (DTA) və termoqravimetrik analiz (DTQ) və MOM Q-1500 derivatoqrafının istifadəsilə termoproqramlaşdırılmış oksidləşmə (TPO), DRON- 1 difraktometrində rentgenmetrik (RFA) analiz.

Müəfiyyə çıxarılan əsas müddəalar:

- tərkibində ölçüsü 2 nm-dən kiçik olan VIII b qrup elementlərinin yüksəkdispersli hissəciklərini saxlayan, bimetalalümoooksid katalizatorları iştirakında metanın benzola dehidrotsikloheksamərləşməsi prosesi;
- hissəciklərinin ölçüsü 2 nm-dən kiçik olan VIII b qrup elementlərinin təsiri altında oksid fazada reaksiya qabiliyyətli – qeyribircins oksigenin yaranması;
- molekulası C-C rabitəsinin reaksiya-qeyribircins oksigenin hesabına yaranması;
- metanın DSH zamanı funksiyalaşdırılmasında bimetalalümoooksid katalizatorlarının karbonlu çöküntülərlə modifikasiyasının rolu;
- iki metan molekulunun iştirakı ilə molekulası C-C rabitəsinin yaranma qanunauyğunluqlarının qaz şəkilli alkanların aktivləşdirilməsində tədbiqi;
- metanolun/DME-in ilkin etilenə və digər karbohidrogenlərə çevrilməsi nümunəsində C-C rabitəsinin əlaqələnmiş oksigenin

iştirakı ilə yaranmasının təsdiqi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi: İlk dəfə olaraq, aşağıdakı sistemli tədqiqatlar aparılmışdır:

- tərkibində VIII b qrup elementlərini saxlayan bimetallümoooksid katalizatorları üzərində metanın benzola birbaşa dehidrotsikloheksamerləşdirilməsi;
- metanın dehidrotsikloheksamerləşdirilməsi və H-seolit (Y, MOR, ZSM-5) katalizatorlarından ibarət kompozisiya tərkibli katalitik sistemlər üzərində, aşağı temperaturlarda propanın benzolun dehidroalkilləşmə və propilənə dehidrogenləşdirilmə prosesinə cəlb edilməsi;
- metanolun dimetil efinə ardıcıl dehidratlaşması və sonradan müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərə çevrilməsi;
- metanolun onun aralıq çevrilmə məhsulları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları;
- qeyd edilmiş reaksiyaların yekun məhsullarının əmələ gəlməsinin alümoooksid və seolit katalizatorları və onların kompozisiyalarının sintezi şəraitindən asılılığı;
- bimetallümoooksid, kompozisiya bimetallümoooksid, H-seolit və modifikasiya edilmiş seolit katalizatorları üzərində molekulyar metan, propan, oksidləşdirici funksionallaşdırılmış metanol/metoksimetandan (dimetil efiri) C-C rabitələrinin yaranmasının qanunauyğunluqları;
- alkoksi-intermediatlar vasitəsilə ilkin C-C rabitələrinin yaranmasının təzadsız mexanizmi təklif edilmişdir.
- metanın benzola (atmosfer təzyiqi altında $T = 600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$) birbaşa çevrilməsini aktivləşdirən yüksək aktiv və selektivliyə malik $M, \text{ReO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) katalizatorlar sintez edilmişdir;
- benzolun propanla aşağı temperaturu dehidrodealkilləşməsini və propanın propilənə dehidrogenləşməsini aktivləşdirən bilən $M, \text{ReO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}$ və ya Co) və H-seolit (Y, MOR və ya ZSM-5-dən ibarət kompozisiya katalizatorları sintez edilmişdir;
- $M, \text{ReO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}$ или Co) и H-цеолита (Y, MOR или ZSM-5)
- $M, \text{ReO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) katalizatorunun H-seolit (Y, MOR, ZSM-5) komponenti ilə benzolun propanla dehidroalkilləşməsi və

propanın dehidrogenləşdirməsi kompozisiyaları sintez edilmişdir.

- metanın benzola dehidrotsikloheksamerləşməsinin, benzolun propanla dehidroalkilləşməsinin və bimetallümoosid və seolit katalizatorlarının, həmçinin onların mexaniki qarışıqlarının iştirakı ilə metanol/DME-nin karbohidrogenlərə çevrilməsinin müqayisəli tədqiqi nəticəsində ilk dəfə olaraq, metan molekullarından və onun qaz homoloqlarından ilkin C-C rabitəsinin, Alk –O-R tipli intermediatın yaranma və dehidratlaşması ilə əlaqəli metallik sistemin tsiklik redoks dəyişikliklərini daxil edən, təzadsız yaranma mexanizmi əsaslandırılmışdır (burada Alk – CH₄, C₃H₈, R - CH₄, C₆H₆)

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

- metanın benzola selektiv dehidrotsikloheksamerləşdirilməsi prosesi üçün alümoosid katalizatorlarının sintezi zamanı bahalı platinium katalizatorunun nikel və ya kobalt ilə əvəz edilməsinin mümkünlüyü;
- kompozisiya katalitik sistemlər, o cümlədən sənaye seolittərkibli katalizatorların modifikasiyası ilə alınan katalizatorlar üzərində benzolun propanla birbaşa aşağıtemperaturlu dehidroalkilləşdirilməsi vasitəsilə izopropilbenzolun (kumolun) alınma texnologiyasının sadələşdirilməsi;
- ekoloji təmiz yanacağın – dimetil efirinin alınması və metanolun/DME sintez-qazdan müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərə birmərhələli emalı üçün yüksək istehsal gücünə malik katalizatorun işlənilib hazırlanmışdır.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya materialları üzrə xarici və yerli jurnallarda, elmi əsərlər toplusunda, respublika, rusiya və beynəlxalq konfranslar tezislərində, simpozium materiallarında 54 elmi əsər, o cümlədən 29 məqalə, 24 tezis və 1 patent çap olunmuşdur.

Disertasiya işinin nəticələri: III Международный Конгресс по окислительному катализу (Сан-Диего, 1997); The 5th European Congress on Catalysis - EuropaCat-V, (Ireland, 2001); Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, (Afrika, 2004); Europacat VIII conference From Theory to Industrial Practice (Finland, 2007); III International Conference “Catalysis:

Fundamentals and Application” dedicated to the 100th anniversary of Academician G.K. Boreskov (Novosibirsk, 2007); XVIII Mendeleev Congress (Москва, 2007), 5-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы» (Звенигород, 2008); V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов и VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Туапсе, 2008); Республиканская конференция по нефтехимии и нефтепереработке, посвященная 100-летию В.С. Алиева (Баку, 2008); VIII International Conference «Mechanisms of catalytic reactions», dedicated to the 70th anniversary of the birth of prof. K.I. Zamaraev (Novosibirsk, 2009); VII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); International conference catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals (St. Petersburg, 2010), 6-ая Всероссийская цеолитная конференция. «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы» (Звенигород, 2011); Российский Конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” Elmi-Praktiki Konfransının məruzələr (Gəncə, 2015); 7-ая Всероссийская Цеолитная Конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы» (Звенигород, 2015); XII Европейский Конгресс по катализу - Europacat XII - 2015 (Россия, Казань, 2015); “RR2017” International Conference “Renewable Plant Resources: Ghemistry, Technology, Medicine” (St. Petersburg, 2017).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda 14/2016 iş programına uyğun (0106Az00010 qeydiyyat nömrəsi) olaraq yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Müəllif tərəfindən tədqiqatın əsas məqsədləri və bu məqsədlərə nail olmaq üçün məsələlər qoyulmuş,

tədqiqatların istiqamətləri müəyyən edilmiş, nəticələrin işlənməsi, sistemləşdirilməsi və müzakirəsi aparılmışdır. Müəllif həmçinin laborator sınaqlarının təşkili və aparılmasında bilavasitə iştirak etmişdir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 307 səhifədə təqdim edilmiş və girişdən, 49 cədvəl, 38 şəkil, 450 addan ibarət ədəbiyyat siyahısı daxil edən VI fəsildən ibarətdir və 399680 işarə təşkil edir.

Girişdə problemin aktuallığı əsaslandırılmış, dissertasiya işinin məqsədi və əsas məsələləri, tədqiqatların elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti müəyyən edilmişdir.

Birinci fəsil metanın kimyəvi emalına dair müasir ədəbiyyat mənbələri, o cümlədən alkanların kimyəvi emalı üsulları, karbohidrogenlərin təbii qazdan sintez qaz və metanoldan keçərək, alternativ istehsalı, metanın oksidləşdirici çevrilmələri, həmçinin benzolun aşağımolekullu C_1-C_3 alkanlarla alkilləşdirilməsi ümümləşdirilmiş və sistemləşdirilmişdir.

İkinci fəsil metanın dehidrosikloheksamərləşdirilməsi, metanolun dehidratlaşdırılması və benzolun propanla alkilləşdirilməsi üçün katalizatorların sintez metodikaları, katalizatorların mexaniki qarışıqlarının alınma metodikaları, katalitik tədqiqatların aparılması, həmçinin katalizatorların fiziki-kimyəvi tədqiqinin aparılma üsulları təqdim edilmişdir.

Üçüncü fəsil metanın mono- və bimetallümoooksid ($Ni(Co)ReO_x/Al_2O_3$) və kompozisiya katalizatorları üzərində dehidrotsikloheksamərləşdirilmə prosesinin tədqiqinə, həmçinin reaktant- katalizator qarşılıqlı reaksiyasının metanın benzola konversiyasının təsirinə aid nəticələrə həsr edilmişdir.

Dördüncü fəsil benzolun propanla aşağıtemperaturlu katalitik alkilləşdirilməsi zamanı C-C rabitəsinin yaranmasının tədqiqinə, $M,ReO_x/Al_2O_3+ H$ -seolit (burada $M = Ni, Co$ və ya Pt) katalizatorların mexaniki qarışıqları üzərində benzol-propan qarışıqlarının aşağıtemperaturlu çevrilmələrinə seolit təbiətinin təsirinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

Bəşinci fəsil alüminium oksid və H-seolitlər Y və ZSM-5 üzərində oksidləşmiş funksionallaşdırılmış metan-metanolun metoksimetana, həmçinin dimetil efirinin ZSM-5 əsasında hazırlanmış

katalizatorlar üzərində C_{2+} müxtəlif quruluşlu karbohidrogenlərə konversiyasının müqaisəli nəticələri təqdim edilmişdir.

Altıncı fəsil metanolun və metanın çevrilmələri zamanı molekularası C-C rabitələrinin yaranma dinamikasının və mexanizminin tədqiqinə, modifikasiya edilmiş seolit sistemlərində metanolun və dimetil efirinin C_{2+} karbohidrogenlərinə çevrilmə mexanizminin xüsusiyyətlərinin aşkar edilməsinə, katalizatorların mexaniki qarışıqlarının müxtəlif komponent tərkiblərində fəzavi-ayrılmış aktiv mərkəzlərin iştirakında katalitik çevrilmələrin reallaşdırılmasının öyrənilməsi, həmçinin benzolun propanla dehidroalkilləşdirilmə nümunəsində fəzavi-ayrılmış mərkəzlər arasında protonların siklik nəqlinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

İşdə tədqiq edilən katalitik sistemlərin katalitik, turşu, mikroməsəməli və digər fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə modifikasiya edici təsirlərin nəticələri ümumiləşdirilmişdir və karbohidrogenlərin çevrilmələri zamanı C-C rabitələrinin yaranması və yerdəyişməsinin xüsusiyyətləri aşkar edilmişdir.

Dissertasiya, aparılan tədqiqatların müzakirə edilmiş əsas nəticələrinin verilməsi və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı ilə tamamlanır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin mühüm məsələsinə – molekularası C-C rabitəsinin əsas yaranma qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsinə əsaslanaraq, metanın benzola birbaşa dehidrotsikloheksamərləşməsi, benzolun propanla aşağıtemperaturlu dehidroalkilləşməsi, metanolun dimetil efirinə ardıcıl dehidroalkilləşməsi və sonradan C_{2+} karbohidrogenlərə çevrilməsi üzrə sistemli tədqiqatlar aparılmışdır; bu proseslərdə C-C rabitələrinin yaranma qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş, bimetalalumooksid, seolit katalizatorları və onların yuxarıda qeyd edilmiş proseslər üçün kompozisiyaları sintez edilmişdir, H_2 , CO, CH_4 , adsorbsiya (a) və hopdurma (b) üsulları ilə hazırlanmış $M(M=Co, Ni, Pt) ReO_x/Al_2O_3$ katalizatorları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ReO_x oksigeninin reaksiya qabiliyyəti M-n çəkmə üsulundan asılıdır; müəyyən

edilmişdir ki, katalizatorun (a) nümunəsinin tərkibindəki oksigen (b) nümunəsindəki oksigendən fərqli olaraq, reaksiya qeyri-bərabərliyinə malikdir; metanın aktivləşdirilməsində oksigenin rolu müzakirə edilmiş və ilkin C-C rabitəsinin yaranma mexanizmi təklif edilmişdir.

Aşağıda sintez edilmiş katalizatorların metanın benzola birbaşa dehidrotsikloheksamerləşməsi, benzolun propanla aşağıtemperaturlu dehidroalkilləşməsi və ardıcıl olaraq, metanolun dimetil efrinə və C₂₊ karbohidrogenlərinə dehidratasiyası proseslərində tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

1. Katalizatorlar və tədqiqat üsulları

Tədqiqat obyektini kimi tərkibində Ni, Co, Pt və ya Re (M) monometalalümoosid kontaktlar saxlayan və M, ReO_x/Al₂O₃ alüminium kontaktları AMR saxlayan, və bu elementlərin γ -alüminium oksid üzərinə iki üsulla: AMP katalizatorunun məhluldan adsorbsiyası (a) və AMP katalizatorunun hopdurulması (b) ilə alınan bimetalik kontaktlar götürülmüşdür. Bunun üçün öncədən 750 °C-də közərdilmiş sferik formalı γ -Al₂O₃ üzərinə adsorbsiya üsulu ilə sulu məhlullarından NiCl₂ и NH₄ReO₇ çəkilir. Ni, ReO_x/Al₂O₃ (a) nümunəsi filtdən keçirilir, 80 və 120 °C-də qurudulur, daha sonra 750 °C-də 3 saat ərzində közərdilir. Katalizatorun üzərinə çəkilmiş maddənin miqdarı AAC metodu ilə bu maddələrin ilkin və son məhlullarda qatılıqlarının fərqinə görə müəyyən edilir. Müqayisə üçün, daşıyıcının müvafiq məhlullarla hopdurulması, sonradan buxarlandırılması və 100- 120 °C-də qurudulması, 750 °C-də (3saat) közərdilməsi yolu ilə Ni, ReO_x/Al₂O₃ (p) nümunəsi də sintez edilmişdir. Analoji üsulla monometal-platin və kobalt tərkibli kontaktlar sintez edilmişdir. Platin tərkibli katalizatorların sintezində heksaxlorplatin turşusunun verilmiş məhlullarından istifadə olunurdu. Hazırlanmış katalizatorlarda M və Re (metala görə) miqdarı müvafiq olaraq 0,5 və 0,3-1,0 % küt. (hazır nümunənin kütləsinə görə) təşkil edirdi; Katalizator kimi həmçinin, dekalationlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış HMOR, HY və HZSM-5 seolitlərin H-formalarından və AMR (a) H-seolitlərlə mexaniki qarışıqlarından istifadə edilmişdir.

Reagent kimi təbii qaz (metan-99,6 %), metanol, benzol, propan istifadə olunmuşdur. Eksperimentlər, stasionar katalizator lay ilə təchiz edilmiş, kvars reaktorlu axar qurğuda aparılmışdır. Reaksiya məhsulları qaz xromatoqrafiya üsulu ilə analiz edilmişdir. Benzolun çıxımı və selektivlik ilkin və reaksiyaya girən karbon atomlarının miqdarı əsasında hesablanmışdır. Karbonlu çöküntülər differensial-termiki və termoqrametriya üsulları ilə analiz edilmişdir. Reaksiya müddətində katalizator üzərində toplanmış KÇ-n və regenerasiyadan sonra onların qalıq miqdarı termoproqramlaşdırılmış oksidləşmə (TPO) metodu ilə MOM Q-1500 derivatoqrafının köməyi ilə həyata keçirilmişdir. Bimetalalümoosid katalizator komponentlərinin təsirinin intensivləşdirilməsi üçün mass-spektrometriya üsulundan istifadə olunmuşdur. Katalitik sistemlərin səthi fiziki-kimyəvi adsorbsiya üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Katalizatorların sintezi metodikalarının onların tekstur xassələrinə və VIII b qrup elementlərinin dispersliyinə (səthdə Pt hissəciklərinin ölçüləri) təsiri müvafiq olaraq, adsorbat kimi benzol və hidrogendən istifadə etməklə, adsorbsiya üsulları ilə xarakterizə olunmuşdur. Ölçülər, Mak-Ben tərəziləri və/və ya Mak-Leod monometrləri ilə təchiz edilmiş, həcmivakuum qurğularında aparılmışdır. Nümunələrin turşuluq xassələri nümunənin adsorbsiya etdiyi ammoniyakın termodesorbsiyası ilə müəyyən edilmiş, miqdarı ilə qiymətləndirilmiş, hopdurulmuş elementlərin vəziyyəti isə bimetalalümoosid kontaktları ilə sorbsiya edilmiş karbon monooksidin İQS DƏ üsulu ilə təyin olunmuşdur. Nümunələrin faza tərkibi rentgen difraktometriyası üsulu ilə nəzarətdə saxlanılmışdır.

2. Ni(Co),ReO_x/Al₂O₃ bimetalalümoosidi üzərində metanın dehidrotsikloheksamerləşdirilməsi

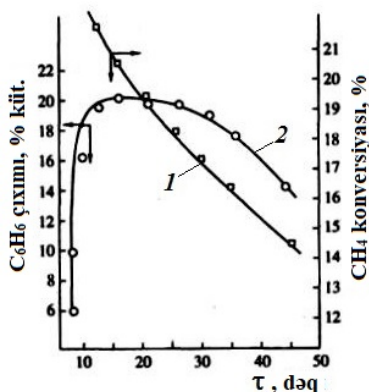
C-H rabitələrinin aktivləşdirilməsi və C-C rabitələrinin yaranmasının ümumi qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsi üçün metanın və onun aşağımolekullu homoloqlarının M,ReO_x/Al₂O₃ katalizatorları üzərində aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesləri tədqiq edilmişdir.

Metanın sintez edilmiş M,ReO_x/Al₂O₃ katalizatorlar üzərində

çevrilmələri: a) reduksiya edilməmiş nümunənin hava ilə aktivləşdirilməsindən sonra; b) nümunə hidrogenlə reduksiya edildikdən sonra; c) reduksiya edilmiş nümunə təkrar oksidləşdirildikdən sonra öyrənilmişdir.

Aparılan tədqiqatların nəticələri göstərir ki, alüminometalrenium (AMR) katalizatorunun sintez üsulundan, reaksiyadan əvvəlki vəziyyətindən (a, b, c) asılı olmayaraq oksigenin iştirakında metanın yalnız dərin oksidləşməsi baş verir. Təmiz metanın reduksiya olunmuş AMR katalizatoru ilə kontaktda hər hansı bir yüksəkmolekullu karbohidrogenin yaranmasına gətirib çıxarmır. Yalnız aktiv komponentlərin adsorbsiyası ilə hazırlanmış AMR (a) seriyasına aid, reduksiya edilməmiş katalizatorlar benzolun alınmasında aktivlik nümayiş etdirirlər.

Qrafik 1-də reduksiya edilməmiş AMR katalizatoruna xas olan metanın çevrilmə dərəcəsinin və benzolun çıxımının reaksiya müddətindən asılılığı təqdim edilmişdir.



Qrafik 1. Metanın konversiyasının (1) və benzolun çıxımının(2) AMR katalizatoru üzərində reaksiya müddətindən asılılığı, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 1440 \text{ saat}^{-1}$

Metanın benzola AMR katalizatoru üzərində dehidrotsikloheksamerləşdirilməsi (DHTH) üçün ilk mərhələdə (ilk 5-10 dəq.) yalnız dərin oksidləşmə məhsullarının yaranması xarakterdir. Sonra nümunənin aktivliyi azalır, reaksiya məhsullarının tərkibində isə, reaksiya müddətinin artması ilə çıxımları kvazistasionar maksimuma qədər yüksələn, benzol və hidrogenin əmələ gəlməsi müşahidə edilir. Bundan sonra, metanın çevrilməsinin azalmasına müvafiq olan

məhsulların çıxımının azalması baş verir (qrafik 1). Bununla yanaşı, qeyd edilməlidir ki, AMR katalizatoru üzərində alınan yeganə karbohidrogen məhsulu benzoldur.

Benzolun alınmasından öncə katalizatorun aktivləşməsi baş verir, sonra onun nisbətən stabil dehidrotsikloheksamerləşdirici aktivlik dövrü gəlir. Daha sonra katalizatorun dezaktivləşməsi baş verir. AMR katalizatorunun sonrakı aktivləşdirməsi nümunənin təcrübə temperaturlarında hava ilə emal edilməsi ilə əldə olunur.

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, AMR-ın metal komponentlərinin nisbəti metanın çevrilmələrinə təsir edir. Nikelin miqdarının artması ilə benzolun yaranma selektivliyi azalır, lakin bu zaman karbonlu çöküntülərin (KÇ) miqdarı artır. Reniumun miqdarının dəyişməsi metanın çevrilməsinin selektivliyinə daha az təsir edir.

Bununla bərabər verilən göstəricilərdən aydın olduğu kimi, metanın AMR katalizatoru ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası karbonlu çöküntülərin (KÇ) əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur və bu reaksiya hidrogen alınması üçün əlavə mənbədir (cədvəl 1).

Cədvəl 1
AMR katalizatoru üzərində metanın çevrilmələri
(T = 650 °C, V = 1450 saat⁻¹, τ = 20 dəq)

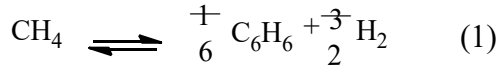
Aktivləşdirici komponentlərin miqdarı, % küt.		CH ₄ konversiyası, %	Çıxım, % küt.		
Ni	Re		C ₆ H ₆	H ₂	KÇ*
0,3	0,3	24,1	14,4	4,2	5,5
0,5	0,3	24,9	12,3	4,7	7,9
1,0	0,3				
0,3	0,5	23,3	11,8	4,4	7,1
		26,4	12,3	5,0	9,1
0,3	1,0	23,4	13,6	4,2	5,6

* KÇ-nin tərkibində hidrogenin miqdarı 1,5 % küt-dən yüksək olmur.

Metanın DHTQH-mə katalizatorunun öncədən emalı mərhələsini, reaktantın katalizatorla qarşılıqlı təsirinin ilkin anı kimi qəbul etmək olar. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, bu mərhələ ərzində katalizator bir tərəfdən metanla reduksiya olunur və nəticədə onun tərkibindəki oksigen konversiyaya uğrayaraq, oksidləşmə məhsulları əmələ gətirir (CO₂, H₂O), digər tərəfdən isə karbonlu çöküntülərlə

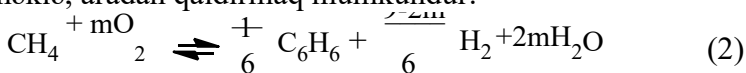
örtülür. Çox güman ki, bu modifikasiya edici amillər, metanın DHTH-də aktiv olan Ni, $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorunun formalaşmasına gətirir.

Termodinamiki hesablamalar reaksiya üzrə benzolun nisbətən aşağı tarazlı çıxımını təsdiq edir:

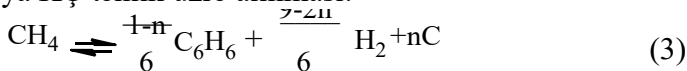


Təcrübə şəraitində çıxım $\sim 1,1$ % mol təşkil edir (bu CH_4 -nin ~ 8 % çevrilməsinə müvafiqdir).

Qrafik 1-də təqdim olunan göstəricilərə görə, metanın DHTH-ə məruz qalan miqdarı bu göstəricidən təxminən iki dəfə çoxdur. Çox güman ki, bu benzolun metandan əmələ gəlməsinin başqa yollarla baş verməsinin göstəricisidir. Reaksiyanın termodinamiki çətinliyini, prosesin sxeminə metanın oksigenlə qarşılıqlı reaksiyasını daxil etməklə, aradan qaldırmaq mümkündür:



və / və ya KÇ tənlik üzrə alınması:



(3) üzrə benzolun tarazlı çıxımı 25 % təşkil edir.

Cədvəl 1-də verilmiş göstəricilər, təcrübə şəraitində 24-33 % KÇ-nin əmələ gəlməsini nümayiş etdirir. Termodinamiki hesablamalar, bunun metanın disproporsionallaşdırılması reaksiyası üzrə nümayiş olunan benzol çıxımlarının təmin edilməsi üçün tam kifayət etdiyini göstərir.

Alınmış göstəricilərdən aydın olur: a) öncədən reduksiya edilmiş AMR katalizatorlarda DHTH aktivliyi tam istisna olunur; b) metanla uzunmüddətli qarşılıqlı təsir reaksiyasını təmin etməklə DHTH aktivliyini artıran, oksidləşdirilmiş katalizatorların işlənilməsi; v) katalizatorların regenerasiyasının hava ilə emal etməklə mümkünüyü. Bu xüsusiyyətlər prosesin gedişində oksidləşmiş nümunələrdə həm KÇ-nin toplanmasına, həm də əlaqəli oksigenin sərfinə aid edilə bilər.

Kvazistasionar funksiyalaşdırma rejiminə çıxmış AMR

katalizatorlarının hava vasitəsilə standart regenerasiyası bir tərəfdən onun aktivliyinin tam düşməsinə gətirib çıxarır, digər tərəfdən – reaktantın təsiri nəticəsində bir müddətdən (aktivləşmə müddətindən) sonra katalizator yenə öz reaksiya qabiliyyətini bərpa edir. Yəni, oksidləşdirici emalın təsiri nəticəsində müşahidə olunan dezaktivləşmə dönən prosesdir. Standart regenerasiyadan fərqli olaraq, reaksiyada istifadə olunan katalizatorun hava ilə emal edilməsi müddətinin azaldılması, metanın DSHS zamanı benzolun çıxımına təsir edir.

Aktivləşmə müddəti katalizatorun öncədən emalı mərhələsi kimi qəbul edilə bilər.

Cədvəl 2-də metanın qeyri-oksidləşdirici DHTH prosesində $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ katalizatoru ilə qarşılıqlı reaksiyasının, katalizatorun həcmindən oksigenin CO_2 və H_2O şəklində ayrılmasını və nümunənin reduksiyasını nümayiş etdirən kəmiyyət göstəriciləri təqdim olunmuşdur. Alınan məhsulların analizi göstərir ki, CO_2 -nin əmələ gəlməsi praktiki olaraq ilkin 5-7 dəqiqə ərzində başa çatır, H_2O -n alınması isə, - onun miqdarının tədricən azalmasına baxmayaraq, bütün eksperiment boyu davam edir.

Cədvəl 2

Metanın $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ üzərində çevrilməsi və əlaqəli oksigenin ayrılması ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 1440\text{ saat}^{-1}$)

Zaman, dəq.	Konversiya, %		Selektivlik, % C		
	CH_4	O əlaqəli*	C_6H_6	CO_2	KÇ
3	28,0	60,0	-	96	4,0
5	20,0	71,0	8,0	17	75,0
10	18,2	76,0	68	0,0	32,0
15	18,7	78,0	75	0,0	25,0
20	17,9	-	77	0,0	23,0
30	15,8	80,0	80	0,0	20
40	13,4	81,5	87,5	0,0	13,0
60	11,5	85	93,0	0,0	6,0

* – katalizatorun tərkibinə daxil olan oksigen

Cədvəl 2-yə əsasən aktivləşmə prosesi zamanı katalizator bir tərəfdən reaktantla reduksiyaya məruz qalır və bunun nəticəsində onun tərkibindəki oksigenin konversiyası baş tutur və oksidləşmə məhsulları alınır (CO_2 , H_2O), digər tərəfdən isə karbonlu

çöküntülərlə örtülür. Güman edilir ki, bu modifikasiya edici faktorlar metanın DHTH prosesində aktiv olan $M, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorun formalaşmasına səbəb olur.

Cədvəl 3-də katalizatorun hidrogenlə titrlənməsinin nəticələri verilmişdir. Bu göstəricilərdən aydın olur ki, $\text{Ni, ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorunun tərkibindəki əlaqələnmiş oksigenin maksimal miqdarı $0,139 \text{ mmol}/q_{\text{kat}}$ təşkil edir və praktik olaraq eksperimentin ilk dəqiqələrində hidrogenin vasitəsilə kənarlaşır, bu zaman katalizatorun dönməz dezaktivləşməsi baş verir.

Cədvəl 3-dən görünür ki, metanın dezaktivləşdirilmiş (reduksiya edilmiş) katalizatorla qarşılıqlı təsir reaksiyası bu nümunənin hidrogenlə qarşılıqlı reaksiyasına analojidir. Hidrogenin hemosorbsiyasına görə müəyyən edilmiş nikelin orta ölçülərinin $1,3 \text{ nm}$ (dispersliyi $0,8$) olduğunu və metanın aktiv (reduksiya olunmamış) katalizatorla qarşılıqlı reaksiyasının bir qədər oksigenin ayrılma kinetikasi ilə xarakterizə olmasını nəzərə alıqda, güman etmək olar ki, DHTH-də aktiv olan $\text{Ni, ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -n tərkibindəki əlaqəli oksigen reaksiyada metana nəzərən biçinsli deyildir.

Cədvəl 3

CH_4 və H_2 ilə qarşılıqlı təsir reaksiya zamanı $\text{Ni, ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ilə əlaqəli oksigenin ayrılması

Reduk-siyaedici	Ayrılmış O, $\text{mmol}\cdot\text{q}^{-1}_{\text{kat}}$	Zaman, dəq.						
		3	7	10	15	30	60	120
$\text{Ni, ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$								
CH_4	n_1	0,028	0,040	0,045	0,048	0,050	0,057	0,062
	n_2	0,056	0,059	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061
	n_Σ	0,084	0,099	0,106	0,109	0,111	0,118	0,123
H_2	n_2	0,130	0,126	0,139	0,139		0,139	
$\text{Ni, ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (reduksiya edilmiş H_2)								
CH_4	n_Σ	0,120	0,138	0,138	0,140		0,140	

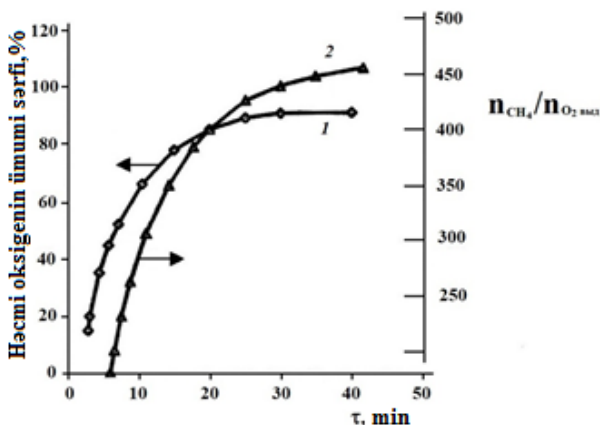
n_1 və n_2 – H_2O və CO_2 şəklində ayrılmış oksigen;

n_Σ – H_2O və CO_2 şəklində ayrılmış oksigenin ümumi miqdarı.

Metan-oksigen qarışıqlarının istifadəsi ilə aparılan tədqiqatlar göstərir ki, katalizatorun öncəki emalından asılı olmayaraq, hər bir halda yalnız metanın dərin oksidləşməsi baş verir. Reduksiyaya və sonrakı reoksidləşməyə məruz edilmiş bimetallalümoosid kontaktları

ilə təmiz metanın təmasa girməsi, həmçinin heç bir yüksək molekullu karbohidrogenlərin yaranmasına gətirib çıxarmırdı.

Cədvəldən 2 və 3 göstəricilərindən görüldüyü kimi, metanın çevrilmələri, əlaqəli oksigenin mövcudluğu ilə bağlıdır. Bu, məqsədli məhsula (benzola) çevrilmiş metan miqdarının, metanın dərin oksidləşmə məhsullarının reaksiya gedişində katalizatorndan ayrılan həcmi oksigenin miqdarı ilə müqayisəsindən alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, karbon dörd oksidin praktiki olaraq əmələ gəlməməsi, təcrübələrin beşinci dəqiqəsindən sonra müşahidə olunan, metanın DHTH məhsulunun yaranma başlanğıcına müvafiqdir. Təcrübələrin onuncu dəqiqəsindən həcmi oksigenin ayrılma sürəti xətti şəkildə azalır. Lakin bu zaman ərzində metanın DHTH-i daha mürəkkəb xassəlidir.



Qrafik 2. Oksigenin ümumi sərfinin (1) və ayrılmış həcmi oksigenin hər atomuna düşən (2) çevrilmiş metanın miqdarı nisbətindən asılılığı. Katalizator Ni, ReO_x/γ-Al₂O₃, T =650 °C, V=1450 s⁻¹

Qrafik 2-də həcmi oksigenin ümumi sərfi ayrılmasının, hər ayrılmış oksigen molekuluna düşən DHTH-ə məruz edilmiş metan molekullarının miqdarları ilə müqayisəsi göstərilmişdir.

Qrafik 2-dən görüldüyü kimi, təcrübə müddəti artdıqca həcmi oksigenin ümumi ayrılması doymuş xassəli olur, bu zaman həcmdən ayrılmış hər oksigen atomuna düşən DHTH-ə məruz edilmiş metan

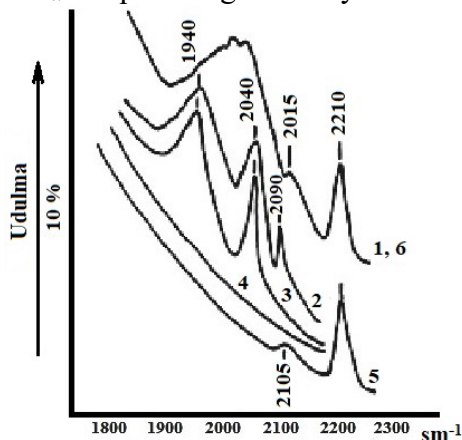
molekullarının sayı ($n_{CH_4} / O_{\text{b\ddot{u}ll\ddot{u}}$) monoton şəkildə artır. Qrafik 2-nin göstəriciləri (əyrı1), həcmi oksigenin sərfinin, 82%-ə yaxınlaşaraq, təcrübə müddətindən asılılığının ekstremal xassəli olduğunu nümayiş etdirir. Beləliklə, benzolun yaranmasında həcmi oksigenin yalnız bir hissəsi (təxminən 20%) iştirak edir. Lakin həcmi oksigenin bu hissəsi sərf edildikcə n_{CH_4}/n_{O_2} - qiymətinin artması baş verir (əyrı 2). Yəni həcmi oksigenin bir atomu, iki metan molekulundan olan C-C rabitəsinin aktivləşdirilməsində bir çox dəfə iştirak edir. Eyni zamanda, reaksiya gedişində həcmi oksigenin miqdarının azalması katalizatorun aktivliyinin aşağı düşməsinin səbəbidir. Buradan aydın olur ki, bu növ oksigen ehtiyatının artırılması metanın DHTH prosesinin stabilləşdirilməsinə gətirib çıxara bilər.

Əlaqəli oksigenin metanın DHTH prosesinə təsirini təhlil etdikdə qeyd etmək olar ki, qaz fazada hətta az miqdarda oksigenin mövcud olması (~3 % mol) benzolun yaranmasını tamamilə inhibə edir. Bundan əlavə, metanın, regenerasiyadan (3 saat ərzində) sonra oksidləşdirilmiş katalizatorla qarşılıqlı reaksiya məhsullarının təhlili (cədv.3) göstərir ki, bütün həcmi oksigenin 65%-i ilk beş dəqiqə ərzində dərin oksidləşmə məhsulları şəklində nümunədən xaric olunur. Beləliklə, cədv.2-yə görə AHR katalizatorunun stabil işləməsi üçün həcmi oksigenin miqdarı 18-22% çərşivəsində saxlanmalıdır.

Oksidləşdirici kimi istifadə edilən karbon dörd oksid metanın DHTH prosesinə mürəkkəb xarakterli təsir göstərir. Qrafik 2-də göstərilmişdir ki, metanın DHTH-i reaksiya mühitinə 3 % mol CO₂ daxil edilməsi ilə katalizatorun işləyib hazırlanması bitdikdən sonra, katalizatorun C-C rabitəsinin dezaktivləşməsi bir qədər ləngiyir. Beləliklə, oksidləşdirici kimi, reaksiyaya CO₂- nin daxil edilməsi, ümumilikdə katalizatorun fəaliyyətinin stabilliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir. Eyni zamanda, belə görünür ki, reaksiya mühitinə daxil edilmiş oksigentərkibli birləşmələr, AHP katalizatorunun tərkibindəki oksigenin konsentrasiyasına təsir edir. Metanın DHTH-ə prosesində aktiv olan Ni_xReO_x/Al₂O₃ katalizatorun tərkibindəki əlaqəli oksigen, metana görə reaksiya-qeyri-bərabərdir.

Metanın oksidləşmiş dezaktivləşmiş AMR(a) və qeyri aktiv

AMR (b) nümunələri ilə analoji qarşılıqlı reaksiyalarını nəzərə aldıqda fərz etmək olar ki, aktiv AMR-lərdə Ni və Co, elə ölçüləri 2 nm-dən kiçik olan kristal hissəciklərdən öncəki hissəciklər şəklində Al_2O_3 üzərində lokallaşmış Pt kimi, renium oksidə analoji təsir göstərilir. Həqiqətən, M (Ni,Co,Pt) təsiri altında renium oksidin reduksiya edilmə temperaturu kəskin şəkildə aşağı düşür. Lakin adsorbsiya edilmiş CO test molekullarının İQ-spektrlərindən ($1700-2300\text{ sm}^{-1}$) görüldüyü kimi (qrafik 3), AMR-n tərkibindəki reduksiya edilmiş renium hətta daşıyıcının hidroksil qrupları vasitəsilə asanlıqla reoksidləşir (spektr 6) CO-nun İQ-spektrləri M və renium oksidinin qarşılıqlı təsirini göstərir. Bu cür qarşılıqlı təsir nəticəsində, katalizatorada renium oksidin redoks xassələrini dəyişən, körpücük formalı $M-O-ReO_x$ əlaqəli oksigen saxlayan strukturlar yaranır.



Qrafik 3. 200 °C və 15 torr şəraitində H_2 ilə reduksiya edilmiş $M, ReO_x/Al_2O_3$ (a) katalizatoru üzərində adsorbsiya edilmiş CO-nun İQ-spektrləri: 1 – 20 °C, 15 torr; 2 – 100 °C, 3 – 300 °C, 4 - 450 °C (hər üç nümunə $P = 10^{-4}$ torr qədər vakuumlaşdırılmışdır); 5 – 20 °C, 15 torr, 6 – 20 °C, 15 torr H_2 reduksiyasından sonra (hər iki nümunə CO-nun təkrar adsorbsiyası ilə)

Güman ki, bu cür qarşılıqlı təsir nəticəsində tərkibində körpücük formalı $M-O-ReO_x$ əlaqəli oksigen saxlayan quruluşlar yaranır, və onlar həcmdə olan katalizatorun reaksiya qabiliyyətini dəyişir. Digər tərəfdən, məhz $M-O-ReO_x$ quruluşlu rabitələrin mövcudluğu,

hopdurulmuş M-in stabil vəziyyətinin saxlanmasına köməklik edir və aktiv katalizatorun dezaktivləşməsinə mane olur.

Metanın DSHH prosesində reaksiya qeyri bircinsliyini təhlil etdikdə, qeyd edilməlidir ki, qaz fazada hətta az miqdarda (~ 3 mol) oksigenin mövcudluğu benzolun əmələ gəlməsini tam inhibasiya edir. Bundan əlavə, metanın regenerasiyadan sonra (3 saat ərzində) oksidləşdirilmiş AMR katalizatoru ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası məhsullarının analizi göstərir ki, ilk 5 dəq. ərzində (cədvəl 4) oksigenin həcmnin 65 %-i dərin oksidləşmə məhsulları şəklində nümunədən xaric edilir. Bu müddət katalizatorun aktivləşmə müddətinə müvafiqdir. Oksigenin təxminən 12 %-i hətta 2 saat ərzində belə katalizatorun həcmindən xaric edilmir. Beləliklə, reaksiyada əlaqəli oksigenin, həcmnin yalnız 23 %-i iştirak edə bilər.

Cədvəl 4

Metanın 0,3 % Ni + 1,0 % Re/γ-Al₂O₃ saxlayan katalizatorla qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı benzolun çıxımı və oksigenin həcmi balansı T = 650 °C, V = 1450 saat⁻¹

Təcrübə müddəti, dəq.	Əmələ gəlmiş C ₆ H ₆ miqdarı, mmol	[O] _{qal} *, mmol	[O] _{ayr} ** mmol	[C ₆ H ₆]/[O] _{qal}	[C ₆ H ₆]/[O] _{ayr}
0	0	0,331	0	0	0
3	0	0,156	0,175	0	0
5	-	0,114	0,042	-	-
10	1,45	0,097	0,017	9	42
15	3,43	0,097	0,017	12	58
40	10,16	0,053	0,044	40	76,5

* – katalizator həcmində qalmış oksigenin miqdarı;

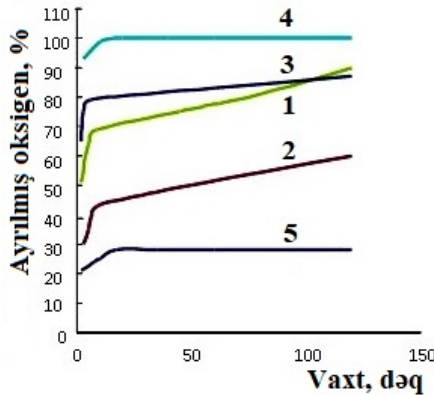
** – dərin oksidləşmə məhsullarının tərkibində katalizatorun ayrılması oksigenin miqdarı.

Bu göstəricini əmələ gələn benzolun miqdarı ilə müqayisə etdikdə (cədvəl 4) aydın olur ki, ayrılan oksigenin hər atomuna 70 molekul benzol düşür, AMR katalizatorunun həcmində qalmış oksigenin hər atomuna isə 40 molekul benzol düşür.

Əlaqəli oksigenin reaksiya qabiliyyətinin M (M = Ni, Co, Pt) ReO_x/Al₂O₃ katalizatorlarının hazırlanması üsulundan asılılığı əlavə oksidləşdirilmiş M₂ReO_x/Al₂O₃ kontaktının H₂, CO və CH₄ ilə

qarşılıqlı olaraq təsir reaksiyaları əsasında axar tipli katalitik qurğuda, atmosfer təzyiqli altında, 650 °C-də öyrənilmişdir.

Qrafik 3-də hidrogenin və CO-nın $M,ReO_x/Al_2O_3(a)$ katalizatoru ilə qarşılıqlı təsirlərinin nəticələri verilmişdir. Praktiki olaraq, eksperimentin ilk dəqiqələrində katalizatorun həcmindən bütün oksigen hidrogenlə çıxarılır. Analizlərin nəticələrinə əsasən katalizatorun hidrogenlə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı $M,ReO_x/Al_2O_3(a)$ -nın tərkibindən $1,07 \text{ m}^3 \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{kat}$ oksigen su molekulu şəklində ayrılır. Bu göstərici katalizatorun tərkibində oksigenin maksimal göstəricisi kimi qəbul edilmişdir.



Qrafik 4. Oksidləşdirilmiş $M,ReO_x/Al_2O_3(a)$ katalizatorundan oksigenin reduksiya edicilərlə oksidləşmə məhsulları şəklində (CO_2 və H_2O) ayrılması: metan (1) – $CO_2 + H_2O$; (2) – H_2O ; (3) – CO_2 , hidrogen; (4) – H_2O ; karbon monooksid (5) – CO_2 ; $T = 650 \text{ } ^\circ\text{C}$

CO-nın $M,ReO_x/Al_2O_3(a)$ ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası CO_2 -nin ayrılmasının iki hissəsi ilə xarakterizə oluna bilər. Qarşılıqlı təsirin ilk mərhələsində katalizatorun oksigenin əsas hissəsi (70 %) ayrılır, qalan hissə isə CO ilə daha ləng reaksiyaya girir və CO_2 -nin ayrılması, miqdarının azalmasına baxmayaraq, bütün eksperiment boyu müşahidə olunur.

Qrafik 3-ün göstəricilərinə müvafiq olaraq, metanın $M,ReO_x/Al_2O_3(a)$ ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası oksigenin yanma məhsullarının CO_2 və H_2O alınmasına gətirib çıxarır və nəticədə katalizator reduksiya olunur. Metanın oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi, platinlə promotorlaşdırılan renium oksidin

reduksiyası ilə əlaqələndirilə bilər. Qeyd edilməlidir ki, CO₂-nin alınması praktiki olaraq ilk 5-7 dəqiqə ərzində başa çatır, H₂O-nin alınması prosesi isə bütün eksperiment boyu müşahidə olunur.

Reduksiyaedicilərin qeyri-aktiv M,ReO_x/Al₂O₃ (b) nümunə ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının analoji tədqiqatları bu nümunə ilə CH₄ və CO-nun qarşılıqlı təsir reaksiyasının ləng mərhələsinin olmadığını göstərir. Bu katalizatorun tərkibindəki həcmi oksigen nümunənin bu reduksiyaedicilərin axını ilə qarşılaşdığı ilk dəqiqələrində praktik olaraq tam ayrılır.

Tədqiqatların nəticələri göstərir ki, CH₄-ün hidrogenlə reduksiya edilməmiş və hava ilə oksidləşmiş M,ReO_x/Al₂O₃ (a) ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası, reduksiya edicinin katalizatorun bu nümunəsi ilə sonrakı reaksiyasına təsir edir. Oksigenin katalizatorun metan vasitəsilə ayrılması, hidrogenlə ayrılmasına identikdir (qrafik 6).

Beləliklə, M,ReO_x/Al₂O₃ (a)-nümunəsinin hidrogenlə reduksiya edici emalından sonra oksigenin reaksiya qabiliyyəti, metanın aromatləşmə və ya benzolun propanla dehidroalkilləşmə reaksiyasında qeyri-aktiv olan M,ReO_x/Al₂O₃ (b)-nümunəsinə identik olur.

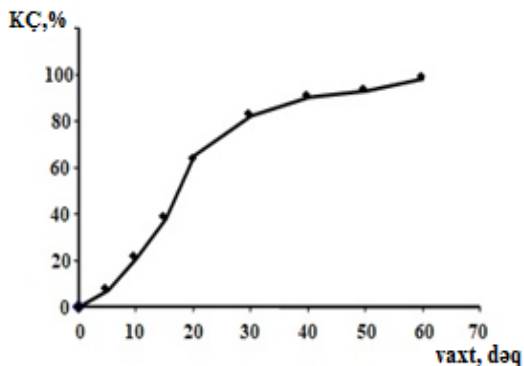
CO-nun vasitəsilə aparılan reduksiya edici emal M,ReO_x/Al₂O₃ (a)-katalizatorundakı oksigenin reaksiya qabiliyyətini dəyişmir. Hidrogenlə aparılan reduksiyadan fərqli olaraq, təkrar oksidləşdirilmiş nümunədən oksigenin CO ilə ayrılması əyrini bərpa edir və bu zaman əlaqəli oksigenin 14 %-i katalizatorun tərkibində qalır.

Beləliklə, metanın və CO-nun metanın aromatləşmə reaksiyasında aktiv olan, M,ReO_x/Al₂O₃ (a)-nümunəsi ilə qarşılıqlı təsir zamanı əlaqəli oksigenin oksidləşmə məhsulları şəklində ayrılmasının qanunauyğunluqları və yüksək dispersiyə (d_{Pt} = 1.0-2.0 nm) malik platinlə əlaqəli oksigenin yuxarıda qeyd edilmiş reaksiya qabiliyyəti arasında kifayət qədər oxşarlıq mövcuddur.

Göründüyü kimi, metanın aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesi katalizatorun tərkibindəki oksigenin iştirakı ilə gedir. Bu zaman benzolun alınması və çıxımının artması, M,ReO_x/Al₂O₃ (a)-nümunəsinin ikinci, daha ləng reduksiya mərhələsi ilə əlaqədar ola

bilər. Bu halda H_2O molekullarının alınması və reaksiya müddəti artdıqca miqdarının azalması xarakterikdir.

Metanın həm aktiv $Ni, ReO_x/Al_2O_3$, həm də qeyri-aktiv $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ (b) katalizatoru üzərində çevrilmələri karbon çöküntülərinin (KÇ) yaranmasına və onların aktivliyinin azalmasına gətirib çıxarır.



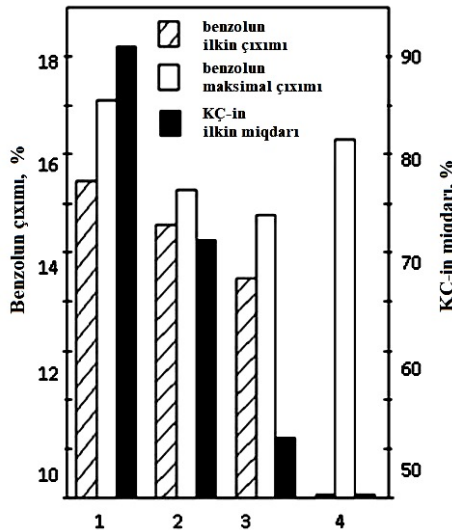
Qrafik 5. Hava ilə emal müddətinin $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ ($650\text{ }^{\circ}C$)-dan karbonlu çöküntülərin kənarlaşdırılmasına təsiri

Reaksiya gedişində dezaktivləşmiş katalizator, bir saat ərzində reaksiya temperaturunda hava ilə emal edildikdən sonra öz katalitik xassələrini tamamilə bərpa edir. Bu cür hava ilə regenerasiya edici emal nəticəsində AMP katalizatoru üzərində toplanmış KÇ, metanın DHTH prosesində CO_2 və H_2O şəklində tamamilə katalizatorundan ayrılırlar. Karbon çöküntülərin yanma dinamikası qrafik 5-də göstərilmişdir.

Qrafik 5 – müvafiq olaraq, hava ilə bu cür bərpa edici emalından sonra, AMR katalizatoru üzərində metanın DHTH prosesində toplanmış KÇ katalizatorundan CO_2 və H_2O şəklində tamamilə xaric olunurlar.

Reaksiyanın 3-cü dəqiqəsini başlanğıc kimi (katalizatorun minimal aktivliyi), 15-ci dəqiqəni isə – maksimal aktivliyə çatmaq kimi qəbul etdikdə, qrafik 5-dən görüldüyü kimi, katalizatorun regenerasiya müddətinin 60-dan 5 dəqiqə kimi azaldılması benzolun ilkin çıxımının 0-dan 13 %-ə çatmasına gətirib çıxarır, yəni katalizatorun aktivləşmə müddəti azalır.

Eyni zamanda, katalizatorun hava ilə emalı müddətinin azaldılması, benzolun çıxımının təcrübə müddətindən asılılığını dəyişir. Əgər 3-cü dəqiqəni katalizatorun ilkin (minimal) aktivliyinə müvafiq reaksiyanın başlanqıcı kimi, 15-ci dəqiqəni isə katalizatorun maksimal aktivliyə çatması kimi qəbul etsək, qrafik 5-dən göründüyü kimi, katalizatorun regenerasiya müddətinin 60-dan 5 dəqiqəyə qədər azalması, benzolun ilkin çıxımının 0-dan 13%küt.-dək yüksəlməsinə səbəb olur, yəni katalizatorun aktivləşdirilmə müddəti azalır.



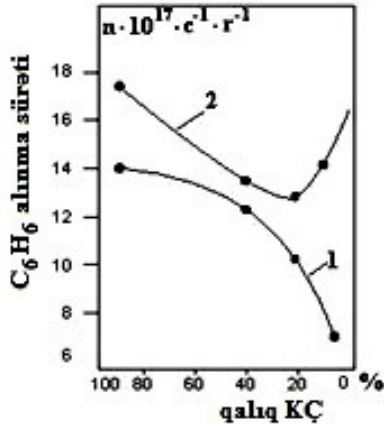
Qrafik 6. Karbonlu çöküntülərilə, metanın $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ katalizatoru üzərində çevrilməsi zamanı alınan benzolun ilkin və maksimal çıxımı arasındakı əlaqə; regenerasiya müddəti, dəq.: I – 5, II – 15, III – 30, IV – 60

Qrafik 6-da benzolun ilkin çıxımının qalıq səthi KÇ miqdarından asılılığı göstərilmişdir. Bu onların metanın aktiv aromatikləşdirmə katalizatorunun formalaşdırılmasında iştirak etməsini təsdiq edir, nəticədə bimetalalümoooksid kontaktlar üzərində katalizatorun maksimal aktivliyə nail olma asılılığının həm zamanı, həm də formasının dəyişməsi baş verir. Beləliklə, katalizatorun maksimal aktivliyinin qiyməti, onun regenerasiya müddətindən asılıdır.

Katalizatorun maksimal aktivliyi onun regenerasiya

müddətindən, başqa sözlə tərkibindəki qalıq KÇ miqdarından asılıdır (qrafik 6).

Dezaktivləşdirilmiş katalizatorun hava ilə qısa müddətli emalı (3-5 dəq. ərzində) çökən KÇ miqdarına elə də təsir etmədən, onun DHTH aktivliyini artırmağa imkan verir. Bu cür emal, metanın DHTH-ın həyata keçirilməsi üçün vacib olan həcmi oksigenin əlaqəli formasının qatılığının bərpa edilməsinə səbəb olur.



Qrafik 7. Benzolun alınma sürətlərinin Ni, ReO_x/Al₂O₃ katalizatoru üzərində KÇ qalıq miqdarından asılılığı
1 – təcrübənin ilk 3 dəq. müvafiq ilkin sürət;
2 – təcrübənin 20 dəq. müvafiq maksimal sürət

Qrafik 7-dən görüldüyü kimi, katalizatorun regenerasiya müddətinin azalması ilə (60 dəqiqədən 5 dəqiqəyədək) benzolun yaranmasının ilkin sürəti 0 dan 14×10^{17} mol C₆H₆ c⁻¹r⁻¹ yüksəlir, yəni katalizatorun aktivləşmə müddəti azalır. Bu zaman katalizatorun üzərində qalan KÇ miqdarı 0-dan maksimal göstəriciyə 93%-dək artır, bunun qiyməti kimi – eksperimentin 50 dəqiqəsi ərzində katalizator üzərində toplanmış KÇ kütləsi $0,032 \pm 0,003$ mq/q_{kat} qəbul edilmişdir.

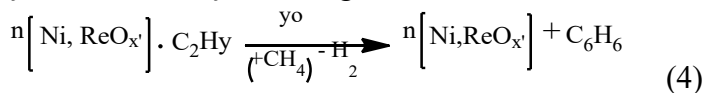
Benzolun ilkin çıxımının sürəti və bimetallüooksid katalizatoru üzərində qalmış KÇ miqdarının arasında asılılığın mövcud olması, onların metanın DHTH-n aktiv katalizatorunun formalaşmasında iştirakından xəbər verir. Katalizatorun maksimal aktivliyə malik olması həmçinin katalizatorun regenerasiya

müddətindən asılıdır, yəni onun tərkibində qalıq KÇ miqdarından asılıdır. Məsələn, qrafik 7-dən göründüyü kimi, katalizatorun regenerasiya müddətinin 60-dan 30 dəqiqəyədək azalması, benzolun maksimal çıxımının azalmasına gətirir, lakin bu zaman benzolun yaranması təcrübənin artıq 3-cü dəqiqəsində müşahidə olunur.

Katalizatorun sonrakı ardıcıl hava ilə öncədən emalı zamanlarının azaldılmaları, metanın DHTH –in həm ilkin, həm də maksimal aktivliyinin artmasına səbəb olur. Bu zaman, katalizatorun 5 dəqiqəlik emalından sonra benzolun maksimal çıxımının sürəti, katalizatorun hava ilə standart emalı ilə müqayisədə daha yüksək olur. Beləliklə, metanın DHTH məhsulunun çıxımının ilkin və maksimal sürətinin dəyişməsi (qrafik 7), yəni katalizatorun işlənmə müddəti, qalıq KÇ mövcudluğu ilə bağlıdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, benzolun çıxımının maksimal sürətinin dəyişmə səbəbi, çox güman ki, karbon çöküntülərinin hava ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində quruluş və tərkibində baş verən dəyişikliklərdir. Nəticədə ola bilsin ki, C₂H_y fraqmentlərinin məqsədli məhsula oliqomerləşmə mərhələsinə səbəb olan KÇ yarıdan mərkəzlər azalır (bloklaşır).

Benzolun metandan alınma prosesində KÇ-n funksiyasını müəyyən etdikdə qeyd edilməlidir ki, hidrogenlə reduksiya edilmiş Ni, ReO_x/Al₂O₃ katalizatoru, metanın DHTH-ə öz aktivliyini itirir. Bu səbəbdən, bimetallümoooksid katalizatorlar, məsələn Ni, ReO_x/Al₂O₃ üzərində, metanın DHTH zamanı, çox güman ki, C₂H_y fraqmentlərinin sonrakı oliqomerləşməsi və benzola çevrilməsi səthi karbon çöküntülərinin iştirakı ilə gedir:



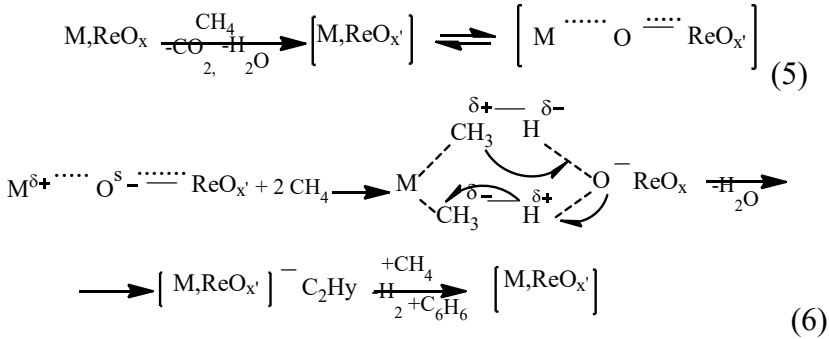
bürada: $n = 2 \div 3$

Bu karbon çöküntüləri müxtəif formalarda ola bilirlər - C₂H_y fraqmentlərinin oliqomerləşməsinə və aralıq oliqomerlərin dehidrotsiklləşməsinə səbəb olur və ya katalizatoru dezaktivləşdirirlər.

Beləliklə, həcmi oksigenin bir atomunun iştirakı ilə xeyli miqdarda benzol molekulu əmələ gəlir və bu katalizatorun ardıcıl reduksiyası və oksidləşdirilməsinin nəticəsi ola bilər.

AMR katalizatoru və metan arasındakı qarşılıqlı təsir nümunənin qismən bərpa edilməsinə və KÇ toplanmasına gətirib çıxarır və bununla onun katalitik xassələri dəyişir ki, bu da metanın çevrilmə prosesində onun DSHS aktivliyinə səbəb olur.

Alınmış və ədəbiyyatdan məlum olan göstəricilər əsasında belə qənaətə gəlinmişdir ki, AMR katalizatorunun üzərindəki karbon çöküntülərin toplanması, katalizatorun dezaktivləşdirilməsi ilə yanaşı, həcmi oksigenin iştirakı ilə metan molekullarından alınmış C_2H_y intermediatların oliqomerləşməsi və dehidrotsiklləşməsinə gətirib çıxarır:

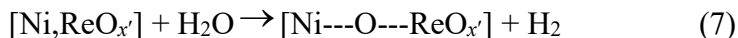


$Ni, ReO_x/Al_2O_3$ katalizatoru üzərində karbonlu çöküntülərin termoproqramlaşdırılmış oksidləşmə profilləri, maksimumları $420\text{ }^\circ\text{C}$ (aşağıtemperaturlu AT) və $457\text{ }^\circ\text{C}$ (yüksəktemperaturlu YT) olan iki zolaqla xarakterizə olunur. AT-pik intensivliyin sərt şəkildə azalması ilə xarakterizə olunur və 30 dəq. sonra yox olur. YT-pikin intensivliyi $Ni, ReO_x/Al_2O_3$ koklaşmış katalizatorun hava ilə emal müddətinin artması ilə monoton şəkildə sıfır göstəricisinə kimi azalır və hətta 60 dəqiqəlik emaldan sonra da nəzərə çarpır.

KÇ termoproqramlaşdırılmış oksidləşdirilməsi (TPO) göstəricilərinin qrafik 6-nın göstəriciləri ilə müqayisəsi göstərir ki, reaksiyanın aktivləşdirmə müddətinin dəyişməsi (benzolun ilkin və maksimal çıxımları arasındakı fərq) karbon çöküntülərinin HT-formasının qalıq miqdarları ilə məhdudlaşır.

Mülahizə var ki, təcrübə müddəti uzandıqda baş verən katalizatorun dehidrotsikloheksamerləşdirici aktivliyinin azalması, əlaqəli oksigenin konsentrasiyasının azalmasının nəticəsidir, çünki benzolun metandan yaranma tsikli başa çatdıqda, reduksiya edilmiş

[Ni,ReO_x'], yaranmış H₂O molekulları və ya hidrosil qrupları ilə reoksidləşdirilərək, yenidən aktivləşir:



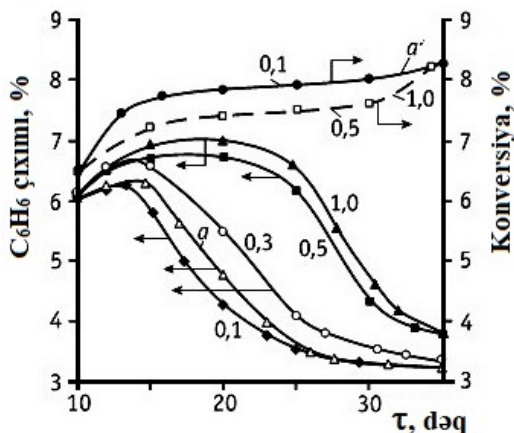
3. Metanın M/Al₂O₃ + ReO_x/Al₂O₃ kompozisiya katalizatorları üzərində çevrilməsi

M,ReO_x/Al₂O₃ (M = Ni, Co və Pt) katalizatorlarının mexaniki kompozisiya qarışıqları nümunəsində onların ayrı-ayrı komponentlərinin hazırlanması şəraitinin metanın benzola dehidrotsikloheksamerləşdirilməsinə təsirinin tədqiqi nəticələri təqdim edilmişdir. Reaksiya zamanı alkanların kompozisiya katalizatorları (KK) ilə qarşılıqlı təsiri göstərilmişdir. Reaktantın katalizatorla ilkin qarşılıqlı təsir prosesi metanın dərin oksidləşmə məhsullarının yüksək çıxımı ilə xarakterizə olunur. CO₂-nin alınması eksperimentin ilk 7-10 dəqiqəsində başa çatır və bu benzolun alınmasının detektivləşməsinin başlanması və onun çıxımının artması ilə üst-üstə düşür. CO₂-dən fərqli olaraq, H₂O-nun ayrılması bütün eksperiment boyu müşahidə olunur, lakin təcrübənin gedişi ilə azalır. Müqayisə üçün, əlaqəli oksigenin H₂O və CO₂ şəklində bu KK-nın müvafiq olaraq H₂ və CO ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı baş verən ayrılma dinamikası göstərilmişdir. Metanın hidrogenlə DHTH-də aktiv olan KK-nın reduksiyasında, bütün oksigen ilk 5 dəqiqə ərzində ayrıldığı halda, CO-nun təsiri altında əlaqəli oksigenin ayrılmasında müəyyən dinamika müşahidə olunur və 2 saatdan sonra belə onun bir hissəsi (~ 13 %) katalizatorun tərkibində qalır. H₂ və CO-nun də katalizatora təsiri müxtəlifdir. Emalın hidrogenlə aparılması katalizatorun dönməz dezaktivləşməsinə gətirib çıxarır; bu zaman CH₄-ün, hava ilə standart emal edilmiş katalizatorla qarşılıqlı təsir reaksiyası nəticəsində əlaqəli oksigenin ayrılması, kəmiyyətcə azalmadan, hidrogenlə qarşılıqlı təsirə bənzəyir, yəni bütün əlaqəli oksigen eksperimentin ilk 10 dəqiqəsi ərzində ayrılır. H₂-dən fərqli olaraq, nümunənin CO ilə reduksiyası katalizatorun dönən dezaktivləşməsi ilə nəticələnir. Hava ilə sonrakı standart emal metanın DSHS zamanı katalitik göstəricilərinin tam bərpasına və reaktantın reduksiya edilməmiş katalizatorla qarşılıqlı təsir

reaksiyasında əlaqəli oksigenin ayrılması dinamikasının yuxarıda göstərilmiş bərpasına gətirib çıxarır.

CH₄-ün çevrilmələrində M-katalizatorun DHTH aktivliyinin olmaması, metanın DHTH şəraitində platinin oksid fazasının dayanıqsızlığı ilə əlaqədar ola bilər. Bu halda metanın çevrilmələrində KK-n aktivliyi, reaksiya M-n şəraitində dayanıqlı oksid fazaya malik olan Re-la qarşılıqlı təsir reaksiyasının nəticəsidir. Bu səbəbdən, verilən göstəriciləri: a) CH₄, H₂ və CO ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı oksigenin ayrılma dinamikasını; b) hidrogenlə reduksiya zamanı katalizatorun tam dezaktivləşdirilməsini; c) CO ilə emal zamanı katalizatorun dönən dezaktivləşməsini; d) reaktantla qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı katalizatorun aktivləşməsini və reaksiya qarışıqına havanın impulsu formada daxil edilməsi ilə alümonikel katalizatorunun aktivliyinin yüksəldilməsini nəzərə alaraq, daha yüksək ehtimalla katalizatorla əlaqəli oksigenin reaksiyada iştirakını güman etmək mümkündür. Bunun təsdiqi kimi, metanın M/Al₂O₃ + ReO_x/Al₂O₃ = 1 : 1 mexaniki katalizator qarışıqları üzərində çevrilmələrində hopdurulmuş renium oksidin monometaltərkibli katalizatorun DSHS aktivliyinə promotoraşdırıcı təsirinin effektini göstərmək olar. Qrafik 7-də Ni/Al₂O₃ + ReO_x/Al₂O₃ = 1 : 1 mexaniki katalizatorlar qarışıqı nümunəsində M/Al₂O₃-yə bu cür promotoraşdırıcı təsirin nəticələri təqdim olunur. Təqdim olunan göstəricilərdən aydın olur ki, hopdurulmuş reniumun miqdarının 0-dan 0,5% küt. qədər artırılması ilə metanın DHTH prosesinin mexaniki katalizatorlar qarışıqının reaksiyaya təsir dövrü artır, bu da məqsədli məhsulun çıxımının bir qədər artması ilə müşayiət olunur.

ReO_x/Al₂O₃-n M/Al₂O₃-yə promotoraşdırıcı təsirinin xeyrinə daha bir “dəlil” kimi – sistemin Al₂O₃-daşıyıcısı ilə durulaşdırılmasını göstərmək olar. Bu isə, qrafik 8-də təqdim olunan ayrılarn müqayisəsindən görüldüyü kimi, qarışıq katalizatorun reaksiya dövrünün kəskin şəkildə azalmasına gətirib çıxardır. Lakin qarışıq katalizatorlarda nikel və reniumun birgə hopdurulması tək cə reaksiya dövrünün artmasına deyil, həm də metanın çevrilmələrində sistemin aktivliyinin və benzolun çıxımının, yuxarıda qeyd edilən qiymətlərə qədər artmasına gətirib çıxarır.



Qrafik 8. Metanın $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ mexaniki qarışığı üzərində çevrilmələrində ReO_x qatılığının benzolun çıxımına təsiri. $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 1500 \text{ saat}^{-1}$. (Re görə) ReO_x % küt. miqdarı: a, a' – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$

Beləliklə, metanın DHTH-da qeyri-aktiv ReO_x , onun mexaniki qarışıq ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) və ya $\text{Ni}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru şəklində istifadə edilməsindən asılı olmayaraq, metanın qeyri-oksidləşdirici DHTH-na promotorlaşdırıcı təsir edir və katalizatorun reaksiya təsiri dövrünü və aktivliyini artırır.

Qeyd: aparılmış əlavə tədqiqatlarla göstərilmişdir ki, $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -dan fərqli olaraq, KK $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ aktivliyi Re-n hopdurulma üsulundan, yəni ikinci komponentin sintez üsulundan asılı deyil. Əlaqəli oksigenin reaksiya qabiliyyəti haqqında alınan qanunauyğunluqlar və reniumun promotlaşdırıcı təsiri (qrafik 8) hər hansı bir elementin M (Ni, Co, Pt) digəri ilə əvəz edildiyində dəyişmir və bütün KK-lar verilmiş metodika üzrə hazırlanmış $\text{M}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorları kimi, hidrogenlə reduksiya nəticəsində dönməz dezaktivləşirlər.

Beləliklə, alınan nəticələr, istifadə edilən M-elementlər və $\text{M}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ renium və ya onların kompozisiyaları və mexaniki qarışıqları arasında identik qarşılıqlı təsirin olduğunu nümayiş etdirir.

Metanın $\text{M}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (əsasən, platin tərkibli) sistemləri üzərində DHTH-nin tədqiqi bu reaksiyanın, daşıyıcının üzərinə M-n

yüksək dispersli (ölçüləri 1-2 nm olan nanohissəciklər kimi) hissəciklər şəklində fiksasiyası hesabına və bu törəmələrin hopdurulmuş ReO_x -n tərkibindəki oksigenin reaksiya qabiliyyətinə təsir etməsilə aktivləşdirilməsinin mümkün olduğunu göstərmişdir.

Kompozisiya sistemlərində ReO_x -nün $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ə sinergetik effekt barədə yuxarıda qeyd edilən bu cür izahatın kifayət etmədiyini göstərir, çünki $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -nin $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ə tək-cə kompozisiya sistemlərində deyil, həm də tam sistemlərdə təsirinin ötürülməsi məsələsi cavabsız qalır. Burada qeyd edilməlidir ki, $\text{Pt}, \text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dərin tədqiq edilmiş katalitik sistemlərdəndir, çünki onlar birbaşa qovulma benzinlərinin riforminq (dehidrotsiklizasiya) prosesinin katalizatorlarıdır. Yüksək dehidrotsiklizasiya və dehidroolıqomerləşmə qabiliyyətinə malik riforminq katalizatorları $\text{Pt}, \text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ üzərində aparılmış tədqiqatlar, onların metanın DSHH-də aktiv olmamasını, yəni metanın iki molekulundan ilkin C-C rabitəsinin yaranmasında aktiv olmadığını göstərmişdir. Bu səbəbdən, metan molekulları arasında molekularası rabitənin yaranmasına səbəb olan qanunauyğunluqların əsaslandırılması üçün əlavə tədqiqatların aparılması tələb olunur, çünki bu zaman məlum mexanizmlər üzrə C-C rabitəsinin yaranması mümkün deyil. Eyni zamanda bu katalizatorun C_{2+} alkanları ilə kontakta girməsi aromatik karbohidrogenlərin yaranmasına gətirib çıxarır. Bu, renium oksidin tərkibindəki oksigenin hesabına metan molekulları arasında C-C rabitəsinin yaranması xeyrinə olan əlavə dəlildir.

4. Bimetalalümoooksid katalizatorları üzərində metanın benzola qeyri oksidləşdirici dehidroaromatikləşdirilməsinin stabilləşdirilməsi

İlkin C-C rabitəsinin iki CH_4 molekulundan yaranması bimetalalümoooksid katalizatorunun tərkibindəki əlaqəli oksigenin bir hissəsinin iştirakı ilə baş verir. Həcmi oksigenin toplam sərfi əyirlərini, hər ayrılan oksigen atomuna düşən ($n_{\text{CH}_4} / O_{\text{BLL}}$) DHTH-a məruz edilmiş metan molekullarının miqdarı ilə müqayisə etdikdə, görünür ki, həcmi oksigenin sərfinin təcrübə müddətindən asılılığı ekstremal xassəlidir və 82%-ə yönəlik. Beləliklə, benzolun

yanmasında təxminən 20% həcmi oksigen iştirak edir. Qaz fazada hətta az miqdarda oksigenin olması (~3 % mol.) benzolun yanmasını tamamilə inhibə edir.

Katalizatorun stabil fəaliyyətinə müvafiq olan, onun oksidləşdirilmiş vəziyyətdə saxlanması, reaksiya mühitinə oksigen tərkibli birləşmələrin daxil edilməsi ilə əldə oluna bilər. Bunun üçün bimetalalüminooksid $M_n\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoru üzərində metanın DHTH prosesində əmələ gələn H_2O , CO_2 , CH_3OH və ya $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (DME) istifadə olunur.

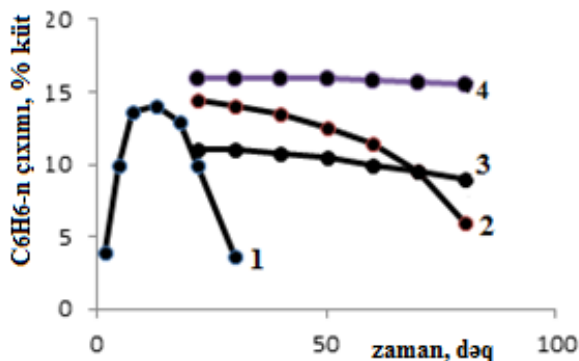
Həmin vəziyyətdə AMR katalizatorunun saxlanması üçün nümunənin aktivləşdirilməsindən sonra reaksiya mühitinə, reduksiya məhsulları olan, təxminən 3 % mol. H_2O və ya CO_2 daxil edilirdi. Bu zaman H_2O təsirindən katalizatorun sərt şəkildə dezaktivləşməsi baş verir (qrafik 9).

Lakin katalizatorun təsirsiz qazla (N_2 və ya He) eksperiment temperaturunda emal edilməsi göstəricilərin, katalizatorun standart emalından sonra aparılan metanın DHTH-ə müvafiq olan, bərpasına gətirir.

Oksidləşdirici kimi istifadə edilən – karbon dörd oksid metanın DHTH prosesinə mürəkkəb xassəli təsir göstərir. Katalizatorun işlənməsi bitdikdə, reaksiya mühitinə 3% mol. CO_2 -nin daxil edilməsi nəticəsində katalizatorun C-C rabitəsinin dezaktivləşməsi bir qədər ləngiyir.

Oksidləşdirici kimi reaksiya mühitinə (2) nümunəsinin əlavə edilməsi, ümumilikdə, katalizatorun fəaliyyətinin stabilliyinə əhəmiyyətli təsir göstərmir. Göstəricilərdən aydın olur ki, reaksiya mühitinə daxil edilən oksigentərkibli birləşmələr, AMR katalizatorunun tərkibindəki oksigenin konsentrasiyasına təsir edir.

Proses ərzində H_2O molekullarının ayrılması və reaksiyanın gedişinə H_2O -nun əlavə edilməsinin təsiri (qrafik 9) və katalizatorun tərkibindəki oksigen atomlarının bir çox dəfələr C-C intermediatların yanmasında iştirakı, bu molekulun göstərilən prosesdə mühüm rolundan xəbər verir.



Qrafik 9. Oksigen tərkibli birləşmələrin AMR katalizatorunun iştirakında metanın DHTH prosesinə təsiri. T-650°C; V=1450s⁻¹. İngredientlər: 1-onlarsız; 2- CO₂ ; 3-CH₃OH;4 –DME

Metan molekullarından ilkin C-C rabitəsinin yaranması, quruluşca DME-ə yaxın intermediatın vasitəsilə reallaşır. Bu səbəbdən reaksiya mühitinə əlavə kimi su molekulları əvəzinə metanol və ya DME daxil edilirdi.

Reaksiyaya metanolun daxil edilməsi, benzolun əmələ gəlməsini ləngidir, lakin prosesin stabilliyi kifayət qədər yüksəlir (qrafik9). DME-in istifadəsi katalizatorun fəaliyyətinin stabilliyinə çox müsbət təsir edir.

Reaksiya mühitinə DME-nin daxil edilməsi nəticəsində (qrafik9) metanın DHTH prosesi kifayət qədər yüksək stabillik alır.

AMR katalizatorunun tərkibindəki əlaqəli oksigenin miqdarına oksigen tərkibli birləşmələrin təsirini müəyyən etmək üçün o, dezaktivləşmədən öncə uzun müddət işlədikdən sonra, hidrogenlə titrlənməyə məruz edilirdi.

Cədvəl 5-də reaksiyanın müvafiq katalitik parametrləri və katalizator nümunəsi üzərində qalıq əlaqəli oksigen müqayisə edilmişdir. Bu göstəricilərdən aydın olur ki, reaksiya mühitində H₂O molekullarının əlavə miqdarının mövcud olması, katalizatoru ilkin oksidləmiş vəziyyətə gətirməklə yanaşı, metan-katalizator qarşılıqlı təsirini də bloklayır. H₂O-dən fərqli olaraq, CO₂ saxlayan mühitdə

nümunə ilkin nümunə ilə müqayisədə, əlaqəli oksigeni qismən bərpa edir. Reaksiya sahəsində CO₂-nin mövcudluğu prosesin stabilliyini cüzi artırır, bu da məqsədli məhsula görə selektivliyi aşağı salır.

Cədvəl 5

Oksidləşdirilmiş birləşmələrin metanın DHTH-ə və AMR katalizatorunun tərkibindəki oksigenin miqdarına təsiri.
T-650°C; V=1450s⁻¹

Oksigen tərkibli birləşmələr	-	H ₂ O	CO ₂	CH ₃ OH	DME
Zaman, saat	40	10	60	120	180
Konversiya CH ₄ ,%	13,4	+	12,1	11,9	16,5
Qalıq O ₂ *%	19,5	100	28	25	21
Selektivlik	87	-	84	96	98

*100% qalıq əlaqəli oksigen O₂ 0,139 mmol/q_{kat} katalizatora müvafiqdir

Metanın DHTH prosesi üçün, əlaqəli oksigenin tələb olunan səviyyədə saxlanması təmin edən metanolun və dimetil efirin əlavə edilməsi, xüsusi maraq doğurur. Reaksiya mühitində bu birləşmələrin mövcud olması, metanın DHTH prosesini, məqsədli məhsula görə yüksək selektivliyi saxlamaqla, sərt şəkildə stabilləşdirməyə imkan verir. Eyni zamanda, prosesə metanolun və DME-nin təsirini müqayisə etdikdə, görünür ki, birinci halda katalizator daha az aktivlik nümayiş etdirir və 4% artıq əlaqəli oksigen saxlayır. H₂O molekullarının metanın DHTH prosesinə və AMR katalizatoruna oksidləşdirici təsirini nəzərə alaraq, CH₃OH və DME stabilləşdirici təsirlərini əlaqələndirmək olar və bu birləşmələrin AMR katalizatoru ilə qarşılıqlı təsirindən yaranan su molekullarının miqdarlarının fərqi nəzərə alaraq, onların müxtəlifliyini müəyyən etmək olar.

Alınmış nəticələr, AMR katalizatorunun oksidləşdirilmiş vəziyyətinin və H₂O molekullarının, metanın benzola DHTH prosesində ilkin C-C rabitələrinin yaranmasında iştirak edən aktiv mərkəzlərin konsentrasiyasının saxlanması üçün rolunun əhəmiyyətini göstərir. Metanın benzola DHTH-i M₂ReO_x/Al₂O₃ katalizatorun tərkibindəki əlaqəli oksigenin bir hissəsinin (18-22%) iştirakı ilə gedir. Reaksiya mühitinə bir qədər metanolun və ya DME-in əlavə edilməsi prosesin stabil şəkildə getməsi üçün vacib olan

katalizatorun psevdooksidləşmiş vəziyyətdə saxlanmasına köməklik göstərir.

5. Metanolun dehidrogenləşdirici dimerləşdirilməsi

DME-nin ekoloji təmiz enerji daşıyıcısı şəklində istifadəsinin mümkünlüyü bu birləşmənin istehsalının artırılmasına zəmin yaradır. Metanolun alınmasının onun DME-nə dehidratlaşması ilə birgə aparılması, sintez-qazın katalizator üzərində çevrilməsinin 15 %-dən (CH_3OH -n alınması) təxminən 90 %-ə qədər yüksəldilməsinə imkan yaradır. Bu məqsədlə sintez-qazdan metanolun alınması və onun DME-nə dehidratlaşması katalizatlarının mexaniki qarışıqından istifadə olunur. Spirtlərin sadə efirlərə dehidratlaşması katalizatorlarının turşu təbiətini nəzərə alaraq, metanolun dehidratlaşması üçün HY və HZSM-5 seolittərkibli katalizatorlarından istifadə olunmuşdur. Cədvəl 8-dən aydın olur ki, metanolun HZSM-5 (2) katalizatoru üzərində çevrilməsi, əsasən, karbohidrogen məhsullarının yaranması ilə müşayiət olunur, lakin katalizatorun stabil olmaması səbəbindən $360\text{ }^\circ\text{C}$ -də 30 dəqiqə ərzində aktivliyi 75,6 %-dən 8 %-ə kimi azalır. Eksperimentlərdə geniş məsələli Y-seolit əsaslı katalizatorların istifadə edilməsinin nəticələri də qeyri kafidir.

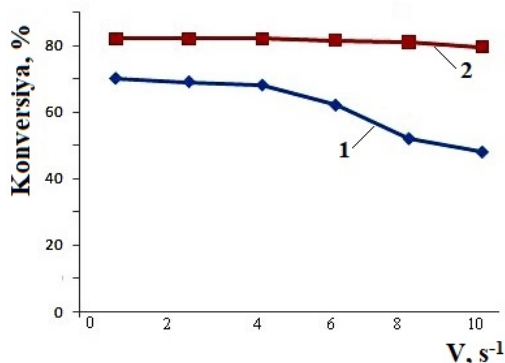
Cədvəl 6

Metanolun H_3PO_4 ilə modifikasiya edilmiş seolittərkibli katalizatorlar üzərində çevrilməsi, $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 3\text{ saat}^{-1}$

Zaman, dəq.	Reaksiya qarışıqının tərkibi, % C				
	CH_4	$\Sigma\text{C}_2+=$	ΣC_2+	DME	CH_3OH
	HY + Al_2O_3				
15	1,7	14,8	5,7	56,5	21,3
120	1,6	16,5	4,5	55,8	21,6
	HZSM-5 + Al_2O_3				
15	2,4	60,85	21,84	10,6	24,4
120	-	-	-	7,4	92,0
	5 % P_2O_5 /HY + Al_2O_3				
120	2,6	0,25	0,23	95,7	1,25
	5 % P_2O_5 /HZSM-5 + Al_2O_3				
15	2,8	60,75	18,1	10,6	7,8
120	2,5	60,8	21,6	10,8	4,3

Katalizatorun stabilliyinə baxmayaraq, onun həm DME-nə görə, həm də karbohidrogenlərə görə selektivliyi yüksək deyil. Metanolun çevrilmələrində fosfat turşusu ilə emal edilmiş seolit katalizatorları müsbət nəticələr verirlər.

Cədvəl 6-dan görüldüyü kimi, HZSM-5 katalizatoru metanolun karbohidrogenlərə konversiyasında stabillik nümayiş etdirir, Y-seolit əsasında isə metanolun DME-ə dehidrogenləşməsində yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirən katalizatorun yaradılması mümkündür.



Qrafik 10. Metanolun P₂O₅ /HZSM-5 katalizatoru üzərində çevrilməsinə həcmi sürətin təsiri 1 – 260 °C; 2 – 300 °C

Qrafik 10-dan görüldüyü kimi, Y-seolittərkibli katalizator, həcmi sürət göstəricisi 10 saat⁻¹ olduqda belə, öz aktivliyini saxlayır, yəni yüksək məhsuldarlığa malikdir. Bu tək sintez-qazın DME-nə birbaşa çevrilməsi üçün deyil, həm də, dehidrogenləşdirici katalizatorun verilməsi miqdarının sadə dəyişməsi yolu ilə, metanol/DME-in tənzimlənməsi üçün çox vacibdir.

Yuxarıda deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, hətta eyni təbiətli turşu tipli katalizatorlar belə (alümosilikatlar), metanolun alınması və DME-ə dehidrogenləşmə proseslərinin, eyni reaksiya şəraitində uzlaşdırılması üçün effektiv olmaya bilərlər. Qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorların mexaniki qarışıqlarında ikinci komponent kimi, ZSM-5-in struktur analoqları əsaslı kontaktların istifadəsi (sintez-qazdan metanolun alınması və onun

karbohidrogenlərə konversiyası proseslərinin birləşdirilməsi) birinci katalizatorun dezaktivləşdirilməsinə gətirib çıxarır.

Buradan aydın olur ki, kontaktların mexaniki qarışıqında ilkin məhsulun sintezi katalizatoru son məhsulların mənfi təsirini hiss etməməlidir, ilkin məhsulun son məhsula çevrilməsi isə, sintez-qazın DME-ə çevrilməsi zamanı olduğu kimi, son məhsulun alınması tərəfə yönəlməlidir. Bu səbəbdən kontaktların mexaniki qarışıqının komponentlərinin MtSynfuels və ya DMEtSynfuels-in sonrakı mərhələləri üçün effektiv seçilməsi üçün ilkin məhsulun alınma səbəblərini müəyyən etmək tələb olunur.

6. Metanolun və DME-in karbohidrogenlərə konversiyası

DME-nin və metanolun, ortofosfat turşusu ilə modifikasiya edilmiş, HZSM-5 katalizatoru ilə, digər şərtlər eyni olduqda, kontakta girməsi karbohidrogen məhsullarının müxtəlif paylanmasına gətirib çıxarır (cədvəl 7).

DME-n 5 % P_2O_5 /HZSM-5 üzərində çevrilmə məhsullarının metanolun çevrilmə məhsulları ilə müqayisəsi göstərir ki, birinci halda daha yüksək molekul kütləsinə malik ΣC_{5+} karbohidrogenlər və benzol istisna olmaqla, aromatik karbohidrogenlər (ArK) alınır, yəni ilkin karbohidrogen intermediatlarının dərin oliqomerləşməsi baş verir.

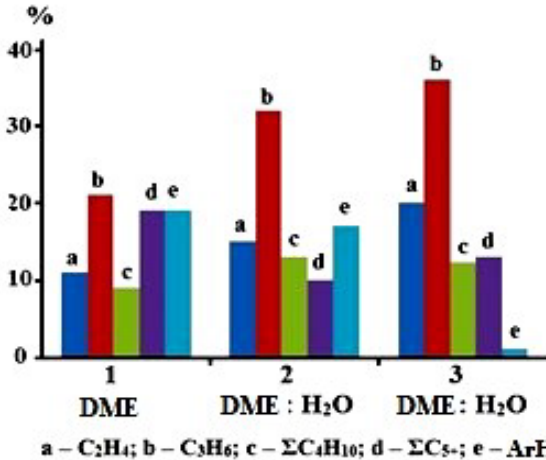
Metanol və DME-n P_2O_5 /HZSM-5 üzərində konversiya məhsulları, fosforla metanol və DME-n işlənmiş HZSM-5 və HY-dən ibarət mexaniki qarışıqla kontakta zamanı yaranan məhsullardan kəskin şəkildə fərqlənirlər.

Cədvəl 7-də təqdim edilmiş göstəricilərdən aydın olduğu kimi, P_2O_5 /HY-dən istifadə etdikdə, metanolun əsas çevrilmə məhsulları – C_2 - C_4 olefinləri olur və onların çıxımı 80 % təşkil edir. DME-n çevrilməsinə isə HY-in tərkibində P_2O_5 -in olması elə də təsir etmir. Bu maddələrin çevrilmə məhsullarında qeyd edilən bu fərq, çox güman ki, bu reaktantların çevrilməsi zamanı reaksiya mühitində müxtəlif miqdarlarda su buxarlarının olması ilə əlaqədardır.

Cədvəl 7

5 % HZSM-5 və 5 % P₂O₅ HZSM-5(2) + 5 % P₂O₅HY (1 : 1) katalizatoru üzərində metanolun və dimetil efirinin çevrilmə məhsullarının paylanması T = 375 °C; V = 350 saat⁻¹; reaktant : N₂ = 1 : 1(həcm.)

Katalizator	5 % P ₂ O ₅ HZSM-5		5 % P ₂ O ₅ HZSM-5 (2) + 5 % P ₂ O ₅ HY	
Reagent Məhsullar	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O
Metan	0,5	izlər	-	izlər
Etilen	14	11	24	12
Etan	2	0,5	1,0	0,5
Propilen	34	21	40,2	23
Propan	1,0	1,2	1,5	1,2
DME	3,5	-	-	-
ΣC ₄₊	13	9	14,2	8,5
ΣC ₄	4	18,2	9,6	16,5
ΣC ₅₊	10	19,0	7,0	18,5
Benzol	0,8	0,8	следы	1,0
ArK	17,2	19,3	2,5	18,8



Qrafik 11. Su buxarlarının DME-nin çevrilmə məhsullarının paylanmasına təsiri 1, 2 – 5 % P₂O₅/HZSM-5; 3 – 5 % P₂O₅/HZSM-5 + 5% P₂O₅/HY (1 : 1), T = 450 °C; V = 1 saat⁻¹

Həqiqətən də, qrafik 11-dən görüldüyü kimi, metanolun çevrilməsində ayrılan suyun miqdarına müvafiq olan, əlavə suyun

daxil edilməsi DME və metanolun konversiya məhsullarının tərkibini yaxınlaşdırmağa imkan verir.

7. Metan və metanolun iştirakı ilə molekularası C-C rabitələrinin yaranma mexanizmi və dinamikası

Yuxarıda təqdim edilmiş göstəricilər, metan və ya propan molekulları ilə benzol arasında C-C rabitələrinin yaranması, tərkibində ölçüləri 2 nm kiçik olan VIII b qrup elementləri hissəciklərini saxlayan, AMR katalizatorlarının metal redoks mərkəzləri ilə aktivləşməsini təsdiq edir. Bu səbəbdən MKQ-n turşu mərkəzləri oksidləşmə-funksionallaşdırılmış metanı müvafiq birləşmələrə, yəni C-C rabitələrinin yaranmasını aktivləşdirməlidir (metoksiyaranma).

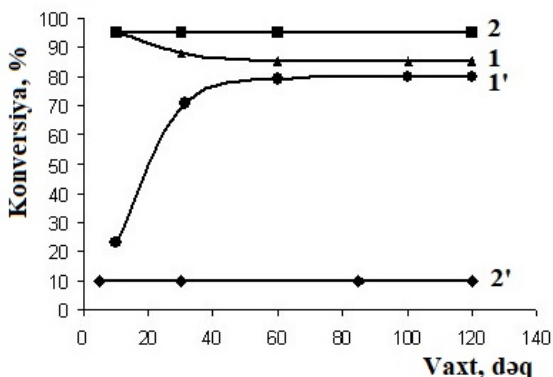
Seolittərkibli katalizatorlar üzərində metanolun, oksidləşmə-funksionallaşdırılmış metanın çevrilmə xarakteri tədqiq edilən nümunə hazırlanmış seolitin növündən asılıdır (cədvəl 8).

Cədvəl 8
MÇ nümunəsi üzərində metanolun çevrilməsi;
T = 300 °C, V = 2 saat⁻¹

Zaman, dəq.	Katalizatın tərkibi, % CH ₂				
	CH ₄	Σ _{olef.} C ₂ -C ₄	Σ _{par} C ₂ -C ₄	DME	CH ₃ OH
15	1,7	14,8	5,7	56,5	21,3
120	1,6	16,5	4,5	55,7	21,5

Metanolun Y-seolittərkibli nümunə üzərində çevrilməsi (MÇ) nəticəsində, konvertasiya edilmiş reaktantın əsas hissəsini təşkil edən, dehidratlaşma məhsulu – dimetil efiri (DME) əmələ gəlir. DME-nə görə selektivlik kifayət qədər yüksək olmur (70-72 %), lakin metanolun konversiya göstəricisi və əmələ gələn katalizatın tərkibi MÇ nümunəsinin sınaqları aparılan müddət intervalında, stabil olaraq qalır.

Metanolun pentasiltərkibli nümunə (MÇ-1) üzərində çevrilməsi onun MÇ üzərində çevrilməsindən əsaslı şəkildə fərqlənir. Metanolun MÇ-1 üzərində alınmış çevrilmə məhsulları – əsasən bir qədər CH₄, doymamış C₂-C₄, doymuş C₃₊ alkanlardan və DME ibarət, alifatik karbohidrogenlərdir.



Qrafik 12. HZSM-5 katalizatoru üzərində metanolun konversiyasının təcrübələrin zamanından asılılığı. 1, 1' – PM-1; 2, 2' – PM-1P; 1, 2 – CH₃OH konversiyası; 1', 2' – DME-görə selektivlik

Metanolun konversiyası MÇ-1-in birinci iş saati ərzində bir qədər aşağı düşür (qrafik 12) və sonra stabil vəziyyətdə qalır. DME-nin çıxımı ilk 30 dəqiqədə sərt şəkildə yüksəlir, sonra isə praktiki olaraq eyni səviyyədə qalır.

Beləliklə, metanolun alifatik karbohidrogenlərə çevrilmə prosesində ilkin vəziyyətində olan PM-1 nümunəsi yüksək selektivlik nümayiş etdirir, sonrakı mərhələdə DME-nə görə selektivliyin simbat artması hesabına, kəskin şəkildə aşağı düşür.

Metanolun MÇ və MÇ-1 nümunələri üzərində çevrilmələrində qeyd edilən fərqlər göstərir ki, metanolun DME-nə selektiv çevrilməsi açıq səthli kontaktlar üzərində baş verir; bunlara Al₂O₃, həmçinin geniş məsaməli Y-seolit aid edilir. Karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi isə ZSM-5 seoliti kimi, daha dar məsaməli molekulyar sitlər üzərində gedir.

MÇ və MÇ-1 nümunələrinin tərkibinə fosforun daxil edilməsi kontaktların selektivliyinə və stabilliyinə müsbət təsir edir. Fosfat turşusu ilə modifikasiya edilmiş MÇ-1P nümunəsi MÇ-1 nümunəsindən yüksək aktivliyi, stabilliyi və karbohidrogen məhsullarının yüksək çıxımı ilə seçilir. Bu zaman DME-nin çıxımı stabil qalsa da, selektivlik kəskin şəkildə aşağı düşür (10 %-ə qədər). Katalizatın tərkibi eksperimentin gedişində, praktiki olaraq, sabit qalır.

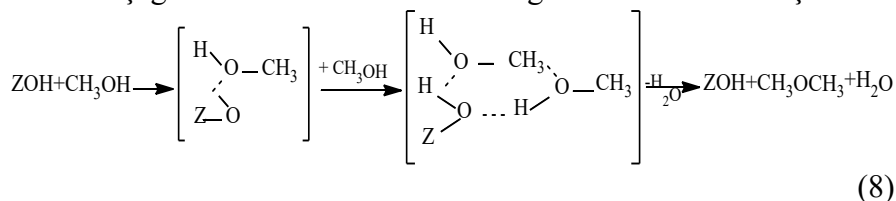
MÇ-in fosfat turşusu ilə modifikasiya edilməsi metanolun konversiyasının yüksəlməsinə və DME-nin selektiv çıxımına səbəb olur.

Metanolun MÇ, MÇ-1 və fosfat turşusu ilə modifikasiya edilmiş MÇ-P və MÇ-1P nümunələri üzərində konversiyası nəticələrinin müqayisəsi göstərir ki, bu nümunələrin stabilliyinin və aktivliyinin yüksəlməsi: a) MÇ-P üzərində DME-nə görə selektivliyin artması (98 %-dək); b) MÇ-1P üzərində karbohidrogenlərə görə selektivliyin artması müşayiət olunur. DME-n çıxımının artması ilə karbohidrogenlərin çıxımının aşağı düşməsinə nəzərə alaraq belə qənaətə gəlmək olar ki, metanoldan karbohidrogenlərin alınmasından öncə DME alınması baş verir (qrafik 12).

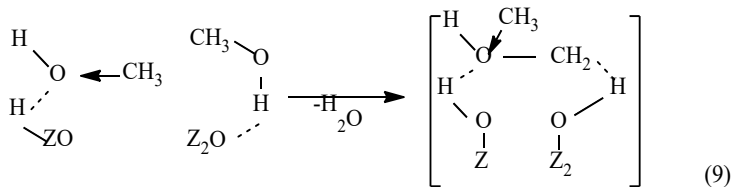
Ədəbiyyat göstəricilərini nəzərə alaraq, belə güman edilir ki, seolitin tarazlı dehidratlaşması nəticəsində yaranan $2ZOH \rightarrow ZOZ + H_2O$ mərkəzlər, metanolun çevrilmələri zamanı ilkin C-C rabitələrinin yaranmasına cavabdehdir.

MÇ nümunəsinin fosfat turşusu ilə modifikasiyası, ZOZ (Z_2O) qruplarının bloklaşdırılması və iri məsaməli seolitdə hidrosil qruplarının sayının artması hesabına, onun aktivliyinin və DME-ə görə selektivliyinin artmasına səbəb olur. Dar məsaməli pentasil MÇ-1-dən istifadə etdikdə, sterik çətinliklərə görə mikroməsamələrin boşluqlarında yerləşmiş Z_2O mərkəzləri, çox güman ki, fosfat turşusu ilə qarşılıqlı reaksiya üçün əlçatmaz olur və bu səbəbdən metanolun konversiyası zamanı C-C rabitələrinin əmələ gəlməsində öz aktivliklərini saxlayırlar.

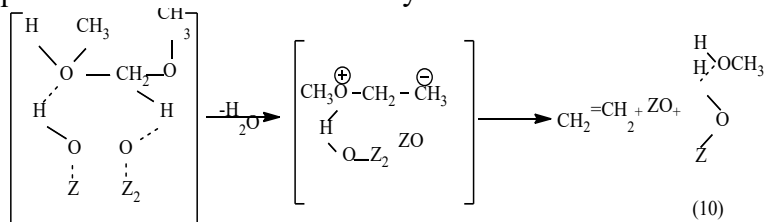
Metanoldan brensted turşu mərkəzlərinin iştirakı ilə dimetil efirinin aşağıdakı mexanizm üzrə əmələ gəlməsi təklif edilmişdir:



Dar məsaməli pentasil üzərində əmələ gələn DME, Z_2O qruplarının mövcudluğu hesabına, iki mərkəzli rabitə yaradaraq, adsorbsiya oluna bilər:

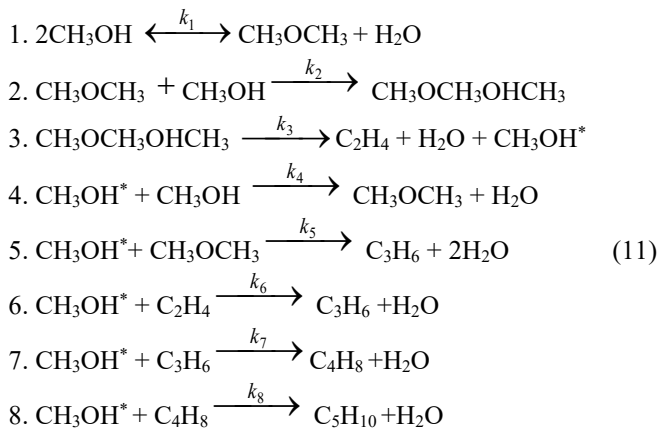


Metanolun üçüncü molekulunun hidrksil qrupu ilə bu qrupa basqı etdikdə ilkin etilen molekulu yaranır:



Sxem (10) formal olaraq, DME-n etanola izomerləşməsini təsvir edir. Bu nəticə, etilenin yaranmasında üç metanol molekulunun iştirak etməsi mülahizəsi ilə uzlaşır və C-C rabitəsinin metil qrupunun miqrasiyası yolu ilə yaranmasının mümkünliyünü təsdiq edir.

Metanolun dehidratlaşmasının mümkün mərhələləri haqda ədəbiyyatdan məlum olan və alınan nəticələri nəzərə almaqla, metanolun çevrilməsi reaksiyalarının ilk mərhələlərində məhsulların yaranma mexanizminin sxemi təklif edilmişdir¹:



Burada CH_3OH^* –brensted turşu mərkəzlərində sorbsiya olunmuş metanolun metanolonium ionları kimi təqdim olunan aralıq məhsullardır.

Beləliklə, prosesin kinetikasının təsviri üçün differensial tənliklər sistemi tərtib edilmişdir. Tənliklər, brensted turşu mərkəzlərində sorbsiya edilmiş metoksitörəmələr olan, aralıq maddələrdən məhsulların alınmasının təklif edilmiş mexanizmi əsasında tərtib edilmişlər¹:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_1}{d\tau} &= -2(k_1C_1^2 - k_9C_2C_3) - k_2C_1C_2 - k_4C_1C_5 \\
 \frac{dC_2}{d\tau} &= 2(k_1C_1^2 - k_9C_2C_3) - k_2C_1C_2 + k_4C_1C_5 - k_5C_2C_5 \\
 \frac{dC_3}{d\tau} &= 2(k_1C_1^2 - k_9C_2C_3) + k_3C_4 + k_5C_2C_5 + k_6C_5C_6 + k_7C_5C_7 + k_8C_5C_8 \\
 \frac{dC_4}{d\tau} &= k_2C_1C_2 - k_3C_4 \\
 \frac{dC_5}{d\tau} &= k_3C_4 - k_4C_1C_5 - k_5C_2C_5 - k_6C_5C_6 - k_7C_5C_7 \\
 \frac{dC_6}{d\tau} &= k_6C_5C_6 - k_7C_5C_7 \\
 \frac{dC_7}{d\tau} &= k_7C_5C_7 - k_8C_5C_8
 \end{aligned} \tag{12}$$

Burada: C_1 – CH_3OH ; C_2 – CH_3OCH_3 ; C_3 – H_2O ; C_4 – $\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{OHCH}_3$; C_5 – CH_3OH^* – brensted turşu mərkəzlərində sorbsiya edilmiş metanolun metanolonium ionları olan, aralıq məhsulları; C_6 – C_2H_4 ; C_7 – C_3H_6 ; C_8 – C_4H_8

Metanolun karbohidrogenlərə çevrilmə kinetikasi iki fazalı modelin istifadəsi ilə təsvir edilmişdir, burada reagentlərin qatılığı qaz axınında və katalizator dənəciklərində nəzərdən keçirilmişdir.

¹ Велиева Ф.М. Превращение метанола на цеолитных катализаторах. Сообщение 2. Кинетический анализ превращения метанола в углеводороды на НЦВК-содержащем контакте / Н.Н. Пириев, Р.Г. Ахмедова, Ф.А. Бабаева, Ф.М. Велиева, М.И.Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки.– Москва: –2010, № 2(42), – с. 190-194.

Diferensial tənliklər sistemini həll etmək üçün, proqram modulu daxil edilmiş, Matlab-7 proqramından istifadə edilmişdir. Axtarış təsadüfi addımlar metodu üzrə tənliklərin (sürət əmsalları) parametrlərinin optimallaşdırılması, sürətlərin hesablanmış göstəricilərinin eksperimental göstəricilərindən fərqi minimuma çatdırılması yolu ilə həyata keçirilmişdir:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 9,33 \cdot 10^7 \exp(-103650/RT) \\
 k_2 &= 3,88 \cdot 10^6 \exp(-93660/RT) \\
 k_3 &= 2,35 \cdot 10^6 \exp(-93370/RT) \\
 k_4 &= 1,76 \cdot 10^7 \exp(-102170/RT) \\
 k_5 &= 2,36 \cdot 10^5 \exp(-73050/RT) \\
 k_6 &= 1,09 \cdot 10^5 \exp(-65740/RT) \\
 k_7 &= 4,48 \cdot 10^3 \exp(-43670/RT) \\
 k_8 &= 2,35 \cdot 10^3 \exp(-43760/RT) \\
 k_9 &= 4,30 \cdot 10^2 \exp(-39050/RT)
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Alınmış tənliklərin kinetik əmsallarının qiymətləndirilməsi, avtomatik addım seçimli nisbi xəta 10^{-4} - 10^{-5} olmaqla, təsadüfi axtarışın modifikasiya edilmiş metodu ilə həyata keçirilmişdir (cədvəl 9).

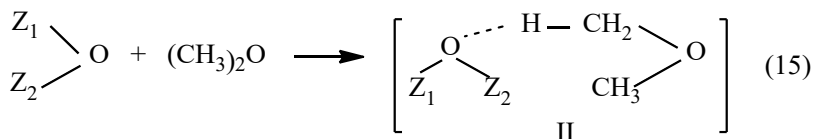
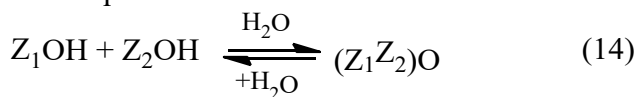
Cədvəl 9
HZSM-tərkibli kontakt üzərində metanolun çevrilməsinin kinetik parametrləri

$k_i \cdot 10^{-2}, s^{-1}$	T, K			k_0	E, C/mol
	570	630	650		
k_1	3,37	24,3	50,3	$9,33 \cdot 10^7$	103650
k_2	1,37	3,03	24,5	$3,88 \cdot 10^6$	93660
k_3	1,01	2,11	18,2	$2,35 \cdot 10^6$	93370
k_4	1,02	3,03	21,3	$1,76 \cdot 10^7$	102170
k_5	4,71	33,4	24,5	$2,36 \cdot 10^5$	73050
k_6	11,2	38,5	63,1	$1,09 \cdot 10^5$	65740
k_7	25,6	43,2	92,3	$4,48 \cdot 10^3$	43670
k_8	12,1	23,4	34,9	$2,35 \cdot 10^3$	43760
k_9	0,56	2,53	3,93	$4,30 \cdot 10^2$	39050

Eksperimental və hesablanmış göstəricilərin bir birinə uyğunluğu alınan modelin adekvatlığını sübut edir. Cədvəl 9-an göstəricilərindən aydın olur ki, aşağımolekullu olefinlərin yaranmasının sürət sabitlərinin yüksək göstəricili (6)-(8) mərhələləri, reaksiyanın gedişinə məhdudiyət qoymur. Metanolun ilkin etilənə çevrilməsinə həlledici təsiri (1)-(4) mərhələləri göstərir, bu mərhələlər həm DME(1) yaranmasına, həm də metanolonim ionunun formalaşmasına və toplanmasına cavabdehdir. İlkin olefin kimi, propilenin MÇ-1 və MÇ-1P üzərində alınması çətindir. (1)-(8) mərhələləri iki tərkib hissəsinin qarşılıqlı təsirini fərz edir, onlardan biri (metanoloksonium ionu) sorbsiya olunmuş vəziyyətdədir. (k_5) predeksponentin aşağı göstəricisi, bu törəmə ilə DME qarşılıqlı təsir reaksiyası çətin olduğunu göstərir.

Beləliklə, kinetik qanunauyğunluqların təhlili ilkin etilenin metanoldan üç spirt molekulunun iştirakı ilə, aralıq maddənin (DME) alınmasından, onun metoksilləşməsi, etilənə və metanolun sonrakı katalitik çevrilmələr zəncirinin davamına cavabdeh olan, metanoloksonium ionuna parçalanmasından keçərək əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü təsdiq edir. Bu isə metanolun əvəzinə DME-n reaktant kimi istifadə edilməsinin bu prosesi sadələşdirdiyini göstərir.

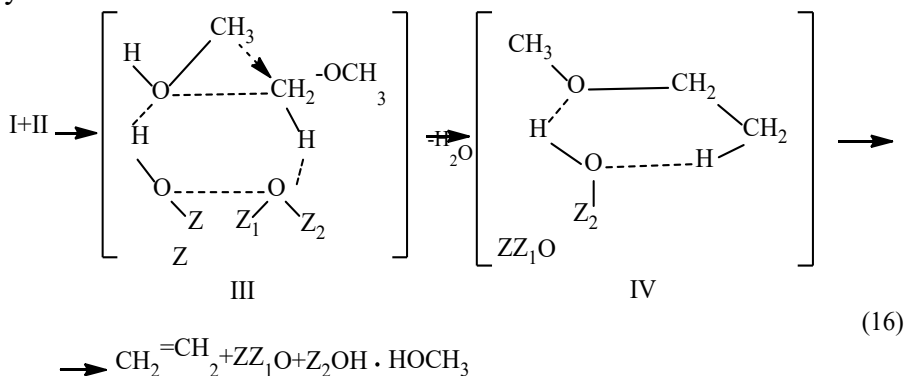
Məlumdur ki, alüminium oksidin və ya seolitlərin dehidrogenləşməsi zamanı onların üzərindəki B.t.m. nukleofil oksigen və ya əsas mərkəz (L.t.m.) kimi çıxış edən mərkəzlərə çevrilirlər, yəni ZOH-dakı protonla əlaqəli oksigendən fərqli olaraq, (Z₁Z₂)O-dakı oksigen Z₁ və Z₂ koordinasiya olmuş üç alüminium atomu ilə əlaqədardır.



Yaranan DME molekulları bu cür mərkəzlərlə qarşılıqlı

reaksiya daxil ola bilirlər, yəni intermediatın əmələ gəlməsi ilə sorbsiya olunurlar.

Bu proses alüminiumoksid və ya geniş məsaməli seolit Y üzərində aparıldıqda yaranan DME molekullarının onların məsamələlərindən desorbsiya prosesi çətinliklərlə üzləşmir. Lakin mikroməsamələrində (Z₁Z₂)O ilə yanaşı B.t.m. ZOH saxlayan, daha dar məsaməli ZSM-5 seoliti üzərində intermediat II-nin möhkəm sorbsiya edilmiş metokseni qrupu I- ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası mümkündür. Bu zaman sxem (3) üzrə aktivləşdirilmiş aralıq kompleks (16) yaranır.



Bu kompleksdə su molekulunun ayrılması ilə rabitələrin yerdəyişməsi, etilenin ayrılması ilə parçalanan, yeni kompleksin yaranmasına (IV) gətirib çıxarır. Sxemdə etilenin yaranmasının B.t.m.-nin L.t.m.-nə keçməsi ilə müşayiət olması diqqəti cəlb edir.



Səthi xassələrin bu cür dəyişməsi katalitik proseslərin reallaşdırılması üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir və şübhəsiz ki, gələcək tədqiqatların mövzusu ola bilər. Lakin rabitələrin belə yerdəyişməsi, ilkin C-C rabitəsinin yaranması, metanolun karbohidrogenlərə konversiyasını məhdudlaşdıran, mühüm mərhələni izah edir. Bu fikir, metanoldan fərqli olaraq, etanolun etilənə dehidratasiyasının alüminium oksid və Y-seolit üzərində asanlıqla getməsinə əsaslanır.

Prosesin ZSM-5 üzərində sxem (16) üzrə getməsi, etilenin və quruluşuna görə metoksietana yaxın olan, intermediatın yaranmasında üç metanol molekulunun iştirak etməsinin məlum mülahizəsi ilə uzlaşır. Buradan aydın olur ki, seolitlərin mikroməsamələrinin ölçü parametrləri ilə məhdudlaşmış B.t.m. (ZOH) və L.t.m. ((Z₁Z₂)O arasındakı məsafələr onlarda aktivləşdirilmiş komplekslərin III yaranmasına səbəb olur. Alınmış göstəricilər əsasında belə nəticəyə gəlmək olur ki, mikroməsamələrin ölçülərinin 1,32 (Y)-dən 0,55 nm (ZSM-5)-ə qədər kiçilməsi bu cür kompleksin yaranma ehtimalını sona qədər artırır (məhsullarda DME-in istisna olması) və nəticədə, metanolun və DME-n çevrilmələri zamanı ilkin etilenin yaranmasının seolitın struktur tipinə həssaslığını müəyyən edir.

Bununla əlaqədar qeyd etmək lazımdır ki, SAPO-34 və SAPO-17 kimi darməsəmali seolitlərdən (məsamələrin diametri 0,32-0,38 nm) istifadə etdikdə, etilenin etanoldan keçməklə (iki metanol molekulundan) alınması mülahizəsi həmçinin sxem (12) vasitəsilə təsvir oluna bilər. Lakin bu zaman ZSM-5 ilə müqayisədə B.t.m. və L.t.m. arasındakı məsafə kiçik olduğundan, I və III intermediatlarında metanolun (metoksioni) yerini su molekulu (hidroksoni) tutur.

Metanolun H-ZSM-5 seoliti üzərində yüksəkmolekullu karbohidrogenlərə çevrilməsi DME-n və ilkin etilenin ardıcıl olaraq alınmasını əhatə edir. Əsas məhsulları aşağımolekullu olefinlər olan, metanoldan fərqli olaraq, DME-n çevrilməsini əsasən yüksəkmolekullu izoquruluşlu alifatik karbohidrogenlərin alınması prosesi müşayiət edir. DME-n çevrilməsi zamanı əlavə daxil edilən su buxarları ilkin karbohidrogen- etilenin çıxımına təsir etmir və yalnız daha yüksəkmolekullu karbohidrogenlərin çıxımının azalması ilə onun sonrakı oliqomerləşməsinə təsir göstərir. Bununla yanaşı qeyd edilməlidir ki, su buxarları, yaranan aşağımolekullu olefinlərin oliqomerləşmə reaksiyasını ləngitdikdə, ilkin etilenin alkilləşməsinə təsir etmir. Bu səbəbdən, DME (metanol) : H₂O nisbətini dəyişdirməklə, onların çevrilmə məhsulları olan karbohidrogenlərin çıxımını məqsədli şəkildə tənzimləmək mümkündür.

Beləliklə, aparılan tədqiqatların nəticələri göstərir ki, Y-tipli

genişməsaməli seolitlərin fosfat turşusu ilə modifikasiyası metanolun eterifikasiya prosesini $V = 1072$ saat⁻¹-da aparılmasını mümkün edir və buna görə metanolun DME-nə dehidrogenləşmə reaksiyasının məhsuldarlığı artır (metanolun konversiyası və DME alınması reaksiyalarının tarazlığa yaxın olması ilə).

Alınan nəticələrin və ədəbiyyat göstəricilərinin təhlili fərz etməyə imkan verir ki, ilkin karbohidrogenin yaranması Brensted turşu mərkəzlərinin və Lyuis əsasi mərkəzlərin iştirakı ilə gedir və bu mərkəzlər arasındakı məsafədən asılıdır. Bu səbəbdən bu reaksiya struktur-həssas reaksiya hesab edilə bilər. Seolitlərin mikroməsamələrinin diametri 0,55 nm-dən (ZSM-5) 0,38 nm (SAPO-34) –dək kiçildikdə ilkin etilenin yaranması zamanı metanolun molekullarından biri su molekulu ilə əvəz olunur. Bununla SAPO-34 seolitinin üzərində, propilenin yüksək çıxımı ilə xarakterizə olunan ZSM-5 ilə müqayisədə, etilenin çıxımının yüksəlməsi izah olunur.

Kinetik qanunauyğunluqların təhlili, üç spirt molekuluğunun iştirakı ilə aralıq maddənin alınması, onun metoksilləşməsi, etilənə və metanolun sonrakı katalitik çevrilmələri zəncirinin davamına cavabdeh olan, metaloksonium ionuna parçalanması mərhələsindən keçərək, metanoldan ilkin etilenin yaranması ehtimalını təsdiq edir.

8. Benzolun propanla aşağıtemperaturlu dehidroalkilləşdirilməsi

İşin bu bölməsi metanın DSH prosesində molekulası C-C rabitələrinin yaranma prosesinə qaz şəkilli alkan-propanın cəlb edilməsi yolu ilə, ilkin C-C rabitəsinin yaranması ilə müşahidə olunan, metanın aktivləşməsinin qanunauyğunluqlarının təsdiqinə həsr olunmuşdur. Metan molekulları əsasında ilkin C-C rabitələrinin yaranma şəraitinə oxşar şəraitlərdə bu karbohidrogen 500 °C-də əsasən aromatikləşməyə məruz qalır. Metanın iştirakı ilə propan çox aşağı çıxımla C₄ alkanları əmələ gətirir. Lakin butanların əmələ gəlməsi göstərir ki, propan AMR (a) sistemləri üzərində hətta daha aşağı temperaturlarda aktivləşə bilər. Belə ki, C-C rabitəsinin yaranma prosesinə benzol və daha aşağı temperaturlar cəlb edilmişdir.

Propanın çevrilmələri üçün katalizator seçimində göstərilmişdir

ki, aşağı temperaturlarda bu proses yalnız metanın DSHH-də aktiv AMR katalizatoru və seolitın H-formasının (Y, MOR, ZSM-5) mexaniki qarışığından ibarət katalizatorlar üzərində aktivləşir.

9. M,ReO_x/Al₂O₃ + H-seolit sistemlərində benzolun propanla dehidroalkilləşməsinin katalitik aktivləşdirilməsi

Benzol-propan qarışıqlarının çevrilmə məhsullarının MKQ (mexaniki katalizator qarışıqları) üzərində alınması üç reaksiyanın getməsi ilə müşayiət olunur: a) benzolun alkilləşməsi; b) propanın dehidrogenləşməsi; c) alkilaromatik karbohidrogenlərin alınması (ArK). Bu reaksiyaların gedişi tədqiq olunan qarışıqların MKQ ilə qarşılıqlı təsirdə olma şəraitlərindən asılıdır.

C₆H₆ : C₃H₈ qarışıqlarının konversiyası 200 °C-dən aşağı temperaturlarda İPB (izopropilbenzol) əmələ gəlməsi ilə gedir. Temperatur yüksəldikcə məhsulların tərkibi dəyişir. Belə ki, 250 °C-də propilen qeydə alınır, 300 °C-dən yüksəkdə isə ArK alınır. Lakin, temperaturun sonrakı 400 °C-dək artımı benzolun konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır. 400-450 °C çərçivələrində İPB və propilenin çıxımı sifra enir, ArK alınması isə, benzolun konversiyasının nəticəsi olaraq, minimumdan keçərək yenidən yüksəlir. Benzolun konversiyasının və aromatik karbohidrogenlərin çıxımlarının dəyişməsi aşağımolekullu alkanların C₁-C₂ əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur. Bu göstəricilər aşağı və 400 °C-dən yüksək temperaturlarda ArK əmələgəlmə mexanizmlərinin müxtəlifliyini nümayiş etdirir. 175-400 °C temperaturlarda izopropilbenzolun alınma qanunauyğunluqlarını müqayisə etdikdə, güman etmək olar ki, ArK ardıcıl-paralel sxem üzrə, yəni həm izomerləşmə, həm də ümumi intermediatın çevrilməsi nəticəsində formalaşır. ArK çıxımının artmasının İPB çıxımının azalması ilə eyni zamanda baş verməsi göstərir ki, ArK alınması əsasən İPB ardıcıl çevrilməsi ilə əlaqədardır. Göstərilmişdir ki, izopropilbenzol və propilen benzol-propan qarışıqlarının əsas çevrilmə məhsullarıdır.

Alınan nəticələrdən görünür ki, mexaniki katalizator qarışıqlarının (MKQ) brensted turşu mərkəzlərinin daşıyıcısı olan, seolit komponentinin təbiətindən asılı olmayaraq, propilen 250 °C-də

alınır və temperatur yüksəldikcə onun çıxımı artaraq 375 °C-də maksimuma çatır. Yəni benzolun maksimal konversiya göstəricisi və İPB (320 °C) və propilenin çıxımları müxtəlifdir (cədvəl 10).

Cədvəl 10

C₆H₆ : C₃H₈ (1 : 9 mol) qarışığının MCK- AMPK + HY üzərində çevrilmələrinə temperaturun təsiri; V = 500 saat⁻¹

T, °C	Konversiya, %		Məhsulların çıxımı, %				
	C ₆ H ₆	C ₃ H ₈	İPB	C ₃ H ₆	İPB	ArK	C ₁ -C ₂
200	4,8	0,6	1,4	0	0	0	0
250	11,4	2,0	3,1	0,6	izləri	0	0
300	31,7	7,6	8,7	2,9	0,8	0	0
320	59,6	4,8	13,9	7,1	3,2	0,8	0
350	37,0	22,8	6,5	15,3	3,4	1,2	0
375	18,7	23,8	1,7	21,4	1,7	2,2	0
400	8,1	5,4	izləri	3,5	0,4	1,5	izləri
450	11,3	3,3	0	1,5	izləri	1,5	2,2

Qeyd edək ki, seolitin növü çevrilmə məhsullarının konversiyasına və çıxımına (selektivliyinə) təsir edir. Belə ki, 320 °C temperaturda seolit komponentinin MCK növündən asılı olaraq, benzolun konversiyası göstərilmiş sıra üzrə azalır: Y > MOR > ZSM-5. 375 °C temperaturda bu sıra üzrə dəyişir: ZSM-5 > MOR > Y.

Bununla yanaşı, tədqiq edilmiş MKQ-ların ümumi aktivliyi arasında böyük fərqin olmamasını qeyd etmək lazımdır. MKQ-nın seolit komponentinin əvəz edilməsi C₆H₆/C₃H₈ qarışığının çevrilmə məhsullarının paylanmasını dəyişir. Seolit komponentləri sırasında MKQ (Y, MOR, ZSM-5) propilenin və n-propilbenzolun (NPB) çıxımları artır, ArK əmələgəlmə temperaturu yüksəlir. Bu cür dəyişmə aromatik karbohidrogenlərin istifadə olunan seolitlər üzərində adi konversiyasına müvafiqdir və onların molekulyar-sit xassələri ilə əlaqədardır. Bu zaman İPB və propilenin çıxımlarının nisbətləri termiki nəzarətlə məhdudlaşır, digər məhsulların (ikinci dərəcəli) alınması isə, onların seolitin mikroməsəməli strukturundan asılılığını nəzərə almaqla, kinetik nəzarətlə məhdudlaşır. Son dediklərimiz İPB, reaksiya şəraiti ilə müəyyən olunan reaksiya qabiliyyəti ilə də əlaqədardır. Xüsusilə, İPB-un çıxımı temperaturun

yüksəlməsi ilə turşu mərkəzlərində baş verən dealkilləşmə ilə əlaqədar olaraq azalır. Beləliklə, propanın aşağıtemperaturlu dehidrogenləşməsi aralıq İPB parçalanmasının nəticəsidir, benzol isə astexiometrik komponent rolunu oynayır.

10. Mexaniki katalizator qarışıqları üzərində benzol-propan qarışıqlarının çevrilməsinə reaksiya şəraitinin təsiri

Benzol-propan qarışıqlarının mexaniki katalizatorlar qarışığı (MKQ) üzərində konversiyasının tədqiqi göstərir ki, propanın aşağıtemperaturlu çevrilmələrində (≥ 180 °C) bu sistem yalnız benzolun iştirakında aktivlik nümayiş etdirir. Propanın tərkibinə hətta az miqdarda benzolun əlavə edilməsi (məsələn 10 % mol.) onun çevrilməsinə, mol göstəricisi propanın toplam mol çevrilməsinə müvafiq miqdarda, hidrogenin alınmasına gətirib çıxarır. Benzol-propan qarışıqlarının çevrilmələrində hidrogenin ayrılması qeyd edilən reaksiyaların toplam göstəricisidir. C_6H_6 : C_3H_8 qarışığının çevrilmələri katalizatorun öncə aparılan emalından asılıdır. Hava ilə standart emala məruz edilmiş MKQ-da hidrogenin ayrılması üçün aktivləşdirmə dövrü xarakterikdir. MKQ aktivləşdirmə dövrü yalnız propanın AMR katalizatoru ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası ilə əlaqədardır və metanla olduğu kimi, MKQ-n metal komponentinin qismən reduksiyasının nəticəsidir.

Cədvəl 11-dən görünür ki, C_6H_6 : C_3H_8 qarışıqlarının çevrilmə məhsullarının çıxımı onların nisbətindən asılıdır. C_6H_6 : C_3H_8 mol nisbətinin 1 : 9-dan 1 : 1-dək dəyişməsi benzolun konversiyasının artmasına və C_9 tərkibli ArK miqdarının çoxalmasına gətirib çıxarır.

Cədvəl 11

C_6H_6 : C_3H_8 qarışığının çevrilməsinə benzol və propanın nisbətinin təsiri $T = 250$ °C, $V = 500$ saat⁻¹

Miqdar, mol. %		Konversiya, %		Məhsulların çıxımı, % C		
C_6H_6	C_3H_8	C_6H_6	C_3H_8	İPB	C_3H_6	ArK
0	100	-	0	-	-	-
10	90	12	1,9	3,6	0,5	-
25	75	14	7,2	6,2	0,7	2,2
50	50	23	7,7	6,4	0,4	2,6
100	0	0	-	-	-	-

Həcmi sürət göstəricilərinin 125-dən 1000saat⁻¹-dək dəyişməsi həm C₆H₆ : C₃H₈ qarışığının komponentlərinin çevrilmələrini, həm də reaksiya məhsullarının paylanmasını dəyişir (cədvəl 12) – həcmi sürət 500saat⁻¹-dən aşağı olduqda İPB çıxımında və propilenin cüzi miqdarında NPB və ArK miqdarlarında artım baş verir. Həcmi sürətin yüksəlməsi ilə benzolun konversiyasının monoton azalması müşahidə olunur, eyni zamanda V = 125-500 saat⁻¹ intervalında propanın çevrilməsi azalır, həcmi sürət 500-dən 1000 saat⁻¹-dək yüksəldikdə isə yenidən artır.

Cədvəl 12

Benzol-propan qarışığının çevrilməsinə MKQ-AMRK + HY katalizator qarışıqları üzərində reaktantların verilməsinin həcmi sürətinin təsiri; T = 250 °C

V, saat ⁻¹	Konversiya, %			Məhsulların çıxımı, %		
	C ₆ H ₆	C ₃ H ₆	İPB	C ₃ H ₆	İPB	ArK
125	18,2	2,7	4,3	0,1	0,3	0,4
250	15,8	2,2	4,0	0,4	0,2	0,1
500	11,4	2,0	3,1	0,6	izləri	0
750	10,2	2,9	2,8	1,4	0	0
1000	8,5	5,7	2,3	3,9	0	0

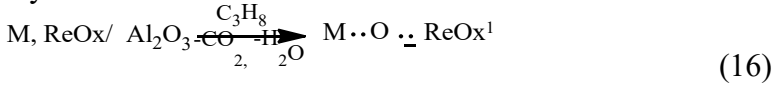
MKQ-n metal və turşu komponentlərinin nisbətinin dəyişməsi C₆H₆ : C₃H₈ qarışığının çevrilmə məhsullarının dəyişməsinə gətirib çıxarır. Nəticələr göstərir ki, seolitin növü reaksiya qarışığının ayrı-ayrı komponentlərinin konversiyasına və reaksiya məhsullarının çıxımına (selektivlik) təsir edir.

11. Fəzavi-ayrılmış mərkəzlər arasında protonların tsiklik nəqli

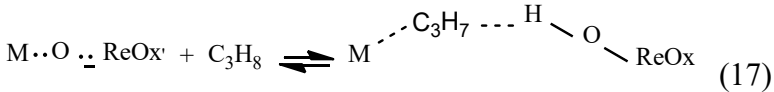
Alınmış nəticələr onu göstərir ki, benzol-propan qarışığının kifayət qədər aşağı temperaturlarda katalizatorların mexaniki qarışıqları üzərində kontakta girməsi iki termodinamiki mürəkkəb reaksiya məhsullarının formalaşmasına gətirib çıxarır: propanın dehidrogenləşməsi və benzolun propanla dehidroalkilləşməsi.

Yuxarıda qeyd edilən faktları nəzərə alaraq: a) reduksiya edilmiş MKQ nümunələrində aktivliyin olmaması; b) propanın yalnız reduksiya edilməmiş metaltərkibli MKQ komponenti ilə

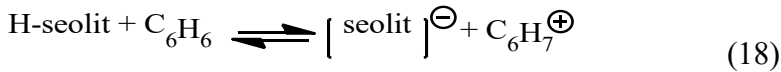
aktivləşdirilməsi; c) MKQ-n metal komponentinin qismən reduksiya edilmiş komponenti ilə bağlı katalizatorun aktivləşmə dövrünün olması. MKQ-n aktivləşməsinin aşağıda verilən sxem üzrə baş verdiyi təsəvvür oluna bilər:



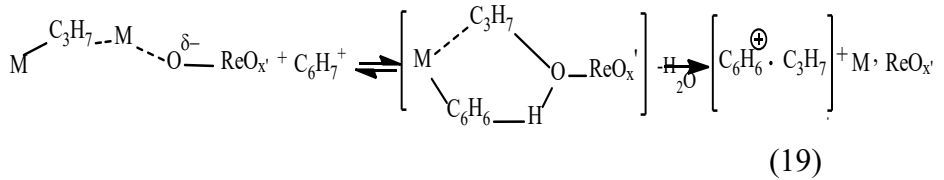
C_3H_8 aktivləşməsində iştirak edən əlaqəli oksigenin aktiv körpücük formasının yaranmasına səbəb olan



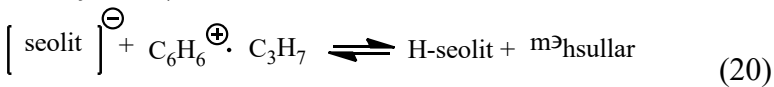
Benzolun MKQ-n H-seolit komponenti ilə qarşılıqlı reaksiyası dayanıqlı benzoloniya ionunun yaranmasına səbəb olur



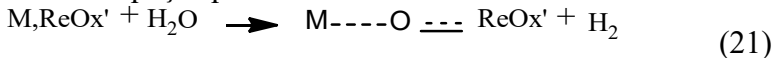
Bu ion MKQ-n metal tərkibli komponentinə miqrasiya edə və aktivləşmiş propanla qarşılıqlı reaksiyaya girə bilər.



Alınmış $[\text{C}_6\text{H}_6^{\oplus} \cdot \text{C}_3\text{H}_7]$ karbokation MKQ seolit komponenti üzərində stabilizasiya edilir (reaksiya şəraitindən asılı olaraq, izomerləşmə ilə)



Ayrılan H_2O molekulları metanın DSHH-na analoji olaraq, AMR (MKQ-n komponenti) üzərində lokallaşmış reduksiya edilmiş mərkəzlərlə qarşılıqlı təsirdə olurlar.



APRK-nın İQ-spektral analizinin nəticələri əmələ gələn su molekullarının təsiri altında və ya daşıyıcının hidrosil qrupları hesabına İQ DƏ-ən (diffuz əksətmə) göründüyü kimi, AMR komponentinin reoksidləşmə qabiliyyətini təsdiq edir.

Qeyd edilən termodinamik məhdudiyətlər oksidləşmə-reduksiya mərhələləri (17) və (19) və MKQ komponentləri arasında protonun tsiklik yerdəyişməsi ilə aradan götürülür (18) və (21).

Beləliklə, benzolun propanla aşağıtemperaturlu dehidroalkilləşmə (DHA) və ya propanın dehidratlaşma reaksiyalarını metanın DSHH reaksiyası ilə müqayisə etdikdə, onların reallaşdırma oxşarlığını geyd etmək mümkündür. Mərhələlər alkoksiqrupların yaranmasından keçir. Metanolun karbohidrogenlərə çevrilməsi barədə göstəricilərə görə, bu cür metoksiqrupun yaranması, bir su molekulunun və iki metanol molekulunun ayrılması ilə baş verir, yəni reaksiya katalizatorla bağlı ilkin metoksiqrupun yaranması ilə məhdudlaşır. Bu cür ön mərhələ, metanın metanola funksionallaşması səbəbindən aşağı temperaturlarda reallaşır. Metanın birbaşa bir mərhələyə funksionallaşması müvafiq reaksiya qabiliyyətinə malik əlaqəli oksigenin iştirakı ilə gedir, lakin daha yüksək temperaturlar tələb edir. AMR və oxşar sistemlərdə bu cür oksigenin mövcudluğu rhenium oksid üzərində VIII 6 qrup elementlərinin (ölçüləri 2 nm-dən kiçik) yüksəkdispersli nanohissəciklərinin təsiri altında yaranır. Belə ki, bütün tədqiq edilmiş reaksiyalarda ilkin C-C rabitəsinin yaranması, katalizatorla əlaqəli alkoksiqrupun əmələ gəlməsindən və sonradan, ikinci reaktantla görüşmə nəticəsində, su molekulunun ayrılması mərhələlərindən keçir.

Alınmış nəticələr tsikloheksan və ya kumolun, həmçinin benzol və propandan kumolun sintezinin mühüm yarım məhsulları olan, benzol və hidrogenin eyni zamanda alınmasını təmin edən, metanın birbaşa aromatləşdirmə katalizatorlarının yüksək aktivlik (~ 30 %) və selektivliklə (~ 80 %) sintezinin mümkün olduğunu göstərir. Bu nəticələr MtSynfuels prosesinin effektiv olaraq DMETSynfuels prosesinə keçməsinin və hidrogenin alternativ alınma üsulunun mümkün olduğunu göstərmişdir. Alınan nəticələr MtSynfuels prosesinin DMETSynfuels prosesinə effektivli keçməsinin mümkünlüyünü göstərir. Metanın AMR üzərində DSHH-nin qanunauyğunluqları birmənalı olaraq hidrogenin və bu reaksiya məhsulu ilə benzolun hidrogenləşmə məhsulunun alternativ alınma üsulunun əsasını təşkil edir.

Nəticələrin müqayisəli təhlili: metanın dehidrotsikloheksamərləşməsi, benzolun propanla aşağıtemperaturlu alkülləşməsi, benzolun iştirakında propanın dehidrogenləşməsi, həmçinin metanolun və ya dimetil efirinin karbohidrogenlərə çevrilmə prosesləri molekullararası C-C rabitəsinin yaranma mexanizmi barədə mühüm qənaətə gəlməyə imkan verir və bu məqsədlə metanın və onun aşağımolekullu homoloqlarının aktivləşdirilməsi üçün tərkibində ölçüləri 2,0 nm yüksək olmayan yüksəkdispersli metal hissəcikləri saxlayan katalizatorlar, metal oksidləri tələb olunur. Onların təsiri altında oksigenin qeyri-bərabər reaksiya qabiliyyəti əldə edilir. Bu oksigenin bir hissəsi metanın və onun qaz şəkilli homoloqlarının, alkoksitörəmələrin ilkin formalaşmasına cəlb edilməsi və sonradan, oksid komponentinin qismən reduksiyası və yaranan su molekullarının reoksidləşməsi ilə müşayiət olunan, ikinci C-C rabitəsinin yaranması yolu ilə, aktivləşməsində iştirak edir.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq metanın, tərkibində VIII b qrup elementi (Ni, Co və ya Pt) və polivalent metal oksidi (Re və ya Cu) saxlayan reduksiya olunmuş bimetalalümoosid katalizatorları ilə kontaktının, metanın 24-30% konversiyası ilə benzolun və ekvimolyar miqdarda hidrogenin selektiv əmələ gəlməsilə dehidrotsikloheksamərləşməsinə gətirib çıxardığı müəyyən edilmişdir [1, 4, 15, 22, 26, 27, 30-35, 54].
2. Göstərilmişdir ki, bimetalalümoosid katalizatorlarının aktivliyi VIII b qrup elementinin (Ni, Co və ya Pt) daşıyıcının üzərinə çəkilmə üsulundan və onun yüksəktemperaturlu emalından asılıdır. Metanın və onun aşağımolekullu homoloqlarının çevrilmələrini aktivləşdirən bimetalalümoosid katalizatorları üzərində adsorbsiya üsulu ilə lokallaşdırılmış metal hissəcikəri (Ni, Co və ya Pt) ölçüləri 2 nm-dən kiçik olan, yüksəkdispers vəziyyətdədir [1, 2, 10, 15, 21, 27, 44, 45, 49, 53].
3. Təyin edilmişdir ki, bimetalalümoosid katalizatorlarda oksid fazada olan oksigen VIII b qrup elementlərinin metal hissəciklərinin təsiri altında öz reaksiya qabiliyyətini dəyişir.

Müəyyən edilmişdir ki, oksid fazada olan oksigenin reaksiya qabiliyyəti daşıyıcının üzərinə çəkilən metal hissəciklərinin dispersliyindən asılıdır və ölçüləri 2 nm kiçik olan hissəciklərin təsiri altında qeyri- bircins olur [1, 5, 10, 12, 16, 27, 29, 35, 44, 45, 49].

4. Müəyyən edilmişdir ki, bimetaloksid kontaktlar üzərində metanın dehidrotsikloheksamerləşməsi zamanı tərkibində elektrofily oksigen saxlayan aktiv mərkəzlərin formalaşması ilə, onların qismən reduksiyası baş verir; aktiv mərkəzlərin bir hissəsi məqsədli reaksiyanın aktivləşməsinə, digər hissəsi isə katalitik mərkəzlərin dönməz dezaktivləşməsinə gətirən aktiv fazanın struktur dəyişiklərinin qarşısını alır [1, 5, 22, 33, 34, 43].
5. Termodinamik hesablamalar əsasında müəyyən edilmişdir ki, 650-700 °C-də oksigenin iştirakında benzolun çıxımı metanın birbaşa çevrilməsi prosesi ilə müqaisədə 17%-dək yüksəlir, yaranan karbonlu çöküntülərin təsiri ilə isə 25% çatır, metanın birbaşa çevrilməsi isə cəmi (7-8 %) təşkil edir [1, 5].
6. Müəyyən edilmişdir ki, reaktant-katalizator qarşılıqlı təsir nəticəsində kontaktın qismən reduksiyası və karbonlu çöküntülərlə örtülməsi baş verir. Metanın DSHH prosesində kontaktın, karbonlu çöküntülərə toxunmadan, hava ilə regenerasiya müddətinin məhdudlaşdırılması, katalizatorun sonrakı regenerasiya-reaksiya tsikllərində aktivləşdirmə dövrünü aradan götürməyə imkan verir [4, 10, 12, 21, 25].
7. İlk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, bimetallalüminoksid $M, Re/Al_2O_3$, burada ($M = Ni, Co$ və ya Pt) və H-seolit (Y, MOR və ya ZSM-5) katalizatorlarından ibarət mexaniki katalizator qarışıqları üzərində benzolun propanla aşağıtemperaturlu ($\geq 180^\circ C$) alkilləşməsi baş verir və nəticədə izopropilbenzol və onun dealkilləşmə və izomerləşmə məhsulları əmələ gəlir. Təzyiq $P = 0,1$ MPa, $T = 250$ °C və $V = 500$ s⁻¹ olduqda, C_6H_6 : C_3H_8 nisbətinin 1:9-dək dəyişməsi zamanı bu reaktantların konversiyası müvafiq olaraq 12-dən 23% və 1,9-dan 7,7%-dək dəyişir, İPB-a görə selektivlik isə 100-dən 71 %-ə düşür [3, 6, 7, 9, 11, 20, 36, 37, 44].
8. Göstərilmişdir ki, benzolun katalizatorların mexaniki

qarışıqlarının fəzavi-ayrılmış mərkəzləri (bimetalalümoooksid və H-seolit) üzərində propanla alkülləşməsi protonların, turşu mərkəzlərindən metal oksidləşdirici-reduksiya mərkəzlərinə və tərsinə benzolonium və izopropilbenzolonium ionları vasitəsilə, tsiklik nəqli ilə həyata keçirilir [3, 7, 12, 20, 37, 44, 49].

9. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya şəraitindən asılı olaraq, MKQ (APRK+HY) üzərində 320°C temperaturda $C_6H_6:C_3H_8=1:9$ çevrilməsi benzolun konversiyası 62,1 %, izopropilbenzola görə selektivlik 67,5% təşkil edir; 375 °C-də isə propanın konversiyası 19,35%, propilənə görə selektivlik 80,3 % təşkil edir [6, 7, 20, 36, 37, 51].
10. Təyin edilmişdir ki, proseslərin fəzavi-ayrılmış aktiv mərkəzlər üzərində reallaşdırılması, mürəkkəb katalitik sistemlərin komponenti kimi sənayedə öyrənilmiş katalizatorların istifadə edilməsinə imkan yaradır. Fosfat turşusu ilə emal edilmiş sənaye krekinq katalizatorunun sintez-qazın metanola çevrilmə katalizatoru ilə mexaniki qarışığı, dimetil efirinin sintez qazdan metanolun alınması mərhələsindən keçərək selektiv alınması prosesinin məhsuldarlığını 4 dəfə artırmağa imkan verir [8, 14, 16-18, 24, 28, 29, 47-50].
11. Göstərilmişdir ki, ilkin C-C bağıının (etilenin) metanol/DME-dən alınması, struktur – həssas reaksiya olaraq, seolitin mikroməsələlərində yerləşən və diametri 0,32(SAPO-34)-0,55(HZSM-5) nm olan brensted və Lyuis mərkəzlərinin iştirakı ilə reallaşır [13, 23, 28, 40, 46-50].

DISSERATASIYA İŞİNİN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI PUBLIKASIYALARDA ƏKS OLUNMUŞDUR:

1. Абасов, С.И. Превращение метана на окисленных алюмоплатинорениевых катализаторах / С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, Б.А. Дадашев // Кинетика и катализ, Москва: – 1995, т.36, № 3, – с. 428-431.
2. Бабаева, Ф.А. Окислительное превращение метана на Co/Al_2O_3 катализаторе / Ф.А. Бабаева, С.И. Абасов // Азербайджанский химический журнал, Баку: – 2001, № 4, – с. 93-

97.

3. Abasov, S.I. Low-temperature catalytic alkylation of benzene by propane / S.I. Abasov, F.A. Babayeva, D.B. Tagiyev, M.I. Rustamov // Applied Catalysis A: General. – 2003, № 251, – с. 267-274.
4. Babayeva, F.A. First stage of the oxidative mechanism of the catalytic dehydrocyclohexamerization of methane to benzene over mono-and bimetallalumina catalysts // Georgian Chemical Journal, – Georgia: – 2003,– v. 3, № 1, – p. 24-29.
5. Бабаева, Ф.А. Термодинамические и каталитические аспекты дегидроциклогексамеризации метана на гетерогенных системах // Грузинский химический журнал, – Тбилиси: – 2003, – т. 3, № 4, – с. 323-330.
6. Бабаева, Ф.А. Превращение бензол-пропановых смесей на каталитических системах Pt,ReO_x/Al₂O₃ / Ф.А. Бабаева, С.И. Абасов, А.Р. Насибова, А.А. Рашидова, Ф.М. Насирова // Грузинский химический журнал, – Тбилиси: – 2004,– т. 4, № 1, – с. 28-34.
7. Абасов, С.И. Влияние природы цеолита на низкотемпературные превращения C₆H₆ : C₃H₈ смесей на каталитических системах Pt,Re/Al₂O₃ + H-цеолит / С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, А.Р. Насибова, А.А. Рашидова, Д.Б. Тагиев // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2004, № 3(18), – с. 87-93.
8. Рустамов, М.И. Диметилловый эфир – новое экологически чистое топливо /М.И. Рустамов, Ф.А. Бабаева, Т.А. Мамедова, В.С. Гаджи-Касумов // Азербайджанское нефтяное хозяйство, – Баку: – 2008, № 8, – с. 76-80.
9. Бабаева, Ф.А. Превращение метана на механической смеси катализаторов M/Al₂O₃ + Pt,Re/Al₂O₃ / Ф.А. Бабаева, Абасов С.И., Рустамов М.И. // Азербайджанский химический журнал, Баку: – 2008, № 1, – с. 27-31.
10. Abasov, S.I. In situ characteristics of Pt- and Pt, Re/Al₂O₃ Catalysts by IR Probe CO Molecules Adsorption / S.I. Abasov, F.A. Babayeva, M.I. Rustamov // Азербайджанский химический журнал, – Баку: – 2008, № 2, – с. 24-26.

11. Бабаева, Ф.А. Превращение метан-пропановой смеси на моно- и биметаллалюмооксидных катализаторах // Азербайджанский химический журнал, – Баку: –2008, № 3, – с. 207-210.
12. Абасов, С.И. Роль циклической восстановительно-окислительной поверхностной реакции в активации алканов C_1-C_3 / С.И. Абасов, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов // Грузинский химический журнал, – Тбилиси: – 2008, № 8(3), – с. 225-229.
13. Пириев, Н.Н. Сопоставительное изучение превращений метанола на оксиде алюминия и цеолите Н-ЦВК / Н.Н. Пириев, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2008, № 3-4(35-36), – с. 317-322.
14. Пириев, Н.Н. Проблемы и перспективы процесса одностадийного синтеза диметилового эфира из синтез-газа / Н.Н. Пириев, Р.Г. Ахмедова, Ф.А. Бабаева, В.С. Гаджикасумов, М.И. Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2009, –т.10, № 3-4 (39-40), – с. 255-262.
15. Бабаева, Ф.А. О каталитической активации низкомолекулярных алканов C_1-C_3 / Ф.А. Бабаева, С.И. Абасов, М.И. Рустамов // Катализ в химической и нефтехимической промышленности, – Москва: – 2009, № 6, – с. 23-27.
16. Rustamov, M.I. Dehydration of methanol on zeolite-containing catalysts / M.I. Rustamov, N.N. Piriev, F.A. Babaeva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, – Moscow: – 2010, V. 46, № 1, – p. 58-62.
17. Пириев, Н.Н. Превращение метанола на цеолитных катализаторах. Сообщение 1. Влияние структуры цеолита на выхода диметилового эфира и углеводородов / Н.Н. Пириев, Р.Г. Ахмедова, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2010, № 1 (41), – с. 97-102.
18. Пириев, Н.Н. Превращение метанола на цеолитных катализаторах. Сообщение 2. Кинетический анализ превращения метанола в углеводороды на НЦВК-содержащем контакте/

- Н.Н. Пириев, Ф.М. Велиева, Р.Г. Ахмедова, Ф.А. Бабаева, В.С. Гаджикасумов, М.И. Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2010, № 2(42), – с. 190-194.
19. Пириев, Н.Н. Дегидрирование метанола в трехфазном реакторе на цеолитфосфатном катализаторе / Н.Н. Пириев, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов // *Kimya problemləri*, – Баку: – 2010, № 3, – с. 428-432.
 20. Babayeva, F.A. Conversions of Mixtures of Propane and Benzene on Pt,Re/Al₂O₃ + H-Zeolite Systems / F.A. Babayeva, S.I. Abasov, M.I. Rustamov // *Petroleum Chemistry*, – Moscow: – 2010, –v. 50, № 1, – p. 42-46.
 21. Rustamov, M.I. The formation of metal-alumina-rhenium methane dehydrocyclohexamerization catalysts during the reactant-catalyst interaction / M.I. Rustamov, F.A. Babayeva, S.I. Abasov // *Petroleum Chemistry*, 2011, –v. 51, № 2, –p. 128-132.
 22. Бабаева Ф.А. Влияние элементов VIII Б группы на восстановление оксида рения в системе М (VIII б) ReO_x/Al₂O₃ и на активацию метана // *Азербайджанский химический журнал*, – Баку: – 2011, № 4, – с. 115-120.
 23. Бабаева, Ф.А. Альтернативные моторные топлива на базе метанола/ Ф.А. Бабаева, Б.Б. Кулиев, Э.Ф. Бабаева, С.И. Абасов, Х.Д. Ибрагимов // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, – Баку: – 2011, –т. 12, № 3(47), – с. 203-208.
 24. Бабаева, Ф.А. Разработка концептуальной технологической схемы процесса конверсии метанола в диметиловый эфир / Ф.А. Бабаева, Р.Г. Ахмедова, Э.Ф. Бабаева С.И. Абасов, Х.Д. Ибрагимов // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, – Баку: – 2011,– т. 12, № 4 (48), – с. 280-286.
 25. Бабаева, Ф.А. Влияние углеродистых отложений на неокислительное превращение метана в бензол с участием алюминоникельерениевого катализатора // *Азербайджанский химический журнал*, – Баку; – 2012, № 1 – с. 112-116.
 26. Бабаева, Ф.А. Современное состояние неокислительной каталитической конверсии метана в ароматические углеводороды // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, – Баку: –2012, –т. 13, № 2, – с. 181-190.

27. Бабаева, Ф.А. Неокислительное превращение метана в бензол на Pt, $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах и факторы, ответственные за этот процесс / Ф.А. Бабаева, С.И. Абасов, Д.Б. Тагиев, М.И. Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2013, –т. 14, № 1(53), – с. 131-146.
28. Abasov, S.I. Conversion to hydrocarbons on modified zeolites y and ZSM-5 / S.I Abasov, F.A. Babayeva, B.B. Guliyev, N.N. Piriyev, M.I. Rustamov .Theoretical and Experimental Chemistry, – Russian: – 2013, –v. 49, № 1, – p. 55-59.
29. Абасов, С.И. Каталитическое превращение с участием пространственно-разделенных активных центров / С.И. Абасов, Е.С. Исаева, Ф.А. Бабаева, С.Б. Агаева, Х.Д.Ибрагимов, Д.Б.Тагиев, М.И.Рустамов // Журнал прикладной химии, – Санкт-Петербург: – 2015, –т. 88, вып. 5, – с. 744-752.
30. Abasov, S.I., Babayeva, F.A. The catalytic dehydrocyclohexamerization of methane to benzene and oxidation mechanism of its first stage //3rd Wold Congress on Oxidative Catalysis, San Diego, California: September 21-26, 1997,–p. 1-2.
31. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Tagiyev, D.B., Rustamov, M.I. Methane Catalytic Activation in its Conversion to Benzene // 5th European Congress on Catalysis, Symposium 5, University of Limerick, Ireland, 2-7 September, 2001, – p. 19.
32. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Tagiyev, D.B., Rustamov, M.I. Initiation of unfavourable reactions by proton cyclic transfer over zeolite-containing catalysts // Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa: – 25-30thApril, 2004, – p. 2339-2346.
33. Tagiyev, D.B., Babayeva, F.A., Abasov, S.I. Influence of supported Pt nanoparticles size on bound oxygen reactivity in the metal-oxide catalytic systems // EUROPACAT VIII Conference “From Theory To Industrial Practice”, Turku. Abo, – Finland: – 26-31 August, 2007, – p. 1-3.
34. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Rustamov, M.I. Catalytic activation of unfavourable reactions by $\text{M,ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts //III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii

- K. Boreskov, Novosibirsk, Russia: July 4-8, 2007, –v II, p. 159-161.
35. Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И., Рустамов, М.И. О каталитической активации низкомолекулярных алканов C1-C3 / Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, – Москва: 23-28 сентября, 2007, –т. 3, – с. 302.
 36. Рустамов, М.И., Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И. Низкотемпературные превращения пропана в присутствии бензола на Pt,ReO_x/Al₂O₃+H-цеолитных системах // Материалы 5-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы», – Звенигород: 8-11 июня, 2008, – с. 158.
 37. Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И., Рустамов, М.И. Роль металлических и кислотных центров в низкотемпературных превращениях бензол-пропановых смесях // Сборник трудов Республиканской конференции по нефтехимии и нефтепереработке, посвященной 100-летию В.С. Алиева, Процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку:–2008, № 3-4(35-36), – с. 194-195.
 38. Рустамов, М.И., Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И. Конструирование катализаторов активации низкомолекулярных алканов // Материалы VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов»,–Новосибирск: 4-9 сентября, 2008, –т. 1, – с.103-104.
 39. Рустамов, М.И., Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И. Особенности дезактивации металлалюмогориениевых катализаторов активации низкомолекулярных алканов // Материалы V Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов», – Новосибирск: 4-9 сентября, 2008, –т. 2, – с. 202-203.
 40. Пириев, Н.Н., Бабаева, Ф.А., Рустамов, М.И. Влияние состава катализатора на превращение метанола в ДМЭ // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем», – Москва: – 2008, – с. 109-110.
 41. Пириев, Н.Н., Ахмедова, Р.Г., Бабаева, Ф.А., Рустамов, М.И.

Диметилловый эфир – новый энергоноситель // Материалы VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, – Баку: 29 сентября-2 октября, 2009, – с. 216-217.

42. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., İsayeva, E.S., Maharramov, M.I., Ismailov, E.H., Rustamov, M.I. Dehydroalkylation of Benzene with Propane and Dehydrogenation of Propane over Me-ReO_x/Al₂O₃ Contacts // VIII International Conference “Mechanisms of catalytic reactions”, dedicated to the 70th anniversary of the birth of prof. K.I. Zamaraev, Novosibirsk Russia: June 29-July 2, 2009, – p. 108-109.
43. Piriev, N.N., Ahmadova, R.G., Babayeva, F.A., Rustamov, M.I. Obtaining of synthetic fuel from methanol // International conference catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals, – St. Petersburg, Tsars Village: June 28-July 2, 2010, – p. 132.
44. Рустамов, М.И., Бабаева, Ф.А., Абасов, С.И. Роль связанного кислорода в превращении метана в бензол и дегидроалкилирование бензола пропаном на биметаллалюмооксидных катализаторах // Материалы IV семинара, посвященной памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации», Иркутск: 13-16 апреля, 2010, – с. 41-42.
45. Абасов, С.И., Бабаева, Ф.А., Рустамов, М.И. О варьировании реакционной способности кислорода в системе M(Ni, Co, Pt) ReO_x-Al₂O₃ // Материалы Российского Конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», – Новосибирск: 3-7 октября, 2011, – с. 118.
46. Абасов, С.И., Бабаева, Ф.А., Рустамов, М.И., Пириев, Н.Н., Ахмедова, Р.Г. Влияние воды на превращение ДМЭ в углеводороды различного строения // Тезисы докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции. Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы, – Звенигород: – 14-16 июня, 2011, – с.162-163.
47. Абасов, С.И., Бабаева Ф.А., Рустамов М.И. Превращение метанола на модифицированных H₃PO₄ цеолитсодержащих ка-

- тализаторах // Тезисы докладов 6-ой Всероссийской цеолитной конференции. Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы, – Звенигород: – 14-16 июня, 2011, – с. 167-168.
48. Babayeva, F.A., Guliyev, B.B., Ahmadova, R.H., Ismailov, E.H., Abasov, S.I. Ibrahimov, H.C., Rustamov, M.I. The mechanism of adsorbed methanol conversion over ZSM-5 type zeolite catalysts based on TG/DSC and GC/MS DATA / Materials of the VIII Baku International Mammadaliyev Conference on Petrochemistry, –Baku: 3-6 October, 2012, - p. 44-45.
 49. Абасов, С.И., Бабаева, Ф.А., Агаева, С.Б. Ибрагимов, Х.Д., Рустамов М.И. Каталитические превращения с участием пространственно разделенных активных центров // Материалы II Российско-Азербайджанского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», – Санкт-Петербург: 17-19 сентября, 2013. – с. 28.
 50. Бабаева, Ф.А., Ахмедова, Р.Г., Абасов, С.И. Конверсия метанола в диметилловый эфир на механической смеси катализаторов // Тезисы докладов VII Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: Достижения и перспективы», – Звенигород: 16-18 июня, 2015, – с. 212-213.
 51. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Isayeva, E.S., Ağayeva, S.B., Starikov, R.V., Tagiyev, D.B. Catalytic Conversion of Low Molecular Alkanes with C-C Bonds Formation // XII European Congress on Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources, Kazan (Russia): 30th August-4th September, 2015, – p. 218-219.
 52. Бабаева, Ф.А. Каталитическая активация метана на М, Re-O_x/Al₂O₃ системах/ Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti “Muasir biologiya və kimyanın aktual problemləri” Elmi-Praktik Konfransının məruzələr, – Gəncə: 05–06 may, 2015. – s.131-134.
 53. Abasov, S.I., Babayeva, F.A., Rustamov, M.I. The reactant-catalyst interaction at the methane nonoxidative aromatization

over Ni,ReO_x/Al₂O₃ // “RR2017” International Conference “Renewable Plant Resources: Ghemistry, Technology, Medicine”, – Saint Petersburg: –18-22 September, 2017, – p. 88-89.

54. Абасов, С.И. Способ получения бензола, Патент № 1811153, Российская Федерация / Абасов С.И., Бабаева Ф.А., Дадашев Б.А. – 1993.

Dissertasiyanın müdafiəsi «17» sentyabr 2021-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən BED 1.16 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş, Xocalı pr. 30

Dissertasiya ilə AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA NKPI-nin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat «25» iyun 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 24.06.2021
Kağızın formatı: 60×90 1/16
Həcm: 85108 (arasız),
Tiraj: 30 nüsxə