

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ИЗОМЕРИЗАЦИОННО-ДИСПРОПОРЦИОННОГО
ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ
БЕНЗИНОВ С УЧАСТИЕМ КОМПОЗИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Искендерова Айтен Алияз кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку – 2021

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Гетерогенный катализ» Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

Научные руководители: доктор химических наук, академик
Тагиев Дильгам Бабир оглы
доктор химических наук, профессор
Абасов Сафа Ислам оглы

Официальные
оппоненты: доктор химических наук, профессор
Байрамов Муса Рза оглы
доктор химических наук, доцент
Садыгов Омар Абдурагим оглы
доктор философии по химии, доцент
Джафарова Нахида Али гызы

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Председатель
диссертационного совета:

доктор химических наук, академик
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы

Ученый секретарь
диссертационного совета:

доктор химических наук, доцент
Эфендиева Лала Магомед кызы

Председатель научного
семинара:

доктор химических наук, доцент
Физули Акбер оглы Насиров



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Современные жёсткие экологические требования к бензинам предполагают предельное ограничение в них ароматических углеводородов, при сохранении их высоких антидетонационных характеристик. Одним из решений этой проблемы является перевод высокотемпературной дегидроциклизационной переработки прямогонного бензина на низкотемпературную изомеризационную. Изомеризация углеводородов C_{7+} ограничена тем, что они превращаются в побочные углеводороды C_1 - C_4 и способствуют дезактивации катализатора.

Изомеризация *n*-алканов может протекать посредством образования моно – или бимолекулярных интермедиатов с дальнейшим их расщеплением. Применение высоких давлений водорода и введение в состав изомеризирующего промышленного катализатора платины, блокирует образование бимолекулярных интермедиатов, которые при пониженных температурах, накапливаясь на поверхности катализатора, приводят к его дезактивации. Однако проведение процесса посредством образования бимолекулярного интермедиата и его изомеризации и диспропорционирования может позволить вовлечь в процесс как C_{7+} компоненты прямогонных бензинов, так и газообразные алканы. Протекание таких реакций, с образованием C_5 - C_6 алканов с высоким содержанием изокомпонентов, показана на примерах превращения гексан-бутановой и гептан-бутановой смеси с участием композиционных катализаторов, компонентами которых являются $Co(Ni)$ H-цеолит (MOR или ZSM-5) и диоксид циркония, модифицированный анионом SO_4^{2-} или WO_4^{2-} ^{1,2}.

¹Абасов, С.И. Совместная конверсия *n*-гексана и *n*-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах /С.И.Абасов, С.Б.Агаева, Р.В.Стариков, М.Т.Мамедова, А.А.Искендерова, Е.С.Исаева, А.А.Иманова, Д.Б.Тагиев//Катализ в промышленности, -2015.-т.15, №4,- с.73-78.

²Абасов, С.И. Превращение *n*-гептана, *n*-бутана и их смеси на каталитических системах $Al_2O_3/ WO_4^{2-}- ZrO_2$ и $HMOR/ WO_4^{2-} - ZrO_2/$ С.И.Абасов, С.Б.Агаева, М.Т.Мамедова, Е.С.Исаева, А.А.Иманова А.А.Искендерова, А.Э.Алиева, Р.Р.Зарбалиев, Д.Б.Тагиев //Прикладная химия,- 2018.-т.91, Вып.6,-с.838-845.

Необходимость разработки методик переработки прямогонных бензинов в высокооктановые, несодержащие ароматические компоненты бензинов, требует вовлечения C_{7+} углеводородов в низкотемпературную изомеризационную переработку и является актуальной проблемой нефтехимии.

Решение этой проблемы возможно путём прямого вовлечения прямогонного бензина в низкотемпературный процесс сопряжённой изомеризации и диспропорционирования, позволяющий увеличить ресурс C_5 - C_6 углеводородов, обладающих высоким октановым числом, с применением композиционных каталитических систем, компоненты которых обладают отмеченными функциями.

Объект и предмет исследования. Объектом исследований являются прямогонные бензины, попутные нефти газы, газообразные алканы, смесь бутана и гептана, а предметом является возможность вовлечения прямогонных бензинов, попутных нефти газов, газообразных алканов, смеси бутана и гептана в низкотемпературный изомеризационно-диспропорционный каталитический процесс с участием композиционных каталитических систем.

Цель и задачи работы. Исследование и разработка процесса повышения ресурса высокооктановых компонентов современных бензинов, не содержащих ароматических углеводородов, путём переработки прямогонных бензинов в присутствии композиционных $Me(Co, Ni)H$ -цеолит ($ZSM-5, H-MoR$)/ SO_4^{2-} - ZrO_2 катализаторов.

✓ синтез и подбор композиционных катализаторов, компонентами которых являются Ni или Co/H цеолит $HZSM$, MoR и сульфатированный диоксид циркония для низкотемпературного изомеризационно-диспропорционного превращения прямогонного бензина с образованием C_5 - C_6 алканов;

✓ установление условий вовлечения прямогонных бензинов в реакцию низкотемпературного изомеризационно-диспропорционного превращения на композиционных каталитических системах;

✓ выявление влияния состава композиционного катали-

затора на изомеризационно-диспропорционное превращение прямогонного бензина;

- ✓ обоснование механизма превращения прямогонного бензина на композиционной каталитической системе;

- ✓ оценка изомеризующе - диспропорционирующих свойств композиционного катализатора, на примере модельной реакции превращения смесей $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$;

- ✓ выявление основных закономерностей превращения прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции на композиционной каталитической системе.

Методы исследования. Для точного определения состава исходного сырья, продуктов изомеризационно-диспропорционного превращения, композиционных каталитических систем были использованы газо-хроматографический анализ, РФА, ЭПР, ИК-спектроскопия.

Достоверность результатов. Степень достоверности полученных результатов подтверждена использованием современных спектральных и аналитических методов анализа.

Основные положения защиты:

- ✓ Контактирование прямогонного бензина с композиционными каталитическими системами, компонентами которых являются модифицированные Co или Ni , H -цеолит (MOR ; ZSM-5) и сульфатированный диоксид циркония, способствовало образованию $\text{C}_5\text{-C}_6$ парафинов;

- ✓ Первичная активация C_{7+} алканов и образование бимолекулярных интермедиатов протекает с участием активных (окислительных) центров $\text{SO}_4^{2-} - \text{ZrO}_2$ компонента, а гидро-расщепление в конечные продукты активными (кислотными) центрами H -цеолита;

- ✓ Установлены условия реализации процесса превращения прямогонного бензина в $\text{C}_5\text{-C}_6$ в присутствии композиционной каталитической системы;

- ✓ Кинетически и экспериментально обоснованы предположения об изомеризационно-диспропорционном превращении C_{7+} компонентов;

- ✓ Установлена возможность вовлечения пропан-бута-

новой фракции в изомеризационно – диспропорционное превращение с прямогонным бензином.

Научная новизна:

- Установлена возможность прямого вовлечения прямогонного бензина в низкотемпературный изомеризационно-диспропорционный процесс получения C_5 - C_6 алканов с высоким содержанием структурно-разветвлённых компонентов.
- Найдены условия проведения превращения прямогонного бензина на композиционной каталитической системе с образованием C_5 - C_6 компонентов.
- На основе кинетических исследований прямогонного бензина и модельной реакции бутана и гептана установлены закономерности образования и распада бимолекулярного интермедиата в конечные продукты.
- Показано, что первичная активация изомеризационно-диспропорционного процесса превращения газообразных C_4 и C_{7+} протекает с участием окислительных SZ центров, а стабилизация бимолекулярного интермедиата и его распад в конечные продукты с участием цеолитного компонента.
- Установлена возможность совместного процесса превращения прямогонного бензина и газообразных алканов в C_5 - C_6 парафины с высоким содержанием разветвлённых компонентов.

Теоретическая и практическая ценность.

- сопряжение окислительно-восстановительных и кислотных свойств на разработанных композиционных каталитических системах позволяет реализовать образование бимолекулярного интермедиата с участием жидких C_{7+} и газообразных C_4 углеводородов и их расщепление в целевые C_5 - C_6 алканы;
- возможность перевода процесса превращения прямогонного бензина из высокотемпературной дегидроциклизационной переработки в низкотемпературную изомеризационно-диспропорционную на композиционной каталитической системе, позволяющая увеличить ресурс C_5 - C_6 парафинов с высоким содержанием разветвлённых компонентов, необхо-

димых для производства современных высокооктановых бензинов;

- вовлечение в процесс превращения прямогонного бензина компоненты попутного нефти газа, а также устранение необходимости стадий фракционирования прямогонного бензина, используемых для получения компонентов не содержащих бензол и регулирующих содержание ароматических углеводородов;
- упрощение процесса переработки прямогонного бензина с использованием промышленной технологии изомеризации C_5 - C_6 алканов снизит энергоёмкость и материалоёмкость производства высокооктановых бензинов, не содержащих ароматические углеводороды

Апробация и внедрение: По данным диссертационной работы опубликовано 21 трудов, 9 из которых статьи (2 без соавтора), а 12 тезисы докладов международных и республиканских научных конференций .

Результаты работы были опубликованы в республиканских и международных журналах: Процессы Нефтехимии и нефтепереработки (Азербайджан) – 4 статьи; Химические проблемы-1 статья (Азербайджан); Прикладная химия (Россия) – 2 статьи; Нефтепереработка и Нефтехимия (Россия) -1 статья; Молодой учёный (Россия)-1статья.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались в виде устных и стендовых докладов на международных и республиканских конференциях: X International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Svetlogorsk, Russia, 2016); V Российская конференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева (Звенигород, Россия, 2016); V Российская научная конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (г.Звенигород, 2016г). ; IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку,2016); III Российский конгресс по катализу (Нижний Новгород,2017); 3rd International Turkic World Conference on Sciences and Technologies (Baku, 2017); Международная научно-техническая конференция

«Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященная 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова (Баку, 2017); Научная Конференция посвященная 110-летию академика М.Нагиева (Баку, 2018); IV International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (Ukraine, Kiev 2018); Международная научно-практическая конференция, посвящённая 110-летию академика В.С.Алиева (Баку, 2018); IV Всероссийский (с международным участием) научный симпозиум (Иваново-Суздаль, 2019); IV Scientific – Technological Symposium Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (Novosibirsk, 2021); IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021).

Данная работа частично выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EIF-КЕРТЛ-2-2015-1(25)-56/20/4. **Место проведения диссертационной работы.** Исследования, представленные в данной диссертации, выполнены согласно программе научно-исследовательских работ ИНХП НАНА 2016-2019 гг. в лаборатории «Гетерогенный катализ» Института Нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа представлена на 143 страницах компьютерного текста и состоит из введения – 6 стр. (10639 символов); четырех глав: литературный обзор – 30 стр. (54597 символов), экспериментальная часть – 13 стр. (15309 символов), обсуждение полученных результатов (3 и 4 главы) – 73 стр. (86414); выводов – 2 стр. (2159 символов); списка использованной литературы, состоящий из 157 библиографических наименований. Диссертация включает 32 таблицы и 18 рисунков. Общий объем диссертации – 169048 символов (без таблиц, рисунков, приложений и списка литературы).

Личный вклад автора. Постановка задач, сбор и обобщение литературных данных, разработка и проведение экспериментов, подготовка образцов для дальнейшего их исследования, систематизация результатов, составление статей и тезисов, а также интерпретация и обобщение данных физико-

химических анализов выполнено, в основном, автором.

Во введении рассмотрены актуальность представленной диссертационной работы, цели, задачи и проблемы переработки прямогонного бензина.

В первой главе диссертационной работы приведены анализы имеющихся в литературе сведений о превращении прямогонного бензина на цеолитных каталитических системах различного типа, а также области их применения.

Во второй главе представлены методики синтеза катализаторов, проведения экспериментов и физико-химических исследований.

В третьей главе приведены основные результаты исследований, полученных в ходе проведенных работ по изомеризационно-диспропорционному превращению прямогонного бензина в присутствии композиционных каталитических систем. Показано влияние состава прямогонного бензина, состава композиционных катализаторов, модифицирования компонентов катализаторов на превращение прямогонного бензина. Обсуждены кинетические особенности и механизм низкотемпературного изомеризационно-диспропорционного превращения прямогонного бензина на композиционной каталитической системе.

В четвертой главе приведены основные результаты исследования совместного превращения прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции, а также превращение н-бутана и н-гептана и их смеси на композиционных каталитических системах.

Выводы, список использованной литературы, список сокращений представлены в конце диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Превращение прямогонных бензинов с участием композиционных каталитических систем. Синтезированные композиционные катализаторы (КК) и их компоненты были испытаны при контактировании с прямогонными бензинами (ПГБ) в интервале температур 180-200⁰С. Основным технологическим параметром реакции является температура её реализации. Проведенные исследования показали, что при температурах

ниже 220°C отдельные компоненты композиционной каталитической системы не проявляют заметной активности в превращении прямогонного бензина. В отличие от отдельных компонентов контактирование прямогонного бензина с композиционной каталитической системой приводит к существенному изменению распределения углеводородов в катализате. Из полученных данных (табл.1) следует, что содержание более высокомолекулярных парафинов C_{7+} с ростом температуры от 140 до 200°C в катализате монотонно снижается.

Таблица1

Температурная зависимость превращения прямогонного бензина на катализаторе M-11 (0.4%Co(HZSM)/SO₄²⁻(2%)-ZrO₂), $v_{H_2}=40$ мл/мин, $OC=2,5$ ч⁻¹

T, °C	Состав сырья, %масс.											
	C ₁ -C ₂	C ₃	изо-C ₄	C ₄	изо-C ₅	C ₅	изо-C ₆	ДМБ*	C ₆	изо-C ₇	C ₇	8+
	Распределение продуктов реакции, %масс.											
	-	-	-	1.0	1.0	1.2	5.0	-	3.8	22.0	6.5	59.5
140	-	-	-	-	24.3	2.8	22.6	23.6	3.6	3.2	5.7	37.8
160	-	-	0.9	-	29.3	4.6	28.7	23.0	3.4	4.5	3.4	25.2
180	0.5	2.2	15.2	3.0	24.6	9.7	23.5	18.5	3.3	2.4	2.4	13.8
200	4.8	25.3	27.5	2.4	8.3	12.4	7.9	0.7	2.8	1.8	1.8	6.0

*Суммарное содержание диметилбутана (ДМБ) в изогексане.

Продуктами превращения этих парафинов являются алканы C₆-. Распределение этих алканов в катализате имеет сложную температурную зависимость.

Анализ данных (табл. 1) показывает, что в интервале температур 140–160°C в продуктах реакции наблюдается суммарное возрастание C₅–C₆ алканов при практически постоянном соотношении алканов изомерного и нормального строения. С ростом температуры распределение углеводородов в катализате существенно изменяется. Наряду со снижением выхода изо-(C₅–C₆) возрастают выходы н-C₅ и нежелательных C₄- парафинов. Изменение природы или состава компонентов композиционного катализатора приводит к изменениям состава катализата.

При взаимодействии ПГБ с КК с большим содержанием SO_4^{2-} (6%) распределение углеводов в продуктах существенно изменяется. Контактное взаимодействие ПГБ с КК в интервале температур 180-220⁰С приводит к уменьшению содержания его высокотемпературного C_{8+} компонента на 18,9-27,5% и соответствующему росту концентрации C_5 - C_6 компонентов. Превращение C_{8+} с участием композиционных катализаторов протекает незначительным изменением содержания газообразных C_4 -парафинов, т.е. практически без образования побочных продуктов состава C_1 - C_3 (табл.2).

Таблица 2

Превращение прямогонного бензина на катализаторе М-12 ($0.4\% \text{Co}(\text{HZSM})/\text{SO}_4^{2-}$ (6%) - ZrO_2) $\tau=30$ мин, C_8/H_2 1:3; $\text{OC} = 2,5 \text{ ч}^{-1}$

Т, ⁰ С	Состав сырья, % масс.							
	C_4	изо- C_5	C_5	изо- C_6	C_6	изо- C_7	C_7	C_{8+}
	Распределение продуктов реакции, масс. %							
	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	22.0	6.5	59.5
180	0.6	2.5	4.0	11.2	10.9	21.8	8.4	40.6
220	1.5	5.2	2.9	12.6	10.6	17.8	17.0	32.0

Снижение содержания компонентов C_{8+} (т.е. конверсия более высокомолекулярных компонентов ПГБ) на В-166 выше, чем на М-12, но ниже чем на М-11. Показатели углеводов изо- C_6 и н- C_6 соответственно также выше. При этом надо отметить, что соотношение изо- C_6 /н- C_6 в случае катализатора В-166 значительно превышает аналогичный показатель М-12. Однако основными продуктами конверсии C_{8+} являются также C_5 - C_6 парафины. Замена в КК металл- HZSM-5 на металл- HMOR не меняет общего характера изменений состава ПГБ при контактировании с подобным КК (В-166). Из сопоставления таблиц 1-3 следует, что на катализаторе, содержащем меньшее количество SO_4^{2-} - ионов, повышение температуры с 180 до 200⁰С приводит как к повышению конверсии C_{8+} углеводов,

так и заметному увеличению конверсии изо-С₇ и н-С₇. Однако рост температуры в указанных пределах не оказывает значительного влияния на общее изменение продуктов процесса, основными продуктами которого остаются С₅–С₆ алканы, со значительным содержанием изокомпонентов.

Таблица 3

**Превращение прямогонного бензина
на катализаторе В-166 1%Ni(HMOR /SO₄²⁻ (6%)-ZrO₂)
τ=30мин, СН/Н₂ 1:3, ОС= 2,5ч⁻¹**

Т, °С	Состав сырья, % масс.							
	С ₄	изо-С ₅	С ₅	изо-С ₆	С ₆	изо-С ₇	С ₇	С ₈₊
	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	22.0	6.5	59.5
Распределение продуктов реакции, % масс.								
180	2.6	7.8	5.8	21.0	13.0	20.0	7.5	21.8
200	1.5	5.2	4.5	19.2	15.3	21.0	8.0	24.8
220	2.4	5.5	4.2	17.5	14.2	21.0	9.0	26.2

Учитывая затруднённость протекания структурной изомеризации н-парафинов на немодифицированных цеолитах HZSM-5 и, наоборот, лёгкость такого превращения на НМ, подобное отличие в распределении продуктов контактирования прямогонного бензина с КК показывает на сопряжённый характер функционирования SO₄²⁻-ZrO₂ и металл/Н-компонентов в процессе превращения ПГБ.

Принимая во внимание, что основными продуктами превращения ПГБ с участием КК являются С₅–С₆ алканы и зависимость их содержания в катализаторе, при прочих равных условиях от компонентного состава катализатора, можно сделать вывод об общности закономерностей протекания процесса на композиционной каталитической системе металл/Н-цеолит/SO₄²⁻-ZrO₂ и объективной реальности превращения С₇₊ компонентов ПГБ в С₅-С₆ алканы с высоким содержанием разветвлённых молекул. Теоретические расчёты показывают повышение

октанового числа прямогонного бензина за один проход над композиционным катализатором на 15-20 пунктов.

Влияние условий процесса на превращение прямогонного бензина. Содержание $n\text{-C}_5\text{-C}_6$ и $n\text{-C}_4$ компонентов в катализате условно можно связать со снижением изомеризирующей и ростом крекирующей активности композиционной каталитической системы. Температурная зависимость распределения компонентов катализата ПГБ в результате его контактирования с композиционной каталитической системой, в целом, лимитируется процессами образования углеводородного интермедиата разветвленного строения и его расщеплением (гидрогенолизом/гидрокрекингом). Рост температуры до $T \geq 180^\circ\text{C}$ приводит к возрастанию крекирующей активности композиционной каталитической системы, а содержание нежелательных C_4 -алканов при 200°C достигает 60%. При определённой температуре на распределение углеводородов в катализате влияют условия контактирования ПГБ с КК. Варьирование объемной скорости подачи ПГБ приводит к изменениям конверсии C_{8+} парафинов (рисунок).

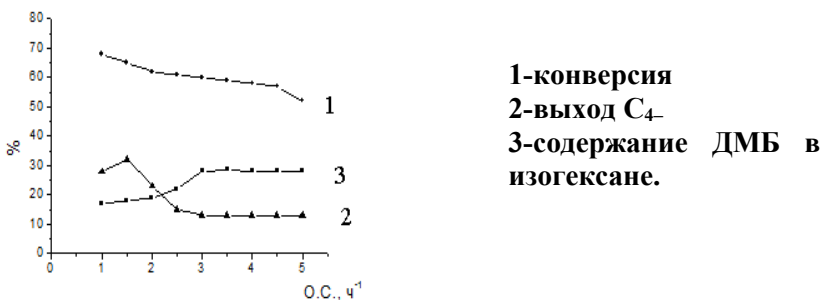


Рисунок. Влияние объемной скорости подачи прямогонного бензина на его превращение. Катализатор М-11, $T = 180^\circ\text{C}$.

В целом с повышением объемной скорости конверсия C_{8+} компонентов прямогонного бензина и выход газообразных алканов C_4 снижаются (рисунок). Полученные данные показывают, что превращение парафинов C_7 практически не зависит от

варьирования объемной скорости, а конверсия C_{8+} сохраняет постоянное значение в интервале скорости 2.0–4.0 ч⁻¹.

Изменение соотношения водород–углеводород также является фактором перераспределения углеводородного состава ПГБ. Найдено, что превращение ПГБ при контактировании с КК с постоянной объёмной скоростью ($OC = 2.5$ ч⁻¹) с увеличением линейной скорости подачи водорода v_{H_2} приводит к росту превращения C_{7+} компонентов ПГБ и сопровождается аналогичным повышением выхода нежелательных газообразных алканов (табл.4).

Превращение ПГБ с ростом v_{H_2} от 10 до 30 мл·мин⁻¹ приводит к интенсивному возрастанию конверсии высокомолекулярных компонентов ПГБ и образованию газообразных алканов, т.е. к росту гидрокрекинга; при увеличении $v_{H_2} \geq 40$ мл·мин⁻¹ отмеченные параметры продолжают возрастать незначительно. Накопление C_5 – C_6 алканов в катализате имеет экстремальный характер и с возрастанием v_{H_2} , проходит через максимальное значение, находящееся в интервале 20–30 мл·мин⁻¹.

Таблица 4

Влияние водорода на превращение прямогонного бензина на катализаторе М-11(0.4%Со(HZSM)/SO₄²⁻(2%)-ZrO₂).

T= 180⁰С, OC=2.5 ч⁻¹,τ=30мин.

v_{H_2} , мл/мин	Конверсия, %	Состав катализата, % масс.			
		C_{4-}	C_5 - C_6	C_7	C_{8+}
0	58.1	7.9	59.6(20.6)*	7.6	24.9
20	74.4	13.0	67.2(19.4) *	4.6	15.2
30	76.1	18.0	63.0(18.5) *	4.3	14.2
40	77.3	20.9	61.1(18.0) *	4.2	13.8
50	76.4	21.0	60.8(17.6) *	4.2	14.0

*суммарное содержание диметилбутана в гексане

Повышение температуры приводит к интенсификации образования газообразных C_{4-} алканов (табл.3). Выход этих продуктов зависит также от v_{H_2} (табл. 4). Повышение выхода C_{4-} в интервале $10 \leq v_{H_2} < 30$ мл·мин⁻¹ свидетельствует о роли водорода как соректанта гидрокрекинга парафинов C_{7+} , так и газа-

носителя, способствующего удалению продуктов из зоны реакции. Экстремальная зависимость выхода C_5-C_6 от u_{H_2} свидетельствует о возможной суперпозиции маршрутов, приводящих к их образованию.

На основе полученных результатов сделано предположение, что промежуточными веществами этих маршрутов могут быть как мономолекулярные интермедиаты, образованные с участием C_{7+} компонентов прямогонного бензина, так и бимолекулярные, образованные с участием, как C_{7+} так и продуктами их превращений.

Влияние состава компонентов катализатора на превращение прямогонного бензина. Превращение C_{8+} компонентов и образование в качестве продуктов C_5-C_6 парафинов, содержащих значительное количество разветвлённых молекул, предполагает скелетную изомеризацию образующихся интермедиатов и их гидрорасщепление. Варьирования содержания цеолитного компонента в КК с участием SZ, содержащих 2 и 6% сульфат-ионов показало, что с ростом соотношения SZ:Co/HZSM от 1:1 до 1:9 масс. приводит к повышению конверсии C_{8+} (табл.5).

Таблица 5

Влияние компонентов Co/HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ на превращение прямогонного бензина. T=180°C

2% SZ: Co/ HZSM	Конверсия C_{8+} ,%	Селективность, %		6% SZ: Co/HZSM	Конверсия C_{8+} ,%	Селективность, %	
		C_5-C_6	изо C_5-C_6			C_5-C_6	изо C_5-C_6
1:1	31.0	19.5	61.0	1:1	13.1	6.7	72.0
1:3	47.0	29.6	59.0	1:3	16.3	8.3	64.0
1:9	59.0	37.2	56.0	1:9	40.8	18.2	61.0

Аналогично возрастает выход C_5-C_6 , но содержание изомерных C_5-C_6 парафинов монотонно снижается.

При постоянном соотношении цеолитного и SZ компонентов изменение концентрации модифицирующего аниона SO_4^{2-} показали, что наиболее эффективны образцы, содержащие от 2 до 4% SO_4^{2-} (табл. 6).

Таблица 6

Влияние концентрации нанесённого на $ZrO_2 - SO_4^{2-}$ на превращение прямогонного бензина на системах Co/HZSM-5/SZ

SO_4^{2-}	Температура, °С	Конверсия C_{8+} , %	Распределение продуктов, %	
			Выход C_5-C_6 (изо- C_5-C_6)	C_7
2	180	59.0	37.2(56)	59.0
	200	55.8	30.4(52)	55.8
	220	52.8	28.6(54)	52.8
4	180	63.4	36.6(60.5)	63.4
	200	58.3	33.2(58.0)	58.3
	220	56.0	30.4(55.0)	56.0
6	180	40.8	18.2(61)	40.8
	200	50.4	20.8(67)	50.4
	220	71.6	35.9(69)	71.6
10	180	31.8	17.6(48.6)	31.8
	220	46.2	20.6(59)	46.2

Для этих образцов характерен высокий выход C_5-C_6 парафинов и наличие в них изосоставляющих. Процессы с участием образцов, содержащих 6-10% более высокие концентрации анион ионов, требует более высоких температур. Однако стабильность этих катализаторов не высока.

Активность КК в изученном процессе зависит от природы и условий восстановления модифицирующего металла (табл.7). Образец, содержащий Ni, при прочих равных условиях стабилен и более активен, но менее селективен по сравнению с Co содержащим. Низкая стабильность кобальтсодержащего образца устраняется повышением температуры восстановительной обработки образца. Однако при этом снижается, как активность образца, из-за частичного восстановления SO_4^{2-} , так и выход целевых C_5-C_6 алканов, а газообразных повышается.

Из сопоставления данных, характеризующих превращение ПГБ на Ni- и Co- содержащих образцах следует, что элементы VIII В группы ответственны за образование продуктов гидрогенолиз/гидрокрекинга.

Таблица 7

Влияние модификации элементов VIII группы на конверсию C_8+ на различных катализаторах. $T=180^{\circ}C, H_2/CH=3, OC = 2,5ч^{-1}$

Время, мин	Конверсия, C_8+ %		
	Co(HZSM)/ $SO_4^{2-}(2\%)-ZrO_2$ (восстановление водородом при $380^{\circ}C$)	Ni, HZSM-5/ $SO_4^{2-}(2\%)-ZrO_2$ (восстановление водородом при $380^{\circ}C$)	Co(HZSM)/ $SO_4^{2-}(2\%)-ZrO_2$ (восстановление водородом при $500^{\circ}C$)
15	76.0	83.0	52.0
60	72.0	83.6	52.5
120	68.0	83.7	52.8
180	62.0	84.0	53.0
240	54.0	84.3	54.0
300	48.0	84.5	55.0

Кинетические исследования превращения прямогонного бензина. Математическое моделирование оптимизации одновременно протекающих реакций с привлечением кинетических данных, полученных при изучении превращений индивидуальных алканов, их смесей и непосредственно ПГБ с участием КК М-11 проводили с использованием уравнений регрессии, описывающих выход продуктов реакции, от входных параметров с соответствующими ограничениями.

Решённая на основе составленной статистической модели процесса задача оптимизации выходов изомеров пентана и гексана

$$1. 140 \leq X_1 \leq 200$$

$$0,8 \leq X_2 \leq 1,2$$

$$F_{\max} = 30.1\% \text{ при } X_1=143^{\circ}C; X_2=1.001 \text{ для } i-C_5H_{12}$$

$$2. 140 \leq X_1 \leq 200$$

$$3,7 \leq X_2 \leq 4,0$$

$$F_{\max} = 3,9\% \text{ при } X_1=141^{\circ}C; X_2=3,8 \text{ для } i-C_6H_{14}$$

Где F-выход продуктов реакции

удовлетворительно, описывает полученные экспериментальные данные.

Полученные математические модели позволяют не только предсказать значение функции отклика для заданных условий проведения эксперимента, но и дают информацию о форме поверхности отклика. Исследование этих поверхностей позволяют проводить выбор оптимального режима технологического процесса. Из полученных данных $E_{акт}$ и $K_{ск}$ (табл.8). следует, что лимитирующей стадией превращения прямогонного бензина является протекающая более благоприятно первичная изомеризация компонентов C_{8+} , чему способствуют низкие энергии активации.

Таблица 8

Значения рассчитанных констант скоростей и энергий активации

Углеводороды	T, °C	K_1 (константа скорости образования)	K_2 (пред.экс. множ).	$E_{акт}$, кДж/моль
C_{7+}	130	0.0593	1197.80	25.0
	190	0.020858		
	250	0.00144		
	310	0.001064		
и - C_5H_{12}	130	0.1555	2248,0	24.0
	190	0.025075		
	250	0.0094		
	310	0.001756		
$\Sigma(C_5-C_6)$	130	0.0593	16.05	7.0
	190	0.020858		
	250	0.00144		
	310	0.001064		
и - C_6H_{14}	130	1.04	41.62	9.0
	190	0.946529		
	250	0.3222		
	310	0.254593		

Описание скоростей реакций превращения ПГБ с участием композиционной каталитической системой указывают на

высокую вероятность реализации превращения компонентов ПГБ по маршрутам соответствующий кинетической модели, который включает образование бимолекулярного интермедиата и его последующее изомеризационно-диспропорционное расщепление в конечные продукты.

Модельная реакция превращения смеси бутана и гептана в присутствии композиционных катализаторов. Превращение смеси $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ отличается от индивидуального превращения этих веществ. Введение в реакцию $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ оказывает существенное воздействие на распределение продуктов превращения $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ на катализаторе М-6а ($\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SO}^{2-}_4 - \text{ZrO}_2$). В результате этого, в катализате значительно повышается содержание $\text{C}_5\text{-C}_6$ алканов. Повышение температуры от 140 до 180° приводит к монотонному снижению выхода $\text{C}_5\text{-C}_6$ и повышению выхода изо- C_7 алканов (табл.9). Выход C_3 в этом температурном интервале значительно ниже по сравнению с выходами превращения чистого $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$. Наличие C_4H_{10} в реакционной смеси снижает стабильность функционирования $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SZ}$ если при превращении $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, катализатор в условиях эксперимента сохраняет стабильность в течении 120 минут, а при превращении $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$: $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ к 30 минуте эксперимента катализатор заметно снижает свою активность.

Таблица 9

**Превращение $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$: $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1:1 мол) на М-6а
($\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SO}^{2-}_4 - \text{ZrO}_2$)**

T, °C	Распределение продуктов, %масс.						
	Конверсия, %			Селективность, %			
	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_4 + \text{C}_7$	C_3	C_4	$\text{C}_5\text{-C}_6$	Изо - C_7
140	2.7	27.1	25.0	2.2	-	56.2	41.6
160	4.6	40.3	30.0	8.2	-	44.9	46.9
180	7.5	45.4	55.0	13.6	-	36.8	49.6
200	-	57.6	57.6	28.3	30.2	23.6	17.9

Замена $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ компонента на $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ оказывает влияние на превращения n -гептана. Конверсия $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ в присутствии $\text{Co}/\text{HZSM-5}/\text{SZ}$ в интервале $140\text{-}180^\circ$ заметно ниже

(~12%) по сравнению с $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SZ}$ и приводит к снижению выхода $\text{C}_3\text{-C}_4$ и повышению выхода $\text{C}_5\text{-C}_6$ алканов(табл.10.).

Таблица 10

Влияние температуры на превращение н-гептана

Т, °С	Co /Al ₂ O ₃ /SZ				Co/HZSM-5/ SZ			
	Конверсия, %	Выход, масс%			Конверсия, %	Выход, масс%		
		C ₃ -C ₄ *	C ₅	Изо-C ₇		C ₃ -C ₄ *	C ₅	Изо-C ₇
140	56.0	7.5	2.1	46.4	43.0	4.5	5.3	33.2
160	78.0	35.8	2.1	40.1	64.0	29.2	6.5	28.3
180	84.0	53.8	1.8	28.4	72.0	36.7	7.3	28.0
200	95.0	83.2	1.6	10.2	93.0	80.5	2.5	10.0

*содержание C₁-C₂ не превышает 1%.

Повышение температуры до 200⁰С практически устраняет отмеченные особенности превращения н-C₇H₁₆ в присутствии Co/HZSM-5/SZ .

В результате использования цеолитного компонента резко возрастает вовлечённость в процесс н-C₄H₁₀, конверсия которого превышает конверсию индивидуального н-C₄H₁₀ на обоих SZ содержащих катализаторах. Под воздействием н-C₄H₁₀ конверсия н-C₇H₁₆ на этих образцах снижается. Причём, зависимость конверсии н-C₇H₁₆ от температуры приобретает более сложный характер, заключающийся в снижении этого параметра с повышением температуры выше 160⁰С (табл.11). Аналогичная зависимость от температуры наблюдается для выхода C₅-C₆ продуктов превращения.

Принимая во внимание отсутствие в продуктах C₁-C₂ , вовлечение в процесс н-C₄H₁₀, а также высокие значения выходов C₃ на Co/HZSM-5/ SZ по сравнению с Co /Al₂O₃/SZ можно с большой вероятностью предположить, что C₃ и C₈ продукты реакции являются результатом гидрорасщепления бимолекулярных интермедиатов [C₄+C₇] и смеси н-C₄H₁₀:н-C₇H₁₆

Таблица 11

Превращение $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$: $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (1:1) на композиционном катализаторе $\text{Co}/\text{HZSM-5}/\text{SZ}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Распределение продуктов, %масс.						
	Конверсия, %			Селективность, %			
	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}+$ $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	C_3	$\text{C}_5\text{-C}_6$	Изо - C_7	C_{8+}
140	21.5	28.2	26.0	21.0	54.2	24.8	-
160	30.6	41.0	37.2	28.2	40.6	28.6	2.6
180	43.4	36.7	39.2	19.0	36.6	39.9	4.5
200	5.0	23.5	16.6	46.9	30.3	22.8	-

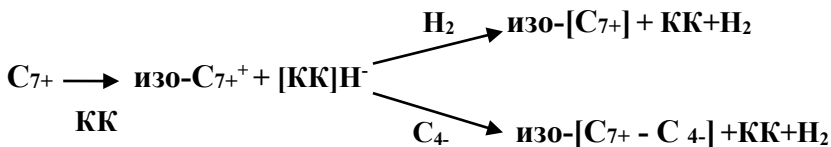
Отсутствие C_8 в продуктах реакции при 140°C и низкие выходы в интервале температур $160\text{-}180^{\circ}\text{C}$ могут являться следствием их как более высокой температуры кипения, так и более высокой реакционной способности. Результатом этих эффектов является монотонный рост конверсии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в интервале $140\text{-}180^{\circ}\text{C}$. Резкое снижение конверсии $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ при превращении смеси при 200°C является следствием уменьшения вероятности образования бимолекулярных интермедиатов [C_4+C_7].

Воздействие $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на превращение $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ наиболее сильно проявляется на стабильности функционирования катализатора. Из полученных данных следует, что если превращение $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и М-11 на $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SZ}$ достаточно стабильно в течении 120 мин., то при превращении смеси $n\text{-C}_4\text{H}_{10}:n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ при этих же условиях, катализаторы начинают терять активность уже после 30 минуты работы. Использование в составе катализатора цеолитного компонента, приводит к стабилизации превращения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}:n\text{-C}_7\text{H}_{16}$. Причиной дезактивации катализатора является блокирование его активной поверхности углеводородистыми отложениями (УВО). Из сопоставления данных, характеризующих стабильность функционирования катализатора с данными накопления УВО при превращении смеси с их участием показало, что видно накопление 1,31% УВО соответствует

началу ингибирования процесса. Дополнительное накопление УВО (1,51%) приводит к резкому снижению активности катализатора. В результате замены алюмооксидного компонента на цеолитный, накопление УВО резко сокращается : за 120 мин. достигает 1,05%., а образец Co/HZSM-5/ SZ стабилен на протяжении этого времени. Таким образом, наличие кислотного компонента в составе SZ содержащего катализатора, способствует значительному снижению накопления УВО.

Элементный анализ УВО показывает, что соотношение водород/углеводород приходится в пределах 0,16 -0,18. и соответствует формуле $(-CH_2)_n$. Предположено, что УВО представляют собой образованные стабилизированные интермедиаты, представляющие собой насыщенные углеводороды, температуры кипения которых превышают температуру опытов. Введение цеолитного компонента повышает крекирующую активность катализатора. Эффективное расщепление $[C_4 + C_7]$ интермедиата в C_7 - продукты уменьшает накопление УВО и, стабилизирует процесс. Образование продуктов превращения смеси $n-C_4H_{10}:n-C_7H_{16}$, представляет собой изомеризационно-диспропорционирование бимолекулярного интермедиата и является следствием синергизма каталитических свойств SZ и Co/HZSM-5 компонентов композиционного катализатора, возникающего в интервале температур $140-180^0$ С.

Роль мономолекулярной и бимолекулярной активации в превращение смеси $C_{7+}:C_4$ парафинов в присутствии композиционного Co/HZSM-5/SZ катализатора. Гидрорасщепление высокомолекулярных интермедиатов ПГБ или смеси ПГБ и пропан-бутановой фракции (ПБФ) можно представить следующей схемой:



где KK – композиционный катализатор

Под воздействием газообразных алканов на КК образуются интермедиаты с молекулярной массой $[C_{7+}+C_4]$, которые активнее, чем C_{7+} , изомеризуются и гидрокрекируются с образованием C_5 – C_7 компонентов с высоким содержанием разветвлённых парафинов. Вместе с тем, выход продуктов превращения ПГБ или смеси ПГБ:ПБФ представляет собой результат как мономолекулярных C_{7+} , так и бимолекулярных $[C_{7+}+C_4]$ превращений компонентов реактанта, т.е. представляет собой изомеризационно – диспропорционный процесс. Распределение продуктов этого превращения смеси ПГБ:ПБФ может иметь сложную температурную зависимость из-за возможности образования дополнительных интермедиатов $[(C_{7+}+C_4)+C_4]$, благодаря дальнейшей агрегации промежуточных веществ $(C_{7+} + C_4)$.

Физико-химическая характеристика композиционных катализаторов. Максимумы интенсивных полос поглощения ИКС композиционных катализаторов и Co/HZSM-5 содержат набор полос поглощения, аналогичных содержащимся в ИК спектрах Co/HZSM-5 и SZ. Принимая во внимание, удовлетворительное соответствие этих полос поглощения, описанным в литературе для ИКС ZSM-5 и SZ, можно предположить отсутствие непосредственного взаимодействия между компонентами Co/HZSM-5/SZ.

Из рентгеновской дифрактограммы образца M-11 ($0.4\%Co(HZSM)/SO_4^{2-}(2\%)-ZrO_2$) следует, что образец содержит цеолитную фазу, характерную для структуры ZSM-5 и тетрагональную и моноклинную фазы диоксида циркония.

Принимая во внимание полученные результаты ИК-спектрального анализа по-видимому, композиционно-каталитическую систему, по аналогии фазовым состояниям, установленным для системы Pt/SZ- Al_2O_3 , можно рассматривать как псевдо твёрдый раствор HZSM-5-SZ.

Из представленных выше данных и их интерпретации следует, что исходная активация изомеризационно-диспропорционного процесса превращения $n-C_4H_{10}$, $n-C_7H_{16}$ и их смеси происходит при участии льюисовских кислотных или редокс центров, локализованных на SZ. С другой стороны благодаря

цеолитному компоненту, носителю брэнстедовских кислотных центров, резко возрастает выход продуктов диспропорционирования промежуточных веществ превращения $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и их смеси. Изменение селективности КК в результате замены $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на $\text{Co}/\text{HZSM-5}$ показывает, что благодаря фазовому состоянию, близкому к состоянию твёрдого раствора, происходит сопряжение центров, расположенных на его различных компонентах. Таким образом, эффект сопряжения центров, расположенных на различных носителях, предопределяет последующее экспериментальное поведение КК.

Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционной каталитической системы. Контактное превращение смеси ПГБ:ПБФ с синтезированными КК при $160\text{-}200^\circ\text{C}$ приводит к существенному изменению распределения парафинов, содержащихся в исходной смеси (табл.12).

Таблица 12

Превращение смеси ПГБ : ПБФ (1:1) на катализаторе М-11-(0.4%Co(HZSM)/SO₄²⁻(2%)-ZrO₂). T=180°C .

Н/СН	Время, мин	Сырьё, % масс.							
		C ₄	изо-C ₅	C ₅	изо-C ₆	C ₆	изо-C ₇	C ₇	C ₈₊
		47.7	4.3	4.2	3.0	2.0	10.0	3.0	25.8
Состав катализата, % масс.									
2	15	15.7	10.7	4.0	15.7	5.7	16.4	18.9	12.9
	30	17.4	10.4	4.2	16.0	4.3	14.2	22.0	11.5
	45	17.9	10.8	4.9	15.9	6.9	14.4	17.3	11.9
	60	20.2	10.3	4.6	15.4	6.0	14.5	17.7	11.3
4	30	4.5	10.5	9.5	26.2	8.5	13.7	11.5	15.6
	45	4.3	11.2	8.7	26.4	8.3	14.0	11.4	15.7
	60	4.7	10.8	8.1	25.5	7.5	13.5	12.9	17.0

Газообразные C₄ и высокомолекулярные C₈₊ компоненты смеси значительно снижаются. В катализате наблюдается повышение содержания парафинов C₅-C₇. Следовательно, под воздействием высокомолекулярных парафинов C₈₊, способных при этих

температурах подвергаться превращениям на композиционном катализаторе (табл.1-3), малоактивные газообразные парафины пропан-бутановой фракции вовлекаются в процесс образования продуктов с большим числом атомов углерода в цепи (C₅-C₇). Отсутствие в продуктах превращения смеси C₁-C₂ углеводородов, показывают, что образованию C₅-C₇ парафинов предшествует образование бимолекулярных интермедиатов с участием C₈₊ и C₄ углеводородов и их последующее гидрорасщепление. Повышенное содержание в продуктах C₅-C₆ алканов разветвлённого строения свидетельствует о скелетной изомеризации бимолекулярных интермедиатов в процессе их формирования, что является фактором, облегчающим гидрорасщепление промежуточного вещества. Вовлечение C₄ углеводородов в процесс под воздействием C₈₊, указывает на идентичность исходной активации C₈₊ компонентов как через формирование бимолекулярного интермедиата [C₇₊+C₄], так и мономолекулярного [C₈₊].

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что контактирование прямогонного бензина в среде водорода при атмосферном давлении 0,1МПа с композиционными каталитическими системами, компонентами которых являются модифицированные Co или Ni, H- цеолит (MOR; ZSM-5) и сульфатированный диоксид циркония (тетрагональная структура) приводит к селективному образованию C₅-C₆ парафинов [1].
2. Превращение компонентов C₇₊ прямогонного бензина в C₅-C₆ парафины с высоким содержанием разветвлённых молекул реализуется в интервале температур 140-200⁰С объёмными скоростями (ОС) =1-4ч⁻¹ и при соотношениях водород /углеводород к сырью 2:4. Найдено, что на эффективном катализаторе 0,4%Co/HSZM-5/2% SO₄² – ZrO₂ при температуре 180⁰С , ОС =2,5 ч⁻¹ и H₂/CH=3 конверсия достигает 77%, а суммарная концентрация C₅-C₆ парафинов, содержащих до 78% разветвлённых компонентов в катализате возрастает с 11% до 61% [4].

3. Сделано предположение об изомеризационно-диспропорционном превращении C_{7+} компонентов прямогонного бензина с участием М/Н-цеолит / $SO_4^{2-} - ZrO_2$ каталитических систем путём формирования бимолекулярного интермедиата, его изомеризации и гидрорасщепления (преимущественно по β -связи) [5].
4. Показано, что первичная активация C_{7+} алканов и образование бимолекулярных интермедиатов протекает с участием активных (окислительных) центров $SO_4^{2-} - ZrO_2$ компонента, а гидрорасщепление в конечные продукты активными (кислотными) центрами Н-цеолита [2].
5. На примере взаимодействия модельной реакции изомеризационно-диспропорционирования бутана с гептаном, обоснована возможность и проведён процесс вовлечения компонентного сопутствующего нефти газа в изомеризационно-диспропорционное превращение прямогонного бензина в C_5 - C_6 парафины, необходимые для производства «чистых» высокооктановых бензинов[8].
6. Установлено, что эффективная каталитическая система совместной переработки прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции $0.5\%Co/HZSM-5/SO_4^{2-}(2\%)-ZrO_2$ обеспечивает конверсии C_4 и C_{8+} компонентов смеси на уровне 63 и 55 % и выход C_5 - C_6 и C_7 парафинов на уровне 21 и 23 масс.% [9].
7. Замещение цеолитного компонента композиционного катализатора на оксид алюминия приводит к потере активности каталитической системы, а замена $Co/HZSM$ на $Co/HMOR$ или изменение концентрации сульфат-ионов на диоксид циркония способствует изменению активности композиционного катализатора и распределению продуктов превращения прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции [7].

**Основное содержание диссертации опубликовано в
следующих работах**

1. Agaeva, S.B. Low-temperature isomerization of straight-run gasoline on the zirconium-zeolite composite systems of м/н-zeolite– $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$./S.B.Agaeva, S.I.Abasov, D.B.Tagiev, M.T.Mammadova, A.A.Iskenderova, A.A Imanova, F.M.Nasirova, A.R.Nasibova // Processes of petrochemistry and oil refining, -2016, Vol.17, №2(66),- p.128-133.
2. Agaeva, S.B. Conversion of straight –run gasoline on sulfated zeolitic catalyst systems of various types / S.B. Agaeva, S.I. Abasov, D.B. Tagiev, M.T.Mammadova, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, F.M.Nasirova, N.S.Asadov, A.R. Nasibova // Processes of petrochemistry and oil refining, - 2016. Vol.17, №4, -p.278-284.
3. Abasov, S.I. Kinetic features of low-temperature catalytic conversion of straight-run gasoline on Co-HZSM- $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ / S.I.Abasov, S.B.Agaeva, Kh.M.Alimardanov, D.B.Tagiev, F.M. Veliyeva, M.T.Mamedova, A.A.Iskenderova, A.A. Imanova, Y.S.Isayeva. // Processes of petrochemistry and oil refining,- 2018. Vol.19, №2, - p. 191-197.
4. Abasov,S.I. Influence of technological parameters on the catalytic and regeneration properties of CoHZSM- $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ composite systems of low-temperature isomerization of straight-run gasolines. / S.I.Abasov, S.B.Agaeva, Kh.M.Alimardanov, D.B.Tagiev, F.M.Veliyeva, M.T.Mamedova, A.A.Iskenderova, A.A.Imanova, Y.S.Isayeva, F.M.Nasirova // Chemical problems,- 2018. №3(16) ,- p. 307-315.
5. Абасов,С.И. Превращение прямогонного бензина в C_5 - C_6 алканы на композиционных катализаторах Co(Ni) HZSM-5/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ / С.И.Абасов, С.Б.Агаева, М.Т. Мамедова, А.А.Искендерова, А.А.Иманова, Р.Р. Зарбалиев, Е.С.Исаева, Д.Б.Тагиев // Журнал прикладной химии , - 2019 . т.92, Вып.2, - с.197-203.
6. Abasov, S.I. Kinetics and mechanism of isomeric-syncretization conversion of straight-run gasolines on composite

- zeolite systems of Me-zeolite-SO₄²⁻/ZrO₂/ S.I. Abasov, S.B.Agaeva, Kh.M.Alimardanov, D.B.Tagiev, F.M.Veliyeva, M.T.Mamedova, A.A. Iskenderova, A.A.Imanova, Y.S.Isayeva, F.M. Nasirova, A.R.Nasibova // Processes of petrochemistry and oil refining,- 2019.Vol .20, №.1,- p.33-40.
7. Искендерова, А.А. Влияние состава Co/HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ катализаторов на гидропревращение прямогонного бензина / Нефтехимия и нефтепереработка,- 2020. №5,- с. 3-6.
 8. Искендерова, А.А. Превращение смеси гептана и бутана в присутствии композиционного катализатора и его компонентов. // Молодой учёный , - 2021. №15(357),- с.3-10.
 9. Абасов,С.И. Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционных катализаторов Co(Ni) ZSM-5, MOR, Al₂O₃/SO₄²⁻/ZrO₂ / С.И.Абасов, С.Б. Агаева, Д.Б.Тагиев, М.Т Мамедова, Р.Р.Зарбалиев, А.А Искендерова, А.А. Иманова, Е.С. Исаева, Ф.М.Насирова // Журнал прикладной химии, - 2021.т 94, Вып.7,- с.909-917.
 10. Ağayeva, S.B, Abasov,S.İ, Tagiyev,D.B, Məmmədova, M.T, İskəndərova, A.Ə, İmanova, A.Ə, Starikov, R.V, Nəsirova, F.M, Nəsirova, Ə.R./Birbaşaqovulma benzinlərinin M/H – seolit–SO₄/ZrO₂ kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə SO₄²⁻-ün miqdarının təsiri // IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, – Баку: – 3 – 5 октября, – 2016, – с. 40.
 11. Наджафова, М.А, Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Тагиев, Д.Б., Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Стариков, Р.В. / Исследования радикальной природы цирконий цеолитных систем изомеризации прямогонных бензинов // V Российская конференция (с международным участием) Актуальные проблемы нефтехимии. Посвящена памяти академика В.Н. Ипатьева. Россия г.- Звенигород: –18–21 октября, –2016 . – с.130-131.
 12. Абасов, С.И, Тагиев, Д.Б, Агаева, С.Б, Наджафова, М.А, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А , Наси-

- бова, А.Р. / Каталитические и физико-химические свойства Co/H –цеолит $(\text{SO}_4^{2-})\text{ZrO}_2$ композиционных систем низкотемпературной переработки прямогонных бензинов // III Российский конгресс по катализу. «Роскатализ» г. Нижний Новгород: - 22-26 мая, - 2017.- с.386-387.
13. Abasov, S.I, Agaeva, S.B, Alimardanov, Kh.M, Tagiev, D.B, Veliyeva, F.M, Mamedova, M.T, Isayeva, Y.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 $\text{Co/HZSM} - \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. // 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Baku:- 10-13 September, -2017. - p-215.
 14. 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 - $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ kompozision katalizatorları üzərində çevrilməsinə seolitnin təbiətinin təsiri // Материалы международной научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию юбилею академика Б.К.Зейналова. Баку:- 29-30 июня,- 2017.- с. -145
 15. Абасов, С.И, Тагиев, Д.Б, Агаева, С.Б, Алимарданов, Х.М, Велиева, Ф.М, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исасва, Е.С, Насибова, А.Р. / Кинетика превращения прямогонных бензинов на композитной системе $\text{Me} - \text{HZSM} - \text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ // Akademik M.F.Nağıyevin 100 illiyinə həsr olunmuş konfrans materialları. Bakı: - 2018. - s.185
 16. Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Искендерова, А.А, Мамедова, М.Т, Иманова, А.А, Насирова, Ф.М, Тагиев, Д.Б /Совместное превращение прямогонного бензина и бутановой фракции на цеолитсодержащих композиционных катализаторах. // Akademik Vahab Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi- praktiki konfrans. Bakı: - 9-10 октября,- 2018.- с.89.
 17. Mammadova, M.T, Abasov, S.I, Agaeva, S.B, Iskenderova, A.A, Imanova, A.A, Isayeva, Y.S, Nasibova, A.R, Tagiev,

- D.B. /Joint conversion of straight-run gasoline and propane-butane fraction on zeolite containing modified zeolite-containing catalysts // IV International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Ukraine, Kiev:-7-10 september, 2018.- p. 124.
18. Мамедова, М.Т, Абасов, С. И, Агаева, С.Б, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исаева, Е.С, Тагиев, Д.Б / ИЗОМЕРИЗАЦИОННО-СИНКРЕТИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСИ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕ / ЦЕОЛИТ / ZrO_2/SO_4^{2-} -КАТАЛИЗАТОРАХ. //АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбентов. Иваново – Суздаль:- 1–3 июля., 2019.- с.338-339.
 19. Tagiyev, D.B, Abasov, S.İ, Agayeva, S.B, Mamedova, M.T, Starikov, R.V, Iskenderova, A.A, İmanova, A.A./ Eco-friendly High-octane Petrol Extracting from Straight-run Gasoline by Low Temperature Reforming // X International Conference «Mechanisms Of Catalytic Reactions. Russia Svetlogorsk,Kaliningrad Region : -2-6 october,- 2016.- p.114.
 20. Mamedova, M.T, Abasov, S.I, Aгаева, S.B, Iskenderova, A.A, Nasibova, A.R, Nasirova,F.M, Chalabova, K.S. /Joint conversion of straight-run gasoline and propane-butane fraction on zeolite containing composite catalysts // IV Scientific – technological Symposium catalytic hydroprocessig in oil refining. Russia, Novosibirsk:- april 26-30,- 2021,- p.174-175.
 21. Абасов, С.И, Агаева, С.Б, Тагиев, Д.Б, Мамедова, М.Т, Искендерова, А.А, Иманова, А.А, Исаева, Е.С, Насирова,Ф.М. /Совместное превращение газообразных алканов и прямогонного бензина на композиционном катализаторе $Co/ZSM-5/SO_4^{2-}/ZrO_2$ // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» Казань:- 20 - 25 сентября,- 2021 .- с. 644-645.

Защита диссертации состоится 27 января 2022 года в 10⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ЕД 1.16 при Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Адрес: AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном интернет-сайте www.nkri.az

Автореферат разослан по соответствующим адресам 24 декабря 2021 года

Подписано в печать: 23.12.2021

Формат бумаги: А5

Объем: 36302

Тираж: 70