



**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA
ELMİN İNKİŞAFI FONDU**

**Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında
Elmin İnkişafı Fondunun 2014-cü ilin əsas qrant müsabiqəsi
çərçivəsində təqdim olunmuş kompleks elmi-tədqiqat
proqramlarının (EIF-2014-9(24)-KETPL) qalibi olmuş
layihənin yerinə yetirilməsi üzrə**

YEKUN ELMİ-TEXNİKİ HESABAT

Layihənin adı: **Birbaşa qovulma benzininin aşağı temperaturu katalitik emalının izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinin kinetik əsaslarının tədqiqi**

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: **Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı**

Qrantın məbləği: **100 000 manat**

Layihənin nömrəsi: **EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/20/4-M-17**

Müqavilənin imzalanma tarixi: **20 fevral 2017-ci il**

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: **12 ay**

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): **01 mart 2017-ci il – 01 mart 2018-ci il**

Diqqət! Bütün məlumatlar 12 ölçülü Arial şrifti ilə, 1 intervalla doldurulmalıdır

Diqqət! Uyğun məlumat olmadığı təqdirdə müvafiq bölmə boş buraxılır

Hesabatda aşağıdakı məsələlər işıqlandırılmalıdır:

1 Layihənin həyata keçirilməsi üzrə yerinə yetirilmiş işlər, istifadə olunmuş üsul və yanaşmalar

Birbaşa qovulma benzinlərinin izomerləşdirici emala bilavasitə cəlb edilməsi məsələsi və bu prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının təyin olunması üzrə ədəbiyyatda son 15 ildə çap edilmiş materiallar toplanmışdır və analizi aparılmışdır. [1-54]

Qeyd etmək lazımdır ki, son 10 illikdə izomerləşmə prosesinə olan maraq və tələbat aktual olaraq qalmaqdadır. Ədəbiyyatda BQB-nin çevrilməsinə həsr olunmuş elmi işlər kifayətdir, BQB-nin bilavasitə izomerləşmə prosesinə cəlb edilməsinə aid elmi məqalələrin adı "Benzinlərin izomerləşməsi" kimi verilsə də, mətni individual normal parafinlərin izomerləşməsinə həsr olunub. BQB-nin tərkibində olan n-pentan və n-heksanı ayırdıqdan sonra onları izomerləşdirib benzinlərin oktan ədədini qaldırmaq üçün əlavə edirlər. Həmçinin, ədəbiyyatda BQB-nin riforminq prosesində kinetik parametrlərin öyrənilməsi istisna etməklə, BQB-nin bilavasitə izomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqinə aid heç bir məlumat yoxdur. Ədəbiyyat məlumatları göstərir ki, təklif olunan riyazi modellər fərdi alkanların və ya onların süni qarışığının kinetik tədqiqatlarına əsaslanır. Belə ki, ƏI-Dur NEZ-da alınmış İraq yüngül neftinin hidroizomerləşmə reaksiyası [51] işində tədqiq edilmişdir.

Neftdən ayrılan pentan və heksan qarışığının izomerləşməsinin tədqiqinin nəticələri əsasında kinetik model alınmış, sürət sabitləri və aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, aktivləşmə enerjisinin qiyməti n-pentan üçün 22 və 23, n-heksan üçün isə 20 - 24 kC/mol intervalında dəyişir. Hidrogenin parsial təzyiqinin yüngül birbaşa qovulma benzininin (YBGB) hidroizomerləşməsində platinli mordenitin aktivliyinə və n-parafinlərin konversiyasına təsiri [6]-da öyrənilmişdir. Reaksiya sabitlərini təyin etmək üçün inteqral analitik metod, ardıcıl kvadratik programlaşdırmanın yaxşılaşdırılması metodu və həmçinin Matlab program təminatından istifadə edilmişdir. İş [53]-nin müəllifləri n-butanın stasionar seolit HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) katalizatoru təbəqəsinə malik reaktorda 400 – 550°C temperatur intervalında krekinqi prosesinin kinetik modelini təklif etmişlər. Propan və n-butanın HZSM-5 katalizatoru üzərində aromatləşməsinin kinetik tədqiqi [54] işində aparılmışdır. Alınan nəticələr əsasında alkanların aromatləşməsi üçün kinetik model işlənilib hazırlanmışdır. Model bu iki reaksiyada iştirak edən 13 komponentin çevrilməsinin təsviri üçün 38 sürət sabiti, iki adsorbsiya sabiti və 38 reaksiya mərhələsinə malikdir. Yuxarıda göstərilənlərə əsasən, fərdi alkanlar üçün təklif edilmiş modellərin tətbiqi məhduddur ki, bu da birbaşa qovulma benzininin özünün əlaqəli proses olan izomerləşmə prosesinə bilavasitə cəlb edilməsinin qanunauyğunluqlarını aşkara çıxarmağı çətinləşdirir. Aydın ki, bu proses üçün onun sənayedə reallaşdırılması texnologiyanın işlənilib hazırlanmasını asanlaşdıracaq riyazi modelin hazırlanması vacibdir.

1. Sina Sartipi, Johannes E van Dijk, Jorge Gascon, Freek Kapteijn. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co. *Applied Catalysis A: General* Volume 456, 10 April 2013, Pages 11–22
2. Sugeng Triwahyonoa, Aishah Abdul Jalilb, Rino R. Muktic, Malik Musthofaa, N. Aini M. Razalib, M. Arif A. Azizb Hydrogen spillover behavior of Zn/HZSM-5 showing catalytically active protonic acid sites in the isomerization of n-pentane *Applied Catalysis A: General* Volume 407, Issues 1–2, 4 November 2011, Pages 91–99
3. Herma Dina Setiabudia, Aishah Abdul Jalila, Sugeng Triwahyonob, Nur Hidayatul Nazirah Kamarudina, Rino R. Muktic. IR study of iridium bonded to perturbed silanol groups of Pt-HZSM5 for n-pentane isomerization. *Applied Catalysis A: General*. Volumes 417–418, 29 February 2012, Pages 190–199
4. Nur Hidayatul Nazirah Kamarudina, Aishah Abdul Jalila, Sugeng Triwahyonob, Rino R. Muktic, Muhammad Arif Ab Aziza, Herma Dina Setiabudia, Mohd Nazlan Mohd Muhidd, Halimaton Hamdand. Interaction of Zn^{2+} with extraframework aluminum in HBEA zeolite and its role in enhancing n-pentane isomerization. *Applied Catalysis A: General* Volumes 431–432, 26 July 2012, Pages 104–112
5. Xing Huang, b, Bo Houa, Jungang Wang, Debao Lia, Litao Jiaa, Jiangang Chena, Yuhua Suna. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas. *Applied Catalysis A: General* Volume 408, Issues 1–2, 28 November 2011, Pages 38–46.
6. R. Silva-Rodrigoa, E.L. Cruz-Domingueza, F.E. Lugo-del Angela, J. Navarrete-Bolañosb, R. García-Alamillaa, A. Olivas-Sarabiac, J.A. Melo-Bandaa, L.C. Cruz-Netroa, G. Zamora-Ramírez, A. Castillo-Maresa. Studies of sulphated mixed oxides ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-La}_2\text{O}_3$) in the isomerization of n-hexane. *Catalysis Today* Volume 250, 15 July 2015, Pages 197–208

7. Zoran Adzamica, Tamara Adzamica, Marko Muzica, Katica Sertic-Biondab Optimization of the n-hexane isomerization process using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design* Volume 91, Issue 1, January 2013, Pages 100–105
8. Chao CHEN, Lizhen QIN, Xiaorong CHEN, Changlin CHEN. Catalytic Performance of Re/Ga₂O₃/WO₃/ZrO₂ Catalyst for n-Hexane Isomerization *Chinese Journal of Catalysis* Volume 30, Issue 9, September 2009, Pages 859–863
9. Richard C. Baliban, Josephine A. Elia, Vern Weekman, Christodoulos A. Floudas. Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer-Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies. *Computers & Chemical Engineering* Volume 47, 20 December 2012, Pages 29–56
10. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Томск – 2014
11. Nouredin Bentahara, Said Khelassia, Fathy M. Abdelrazekb. Production of clean gasoline from the condensate. *Egyptian Journal of Petroleum* Volume 22, Issue 3, December 2013, Pages 345–350
12. Jianqing Li, Pengjie Miao, Zhuo Li, Tao He, Dezhi Han, Jingli Wu, Zhiqi Wang, Jinhu Wu. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline H[Fe, Al]ZSM-5 zeolites for conversion of methanol to gasoline. *Energy Conversion and Management* Volume 93, 15 March 2015, Pages 259–266
13. Yanyong Liu, Kazuhisa Murata, Kinya Sakanishi. Hydroisomerization-cracking of gasoline distillate from Fischer-Tropsch synthesis over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. *Fuel* Volume 90, Issue 10, October 2011, Pages 3056–3065
14. Herma Dina Setiabudia, Sugeng Triwahyonob, Aishah Abdul Jalila, Nur Hidayatul Nazirah Kamarudina, Muhammad Arif Ab Aziza. Effect of iridium loading on HZSM-5 for isomerization of n-heptane. *Journal of Natural Gas Chemistry* Volume 20, Issue 5, September 2011, Pages 477–482
15. Sugeng Triwahyona, Zalizawati Abdullahb, Aishah Abdul Jalilb. The Effect of Sulfate Ion on the Isomerization of n-Butane to iso-Butane. *Journal of Natural Gas Chemistry* Volume 15, Issue 4, December 2006, Pages 247–252
16. Дюсембаева Айкен Амангельдыевна. Физико-химические аспекты моделирования риформинга с учетом дезактивации катализатора при разных уровнях агрегирования компонентов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Омск – 2017
17. А.С.Белый, М.Д.Смоликов, Д.И.Кириянов. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив. *Рос.Хим.ж.*, 2007, т. LI, №4 ст.38-47.
18. М.Д.Смоликов, А.С.Белый, Д.И.Кириянов. Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки. *Рос.Хим.ж.*, 2007, т. LI, №4 ст.48-56
19. Д.И.Кириянов, М.Д.Смоликов, В.В.Пашков, А.С.Белый. Современное состояние

- процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР. Рос.Хим.ж., 2007, т. LI, №4 ст.60-68.
20. М.Д. Смоликов, О.В. Джикия, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, А.С. Белый //Изомеризация н-гексана на бифункциональных Pt/SO₄/ZrO₂ катализаторах. Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 6. – С. 488-495.
 21. М.Д. Смоликов, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, А.С. Белый //Исследование изомеризации н-гексана на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608-618
 22. V.Yu. Tregubenko, I.E. Udras, V.A. Drozdov, A.S. Belyi. Effect of pseudoboehmite peptization by organic acids on texture characteristics of obtained aluminum oxides Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – № 1. – P. 9-16.
 23. Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, В.А. Дроздов, А.В. Шилова, Е.А. Паукштис, М.Д. Смоликов, А.С. Белый. Исследование Pt/SO₄/ZrO₂ систем, нанесенных на SiO₂ и Al₂O₃, в реакции изомеризации н-гексана Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 1. – С. 47-53.
 24. М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренок, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, Е.А. Белопухов, В.И. Зайковский, А.С. Белый. Изомеризация н-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 51-58.
 25. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на γ-Al₂O₃ / М.Д. Смоликов, Л.И. Бикметова, Д.И. Кирьянов, Е.В. Затолокина, К.В. Казанцев, И.В. Муромцев, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 44-48.
 26. Джунусова, А.А. Двухуровневая модель риформинга / А.А. Джунусова, Н.М. Островский // Химическая технология. – 2003. – Т. 4, № 9. – С. 23-29.
 27. Дюсембаева, А.А. Агрегирование компонентов при моделировании каталитического риформинга / А.А. Дюсембаева, В.И.Вершинин // Вестник Омского университета. – 2015. – № 4. – С. 54-58.
 28. А.А. Дюсембаева, В.И. Вершинин // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 24-29.
 29. Джунусова А.А., Островский Н.М. // Разработка математической модели реактора риформинга бензинов с целью создания компьютерного помощника технолога. / Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2002. – С. 266-268.
 30. Джунусова А.А., Островский Н.М. // Компьютерное моделирование риформинга на основе двухуровневого агрегирования. 1-я Международная Школа конференция молодых ученых по катализу. – Новосибирск, 2002. – С. 196-198.
 31. Belopukhov E.A. Paukshtis E.A., Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Belyi A.S. Investigation of the Pt/MOR–Al₂O₃ catalysts by IR spectroscopy. Procedia Engineering 113 (2015) 19 – 25
 32. Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Belyi A.S., Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts for n-Heptane isomerization. Procedia Engineering 113 (2015) 62 – 67
 33. М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренок, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Л.И. Бикметова, Т.И. Гуляева, Е.А. Паукштис, А.С. Белый. Влияние модуля цеолита в катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ на показатели реакции

изомеризации н-гептана. Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 16, №1, 2016. Ст. 43-49.

34. В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов. Москва МИТХТ 2012. 187с
35. R. Seif Mohaddecy and S. Sadighi. Developing a Steady-state Kinetic Model for Industrial Scale Semi-Regenerative Catalytic Naphtha Reforming Process/ Developing a Steady-state Kinetic..., *Kem. Ind.* 63 (5-6) 149–154 (2014)
36. Helver Crispiniano Alvarez-Castro, Victor Armellini, Milton Mori, Waldir Pedro Martignoni, Raffaella Ocone. The Influence on Products Yield and Feedstock Conversion of Feedstock Injection Position along the Industrial Riser. *Chemical engineering transactions*, vol. 43, 2015
37. Reza Seif Mohaddecy, Sepehr Sadighi. Modeling catalytic naphtha reforming process using discrete lumping approach. *Indian Journal of Chemical Technology*. Vol.21, Sep-Nov 2014, pp.309-320
38. Christian Woltz. Kinetic studies on alkane hydroisomerization over bifunctional catalysts. 2005 *Doktors der Naturwissenschaften*. 140 p
39. Jorge Ancheyta and Rogelio Sotelo. Kinetic modeling of vacuum gas oil catalytic cracking. *Revista de la Sociedad Química de México*, Vol. 46, Núm. 1 (2002) 38-42
40. Dagde, Kenneth Kekpugile and Akpa, Jackson Gunorubon. Development of models for fluid catalytic cracking fluidized bed reactor using four-lump kinetic scheme. *IOSR Journal of Engineering* Vol. 04, Issue 12 (December 2014), V2.PP 22-31
41. Салих Аюб. «Кинетическое моделирование промышленного процесса каталитического риформинга низкооктановых бензиновых фракций на российских и нигерийских НПЗ» 2015. Дис. Работа. 227 с.
42. Luyi Liu. Molecular characterisation and modelling for refining processes. 2015 Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences. 173p
43. Muayad Mohammed Hasan. Improved of catalysts for hydroisomerization of Iraqi light naphtha. March 2010
44. N. Charon-Revellin, H. Dulot, C. Lypez-Garcia and J. Jose. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. 66 (2011), No. 3, pp. 479-490
45. Jafar Sadeghzadeh Ahari, Kayvan Khorsand, Azita A Hosseini, Amir Farshi. Experimental study of c5/c6 isomerization in light straight run gasoline (LSRG) over platinum mordenite zeolite *Petroleum & Coal* 48 (3), 42-50, 2006
46. Tamour Javed, Ehson F. Nasir, Ahfaz Ahmed, Jihad Badra, Khali Diebbi, Mohammed Beshir, Weigi Ji. Ignition delay measurements of light naphtha: A fully blended low octane fuel. *Proceedings of the Combustion Institute*, vol 36, issue 1, 2017, Pages 315–322
47. С.Б.Агаева, С.И.Абасов, Д.Б.Тагиев и другие «Изоформинг газового бензина на сульфатированных цеолитных катализаторах» *Переработка Нефти* № 11.2016 с.24-27
48. Safa Abasov, Aynura Aliyeva, Surayya Agayeva, Dilqam Tagiyev “ The joint processing of gaseous alkanes and natural gasoline over the H-zeolite/WO₄²⁻(SO₄)²⁻ZrO₂ catalytic systems.” *International Journal of scientific engineering and applied science (IJEAS)*- Volume 3, issue-6, June 2017., p 53-59.
49. С.И.Абасов, С.Б.Агаева, М.Т.Мамедова, Д.Б.Тагиев и другие «Совместная

- конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий – цеолитных катализаторах» Катализ в промышленности, том 15, №4, 2015, с 73-78
50. S.B. Agayeva, S.I. Abasov, M.T. Mamedova, D.B. Tagiyev..... «Cobalt and Nickel Modified zirconia catalysts for gas condensate components isomerization» Ecomod 2015 International Conference on Economic Modeling, Boston, USA. July 15-17, p 65
51. Muayad Mohammed Hasan «Improvement of catalyst for hydroisomerization of Iraq Light naphtha» A thesis submitted to the department of chemical engineering of the University of technology in a partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in chemical engineering by B.Sc. in chemical engineering. March, 2010
52. Jafar Sadeghzadeh Ahari^{1*}, Kayvan Khorsand¹, Azita A Hosseini^{1,2}, Amir Farshi «Experimental study of C₅/C₆ isomerization in light straight run gasoline (LSRG) over platinum mordenite zeolite» ISSN 1337-7027 Available online at www.vurup.sk/pc Petroleum & Coal 48 (3), 42-50, 2006
53. Diana Mier, Andre´s T. Aguayo, Mo´nica Gamero, Ana G. Gayubo and Javier Bilbao «Kinetic Modeling of n-Butane Cracking on HZSM-5 Zeolite Catalyst» Departamento de Ingenierı´a Quı´mica, Universidad del Paı´s Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao, Spain Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49 (18), pp 8415–8423
54. Luong H. Nguyen, Tanya Vazhnova, Stan T. Kolaczowski and Dmitry B. Lukyanov «Combined experimental and kinetic modelling studies of the pathways of propane and n-butane aromatization over H-ZSM-5 catalyst» Chemical Engineering Science Volume 61, Issue 17, September 2006, Pages 5881-5894

Birbaşaqovulma benzini (BQB) xromatoqrafik analiz olunmuş və həmçinin fraksiyalı təkrar distillə edilmişdir. BQB-nin LXM-80 xromatoqraflarında analizi üçün uzunluğu 3m, daxili diametri 3mm, daşıyıcı xromosorb üzərinə 10 kütlə% skvalan doldurulmuş kolonka (1 ədəd) və üzərində apizon olan inzen kərpici doldurulmuş kolonka hazırlanmışdır. Analiz şəraiti müəyyən edilmişdir (termostatlaşdırma temperaturu 343K, qazdaşıyıcının - azotun təzyiqi 0,8-0,9kq/san²). BQB-nin «Auto System XL, Perkin Elmer» xromatoqrafında "Detailed Hydrocarbon Analysis" proqramı ilə PIONA (parafin, izoparafin, olefin, naften, aromatika) analizi aparılmışdır.

Birbaşaqovulma benzininin (BQB I) partiyasından istifadə edilmişdir. Xromatoqrafik analizin nəticələri cədv.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Birbaşaqovulma benzininin tərkibi

komponentlər	kütlə % BQB I
ΣC ₄	1
izopentan	1
pentan	1,2
izoheksan	5
heksan	3,8
izoheptan	22
heptan	6,5
C ₇₊	59,5

Cədv.1-dən görünür ki, birbaşaqovulma benzininin tərkibində C₄-C₆-ların miqdarı çox azdır. Xammalın əsas komponentləri alifatik C₇ və daha yuxarı karbohidrogenlərdir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, birbaşaqovulma benzininin tərkibində C₄-ə qədər olan qazhalında alkanların (1

% qarışığı, izo-C₅(1 %), n- C₅(1.2 %), izo- C₆(5 %), n- C₆(3.8%), izo- C₇(22 %), n- C₇(6.5 %) və daha yüksəkmolekullu alkanların C₇₊(59.5%) qarışığı vardır. Bütövlükdə xammalın xromatoqrafik komponent tərkibi (cədvəl 1) fraksiyalı təkrar distillədən alınan göstəricilərə (cədvəl 2) uyğundur. Birbaşa qovulma benzininin (BQB-l) 100–182⁰C intervalında qaynayan yüksəktemperaturlu tərkib hissələri onun 70%-i, C₅ – C₆-lar isə 7%-ə qədərini təşkil edir. Beləliklə, birbaşa qovulma benzininin tərkibi az miqdarda C₅ – C₇ malik qarışıqdan ibarətdir. Daha yüksəkotanlı i-C₅ – C₆ komponentlərinin qatılığını artırmaq məqsədilə izomerləşdirici emalda belə karbohidrogen tərkibi sınaqdan keçirilməmişdir, beləki, onların miqdarı birbaşa qovulma benzinində cüzdür.

Ona görə də, birbaşa qovulma benzininin istifadə olunan katalizatorlarla təmasından alınan məhsulların analizi zamanı aparılan hesablamalarda əsas məhsul kimi C₄, izo-C₅, n-C₅, izo-C₆, n-C₆, izo- C₇, n- C₇, və daha yüksəkmolekullu alkanların C₇₊ qarışığı götürülmüşdür.

Cədvəl 2. Engler aparatında BQB(l) fraksiya tərkibi

Q.b	70 ⁰ C
5	84
10	92
20	96
30	102
40	105
50	110
60	116
70	122
80	129
90	140
98	182
Q/s	182

Usul Birbaşa qovulma benzini (BQB) xromatoqrafik analizi «Auto System XL, Perkin Elmer "Detailed Hydrocarbon Analysis" PIONA (parafin, izoparafin, olefin, naften, aromatika) proqramı ilə və LXM-80 xromatoqraflarında aparılmışdır.

Tədqiqat obyektı ilkin seoliti - HZSM-5-in kobalt, nikel və /və ya sirkoniumla modifikasiyası yolu ilə hazırlanmış katalizatorlardır. Qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq ilkin seolitın modifikasiyası müxtəlif metalların ion-hopdurma üsulu ilə daxil edilməsi, SO₄²⁻ ionlarının miqdarına hesablanmış sulfatlaşdırıcı reagent ((NH₄)₂SO₄) məhlulunun hopdurulması ilə həyata keçirilmişdir.

Aşağıda ilkin seolitın modifikasiyasında istifadə olunmuş metodikalar verilmişdir.

Seolitlərin metallarla modifikasiyası müxtəlif üsullarla aparılmışdır.

1. Ayrılıqda farfor həvəngdəstədə sürtülüb üyüdülmüş komponentlər (seolit, sirkonium duzları) kasaya tökülür, orada distillə suyu əlavə edilməklə qarışdırılırlar və bir gün müddətində hopdurulmaya qoyulurlar. Sonra toz quruducu şkafda 120⁰C-də 5 saat müddətində qurudulur, əlaqələndirici - alüminium oksidi (Sasol, Sabik firması) ilə qarışdırılır, formaya salınır və otaq temperaturunda bir gün ərzində qurudulur, bundan sonra 120⁰C, 350⁰C və 550⁰C-də termiki

işlənir.

2..Mufel sobasında 550°C-də 5 saat közərdilmiş dənəvər alüminium oksidə Al_2O_3 sirkonium nitrat duzu, sulfatlaşdırıcı reagent $((NH_4)_2 SO_4)$ və nikel nitrat duzunun distillə suyunda həll olmuş qarışığı əlavə olunur. Alınmış qarışıq otaq temperaturunda nəmin tam buxarlanmasına qədər (2 gün) qurudulur, 120°C-də quruduluq və 5 saat müddətində 550°C-də közərdilir.

Təsvir olunan üsullarla modifikasiya olunmuş seolitlər quru katalizatorun 100q-na 5 - 50q hesabı ilə götürülən əlaqələndirici komponentdən - alüminium oksid hidrogelindən istifadə edilməklə formaya salınmışdırlar.

Modifikasiya olunmuş seolitlərin hidrogellə ehtiyatla qarışdırılmasından sonra alınan kütlə en kəsiyinin diametri 1.2 - 1.5 mm olan filterdən keçirməklə formaya salınmış, elektrik lampasının altında havada 24 saat müddətində qurudulmuş, sonra isə 4.5mm hündürlüklü silindirlər kimi doğranılmışdırlar. Formalaşdırılmış nümunələr 353K və 383K 4 saat müddəində qurudularaq 623K (2 saat) və 823K-də (4 saat) közərdilmişdir. Sintez olunmuş katalizatorların tərkibi cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3. Sintez olunmuş katalizatorların tərkibi.

İlkin daşıyıcı	Aktiv komponent	Katalizatorun tərkibi
HZSM-5	Zr,Co, SO_4^{2-} M-11	10%ZrO ₂ , 0.4%Co,2% SO_4^{2-} /HZSM-5
	Zr,Co, SO_4^{2-} M-12	10%ZrO ₂ , 0.4%Co,6% SO_4^{2-} /HZSM-5
	Zr,Ni, SO_4^{2-} M-20	10%ZrO ₂ , 0.4%Ni,2% SO_4^{2-} /HZSM-5

Usul İlkin seolitlərin modifikasiyası, qoyulmuş məqsəddən asılı olaraq müxtəlif metalların ion-hopdurma ilə daxil edilməsi, SO_4^{2-} ionlarının miqdarına görə hesablamaqla sulfatlaşdırıcı reagent $((NH_4)_2 SO_4)$ məhlulu ilə hopdurmaqla və bərkfazlı modifikasiyaladurma həyata keçirilmişdir.

Optimal M-11 katalizatoru üzərində BQB-nin izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı emalı prosesində katalizatorun aktivliyinə təsir edən aşağıdakı **texnoloji parametrlər** dəyişdirilmişdir:

- temperatur;
- həcmi sürət;
- reaksiya sistemində hidrogenin karbohidrogenə nisbətinin H_2/CH (mol) təsiri
- temperaturun təsiri

Reaksiyanın əsas texnoloji parametri onun reallaşdırılması temperaturudur. Cədvəl 4-dən görüldüyü kimi, BQB-nin çevrilmə prosesinin reallaşması 140-200°C temperatur intervalında

qənaətbəxşdir .

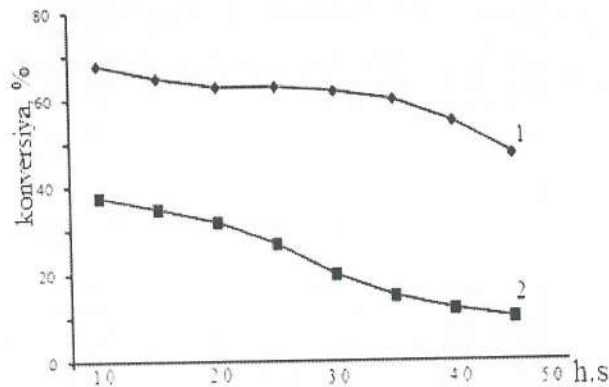
Cədvəl 4. BQB-nin M-11 katalizatoru üzərində çevrilmə məhsullarının paylanmasına temperaturun təsiri.
($H_2/CH=3$; $h.s.=2,5 s^{-1}$)

	Reaksiya məhsullarının paylanması, %										
	C ₁ - C ₂	C ₃	i-C ₄	C ₄	i-C ₅	C ₅	i-C ₆	C ₆	i-C ₇	C ₇	C ₇₊
İlkin xammalın tərkibi				1,0	1,0	1,2	5,0	3,8	22,0	6,5	59,5
T, °C											
140	-	-	-	-	24,3	2,8	22,6	3,6	3,2	5,7	37,8
160	-	-	0,9	-	29,3	4,6	28,7	3,4	4,5	3,4	25,2
180	0,5	2,2	15,2	3,0	24,6	9,7	23,5	3,3	2,4	1,8	13,8
200	4,8	25,3	27,5	2,4	8,3	12,4	7,9	2,8	1,8	0,8	6,0

Cədvəldən görüldüyü kimi, prosesin 200°C temperaturda aparılması karbohidrogen xammalının arzuolunmaz qaz alkanların əmələ gəlməsi ilə sərf olunmasına gətirib çıxardır. Temperaturun 140°C-yə qədər aşağı salınması katalizatorun aktivliyinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də, BQB-nin izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı emalını 160-180°C temperatur intervalında aparmaq daha münasibdir.

a) Həcmi sürətin təsiri

Katalizatın məhsullarının paylanması reaktantın verilməsinin həcmi sürətindən asılıdır. Şəkil 1-də C₇₊ parafinlərin konversiyasının və C₄ alkanların çıxımının BQB-nin reaksiyaya verilməsinin həcmi sürətindən asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 1. Xammalın verilməsinin həcmi sürətinin dəyişdirilməsinin BQB-nin M-11 katalizatoru üzərində çevrilməsinə təsiri.

temperatura 180°C,

1- C₇₊-in konversiyası,

2- C₄-ün çıxımı.

Bu təcrübələrdə həcmi sürətin nizamlanması reaksiyanın digər parametrlərini sabit saxlamaq şərti ilə, reaktora doldurulan katalizatorun kütləsini dəyişməklə aparılmışdır. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi həcmi sürət artdıqca C₇₊-in konversiyası azalır. 2.0 – 3.0 s⁻¹ qiymətlər intervalında qeyd olunan konversiya praktiki olaraq dəyişmir, məqsəd məhsul üzrə selektivlik isə artır. Ümumilikdə, 2.0–3.0 s⁻¹ həcmi sürətin azaldılması BQB-nin izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı emalı üçün daha optimaldır.

Beləliklə, optimal həcmi sürət 2,5 s⁻¹ seçilmişdir

b) hidrogenin karbohidrogenə nisbətini H_2/CH (mol) təsiri.

Çevrilmə hidrogen mühitində aparılır. Bu təsir həm birbaşa reaksiyaya təsir kimi, həm də qaz-daşıyıcının məhsulların reaksiya zonasından tez çıxardılmasını təmin edən rol kimi qəbul edilə bilər. Bütün şərtlər eyni olduqda hidrogenin təsirini öyrənmək üçün onun verilmiş sürətini H_2/CH nisbətini 1-dən 6-ya qədər dəyişməyə imkan verən 10-dan 60 ml/dəq-yə qədər dəyişmişlər.

Cədvəl 5. Hidrogenin BQB-nin çevrilməsinə təsiri.
 $T=180\text{ C}$, $h.s. = 2,5\text{ s}^{-1}$; $\tau=30\text{ dəq}$.

V_{H_2} ml/dəq	Konversiya, %	Katalizatın tərkibi, % (küt.)			
		C_4-	C_5-C_6	C_7	C_{7+}
10	77,5	21,0	60,8	4,2	14,0
20	76,5	20,9	61,1	4,2	13,8
30	74,5	18,5	63,0	4,3	14,2
40	69,8	13,0	67,2	4,6	15,2
50	42,5	7,9	59,6	7,6	24,9
60	30,2	5,6	48,6	10,7	35,1

Cədvəl 5-in nəticələrindən görünür ki, hidrogenin BQB-nin çevrilməsinə təsirinin iki sahəsi var. Birinci sahədə hidrogenin 0-dan 30ml/dəq sürətilə ($H_2/CH=1-3$) verilməsi zamanı proses C_{7+} -in konversiyasının və katalizatda karbohidrogenlərin paylanmasının cüzi dəyişməsi ilə müşayiət olunur. H_2/CH nisbətini 4-dən yuxarı olduğu çevrilmə zamanı C_{7+} -in konversiyasının azalması və eyni zamanda katalizatda C_7 alkanların miqdarının artması baş verir. Qeyd etmək lazımdır ki, C_{7+} -in çevrilməsinin azalması katalizatda C_4 -ün miqdarının analogi dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Nəzərə alsaq ki, BQB-nin çevrilməsində başlanğıc mərhələ C_7 və C_{7+} alkanların ilkin aktivləşməsidir, onda belə bir fikir irəli sürmək olar ki, H_2/CH nisbətini 1–3 intervalında hidrogen əsasən BQB-nin izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı çevrilməsi prosesində iştirak edir. H_2/CH nisbətini 4-dən yuxarı qaldırılması hidrogenin BQB-nin çevrilməsinə təsirinin dəyişməsinə gətirib çıxardır. Bu hallarda hidrogen reaktantın C_{7+} komponentlərinin aktivləşməsini çətinləşdirərək daşıyıcı qaz rolunu yerinə yetirir. Alınan nəticələr belə bir fikir irəli sürməyə imkan verir ki, atmosfer təzyiqində BQB-nin izomerləşdirici-disproporsionlaşdırıcı çevrilməsini aparmaq üçün H_2/CH nisbəti 2- 4 aralığında ən optimaldır və prosesin yerinə yetirilməsində $H_2/CH=3$ nisbəti seçilmişdir. Beləliklə, $H_2/CH=3$ nisbəti temperaturun, həcmi sürətin dəyişdirilməsilə BQB-nin aşağı temperaturlu emalını karbohidrogen xammalının arzuolunmaz qaz alkanları şəklində minimum itkisi ilə idarə etməyə imkan verir.

Beləliklə, BQB-nin M-11 katalizatoru ilə təmasının cədvəl 6-da cəmlənmiş nəticələri göstərir ki, reaksiya məhsulları əsasən butan, pentan, heksan, heptan, onların izomerləri, C_{7+} kimi yekunlaşdırılmış karbohidrogenlərdən ibarətdir və burada $C_1 - C_2$ karbohidrogenlərin miqdarı cüzdür. Bu zaman katalizatorun yüksək aktivliyi ilə yanaşı C_{7+} parafinlərin konversiyasının 36.4 – 90%-ə çatdığı 140 – 200°C temperatur intervalında tərkibində izomer tərkib hissələrin miqdarı 51.6 – 88% olan $C_5 - C_6$ alkanların toplanması üzrə kifayət qədər yüksək selektivlik müşahidə olunur. Çevrilmə məhsullarında 51.6 – 88% yüksək izomer məhsullardan ibarət olan $C_5 - C_6$ alkanların miqdarı artır (53.3 – 61.1%).

Cədvəl 6. BQB-nin optimal M-11 katalizatoru üzərində çevrilməsi.
 $T=180^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CH} = 1:3$; $h. s. = 2,5 \text{ s}^{-1}$

	konversiya, %	çıxım, %	çıxım, %
	Çev. ΣC_{7+} %	$\Sigma(C_5-C_6)$ %	$\Sigma i(C_5-C_6)\%$ $B\Sigma(C_5-C_6)\%$
İlkin xammal, tərkib %		11	54.5
$T, ^{\circ}\text{C}$			
140	36.4	53.3	88.0
160	57.6	66	87.8
180	76.8	61.1	78.8
200	90	31.4	51.6

Məlumdur ki, koks karbon və hidrogenin müxtəlif miqdarına ≥ 0 malik karbon birləşməsidir. Birbaşa qovulma benzinlərin çevrilmə prosesi aşağı temperaturalarda aparılması ilə əlaqədar olaraq, o dehidridləşmə prosesi ilə termodinamik olaraq mürəkkəbləşmir. İş prosesində katalizatorun stabilliyi karbon çöküntülərinin toplanması ilə müəyyən olunur və aparılan tədqiqatlar göstərir ki, bu çöküntülərin toplanması birbaşa qovulma benzininin komponentlərinin hidrokrekinq məhsulları ilə bimolekulyar qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Bu zaman C_{11} və C_{11} -dən yuxarı aralıq məhsulların (parafinlərin) əmələ gəlməsi onların qaynama temperaturundan daha aşağı temperaturalarda reallaşır və nəticədə onlar katalizator üzərində toplanaraq reaktantın katalizatorla təmasının qarşısını alırlar (reaktantın girişinə maneə törədirlər). Beləliklə, katalizatorun fəaliyyətinin stabilizə edilməsi məsələsinin müvəffəqiyyətli həlli, uyğun aralıq birləşmələrin parçalanmasından ibarətdir. Prosesin aparılma şəraitində onların toplanması iki amillə – hidrokrekinq və ya hidrogenolizlə məhdudlaşır. Əmələ gələn və toplanması katalizatorun aktivliyinin itirilməsinə gətirib çıxardan yüksəkmolekullu parafinlərin parçalanması probleminin həlli üçün katalizatorun destruktiv aktivliyini ona hidrogenolizləşdirici xassəsi yüksək olan VIII B qrupu elementləri kimi komponentlərin daxil edilməsi ilə yüksəltmək lazımdır. Ona görə də, katalizatora hidrogenolizləşdirici xassə vermək məqsədi ilə, prosesin stabilizə edilməsi üçün seolit komponentinin tərkibinə nikel daxil edilmişdir. Bunun üçün kompozision katalizatorun tərkibinə daxil olan HZSM-5 nikkelle (0.4 küt.%) ikinci rüb üçün verilmiş hesabatda təsvir edilmiş metodika ilə modifikasiya olunmuşdur və kompozit M-20 -0.4 %Ni/ HZSM-5/ SO_4^{2-} (2%) – ZrO_2 (10%)/ Al_2O_3 (25%) sistemi sintez olunmuşdur.

M-11 və M-20 katalizatorlarının üzərindəki karbon çöküntülərinin miqdarının təyini oksidləşdirici emalla aparılmışdır.

Təcrübələri aparmazdan əvvəl, qurğu təsirsiz qazla (He) (1 saat) təmizlənir. Sonra katalizator 4l/saat sürəti ilə 500°C -də hava ilə işlənir. Ayrılan CO_2 və H_2O miqdarı, askarid və anhidron ilə udulması və sonradan həmin kapsulaların qravimetrik analizi ilə təyin edilmişdir. Əlavə olaraq, reaksiya prosesində əmələ gələn karbon çöküntülərinin «TruSpec Micro» firmasının C, H, N, S miqdarını təyin edən element analizatorunun tətbiqi vasitəsilə analiz edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, səhvə yol verməmək üçün reaktora daxil olan hava da askarid və anhidron ilə doldurulmuş kapsuladan buraxılır.

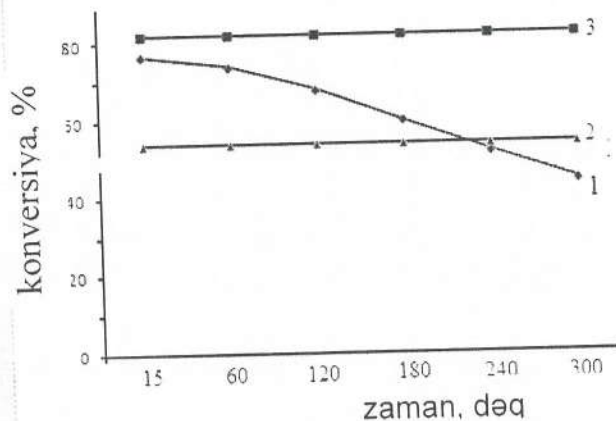
Cədvəl 7-də M-11 və M-20 katalizatorları üzərində karbon çöküntülərinin toplanması üzrə bu prosesə reduksiya temperaturunun və hidrogenolizləşdirici metalın təsirini göstərən nəticələr verilmişdir.

Cədvəl 7. M-11 və M-20 (Ni, Co/HZSM-5/SO₄²⁻-ZrO₂) katalizatorları üzərində karbon çöküntülərinin (KÇ) toplanması.
T=180°C , H₂ /CH =3; h.s.= 2.5s⁻¹

Katalizator	Red. temp., °C	Zaman, saat	KÇ, q	KÇ %	C(q)	H(q)	C/H
M-11	380	0.5	0.035	0,88	0.03	0.005	0.17
		1.0	0.052	1,31	0.045	0.007	0.16
		2.0	0.056	1,41	0.048	0.008	0.17
	500	0.5	0.018	0,45	0.015	0.003	0.20
		1.0	0.027	0,67	0.023	0.004	0.17
		2.0	0.04	1,0	0.034	0.006	0.18
M-20	380	3.0	0.022	0,55	0.019	0.003	0.16

Cədvəl 7-dən görüldüyü kimi, Co-a malik olan 380°C-də reduksiya olunmuş M-11 nümunəsində karbon birləşmələrinin toplanması 15 dəqiqədə 0.88%-dən 1.6 dəfə artaraq 120 dəqiqədə 1.41%-ə çatır. M-11-in 500°C-də reduksiyası, bu göstəricini 1%-ə qədər aşağı salır. Şəkil 2-də, tədqiq olunan katalizatorlar üzərində C₈₊-in konversiyasının təcrübələrin davam etmə müddətindən asılı olaraq dəyişməsi göstərilmişdir. Bu nəticələrdən görünür ki, reduksiyaedici emalın temperaturunu artırılması, KÇ-nin toplanmasını azaltmaqla yanaşı, katalizatorun stabilliyinin də yüksəlməsinə gətirib çıxardır.

Belə dəyişmə kobaltın reduksiya olunması və onun hidrogenolizləşdirici aktivliyinin yüksəlməsi ilə əlaqədardır. Bununla yanaşı, şəkil 2-dən görüldüyü kimi, M-11-in aktivliyi onun emal temperaturunun artması ilə azalır. Beləliklə, bu halda SO₄²⁻ ionlarının arzuolunmaz reduksiyası baş verir və şəkil 2-dən də görüldüyü kimi, bu katalizator öz aktivliyini uzun müddət (3 saatdan çox) stabil saxlayır. M-20 katalizatorunda hətta işləmə müddətinin 3-cü saatında KÇ toplanması 0.55% təşkil edir. Beləliklə, nikelin daxil edilməsi onun hidrogenolizləşdirici xassəsi ilə əlaqədar olaraq, karbon çöküntülərinin toplanmasını azaldır.



Şəkil 2. C₇₊-in müxtəlif katalizatorlar üzərində konversiyasına təcrübələrin davam etmə müddətinin təsiri.

T=180°C , H₂ /CH=3; h.s.= 2,5s⁻¹.

1-katalizator Co, HZSM-5/SO₄²⁻-ZrO₂, (500°C-də hidrogenlə reduksiya)

2- katalizator Co, HZSM-5/SO₄²⁻-ZrO₂ (380°C-də hidrogenlə reduksiya)

3- katalizator Ni, HZSM-5/SO₄²⁻-ZrO₂ (500°C-də hidrogenlə reduksiya)

Bu şəkilin 1 əyrisindən görünür ki, 380°C reduksiya olunmuş M-11 nümunəsi fəaliyyətinin təxminən 60-cı dəqiqəsində öz aktivliyini itirməyə başlayır. M-11 katalizatoru 0.4% kobalta

malikdir, ona görə də, katalizatorun reduksiyaedici emal temperaturunun aşağı olmasını (380°C), yəni yuxarıda göstərilən təcrübələrdə kobaltın tam reduksiya olunmadığını nəzərə alaraq, katalizator əlavə olaraq

500°C-də hidrogenlə emal edilmişdir. Bunun nəticəsində katalizatorun işləmə stabilliyi artır, ancaq yüksəkmolekullu komponentlərin konversiyası azalır. Bu halda, katalizatın tərkibi praktiki olaraq dəyişilmir, başqa sözlə, izokomponentlərin normal alkanlara nisbəti sabit qalır. 500°C-də reduksiya olunmuş M-20 katalizatoru 5 saata qədər müddətdə stabil işləyir.

Beləliklə, aşağı temperaturlarda VIII-b qrup elementləri reaksiyanın aralıq yüksəkmolekullu intermediatlarının parçalanması prosesində iştirak edərək hidrogenolizləşdirici rolunu yerinə yetirirlər. Bunun sübutu M-11-in hidrogen axınında yüksək temperaturlu emalından sonra, C₇₊-in konversiyasının stabilliyinin qeyd olunan artımıdır.

Nikel yaxşı reduksiya olunmaq qabiliyyətinə malik olduğundan, 380°C temperatur onun tam reduksiyasına kifayət edir (SO₄²⁻ anionlarına toxunmadan) və M-20 katalizatoru M-11 katalizatoruna nisbətən daha yüksək aktivliklə 5 saatdan az olmayaraq stabil işləyir. Onun üzərində C₇₊-in konversiyası reaksiyanın aparılmasının eyni şəraitində 82% olur. Bununla yanaşı, M-20 üzərində BQB-nin çevrilməsi qaz halında olan alkanların, xüsusilə də metanın, yüksək çıxımı ilə xarakterizə olunur. Ona görə də, burada Ni-ə malik katalizator katalitik sistemin fəaliyyətinin stabilliyinə nail olmaq üçün VIII B qrupu elementlərinin rolunu təsdiq edən nümunə kimi təqdim olunur. Beləliklə, istifadə edilən katalizatorların aktivliklərini itirmə sürəti onların səthində uyğun birləşmələrin toplanma sürəti ilə düz mütənasib, bu birləşmələrin hidrokrekinqi/hidrogenolizi ilə tərs mütənasibdir.

Usul. Reaksiya prosesində əmələ gələn karbon çöküntülərinin analizi LECO firmasının «TruSpec Micro» aparatında yoxlanılmışdır. Ayrılan CO₂ və H₂O-nun miqdarı askarid və anhidron ilə doldurulmuş kapsulalarda udulması və sonradan qravimetrik analizi ilə təyin edilmişdir.

Sintez olunmuş M -11 katalizatoru üçün müxtəlif üsullarla (İQS, RFA, BET, EPR) fiziki -kimyəvi xassələri təyin olunmuşdur.

1. Tekustura xüsusiyyətlərinin təyini

Mak-Ben tərəzisi ilə təmin olunmuş vakuum qurğusunda benzolun adsorbsiyası vasitəsilə M-11 katalizatorunun tekustura xüsusiyyətlərinin təyini edilmişdir. Benzolun adsorbsiyasının tekustura izotermələrinin təcrübü təyini 20°C aparılmışdır. Bunun üçün 50 – 60 mq miqdarında katalizator nümunəsi asılı vəziyyətdə olan dərəcələnməmiş qravimetrik spirala yerləşdirilir, sonra onlar molibden şüşədən ibarət olan kapsulaya yerləşdirilir və kapsula birləşdirilir. Sonra distillə edilmiş benzol ampulaya yerləşdirilir, dondurulur və qurğunu otaq temperaturunda (3 saat)10⁻⁴ torr-yə qədər havasızlaşdırırlar (vakuum yaradırlar), bundan sonra içərisində nümunə olan kapsulada temperaturu 300°C-yə qədər qaldırırlar və havasızlaşdırmanı davam etdirirlər. Vakuum yaradılmasına nəzarəti BT-2A və BİT-2 vakuometrinə istifadə etməklə həyata keçirirlər. Adsorbatın udulması nəticəsində spiralın uzanması (l) KM-6 katetometri ilə, udulan kütlə isə aşağıdakı formulla təyin edilir.

$$m=k \cdot l$$

burada k- spiral sabitidir, mq/mm.

M-11 katalizatorunun xüsusi səthinin sahəsini hesablamak üçün BET adsorbsiya tənliyindən istifadə edilmişdir:

$$\alpha = \frac{am \cdot c \cdot h}{(1 - h)[1 + (c - 1)] \cdot h}$$

Burada α – nümünəyə adsorbsiya olunmuş benzolun miqdarıdır; m·mol/q;
 α_m - monolaylı dolmanın tutumu; m·mol/q;
h- P/P_s – təcrübə temperaturunda tarazlıq təzyiqinin (P) benzolun doymuş buxarlar təzyiqinə nisbətidir, Pa;

c- molyar adsorbsiya istiliyidir.

Avoqadro ədədindən - $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$ molekul/mol və benzol molekulunun tutduğu sahənin qiymətindən - $\omega=40 \cdot 10^2$ nm² istifadə edərək nümunələrin xüsusi səthlərinin sahəsi aşağıdakı formulla təyin edilmişdir:

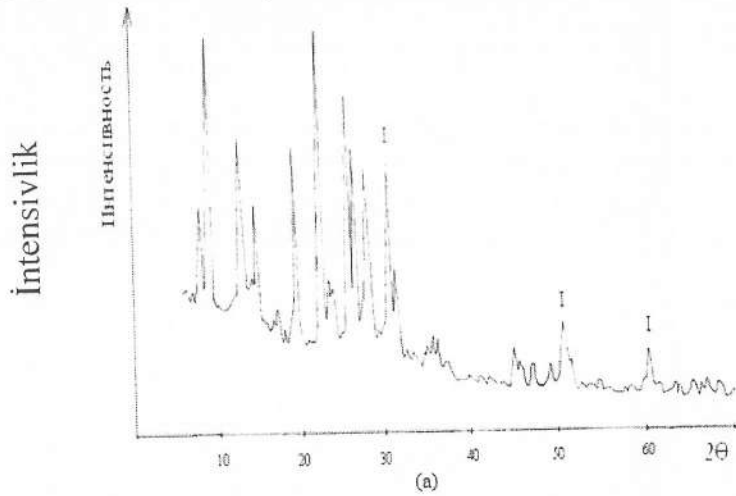
$$S=\alpha_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-18}$$

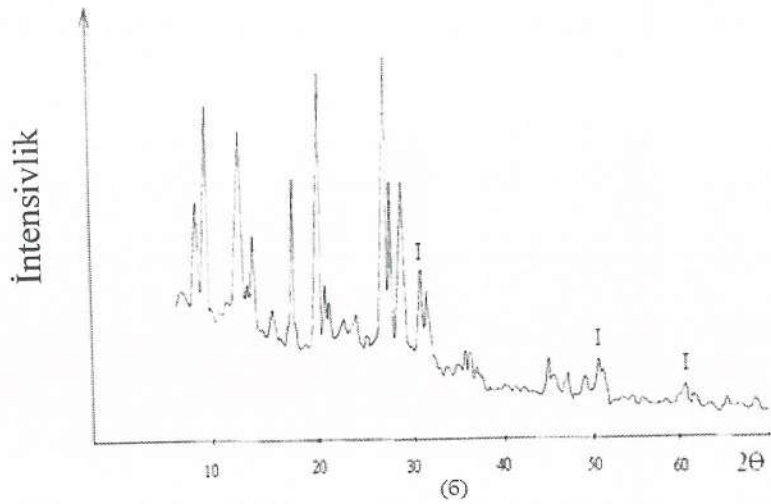
Alınmış nəticəyə görə M-11 katalizatoru üçün $S_{xüsusi} = 105 \text{ m}^2/\text{q}$, $u=0,34 \text{ sm}^3/\text{q}$

Usul Mak-Ben tərəzisi ilə təmin olunmuş vakuum qurğusunda benzolun adsorbsiyası vasitəsilə BET tənliyindən istifadə olunmaqla təyin edilmişdir.

2. Difraktometrik analiz

İstifadə olunan nümunələrin quruluşunun saxlanmasına nəzarət üçün onlar $\text{CuK}\alpha$ şüalandırıcısına və Ni filtrinə malik Bruker D&advans difraktometrindən istifadə edilməklə difraktometrik analizə uğradılmışdır. Bunun üçün əvvəlcədən standart işlənməyə məruz qalmış istifadə olunmuş və təzə nümunələrin spektrləri tətbiq edilməklə rentgenfaza analizinin prinsipindən istifadə edilmişdir. Nümunə üçün şəkil 3-də 10%ZrO₂, 0,4% Co, 2%SO₄/HZSM-5, 25% Al₂O₃ katalitik sisteminin difraktoqramı təsvir edilmişdir.





Şəkil 3. 10%ZrO₂, 0,4% Co,2%SO₄²⁻/HZSM-5, 25% Al₂O₃ nümunəsinin difraktoqramı. 500°C-də hava axınında yüksək temperaturlu işləməyə qədər (a); 700°C-də hidrogen axınında yüksək temperaturlu reduksiyaedici közərtmədən sonra (b).

Bu difraktoqramlardan görüldüyü kimi, kompozision katalizatorun komponentləri temperaturada işləmənin təsirinə, seolit komponenti isə onların modifikasiyaedici emalı şəraitinə qarşı davamlıdır. Bunu təcrübi difraktoqrama xətlərinin xarakterinin cihazın proqram bazasında olan etalon difraktoqrammanın (ASTM) ilə müqayisəsi sübut edir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu difraktoqramlarda sirkonium-dioksidin tetraqonal fazası üçün xarakterik olan xətlər aydın görünür. Anion-modifikasiya olunmuş sirkonium-dioksidin n-alkanların aşağı temperaturlu quruluş izomerliyində aktivlik göstərməsinə səbəb onun bu tetraqonal fazasıdır. **Usul** - monoxromatlaşdırılmış CuK_α şüalanma və Ni filtrili toz hallı rentgen difraktometri Bruker D&advans-dən istifadə edilməklə aparılmışdır.

3. İQ spektral analiz

İQ spektral analizi aparmaq üçün nümunələr əvvəlcədən sıxılaraq 10 – 15mq/sm³ sıxlıqlı tabletlər halına salınır. Hazırlanmış tabletlər vakkum qurğusuna yerləşdirilir və 400-450°C temperaturda (3 saat) 10⁻⁴ torr. qalıq təzyiqdə vakuumlaşdırılır. Vakuumlaşdırma qurtardıqdan sonra qurğuya yüksək təmizlikli helium buraxırlar, temperaturu otaq temperaturuna qədər aşağı salırlar və nümunəni küvetə keçirərək diffuziya əksətdirmə çevricisinə malik ALPA-Fure İQ spektrometrində İQ speltrləri yazılır. Spektrlər 4 sm⁻¹ imkanla qeydə alınıb. Lazım olduqda, nümunənin İR spektrləri FT-IR Lumos mikroskopdan (BRUKER firması) istifadə edilərək, onların səthdə lokalizasiyası ilə birləşdirilmişdir. Spektrlərin fasiləsiz qeyd oblastı 600 – 4000sm⁻¹-dir.

Cədvəl 8. Kompozision katalizatorların anionmodifikasiya olunmuş komponentlərinin fiziki-kimyəvi xarakteristikaları.

Katalizator	SZ
anion, % (kütlə)	2 SO ₄ ²⁻ (SO ₃ ²⁻) [*]
S _{xüs.BET} , M ² /q;v=sm ³ /q	105; 0,34
Faza sistemi, ZrO ₂ %	t -90;m-10%
İQS,sm ⁻¹	1015, 1395, 3635
UZ təyin edilməsi	S=0 (SOZr) (OH)

*SO₃-ə nəzərən hesablanmışdır.
t -tetraqonal; m-monoklin.

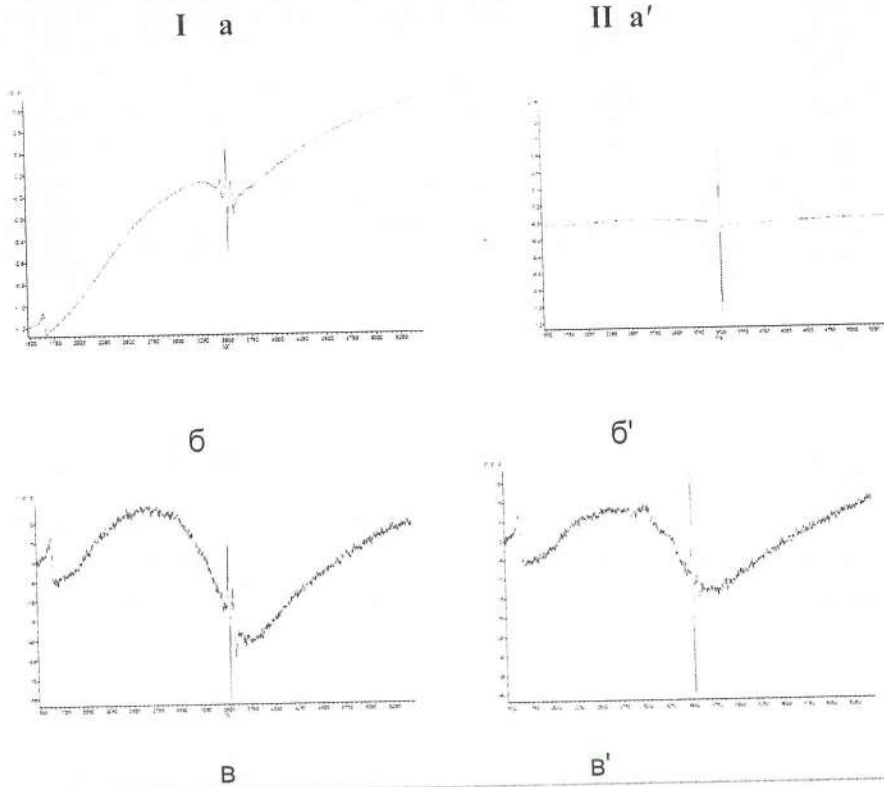
Anionmodifikasiya olunmuş sirkonium-dioksid (SZ) ZrO_2 -nin iki fazasındadır (t -tetraqonal; m-monoklin). Qeyd edilən anionların olması əmələ gələn kristallik ZrO_2 -nin n-alkanların aşağıtemperaturlu aktivləşməsinə səbəb olan termodinamik davamsız tetraqonal faza ilə zənginləşməsinə imkan yaradır. Bununla yanaşı, sirkonium-dioksidin tetraqonal faza ilə zənginləşməsi, daha inkişaf etmiş səthin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Cədvəl 8-in nəticələrindən görünür ki, qeyd edilən qruplara uyğun gələn UZ SZ-də bütün həcmdə iştirak edir. Hidroksil qrupları ilə bağlı olan UZ (3635 cm^{-1}) meydana çıxması diqqəti xüsusi olaraq özünə cəlb edir. SZ-də bu zolaq zəif ifadə olunur (yayılmış, az intensivlikli).

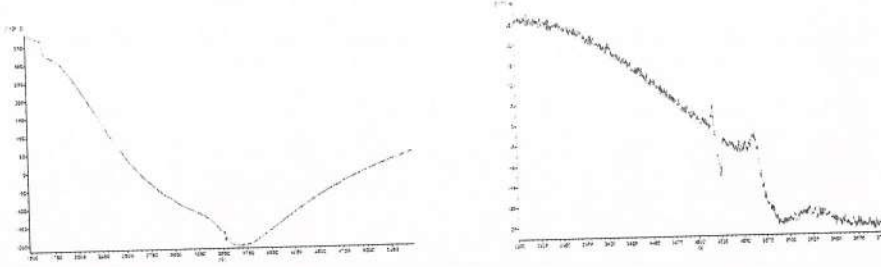
Usul. ALPA-Fure İQ spektrometrində tədqiq edilmişdirlər, lazım gəldikdə nümunələrin İQ spektrləri İQ-Fure mikroskopu Lumos-dan (BRUKER firması) istifadə edilməklə onların səthdə lokallaşması ilə bir araya gətirilmişdir.

4. EPR tədqiqatlar

EPR metodu ilə sintez olunmuş nümunələrin paramaqnit mərkəzlərin radikal təbiəti tədqiq olunmuşdur. Bu nümunələrin EPR spektrləri "Bruker Bio Spin" radiospektrometrində çəkilmişdir.

Şəkil 4-də təsvir olunmuş EPR spektrlərindən görünür ki, kompozision katalizatorlar mürekkəb quruluşa malikdirlər. $2\%SO_4^{2-}/10\%ZrO_2$ spektri $\Delta H_{en}1.30 \text{ mTл}$, $g=2.00$ tripletinin, mərkəzi sinqletin ($\Delta H_{sup.}=1.8\text{mTл}$, $g=2.00$) və sinqletin ($\Delta H_{en.}=5 \text{ mTл}$, $g=4.26$) superpozisiyası kimi təmsil olunur. $6\%SO_4^{2-}/10\%ZrO_2$ katalizatorunun EPR spektri sinqlet ($H_{en.}=1.8 \text{ mTл}$, $g=2.00$) və $g=4.26$ -lı zəif sinqletdən (şək.4.-la') ibarətdir.





Şəkil.4. EPR spektri 2%(I) və 6%(II) SO_4^{2-} , 10% ZrO_2 Co/HMOR və HZSM-5-də $\text{Ia-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2$; $\text{Ib-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{HMOR}$; $\text{Iv-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{HZSM-5}$ $\text{IIa'-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2$; $\text{IIb'-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{HMOR}$; $\text{IIb'-SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{HZSM-5}$ Co/HMOR nümunəsinə sulfatlaşdırılmış sirkonium-dioksit (10% $\text{ZrO}_2/6\%\text{SO}_4^{2-}$) əlavə etdikdə EPR spektri (şək.4. – II b') mordenitdə olan Cr^{3+} -dən xətt kimi ($\Delta H_{en.}=99,0$ mTl, $g=2.12$), sinqlet($\Delta H_{en.}=1.8$ mTl, $g=2.00$) və $g=4.26$ -lı sinqlet kimi göstərir.

Göstərilən EPR spektrlərindən (şək.4. II b') görüldüyü kimi 10% $\text{ZrO}_2/\text{Co}/6\%\text{SO}_4^{2-}/\text{HMOR}$ katalizatorunda radikalın qatılığı cüzi dəyişir, mordeniti HZSM-5 ilə əvəz etdikdə isə müşahidə olunan sinqlet itir və iki sinqlet ortaya çıxır (şək.4.- IIv). 6% $\text{SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Co}/\text{HZSM-5}$ -dən fərqli olaraq Co/HZSM-5-ə 2% $\text{SO}_4^{2-}/10\%\text{ZrO}_2$ əlavə etdikdə EPR spektri tamamilə itir (şək.4 - Iv). Nümunələrin EPR tədqiqinin nəticələrini onların katalitik xassələri ilə müqayisəsi göstərir ki, kompozision sistemin komponentləri arasında EPR spektrinin dəyişməsinə gətirib çıxardan qarşılıqlı təsir mövcuddur və göstərilmişdir ki, nümunələrin modifikasiyası müəyyən dəyişikliklərə səbəb olur. Bu nəticələr kompozision katalitik sistemin komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsiri sinkretizasiya reaksiyasının getməsinə imkan yaradılması ilə şərh etməyə imkan verir. Belə qarşılıqlı təsirin nəticəsi kompozision sistemin tədqiq olunan prosesdə akyivliyinə gətirib çıxardan sinergizmdir

Usul. EPR spektrləri "Bruker Bio Spin" radiospektrometrində çəkilmişdir.

5. Kinetik tədqiqatlar

Kinetik təcrübələr kvars reaktora malik axın tipli laboratoriya qurğusunda 140 - 200°C-də, karbohidrogen xammalının 1 - 4 saat⁻¹ həcmi sürətində aparılmışdır. Xarici diffuziyanın təsirini aydınlaşdırmaq üçün katalizatorun miqdarı 3-dən 8 q-a qədər dəyişdirilmişdir. Diffuzion qalıqların BQB izomerləşmə prosesinə təsirini müəyyənləşdirmək üçün, avtomatlaşdırılmış laboratoriya qurğusunda reaktorun ölçülərini (4 müxtəlif ölçülü reaktor: eni- 1,5sm; 2sm; 2,5sm; 2,7sm) variasiya etməklə tədqiqatlar aparılmışdır. Prosesin fəaliyyət göstərməsini xarakterizə edən göstəricilərin aşkar edilməsi ilə bağlı olan riyazi tədqiqatlar təcrübələrin riyazi planlaşdırılması metodu əsasında aparılmışdır. Model "qara qutu" prinsipi üzrə qurulmuşdur və giriş və çıxış parametrləri arasında analitik əlaqə müəyyən edilmişdir. Prosesin asılı olmayan dəyişəni kimi: temperatur X_1 , reaksiyanın davam etmə müddəti X_2 , çıxış dəyişənləri kimi isə: reaksiya məhsulları Y_1 , küt.%, burada $I = 1.7$, uyğun olaraq i-C₅, C₅, i-C₆, C₆, i-C₇, C₇, C₇₊ çıxımı qəbul edilmişdir. Statistik analizin bütün hesablamaları və nəticələrin vizuallaşdırılması STATISTICA programından istifadə edilməklə aparılmışdır. Reqressiya modelinin əmsallarının qiymətini almaq üçün reqressiya səhvlərinin cəmlərinin kvadratları minimumlaşdırılmışdır:

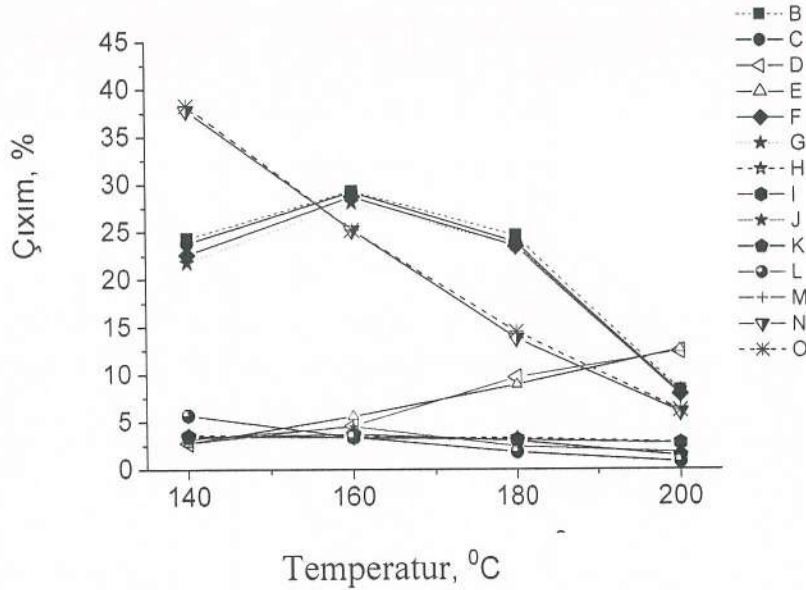
$$\sum_i (y_i - b_1 - b_2x_1 - b_3x_2 - \dots - b_nx_n^2)^2 \rightarrow \min$$

Dispersiyanın qiymətləndirilməsi aşağıdakı formul üzrə aparılmışdır:

$$S^2 = (\sum (Y_i - \bar{Y})^2) / (N - P - 1)$$

burada S - regressiya səhvidir.

Reaksiyanın sürət sabitlərinin (Ks) hesablanması konversiya şəraitindən asılı olaraq MATLAB (STATISTICA) programından istifadə edilərək aparılmışdır. Sürət sabitlərinin tapılmış qiymətlərinə görə Arrhenius tənliyindən istifadə etməklə aktivləşmə enerjisi (E_a) hesablanmışdır. Şəkil 5,6-da giriş və çıxış parametrlərinin təcrübi qiymətləri təsvir edilmişdir.



Şəkil 5. Birbaşa qovulma benzini M-11 katalizatoru üzərində çevrilmə məhsullarının paylanmasının temperaturdan asılılığı. T_{qarışdırıcı} = 160°C, τ = 15dəq.

B- iC_{5təc}; C- iC_{5hes}; D- C_{5təc}; E- C_{5hes}; F- iC_{6təc}; G- iC_{hes}; H- C_{6təc};
I- C_{6hes}; J- iC_{7təc}; K- iC_{7hes}; L- C_{7təc}; M- C_{7hes}; N- C_{7+təc}; O- C_{7hes}

Onda reaksiya məhsullarının çıxımını Y_i təsvir edən regressiya tənliyi aşağıdakı formada olur:

$$Y_1 = -311,655 + 0,00011 * X_1 + 0,000014 * X_2 + 4,26 * X_1 X_2 - 0,01331 X_1^2 + 0,00017 * X_2^2$$

$$Y_2 = -5,465 + 0,00012 * X_1 - 0,012125 * X_2 + 0,000526 * X_1 X_2 - 0,000526 X_1^2 + 0,00023 * X_2^2$$

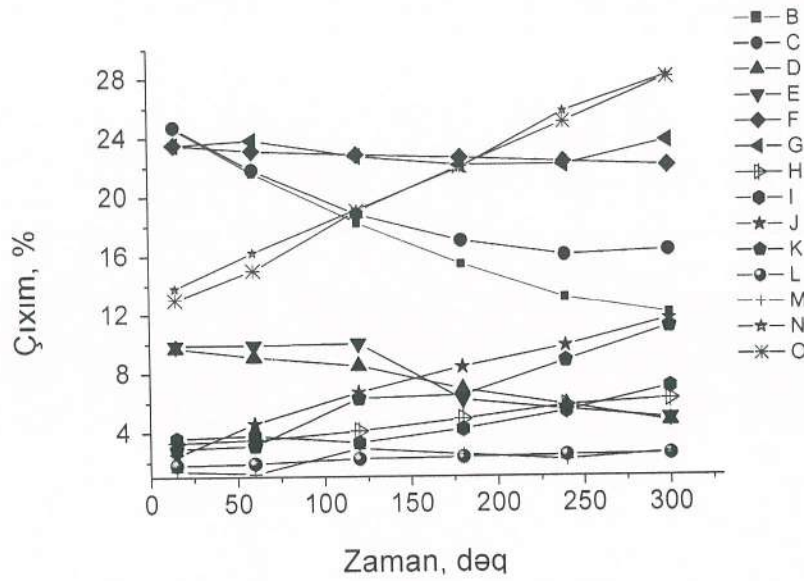
$$Y_3 = -324,595 + 0,00009 * X_1 + 0,000011 * X_2 + 0,9729 * X_1 X_2 - 0,0135 * X_1^2 + 0,0000012 * X_2^2$$

$$Y_4 = 0,075 + 0,00012 * X_1 + 0,00013 * X_2 + 0,013487 * X_1 X_2 - 0,00019 * X_1^2 + 0,0002 * X_2^2$$

$$Y_5 = -25,395 + 0,00012 * X_1 + 0,000032 * X_2 + 0,01692 * X_1 X_2 - 0,00119 * X_1^2 + 0,000012 * X_2^2$$

$$Y_6 = 39,855 + 0,00012 * X_1 + 0,000013 * X_2 - 0,05504 * X_1 X_2 - 0,000813 * X_1^2 + 0,00014 * X_2^2$$

$$Y_7 = 196,68 + 0,000002 * X_1 + 0,000013 * X_2 - 0,02612 * X_1 X_2 - 0,003 * X_1^2 + 0,00013 * X_2^2$$



Şəkil 6. Birbaşa qovulma benzininin M-11 katalizatoru üzərində çevrilmə məhsullarının paylanmasının zamandan asılılığı. $T_{\text{reak}}=180^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{qarışdırıcı}}=160^{\circ}\text{C}$, $\tau=15\text{dəq}$.

B- $i\text{C}_{5\text{tac}}$; C- $i\text{C}_{5\text{hes}}$; D- $\text{C}_{5\text{tac}}$; E- $\text{C}_{5\text{hes}}$; F- $i\text{C}_{6\text{tac}}$; G- $i\text{C}_{\text{hes}}$; H- $\text{C}_{6\text{tac}}$;
I- $\text{C}_{6\text{hes}}$; J- $i\text{C}_{7\text{tac}}$; K- $i\text{C}_{7\text{hes}}$; L- $\text{C}_{7\text{tac}}$; M- $\text{C}_{7\text{hes}}$; N- $\text{C}_{7+\text{tac}}$; O- $\text{C}_{7\text{hes}}$

$$Y_1=0,0000012*X_1-0,07513*X_2+0,0000961*X_1X_2+25,745*X_1^2+0,000146*X_2^2$$

$$Y_2=0,0000012*X_1-0,0007513*X_2+0,0000146*X_1X_2+0,000034*X_1^2+6,8864*X_2^2$$

$$Y_3=23,49+0,00000124*X_1+0,000044*X_2+0,0001513*X_1X_2+0,0000776*X_1^2+0,0000573*X_2^2$$

$$Y_4=1,2+0,00002314*X_1+0,000042*X_2+0,000114*X_1X_2+0,0000475*X_1^2+0,184*X_2^2$$

$$Y_5=2,9+0,0000124*X_1+0,00000121*X_2+0,000143*X_1X_2+0,0000375*X_1^2+0,000163*X_2^2$$

$$Y_6=3,478+0,0000353*X_1+0,0000274*X_2-0,000541*X_1X_2-0,0000885*X_1^2+0,0000126*X_2^2$$

$$Y_7=13,04-0,0000564*X_1+0,0000011*X_2+0,000013*X_1X_2-0,0000014*X_1^2+0,000003*X_2^2$$

Alınan riyazi modellər nəinki yalnız təcrübələrin verilmiş aparılma şəraiti üçün cavab funksiyasının qiymətini əvvəlcədən söyləməyə imkan verir, həm də cavab səthinin forması haqqında məlumat verir. Bu səthlərin tədqiqi texnoloji prosesin optimal şəraitinin seçilməsi üçün vacibdir.

Həmçinin $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ və $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ üçün aşağıdakı məhdudiyətlərdə optimallaşdırma məsələsi həll edilmişdir:

1. $140 \leq X_1 \leq 200$
 $0,8 \leq X_2 \leq 1,2$
 $F_{\text{max}} = 30,1\%$ $X_1=143^{\circ}\text{C-də}$; $X_2=1,001$ $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ üçün
2. $140 \leq X_1 \leq 200$
 $3,7 \leq X_2 \leq 4,0$
 $F_{\text{max}} = 3,9\%$ $X_1=141^{\circ}\text{C-də}$; $X_2=3,8$ $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ üçün

Burada F reaksiya məhsullarının çıxımıdır

Beləliklə, təcrübi məlumatlardan çıxış edərək, riyazi tədqiqatlar aparılmış və prosesin reaksiya məhsullarının çıxımının giriş parametrlərindən (temperatur və kontakt müddəti) asılılığını təsvir edən regressiya modeli yaradılmışdır. Prosesin tərtib edilmiş statik modeli əsasında həll edilmiş pentan və heksanın izomerlərinin çıxımının optimallaşdırılması məsələsi alınmış təcrübi məlumatları qənaətbəxş təsvir edir.

Reaksiyaların sürət sabitlərinin tapılmış qiymətlərinə görə Arrhenius tənliyindən istifadə etməklə aktivləşmə enerjisi (E_a) hesablanmışdır.

Cədvəl 9. Hesablanmış sürət sabitlərinin və aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri.

Karbohidrogenlər	t, °C	K_1	K_2	E_{akt} , kc/mol
C ₇₊	130	0,0593	1197,80	25,0
	190	0,020858		
	250	0,00144		
	310	0,001064		
iC ₅ H ₁₂	130	0,1555	2248	24,0
	190	0,025075		
	250	0,0094		
	310	0,001756		
Σ(C ₅ -C ₆)	130	0,0593	16,05	7,0
	190	0,020858		
	250	0,00144		
	310	0,001064		
iC ₆ H ₁₄	130	1,04	41,62	9,0
	190	0,949529		
	250	0,3222		
	310	0,254593		

E_a və K_s -nin alınan qiymətlərinə əsasən belə nəticəyə gəlinmişdir ki, BQB-nin çevrilməsinin məhdudlaşdırıcı mərhələsi C₇₊ komponentlərinin aşağı aktivləşmə enerjisində malik olduğu üçün daha asan gedən ilkin izomerləşməsidir.

Birbaşa qovulma benzinlərinin çevrilmə reaksiyalarının getmə sahələrini təyin etmək üçün iki sıra təcrübə aparılmışdır. Birinci sıra təcrübələr daxili diffuziyanın təsirini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə aparılmışdır və bunun üçün katalizator dənələrinin ölçüsünün birbaşa qovulma benzininin çevrilməsinə (C₇₊ karbohidrogenlərin konversiyasına) təsiri öyrənilmişdir. Alınan nəticələr (cədvəl 10) göstərir ki, öyrənilən şəraitdə daxilidiffuziya ləngidilməsi yoxdur. Təcrübələrin ikinci sırası xarici diffuziyanın təsirini təyin etmək üçün qoyulmuşdur, bunun üçün təcrübələr xammalın müxtəlif xətti sürətlərində aparılmışdır (cədvəl 10). Alınan nəticələr (cədvəl 10) göstərir ki, öyrənilən şəraitdə daxilidiffuziya və xaricidiffuziya ləngidilmələri yoxdur və proses kinetik sahədə gedir.

Cədvəl 10. Katalizator dənələrinin ölçülərinin və xətti sürətin birbaşa qovulma benzininin çevrilməsində C₇₊ karbohidrogenlərin konversiyasına təsiri

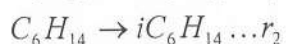
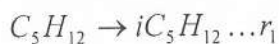
Dənələrin hündürlüyü, h, mm	Katalizatorun miqdarı, m, q	Temperatura, °C											
		160				180				200			
		C ₇₊ konversiyası, %		Σ(C ₅ -C ₆) çıxımı, küt.%		C ₇₊ konversiyası, %		Σ(C ₅ -C ₆) çıxımı, küt.%		C ₇₊ konversiyası, %		Σ(C ₅ -C ₆) çıxımı, küt.%	
		*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	*	**
2	5	57.6	57.4	66.0	65.9	76.8	76.4	61.1	59.6	90.0	90.2	31.4	31.2
4	8	57.2	57.0	65.5	65.2	76.0	76.3	61.0	60.9	89.9	90.0	31.0	31.4
6	10	57.9	57.6	65.9	65.4	76.4	76.0	59.9	61.0	90.5	90.5	31.3	31.2

*- h variasiyası; m= 5 q

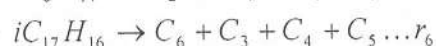
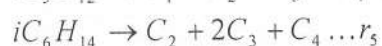
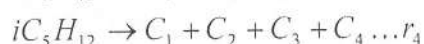
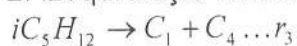
** m variasiyası; h=2mm

Alınan nəticələr əsasında Gibbs və Xariuti qaydası nəzərə alınmaqla aşağıdakı müstəqil marşrutlar toplusu seçilmişdir:

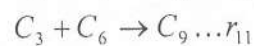
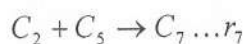
1. Karbohidrogenlərin izomerləşməsi



2. izoquruluşlu karbohidrogenlərin parçalanması



3. C₂-C₇ karbohidrogenlərin bimolekulyar çevrilməsi



4. Yüksək molekullu karbohidrogenlərin şaxəli quruluşlu C₅-C₇ alkanlara parçalanması

$$C_{11} \rightarrow C_5 + C_6 \dots r_{13}$$

$$C_{11} \rightarrow C_7 + C_4 \dots r_{14}$$

Karbohidrogenlərin reaksiya zonasında iştirak edən bu paralel-ardıcıl çevrilmə marşrutları katalizatorun müxtəlif aktiv mərkəzlərinin iştirakı ilə gedə bilər.

Yuxarıda göstərilən marşrutlar üzrə ilkin karbohidrogenin çevrilmə və reaksiya məhsullarının toplanma sürəti aşağıdakı tənliklərlə hesablanmışdır:

$$\omega_1 = r_1 - r_3 - r_4 - r_7 - r_{10} + r_{13} \quad (\omega_{i-C_5H_{12}})$$

$$\omega_2 = r_2 - r_5 - r_8 - r_{11} + r_{13} \quad (\omega_{i-C_6H_{14}})$$

$$\omega_3 = r_7 - r_{12} - r_9 \quad (\omega_{i-C_7H_{16}})$$

$$\omega_4 = r_8 + r_{10} \dots \dots (\omega_{C_8H_{18}})$$

$$\omega_5 = r_9 + r_{11} \dots \dots (\omega_{C_9H_{20}})$$

$$\omega_6 = r_{12} - r_{13} - r_{14} (\omega_{11})$$

burada

$$r_1 = K_1 [C_5 H_{12}]$$

$$r_3 = K_3 [i - C_5 H_{12}]$$

$$r_5 = K_5 [i - C_6 H_{14}]$$

$$r_7 = K_7 [C_2] [C_5]$$

$$r_9 = K_9 [C_2] [C_7]$$

$$r_{11} = K_{11} [C_3] [C_6]$$

$$r_{13} = K_{13} [C_{7^*}]$$

$$r_2 = K_2 [C_6 H_{14}]$$

$$r_4 = K_4 [i - C_5 H_{12}]$$

$$r_6 = K_6 [C_{7^*}]$$

$$r_8 = K_8 [C_2] [C_6]$$

$$r_{10} = K_{10} [C_3] [C_5]$$

$$r_{12} = K_{12} [C_4] [C_{7^*}]$$

$$r_{14} = K_{14} [C_{7^*}]$$

Məqsəd məhsulların toplanmasının kinetik əyriyə əsasında yuxarıda göstərilən marşrutlar üzrə kinetik sabitlərin təyini üçün eksperimental materiallar nəzərə alınmaqla differensial metodla başlanğıc sürətlər hesablanmışdır.

Alınan nəticələrdən çıxış edərək aydın olmuşdur ki, mərhələlər üzrə sürət:

$$r_3 = r_4$$

$$r_7 = r_8 = r_9 = r_{10}$$

$$r_{11} = r_{12}$$

$$r_{13} = r_{14}$$

Sürətlərin bu mərhələli nisbətini nəzərə alaraq prosesin kinetik modeli aşağıdakı formada olur:

$$\omega_1 = r_1 - 2 * r_3 - 2 * r_4 + r_5$$

$$\omega_2 = r_2 - r_3 - r_4 - r_5 = r_6$$

$$\omega_3 = 2 * r_4 - r_5$$

$$\omega_4 = 2 * r_4$$

$$\omega_5 = r_4 + r_5$$

$$\omega_6 = r_5 - 2 * r_6$$

Kinetik parametrlər komponentlərin qatılıqlarının təcrübi ölçmələrdən alınan model üzrə hesablanmış kənar çıxmalarının cəminin kvadratının minimumlaşdırılması yolu ilə

qiymətləndirilmişdir. Funksiyanın minimumuna hərəkət parabolik "eniş" ilə həyata keçirilmiş, hərəkətin istiqamətini təsadüfi kəsişmələr metodu ilə seçilmişdir.

Sürət sabitlərinin hesablanması Matlab - 6.5 proqramı ilə modifikasiya olunmuş personal kompyuterdə yerinə yetirilmişdir. Sabitlərin tapılmış qiymətlərində

$$K_1 = 408378e^{-42967/RT}$$

$$K_2 = 21481e^{-36221/RT}$$

$$K_3 = 28702e^{-43034/RT}$$

$$K_4 = 428604e^{-59705/RT}$$

$$K_5 = 544503e^{-47096/RT}$$

$$K_6 = 354322e^{-50529/RT}$$

Burada R - universal qaz sabitidir (8.3144C/mol·K). Birbaşa qovulma benzininin 10%ZrO₂, 0,4% Co, 2%SO₄/ HZSM-5, 25% Al₂O₃ katalizatoru üzərində çevrilmə reaksiyasının sürətinin təsviri alınmışdır, onların təcrübi tapılmış qiymətləri kinetik tənliklər üzrə hesablanmışdır. Əsas istiqamətdən orta kvadratik kənara çıxma 8.1%, əlavə istiqamətdən isə 12 - 15% təşkil edir.

Beləliklə, təcrübi nəticələrdən çıxış edərək riyazi tədqiqatlar aparılmış və prosesin reaksiya məhsullarının çıxış parametrlərindən (temperatur və kontakt müddəti) asılılığını əks etdirən reqressiya modeli yaradılmışdır. Prosesin tərtib olunmuş statistik modeli əsasında həll edilmiş pentan və heksanın izomerlərinin çıxımının optimallaşdırılması məsələsi alınmış təcrübi nəticələri qənaətbəxş hesab edir. Reaksiyaların sürət sabitlərinin tapılmış qiymətləri əsasında Arrenius tənliyindən istifadə edərək aktivləşmə enerjilərinin (E_a) qiyməti hesablanmış, birbaşa qovulma benzininin izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinə bilavasitə cəlb edilməsi prosesinin marşrutları göstərilmiş, reaksiyaların sürət sabitləri hesablanmış və prosesin kinetik modeli təklif edilmişdir.

Usul. Riyazi tədqiqatlar təcrübənin "qara qutu" prinsipi üzrə riyazi planlaşdırılması metodu əsasında aparılmışdır; statistik analiz hesablamaları və məlumatların vizuallaşdırılması STATISTICA proqramından istifadə edilməklə aparılmışdır. Sürət sabitlərinin hesablanması Matlab-6.5 proqramı ilə modifikasiya olunmuş personal kompyuterdə həyata keçirilmişdir.

İstifadə olunan yanaşma -Yanaşmanın fərqləndirici xüsusiyyəti birgə red-oks və turşu əsaslı, kompozision katalitik sistemlərin komponentlərinin üzərində lokallaşmış mərkəzlərinin təsiri ilə aşağı temperaturda doymuş alkanların aktivləşməsi üçün katalizatorların seçilməsi və prosesin kinetik parametrlərinin təyini

- | | |
|---|--|
| 2 | Layihənin həyata keçirilməsi üzrə planda nəzərdə tutulmuş işlərin yerinə yetirilmə dərəcəsi (faizlə qiymətləndirməli)
(burada doldurmalı)
100% |
| 3 | Hesabat dövründə alınmış elmi nəticələr (onların yenilik dərəcəsi, elmi və təcrübi əhəmiyyəti, nəticələrin istifadəsi və tətbiqi mümkün olan sahələr aydın şəkildə göstərilməlidir)
İlk dəfə olaraq işlənib hazırlanmış yeni kompozision katalitik sistemlər üzərində (10%ZrO ₂ , 0,4% Co, 2%SO ₄ / HZSM-5, 25% Al ₂ O ₃) aşağı temperaturlu izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesi vasitəsilə birbaşa qovulma benzinlərinin (BQB) yüksək molekullu C ₇₊ karbohidrogenləri C ₅ -C ₆ izokomponentlərinin alınması prosesinə cəlb edilmişdir. Nəticədə BQB-nin M-11 katalizatoru üzərində çevrilməsində müəyyən edilmiş optimal şəraitində (T=180°C, H ₂ /CH =1:3; həcmi sürət=2,5 s ⁻¹) C ₇₊ parafinlərin konversiyası 76,8%, Σ(C ₅ -C ₆) alkanların çıxımı 61,1%, izomer Σ(C ₅ -C ₆) tərkib hissələri isə 78,8 % təşkil edir. Katalizatorun regenerasiya xüsusiyyətləri, stabilliyi, karbon birləşmələrinin miqdarı, reduksiya temperaturlarının və |

hidrogenolizləşdirici metallar (Co , Ni) təsiri təyin edilmişdir.

İlk dəfə olaraq M -11 katalizatorun **fiziki kimyəvi xassələri təyin** olunmuşdur.

Nəticədə - difraktometrik analiz- Faza sistemi, ZrO₂% tetraqonal 90; monoklin -10%;
tekustura xüsusiyyətlərinin- S_{xüsusi} =105m²/q, u=0,34 sm³/q)
IQS,sm⁻¹ 1015, 1395, 3635

EPR tədqiqinin nəticələrini onların katalitik xassələri ilə müqayisəsi göstərir ki, kompozision sistemin komponentləri arasında EPR spektrinin dəyişməsinə gətirib çıxardan qarşılıqlı təsir mövcuddur və göstərilmişdir ki, nümunələrin modifikasiyası müəyyən dəyişikliklərə səbəb olur. Bu nəticələr kompozision katalitik sistemin komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsiri sinkretizasiya reaksiyasının getməsinə imkan yaradılması ilə şərh etməyə imkan verir. Belə qarşılıqlı təsirin nəticəsi kompozision sistemin tədqiq olunan prosesdə akyivliyinə gətirib çıxardan sinergizmdir.

İlk dəfə olaraq birbaşa qovulma benzininin izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinə bilavasitə cəlb edilməsinin **kinetik parametrləri** tədqiq edilmişdir. Reaksiyaların sürət sabitlərinin tapılmış qiymətləri əsasında Arrenius tənliyindən istifadə edərək aktivləşmə enerjilərinin (E_a) qiyməti hesablanmışdır: (C₇₊-25,0 kC/mol; iC₅H₁₂-24,0 kC/mol; Σ(C₅-C₆)- 7,0 kC/mol; iC₆H₁₄-9,0 kC/mol). marşrutları göstərilmiş, və prosesin kinetik modeli təklif edilmişdir. Riyazi tədqiqatlar aparılmış və prosesin reaksiya məhsullarının çıxımının giriş parametrlərindən (temperatura və kontakt müddəti) asılılığını əks etdirən reqressiya modeli yaradılmışdır. Prosesin tərtib olunmuş statistik modeli əsasında həll edilmiş pentan və heksanın izomerlərinin çıxımının optimallaşdırılması məsələsi alınmış təcrübi nəticələri qənaətbəxş hesab edir..

Alınmış nəticələr əsasında belə bir **nəticəyə** gəlinmişdir ki, BQB-nin çevrilməsinin məhdudlaşdırıcı mərhələsi aktivləşmə enerjisinin aşağı olması hesabına daha əlverişli (rahat, asan) gedən C₅₊ intermediatlarının ilkin izomerləşməsidir. C₅ – C₆ məhsullarının əmələ gəlməsi C₁₁₊ intermediatlarının əmələ gəlməsi (yaranması) və onların sonrakı parçalanmasını əhatə edən mürəkkəb sxem üzrə gedir. Alınan nəticələr əsasında QBQ-dən və əmələ gələn aralıq qaz alkanlardan C₅ – C₆ alkanların əmələ gəlməsinin sintretizasion mexanizmi təklif edilmişdir.

Layihənin elmi əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, birgə red-oks və turşu əsaslı, kompozision katalitik sistemlərin komponentlərinin üzərində lokallaşmış mərkəzlərinin təsiri ilə aşağı temperaturda 180⁰C-də doymuş alkanların aktivləşməsi üçün katalizator işlənilib hazırlanmışdır. İşlənilib hazırlanmış katalitik sistemdə (10%ZrO₂, 0,4% Co,2%SO₄⁻/HZSM-5, 25% Al₂O₃) C₇₊ karbohidrogenlərin molekul kütləsinin yüksək oktanlı şaxəli C₅-C₆ karbohidrogenlərin alınması ilə müşayiət olunan sinkretizə edilməsi effektinin meydana çıxmasına səbəb olan əlaqəli izomerləşmə və disproporsionlaşma prosesi reallaşmış və onun kinetik qanunauyğunları təyin edilmişdir.

Alınan kinetik qanunauyğunluqlar BQB-nin C₇₊ fraksiyasının izomerləşmə disproporsionlaşma reaksiyasının kinetik modelinin əsasını təşkil edib. İşlənilib hazırlanmış katalitik sistemlərlə BQB aşağı temperaturlarda təmasının izomerləşmə şəraitində sərf olunmayan aşağı və ya mənfi oktan ədədli karbohidrogenlərin (C₇₊) prosesə cəlb edilməsinə və BQB oktan ədədini artıran izo-C₅-C₆ karbohidrogenlərin miqdarını yüksəltməyə imkan verir.

Layihənin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, birbaşa qovulma benzinlərinin aşağı temperaturda - 180⁰C kompozision Co /HZSM-5 / SO₄²⁻/ZrO₂ katalizatorları üzərində ilk dəfə aparılan katalitik çevrilmə prosesinin tədqiqi yüksək temperaturlu dehidritsikliləşdirici emalın (riforminq) izomerləşdirici (izoforminq) emalla əvəz edilməsi mümkündür.

Layihənin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, C₇₊ komponentlərinin yüksək temperaturlu (490-510⁰C) riforminqinin aşağı temperaturlu (<200⁰C) izomerləşmə-disproporsionlaşma ilə əvəz edilməsi sayəsində BQB təkrar emalının birmərhələli aşağı temperaturlu emal hesabına sadələşməsinə və şaxəli yüksək oktanlı C₅ - C₆ karbohidrogenlərin miqdarının, eləcə də birbaşa qovulma benzinlərinin oktan ədədinin özünün yüksəlməsinə, fraksiyalaşdırma

mərhələsinin aradan qaldırılmasına; prosesin maya dəyərinin aşağı salınmasına, riforminqin payının azalması hesabına prosesin enerji tutumunu azalmasına imkan verir və alınan kinetik parametrlər, prosesin gələcəkdə sənayedə iri miqyasda riyazi modelləşdirilməsinin əsasını təşkil edəcəkdir. Fraksiyalaşdırma mərhələsinin aradan qaldırılması və yeni qurğular inşa etmədən yüksəkotanlı C₅ - C₆ izokomponentlərin ehtiyatlarının yüksəldilməsi prosesin maya dəyərini aşağı salır.

Tətbiq

Birbaşa qovulma benzinlərinin işlənilib hazırlanmış katalitik sistem üzərində oktan xarakteristikalarının yüksəldilməsinin təklif olunan üsulu Heydər Əliyev adına Bakı Neft Emalı zavodu və nəzərdə tutulmuş Neft Kimya Kompleksində öz tətbiqini tapa bilər. Katalitik çevrilmə prosesinin tətbiqi yüksək temperaturlu dehidrotsikləşdirici emalın (riforminq) izomerləşdirici (izoforminq) emalla əvəz edilməsi mümkündür.

Layihədə aparılan katalitik, kinetik və fiziki kimyəvi tədqiqatlar və alınan nəticələr yeni katalizatorların işlənilib hazırlanmasında, sənaye qurğularının modelləşdirilməsində, həmçinin elmi və mühəndis-texniki işçilər tərəfindən elmi-tədqiqat işlərinin aparılmasında istifadə oluna bilər.

İşlənilib hazırlanmış katalitik sistemlərdə onlara oksidləşdirici-reduksiyaedici funksiyanın verilməsi hesabına əlaqələnmiş izomerləşmə və disproporsionlaşma prosesi, həmçinin C₇₊ karbohidrogenlərinin molekul kütləsinin yüksək oktanlı şaxələnmiş C₅ - C₆ karbohidrogenlərinin alınması ilə müşayiət olunan sinkretizə edilməsi effekti reallaşması və bu prosesin kinetik qanunauyğunluqları müəyyən olunmasının nəticələri perspektivdə fundamental layihələrdə və patent üçün verilmiş ərizələrdə öz əksini tapa bilər.

- 4 Layihə üzrə **elmi nəşrlər** (elmi jurnallarda məqalələr, monoqrafiyalar, icmallar, konfrans materiallarında məqalələr, tezislər) (dərc olunmuş, çapa qəbul olunmuş və çapa göndərilmişləri ayrılıqda qeyd etməklə, uyğun məlumat - jurnalın adı, nömrəsi, cildi, səhifələri, nəşriyyat, indeksi, İmpact Factor, həmmüəlliflər və s. bunun kimi məlumatlar - ciddi şəkildə dəqiq olaraq göstərilməlidir) *(surətlərini kağız üzərində və CD şəklinə əlavə etməli!)*

Dərc olunmuş tezislər:

1. Abasov S.I., Tagiyev D.B., Agayeva S.B., Mammedova M.T. New direction of refining of gaseous alkanes. IV Scientific Conference Boreskov reading. Dedicated to the 110th anniversary of Academician Boreskov. Novosibirsk, Russia. April 19-21, 2017. C.79
2. Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Наджафова М.А., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насибова А.Р. Каталитические и физико-химические свойства Со/Н – цеолит (SO₄⁻²) ZrO₂ композиционных систем низкотемпературной переработки прямогонных бензинов. III Российский конгресс по катализу. «Роскатализ». Нижний Новгород. 22-26 мая 2017, с.386-387.
3. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Наджафова М.А., Алиева А.А., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насирова Ф.М. Активация совместного превращения газовых и жидких алканов на полифункциональных системах Со/Н- носитель-WO₄²⁻(SO₄⁻²)/ZrO₂. II Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 28-30 июня 2017. г.Плес, Иваново
4. Ağayeva S.B., Məmmədova M.T., İmanova A.Ə., İskəndərova A.Ə., Nəsirova F.M., Çələbova K.S., Zərbəliyev R.R., Tağıyev D.B. Birbaşa qovulma benzinlərinin M/H-seolit-SO₄⁻²/ZrO₂ kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə seolit təbiətinin təsiri. Международной

научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г. С.145.

5. Abasov S.I., Tağıyev D.B., Ağayeva S.B., Əliyeva A.Ə., Məmmədova M.T., İsayeva Y.S., Nəşibova Ə.R. Aşağı molekullu alkanların və birbaşa qovulma benzinlərinin emalının yeni istiqaməti. Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г. С.144

6. Abasov S.I., Ağayeva S.B., Alimardanov Kh.M., Tağıyev D.B., Vəliyeva F.M., Məmmədova M.T., İsayeva E.S., İskenderova A.A., İmanova A.A. Kinetic studies of the process of low-temperature isomerization of straight-run gasolines on the composite systems of Co/HZSM - SO₄²⁻/ZrO₂. 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. 10-13 September 2017, Baku Azerbaijan, pp-215.

7. Tagiev D.B., Abasov S.I., Agaeva S.B., Mamedova M.T., Alieva A.E., Isaeva E.S., Iskenderova A.A., İmanova A.A. The effect of hydrogen on the conversion of a mixture of C₇H₁₆: C₄H₁₀ on the MOR / WO₄²⁻ - ZrO₂ catalytic system. III Scientific –Technological Symposium catalytic hydroprocessing in oil refining. Lyon, France, April 16-20, 2018

Dərc olunmuş məqalələr:

1. Abasov S.I., Alieva A.E., Agaeva S.B., Zərbəliyev R.R., Mamedova M.T., Jafarova N., İbrahimov H.D., Tağıyev D.B. The joint processing of gaseous alkanes and natural gasoline over the H-zeolite/WO₄²⁻(SO₄²⁻) ZrO₂ catalytic systems. International journal of scientific engineering and applied science. ISSN:2395-34. Volume 3, Issue 6, June 2017

2. Abasov S.I., Alieva A.E., Agaeva S.B., Zərbəliyev R.R., Mamedova M.T., İbrahimov H.D., Rüstamov M.I. Conversion of a mixture of C₂-C₄ alkanes and natural gasoline. Processes of petrochemistry and oil refining. Vol.18, No.3, 2017.

3. Tağıyev D.B., Abasov S.I., Ağayeva S.B., Məmmədova M.T. Ekoloji təmiz yüksək oktanlı benzinlərin sadələşdirilmiş innovativ alınma üsulu. AMEA "Xəbərlər məcmuəsi" jurnalı, 2017, №4. S.19-20

Çapa qəbul olunmuş məqalələr:

1. Abasov S.I., Agaeva S.B., Alimardanov Kh.M., Tagiev D.B., Vəliyeva F.M., Mamedova M.T., İskenderova A.A., İmanova A.A., İsayeva Y.S., Nasirova F.M. Kinetic studies of the process of low-temperature isomerization of straight-run gasolines on the composite systems of Co/HZSM-SO₄²⁻/ZrO₂. Processes of petrochemistry and oil refining. 2018

2. Абасов С. И., Агаева С.Б, Алимарданов Х.М, Тагиев Д.Б, Велиева Ф.М, Мамедова М.Т., Искендерова А. А., Иманова А.А., Исаева Е.С., Насирова Ф.М. Кинетика и механизм изомерно-синкретизационного превращения прямогонных бензинов на композиционных цеолитных системах Ме-цеолит -SO₄²⁻/ZrO₂. Processes of petrochemistry and oil refining. 2018

3. Abasov S.I., Agaeva S.B., Tagiev D.B., Mamedova M.T., Iskenderova A.A., İmanova A.A.,

Isayeva Y.S., Nasirova F.M. Influence of technological parameters on the catalytic and regeneration properties of $\text{Co}/\text{HZSM-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ composite systems of low-temperature isomerization of straight-run gasolines. *Kimya problemi jurnalı* 2018.

Çapa göndərilmiş tezis

1. Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Исаева Е.С., Насибова А.Р. Кинетика превращения прямогонных бензинов на композитной системе $\text{Me-HZSM-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" Beynəlxalq Konfransları*. 2018 may.

5 İxtira və patentlər, səmərələşdirici təkliflər

(burada doldurmalı)

Yoxdur

BQB-nin aşağı temperaturlu emalı üçün sintez olunmuş M11 ($10\% \text{ZrO}_2$, $0.4\% \text{Co}$, $2\% \text{SO}_4^{2-}/\text{HZSM-5}$) katalizatoru üçün patent alınması nəzərdə tutulur.

6 Layihə üzrə ezamiyyətlər (ezamiyyə baş tutmuş təşkilatın adı, şəhər və ölkə, ezamiyyə tarixləri, həmçinin ezamiyyə vaxtı baş tutmuş müzakirələr, görüşlər, seminarlarda çıxışlar və s. dəqiq göstərilməlidir)

(burada doldurmalı)

Layihə üzrə ezamiyyətlər baş tutmayıb

7 Layihə üzrə elmi ekspedisiyalarda iştirak (əgər varsa)

(burada doldurmalı)

Layihə üzrə elmi ekspedisiyalarda iştirak olunmayıb.

8 Layihə üzrə digər tədbirlərdə iştirak

(burada doldurmalı)

Layihə üzrə digər tədbirlərdə iştirak olunmayıb.

9 Layihə mövzusu üzrə elmi məruzələr (seminar, dəyirmi masa, konfrans, qurultay, simpozium və s. çıxışlar) (məlumat tam şəkildə göstərilməlidir: a) məruzənin növü: plenar, dəvətli, şifahi və ya divar məruzəsi; b) tədbirin kateqoriyası: ölkədaxili, regional, beynəlxalq)

Ölkədaxili:

1. Ağayeva S.B., Məmmədova M.T., İmanova A.Ə., İskəndərova A.Ə., Nəsirova F.M., Çələbova K.S., Zərbəliyev R.R., Tağıyev D.B. Birbaşa qovulma benzinlərinin $\text{M/H-seolit-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə seolit təbiətinin təsiri. *Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г. С.145. (Şifahi)*

2. Abasov S.İ., Tağıyev D.B., Ağayeva S.B., Əliyeva A.Ə., Məmmədova M.T., Isayeva Y.S., Nəsirova F.M., Nəsirova Ə.R. Aşağı molekullu alkanların və birbaşa qovulma benzinlərinin emalının yeni istiqaməti. *Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г. С.144 (Şifahi)*

3. Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Исаева Е.С., Насибова А.Р. Кинетика превращения прямогонных бензинов на композитной системе $\text{Me-HZSM-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" Beynəlxalq Konfransları*. 2018

may . (çapa göndərilmiş)

Beynəlxalq:

1. Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Мамедова М.Т.. New direction of refining of gaseous alkanes. IV международная конференция Боресковские чтения Новосибирск, Россия .19-21 апреля 2017 с.79. (Divar məruzəsi)
2. Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Наджафова М.А., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насибова А.Р. Каталитические и физико-химические свойства Co/H – цеолит (SO₄²⁻)ZrO₂ композиционных систем низкотемпературной переработки прямогонных бензинов. III Российский конгресс по катализу. «Роскатализ». Нижний Новгород. 22-26 мая 2017, с.386-387. (Divar məruzəsi)
3. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т., Наджафова М.А., Алиева А.А., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насирова Ф.М. Активация совместного превращения газовых и жидких алканов на полифункциональных системах Co/H- носитель-WO₄²⁻(SO₄²⁻)/ZrO₂. II Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 28-30 июня 2017. г.Плес, Иваново (Divar məruzəsi)
4. Abasov S.I., Agayeva S.B., Alimardanov Kh.M., Tagiyev D.B., Veliyeva F.M., Mamedova M.T., Isayeva E.S., Iskenderova A.A., Imanova A.A. Kinetic studies of the process of low-temperature isomerization of straight-run gasolines on the composite systems of Co/HZSM - SO₄²⁻/ZrO₂. 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. 10-13 September 2017, Baku Azerbaijan, pp-215. (Divar məruzəsi)
5. Tagiev D.B., Abasov S.I., Agayeva S.B., Mamedova M.T., Alieva A.E., Isaeva E.S., Iskenderova A.A., Imanova A.A. The effect of hydrogen on the conversion of a mixture of C₇H₁₆: C₄H₁₀ on the MOR / WO₄²⁻ - ZrO₂ catalytic system. III Scientific –Technological Symposium catalytic hydroprocessing in oil refining. Lyon, France, April 16-20, 2018 (Divar məruzəsi)

1 0 Layihə üzrə əldə olunmuş cihaz, avadanlıq və qurğular, mal və materiallar, komplektləşdirmə məmulatları
(burada doldurmalı)
Layihə üzrə cihaz, avadanlıq və qurğular, mal və materiallar, komplektləşdirmə məmulatları alınmayıb.

1 1 Yerli həmkarlarla əlaqələr
(burada doldurmalı)
Yerli həmkarlarla əlaqələr yaradılmayıb

1 2 Xarici həmkarlarla əlaqələr
(burada doldurmalı)
Xarici həmkarlarla əlaqələr yaradılmayıb.

1 3 Layihə mövzusu üzrə kadr hazırlığı (əgər varsa)
(burada doldurmalı)
Layihə mövzusu üzrə Məmmədova Mələhət Tağı qızı kimya elmləri doktoru və İskəndərova Aytən Əliyaz qızı kimya üzrə fəlsəfə doktoru adlarını almaq üçün AMEA-nın NKPI-nun doktoranturasına sənədlərini təqdim etmişdirlər.

1 Sərgilərdə iştirak (əgər baş tutubsa)

4	(burada doldurulmalı) Sərgilərdə iştirak olunmayıb
1 5	Təcrübəartırmada iştirak və təcrübə mübadiləsi (əgər baş tutubsa) (burada doldurulmalı) Təcrübəartırmada iştirak və təcrübə mübadiləsi baş verməyib.
1 6	Layihə mövzusu ilə bağlı elmi-kütləvi nəşrlər, kütləvi informasiya vasitələrində çıxışlar, yeni yaradılmış internet səhifələri və s. (məlumatı tam şəkildə göstərilməlidir) Tağıyev D.B., Abasov S.İ., Ağayeva S.B., Məmmədova M.T. Ekoloji təmiz yüksək oktanlı benzinlərin sadələşdirilmiş innovativ alınma üsulu.AMEA "Xəbərlər məcmuəsi" jurnalı, 2017, №4.s.19-20

SİFARİŞÇİ:

Elmin İnkişafı Fondu

Məsləhətçi

Sədiyeva Türkan Vaqif qızı

(imza)

" _ " _____ 201_ -ci il

İCRAÇI:

Layihə rəhbəri

Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı



(imza)

"09" mart 2018-ci il



AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA
ELMİN İNKİŞAFI FONDU

MÜQAVİLƏYƏ ƏLAVƏ

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında
Elmin İnkişafı Fondunun 2014-cü ilin əsas qrant müsabiqəsi
çərçivəsində təqdim olunmuş kompleks elmi-tədqiqat
proqramlarının (EIF-2014-9(24)-KETPL) qalibi olmuş
layihənin yerinə yetirilməsi üzrə

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN ƏMƏLİ (TƏCRÜBİ) HƏYATA KEÇİRİLMƏSİ
VƏ LAYİHƏNİN NƏTİCƏLƏRİNDƏN GƏLƏCƏK TƏDQIQATLARD
İSTİFADƏ PERSPEKTİVLƏRİ HAQQINDA
MƏLUMAT VƏRƏQİ
(Qaydalar üzrə Əlavə 16)

Layihənin adı: **Birbaşa qovulma benzininin aşağı temperaturlu katalitik emalının izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinin kinetik əsaslarının tədqiqi**
Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: **Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı**
Qrantın məbləği: **100 000 manat**
Layihənin nömrəsi: **EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/20/4-M-17**
Müqavilənin imzalanma tarixi: **20 fevral 2017-ci il**
Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: **12 ay**
Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): **01 mart 2017-ci il – 01 mart 2018-ci il**

1. Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): **01 fevral 2017-ci il – 01 fevral Layihənin nəticələrinin əməli (təcrübi) həyata keçirilməsi**

1 Layihənin əsas əməli (təcrübi) nəticələri, bu nəticələrin məlum analoqlar ilə müqayisəli xarakteristikası

Əsas nəticələr

İşlənib hazırlanmış yeni kompozision katalitik sistemlər üzərində (10%ZrO₂, 0,4% Co, 2%SO₄/ HZSM-5, 25% Al₂O₃) aşağı temperaturlu izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesi vasitəsilə birbaşa qovulma benzinlərinin (BQB) yüksək molekullu C₇₊ karbohidrogenləri C₅-C₆ izokomponentlərinin alınması prosesinə cəlb edilmişdir. **Nəticədə** BQB-nin M-11 katalizatoru üzərində çevrilməsində müəyyən edilmiş optimal şəraitində (T=180°C, H₂/ CH =1:3; həcmi sürət=2,5 s⁻¹) C₇₊ parafinlərin konversiyası 76,8%, Σ(C₅-C₆) alkanların çıxımı

61,1%, izomer $\sum i(C_5-C_6)$ tərkib hissələri isə 78,8 % təşkil edir. **Texnoloji parametrlərin** (temperatur - 140-200°C, sürət - 1-4 l/saat və hidrogenin xammala nisbəti H_2/BQB 2-dən 4 yuxarı qaldırılması) 10% ZrO_2 , 0.4% Co , 2% $SO_4^{2-}/HZSM-5$ -in katalitik xassələrinə təsiri **tədqiq** edilmiş, optimal şəraiti müəyyən edilmişdir (temperatur 180°C, $H_2/CH = 3$; h. s. = 2,5 q^{-1}). M-11 katalizatorun işləməsinin **stabilliyi, reaksiyanın davam etmə müddətindən asılılığı və regenerasiya temperaturunun** 380-dən 500°C-yə yüksəldilməsi katalizatorun işləməsinə (300 dəqiqə) təsiri müəyyən edilib. Co -ın daha yaxşı hidrogenolizləşdirici Ni ilə əvəz edilməsi karbon çöküntülərinin toplanma sürətinin (1,41%-dən -0,55%-ə qədər) azalmasına səbəb olması **təyin edilib**.

M-11 katalizatorun **fiziki kimyəvi xassələri təyin** olunmuşdur. **Nəticədə** - difraktometrik analiz- Faza sistemi, ZrO_2 % tetraqonal 90; monoklin -10%; tekustura xüsusiyyətlərinin- $S_{xüsusi} = 105m^2/q$, $u = 0,34 sm^3/q$, IQS, sm^{-1} -1015, 1395, 3635. **EPR** tədqiqinin nəticələrini onların katalitik xassələri ilə müqayisəsi göstərir ki, kompozision sistemin komponentləri arasında **EPR** spektrinin dəyişməsinə gətirib çıxardan qarşılıqlı təsir mövcuddur və göstərilmişdir ki, nümunələrin modifikasiyası müəyyən dəyişikliklərə səbəb olur. Bu nəticələr kompozision katalitik sistemin komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsiri sinkretizasiya reaksiyasının getməsinə imkan yaradılması ilə şərh etməyə imkan verir. Belə qarşılıqlı təsirin nəticəsi kompozision sistemin tədqiq olunan prosesdə akyivliyinə gətirib çıxardan sinergizmdir.

Birbaşa qovulma benzininin izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinə bilavasitə cəlb edilməsinin **kinetik parametrləri tədqiq edilmişdir**. Reaksiyaların sürət sabitlərinin tapılmış qiymətləri əsasında Arrenius tənliyindən istifadə edərək aktivləşmə enerjilərinin (E_a) qiyməti **hesablanmışdır**: (C_{7+} -25,0 kC/mol ; iC_5H_{12} -24,0 kC/mol ; $\sum(C_5-C_6)$ - 7,0 kC/mol ; iC_6H_{14} -9,0 kC/mol). **marşrutları göstərilmiş, və prosesin kinetik modeli təklif edilmişdir**. Riyazi tədqiqatlar aparılmış və prosesin reaksiya məhsullarının çıxımının giriş parametrlərindən (temperatura və kontakt müddəti) asılılığını əks etdirən **reqressiya modeli yaradılmışdır**. Prosesin tərtib olunmuş statistik modeli əsasında həll edilmiş pentan və heksanın izomerlərinin çıxımının optimallaşdırılması məsələsi alınmış təcrübi nəticələri qənaətbəxş hesab edir. Belə nəticəyə gəlinmişdir ki, BQB -nin çevrilməsinin məhdudlaşdırıcı mərhələsi aktivləşmə enerjisinin aşağı olması hesabına daha əlverişli (rahat, asan) gedən C_{5+} intermediatlarının ilkin izomerləşməsidir. $C_5 - C_6$ məhsullarının əmələ gəlməsi C_{11+} intermediatlarının əmələ gəlməsi (yarlanması) və onların sonrakı parçalanmasını əhatə edən mürəkkəb sxem üzrə gedir. **Alınan nəticələr** əsasında BQB -dən və əmələ gələn aralıq qaz alkanlardan $C_5 - C_6$ alkanların əmələ gəlməsinin sintretizasion mexanizmi təklif edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyatda, BQB -nin bilavasitə izomerləşmə prosesinə cəlb edilməsinə aid elmi məqalələrin adı "Benzinlərin izomerləşməsi" kimi verilərsə də, mətni individual normal parafinlərin izomerləşməsinə həsr olunub. Həmçinin, bu prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqinə aid heç bir məlumat yoxdur. Bunu nəzərə alaraq, layihədə işlənmiş nəticələri, bu prosesə uyğun analoqları ilə müqayisə aparılmayıb.

2 1. Layihə üzrə tədqiqatın nəticələrinin istifadəsi və tətbiqi mümkün olan sahələr

(gözlənilən nəticələrin mümkün tətbiq və istifadə sahələri, istiqamətləri konkret göstərilməlidir)

Birbaşa qovulma benzinlərinin aşağı temperaturda - 180°C kompozision $Co/ HZSM-5- SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizatorun üzərində ilk dəfə aparılan katalitik çevrilmə prosesinin tədqiqi yüksək temperaturlu dehidrotsiklləşdirici emalın (riforinq) izomerləşdirici (izoforminq) emalla əvəz edilməsinin mümkünlüyünü göstərir. Birbaşa qovulma benzinlərinin oktan xarakteristikalarının işlənilib hazırlanmış katalitik sistemlər üzərində yüksəldilməsinin təklif olunan üsulu Heydər Əliyev adına Bakı Neft Emalı zavodu və nəzərdə tutulmuş Neft Kimya Kompleksində öz tətbiqini tapa bilər.

İşin nəticələri yeni katalizatorların işlənilib hazırlanması, sənaye qurğularının modelləşdirilməsi, həmçinin elmi və mühəndis-texniki işçilər tərəfindən elmi-tədqiqat işlərinin aparılmasında istifadə oluna bilər.

2. Layihənin nəticələrindən gələcək tədqiqatlarda istifadə perspektivləri

1 Nəticələrin istifadəsi perspektivləri (fundamental, tətbiqi və axtarış-innovasiya yönü elmi-tədqiqat layihə və proqramlarında; dövlət proqramlarında; dövlət qurumlarının sahə tədqiqat proqramlarında; ixtira və patent üçün verilmiş ərizələrdə; beynəlxalq layihələrdə; və digərlərində)

İşlənib hazırlanmış katalitik sistemlərdə onlara oksidləşdirici-reduksiyaedici funksiyanın verilməsi hesabına əlaqələnmiş izomerləşmə və disproporsionlaşma prosesi, həmçinin C_{7+} karbohidrogenlərinin molekul kütləsinin yüksək oktanlı şaxələnmiş $C_5 - C_6$ karbohidrogenlərinin alınması ilə müşayiət olunan sinkretizə edilməsi effekti reallaşması və bu prosesin kinetik qanunauyğunluqları müəyyən olunmasının nəticələri perspektivdə fundamental layihələrdə və patent üçün verilmiş ərizələrdə öz əksini tapa bilər.

SİFARIŞÇI:

Elmin İnkişafı Fondu

Məsləhətçi

Sədiyeva Türkan Vaqif qızı

(imza)

" " 201_-ci il

İCRAÇI:

Layihə rəhbəri

Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı

(imza)

"09" mart 2018-ci il



**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA
ELMİN İNKİŞAFI FONDU**

MÜQAVİLƏYƏ ƏLAVƏ

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında
Elmin İnkişafı Fondunun 2014-cü ilin əsas qrant müsabiqəsi
çərçivəsində təqdim olunmuş kompleks elmi-tədqiqat
proqramlarının (EIF-2014-9(24)-KETPL) qalibi olmuş
layihənin yerinə yetirilməsi üzrə

ALINMIŞ ELMİ MƏHSUL HAQQINDA MƏLUMAT
(Qaydalar üzrə Əlavə 17)

Layihənin adı: **Birbaşa qovulma benzininin aşağı temperaturlu katalitik emalının izomerləşmə-disproporsionlaşma prosesinin kinetik əsaslarının tədqiqi**

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: **Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı**

Qrantın məbləği: **100 000 manat**

Layihənin nömrəsi: **EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/20/4-M-17**

Müqavilənin imzalanma tarixi: **20 fevral 2017-ci il**

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: **12 ay**

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): **01 mart 2017-ci il – 01 mart 2018-ci il**

Diqqət! Bütün məlumatlar 12 ölçülü Arial şrifti ilə, 1 intervalla doldurulmalıdır

1. Elmi əsərlər (sayı)

№	Tamliq dərəcəsi	Çapa qəbul olunmuş və ya çapda olan		Çapa göndərilmiş
		Dərc olunmuş		
1.	Elmi məhsulun növü Monoqrafiyalar			
2.	həmçinin, xaricdə çap olunmuş Məqalələr	2 (ölkədaxili)	3 (ölkədaxili)	
3.	həmçinin xarici nəşrlərdə Konfrans materiallarında məqalələr	1 (xarici nəşrlərdə)		

4.	O cümlədən, beynəlxalq konfras materiallarında Məruzələrin tezisləri	2 (respublika)	1 (respublika)
	həmçinin, beynəlxalq tədbirlərin toplusunda	5 (beynəlxalq)	
5.	Digər (icmal, atlas, kataloq və s.)		

2. İxtira və patentlər (sayı)

No	Elmi məhsulun növü	Alınmış	Verilmiş	Ərizəsi verilmiş
1.	Patent, patent almaq üçün ərizə			
2.	İxtira			
3.	Səmərələşdirici təklif			

3. Elmi tədbirlərdə məruzələr (sayı)

No	Tədbirin adı (seminar, dəyirmi masa, konfrans, qurultay, simpozium və s.)	Tədbirin kateqoriyası (ölkədaxili, regional, beynəlxalq)	Məruzənin növü (plenar, dəvətli, şifahi, divar)	Sayı
1.	IV международная конференция Боресковские чтения Новосибирск, Россия .19-21 апреля 2017	Beynəlxalq	Divar	1
2.	III Российский конгресс по катализу. «Роскатализ». Нижний Новгород. 22-26 мая 2017	Beynəlxalq	Divar	1
3.	Международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию академика Б.К.Зейналова 29-30 июня 2017г.	Ölkədaxili	Şifahi	2
4.	II Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 28-30 июня 2017. Г.Плес, Иваново	Beynəlxalq	Divar	1

5.	3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. 10-13 September 2017	Beynəlxalq	Divar	1
6.	III Scientific –Technological Symposium catalytic hydroprocessing in oil refining. Lyon, France, April 16-20, 2018	Beynəlxalq	Divar	1
7.	Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş "Nağıyev qiraətləri" Beynəlxalq Konfransları. 2018 may . (çapa göndərilmiş)	Ölkədaxili	Şifahi	1

SİFARIŞÇI:

Elmin İnkişafı Fondu

Məsləhətçi
Sədiyeva Türkan Vaqif qızı

(imza)

"__" _____ 201__-ci il

İCRAÇI:

Layihə rəhbəri
Ağayeva Surəyyə Bəşir qızı



(imza)

"09" mart 2018-ci il