

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ PENTASİL TIPLİ
SEOLİTLƏRİN İŞTİRAKINDA TƏBİİ QAZIN AROMATİK
KARBOHİDROGENLƏRƏ ÇEVRİLMƏSİ**

İxtisas: 2307.01 – Fiziki kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elnurə Əbülfəz qızı Qənbərova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

NAXÇIVAN – 2022

Dissertasiya işi Naxçıvan Dövlət Universitetinin "Kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

AMEA-nın müxbir üzvi, kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev

kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Sabit Eyyub oğlu Məmmədov

Rəsmi opponətlər:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Nazim Telman oğlu Şəmilov

kimya üzrə elmlər doktoru, dosent

Fəxrəddin Teymur oğlu Mahmudov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

Akif Səttar oğlu Əliyev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.24 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya Şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvi, kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev

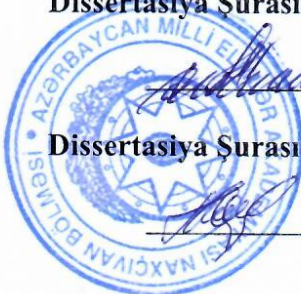
Dissertasiya Şurasının elmi katibi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

Qorxmaz Mansur oğlu Hüseynov

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru

Bayram Zülfüqar oğlu Rzayev



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hal-hazırda karbohidrogenlərin əsas mənbəyi neftdir. Lakin onların ehtiyatları məhdud olduğuna görə təbii qazdan, kömürdən, bitki biokütləsindən və s. karbohidrogenlərin alınma üsullarının işlənməsi aktual olur. Bu üsullardan ən vacibi təbii qaz komponentlərindən qiymətli aromatik karbohidrogenlərin alınmasıdır. Təbii və səmt qazlarının səmərəli istifadə olunması Azərbaycan Respublikasının neft-qaz kompleksinin qarşısında qoyulan ən birinci prioritet məsələdir. Təbii və səmt qazlardan səmərəli istifadə olunmaması ətraf mühitə ciddi ziyan vurur, iqtisadiyyat isə çox böyük itkilərə məruz qalır. Təbii və səmt qazlarının seolit katalizatorların iştirakında qeyri oksidləşdirici şəraitdə birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi tədqiqatçıların qarşısında duran ən vacib və perspektivli məsələdir. Alınan maye məhsulları yüksək oktanlı benzinlərə əlavə kimi, neftkimya sənayesi və üzvi sintezdə qiymətli xammal kimi istifadə etmək olar.

Kiçik molekullu C_1-C_4 alkanların çevrilməsi prosesi üçün heterogen katalizatorların alınmasına və xassələrinin tədqiqinə dair kifayət sayda işlər olsa da, ədəbiyyatda modifikatorun miqdarı və təbiətinin katalizatorların tekstur və fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri sistematik öyrənilməmiş, katalitik xassələrin turşu mərkəzlərin təbiətindən, qüvvəsindən, bu mərkəzlərin nisbətindən və həmin faktorların katalizatorun stabil işləmə müddətinin öyrənilməsinə az diqqət verilmişdir.

ZSM-5 və onların analoqu İQBМ, İQBН və ultrasil orta məsaməli qurluşlu seolitlərdir, pəncərələrinin ölçüləri 0,51 x 0,53 nm olması, böyük boşluqlarının isə olmaması onların kristallarının daxilində koksun mənbəyi olan kondensləşmiş karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinə mane olur. ZSM-5 növlü seolitlərin analoqu olan pentasil seolitlərin modifikasiya üsullarının və onların uzlaşmasından, modifikatorun miqdarının, təbiətinin, sintez olunmuş bi və polimetallik katalizatorların tekstur, fiziki-kimyəvi və təbii qazın

komponentlərinin çevrilməsi prosesində katalitik xassələri öyrənilməmişdir.

Bunları nəzərə alaraq, təqdim olunan dissertasiya işi aktual bir mövzuya-təbii qazın komponentlərini qeyri oksidləşdirici şəraitdə birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi üçün pentasil tipli seolitlər əsasında müxtəlif modifikasiya üsullarından istifadə etməklə daha yüksək aktivliyə və stabilliyə malik olan bi- və polimetallik katalizatorların işlənməsinə həsr olunmuşdur.

Tədqiqat obyektı və predmeti. Tədqiqat obyektləri təbii qaz və onun çevrilmə məhsulları (benzol, toluol, ksilollar, naftalin) Cr, Mo, W, Zr, Zn, Cd və NTE birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş pentasil (ZSM-5) seolitləri əsasında bi- və polimetallik katalizatorlardır.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Təbii qazın komponentlərinin oksidləşdirici şəraitdə birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesi üçün pentasil seolitləri əsasında yüksək aktivliyə və stabilliyə malik olan yeni bi- və polimetallik seolit katalizatorların işlənməsi.

Qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı əsas məsələlər həll edilmişdir.

- müxtəlif üsullar (hopdurma, ion mübadiləsi, mexaniki qarışma, bərk fazalı sintez) pentasil seolitlərin modifikasiyasının aparılması;
- keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş monometallik katalizatorların tekstur, turşu katalitik və stabilləşmə xassələrinin təsirinin öyrənilməsi;
- nadir torpaq və keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş bimetallic katalizatorlarda modifikatorların təbiətinin və miqdarının onların tekstur, turşu və katalitik xassələrinə təsirinin araşdırılması;
- modifikasiya olunmuş seolitlərdə aktiv mərkəzlərin təbiətini və paylanmasını molekulyar zondlar: aseton, butilamin, ammoniyak və piridin adsorbsiyası ilə tədqiqi
- quru üsul ilə keçid metalların nanoölçlü tozları, karbonilləri və karbonatları ilə modifikasiya olunmuş polimetallik

katalizatorların hazırlanması, onların tekstur, fiziki-kimyəvi, turşu, termiki emala qarşı davamlılığı, katalitik və stabil işləmə xassələrinin tədqiqi

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində aşağıdakı fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə olunmuşdur:

Qaz-maye xromotoqrafiyası, rentgenfaza analizi, İQ-spektroskopiya, NH_3 -ün termoproqramlaşdırılmış desorbsiyası, azotun aşağı temperaturu adsorbsiyası, aseton, butilaminin və piridinin adsorbsiyası və katalizatorun aktivliyini təyin etmək üçün atmosfer təzyiqdə axın qurğusu.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

-Modifikasiyaedici əlavələrin təbiətinin, miqdarının və daxiledilmə üsulunun pentasil əsaslı katalizatorun tekstur, fiziki-kimyəvi xarakteristikalarına və təbii qazın komponentlərinin aromatikləşməsi prosesində katalitik xassələrinə təsirinin öyrənilməsi;

-bi və polimetallik seolit katalizatorların katalitik aktivliklərinin onların tekstur və turşu xassələri ilə qarşılıqlı əlaqəsinin müəyyənəlməsi

-NTE karbonatları və keçid metalların karbonilləri ilə modifikasiya olunmuş katalizatorların iştirakında təbii qazın komponentlərinin çevrilməsinin qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi;

-termiki emala şəraitin, katalizatorun ölçülərinin polimetallik seolit katalizatorunun stabil işləmə müddətinə təsirinin tədqiq edilməsi

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Fiziki-kimyəvi üsulları ilə modifikatorların katalizatorun quruluşuna, pentasil seolit quruluşunda aktiv mərkəzlərə və onun paylanmasına təsiri müəyyən olunmuşdur.

Yüksək silisiumlu pentasil seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin sistemli tədqiqatı əsasında katalizatorların səthində aromatikləşdirici reaksiyanı gücləndirən yeni aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsinin iştirakı və modifikasiyaedici əlavələrin (NTE, keçid metallar) təsir mexanizmi aşkar edilmişdir.

İlk dəfə olaraq təbii qazın komponentlərinin aromatikləşməsi prosesi üçün optimal turşu mərkəzlərinə, məsələliyə və yüksək aktivliyə, seçiciliyə və stabilliyə malik olan yeni Cr-Mo (W), La-Mo (W)-Zn, La-Mo(W)-Cd polimetallik katalitik sistemlər işlənmişdir.

Təbii qazın komponentlərini qeyri oksidləşdirici şəraitdə birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesi üçün termiki emal, keçid metallarla ion mübadiləsi, keçid metalların bərk fazalı modifikasiyası üsullarını uzlaşdırmaqla effektiv katalizatorların hazırlanmasının elmi əsaslandırılmış yanaşmalar təklif olunmuşdur.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Pentasil tipli seolitlərin tərkibinə modifikasiyaedici NTE və keçid metallarının daxil edilməsi və öncə katalizatorların termiki emalı təbii qazın komponentlərinin oksidləşdirici olmadan birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesində onların katalitik aktivliyini, seçiciliyini və stabil işləmə müddətini artırır. Alınmış nəticələr seolit katalizatorlarının hazırlanması və xasələrinin öyrənilməsi sahəsində məşğul olan tədqiqatçılar üçün böyük maraq kəsb edir. İşdə effektiv polimetallik katalizatorlar təklif olunmuş və göstərilmişdir ki, onları təbii qazın komponentlərinin oksidləşdirici olmadan birbaşa aromatikləşmə prosesində tətbiq etməkdə praktiki əhəmiyyətli qiymətli aromatik karbohidrogenlərin istehsalını artırmaq olar.

Aprobasiya və tətbiqi. İşin əsas nəticələri Beynəlxalq səviyyəli elmi konfraslarda məruzə edilmişdir: VII Всероссийская цеолитная конференция, Тезисы докладов, (Звенигород, 2015 г), Материалы международной заочной научно-практической конференции «Актуальные проблемы естественных наук», Тамбов, 2015; Материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 60-летию филиала Уфимского Государственного нефтяного технического университета, г. Салават, 2016; V Российская конференция с международным участием «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященная памяти академика В.Н.Ипатьева, г.Звенигород, 2016; Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, г. Санкт-Петербург, 2017; II Международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» Сборник материалов международной конференции, г. Казань, 2017; Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 93, 94, 95, 96, 98 illik

yubileylərinə həsr olunmuş respublika elmi konfranslarının materialları, Bakı, 2016, 2017, 2018, 2019, 2021

Sintez olunmuş polimetallik ZSM-5 seoliti əsasında katalizatorları kiçik molekullu C₁-C₄ alkanların aromatikləşməsi prosesində tətbiq edilə bilər. Həmçinin təklif olunan modifikasiya üsulları müxtəlif proseslər üçün effektiv metalseolit katalizatorların hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Müəllif tərəfindən şəxsən seolit katalizatorların modifikasiyası, hazırlanması işləri, onların katalitik, tekstur, turşu, fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi aparılmış və onların katalitik xassələri arasında əlaqə şərh edilmişdir. Təcrübələrdən alınan nəticələrin analizi aparılmış və onların əsasında müəllif tərəfindən məqalələr və tezislər tərtib olunmuş və çap edilmişdir

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya Naxçıvan Dövlət Univeritetinin “Kimya” kafedrasında bu istiqamətdə aparılan elmi tədqiqat iş planı üzrə yerinə yetirilmişdir.

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 27 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 8 məqalə, 19 məruzə və konfrans materiallarıdır. Məqalələrdən ikisi tək müəllif, beşidə beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləşdirmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, yekundan və nəticələrdən təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinin həcmi kompüter çapı ilə 150 səhifədən ibarətdir. Dissertasiya işində 26 şəkil, 25 cədvəl və 135 adda istinad olunmuş elmi ədəbiyyat siyahısı vardır.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən, istifadə olunan ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Giriş hissədə tədqiqat mövzusunun aktuallığı, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiyyəyə çıxarılan əsas müddəalar, ayrı-ayrı fəsillərin qısa

məzmunu öz əksini tapmışdır.

I fəsil ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Bu fəsildə seolitlərin quruluşu fiziki-kimyəvi və karbohidrogenlərin çevrilməsində katalitik xassələri verilmişdir. Seolitlərin iştirakında metanın və təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi və kinetik qanunauyğunluqları araşdırılmış və ona əsasən hazırlanma və modifikasiya üsullarını dəyişməklə seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinin nizamlanmasının mümkün olması qənaətinə gəlinmişdir.

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

III fəsildə hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuş pentasillərin fiziki-kimyəvi və təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələrinin tədqiqindən alınmış nəticələr verilmişdir.

IV fəsildə Nanoölçülü metal tozları və metalnanohissəcikləri ilə modifikasiya olunmuş pentasillərinin fiziki-kimyəvi və təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələrinin nəticələri müzakirə olunmuşdur.

Sonda aparılan tədqiqatların yekunu və nəticələr verilmişdir.

HOPDURMA ÜSULU İLƏ MODIFIKASIYA OLUNMUŞ PENTASİLLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ TƏBİİ QAZIN ÇEVİRMƏSİNDƏ KATALİTİK XASSƏLƏRİ

Pentasil növlü seolitlərin H-formalarının turşu və təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələri. ZSM-5 seolitləri ailəsinə daxil olan İQBМ, ultrasil və İQBН seolitləri neft-kimya prosesində katalizator kimi daha geniş tətbiq olunmasını nəzərə alaraq onların modifikasiya olunmayan H-formalarının katalitik xassələri öyrənilmişdir. Seolitlərin modifikasiya olunmayan formaları təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində aşağı katalitik aktivlik göstərirlər. Onların iştirakında xammalın həcmi sürəti 1000 saat⁻¹-də, reaksiya müddəti 60 dəqiqə olduqda təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 12.8-14.0 küt.%, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 5.7-6.2

küt.% seçicilik isə 46.2-48.3% təşkil edir.

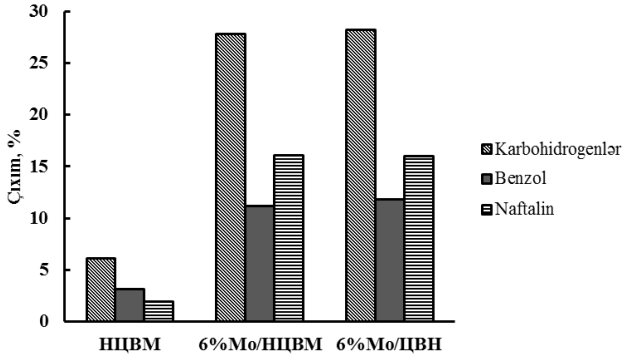
Seolitin turşu xassələrinin tədqiqi onların səthində iki növ aktiv mərkəzlərin – zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin mövcud olmasını göstərdi. Görünür ki, bu seolitlərdə turşu mərkəzlərin qüvvəsi və qatılığı müxtəlifdir. H-ultrasil və İQBH seolitlərindən fərqli olaraq $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ə mol nisbəti 33 olan İQBH seolitində qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı daha yüksək olur. HİQBH seolitində qüvvətli turşu mərkəzlərin qatılığı 563 mkmol/q təşkil edir, və bu H-ultrasil (542 mkmol/q) və İQBH (534 mkmol /q ilə müqayisədə daha yüksəkdir.

Təbii qazın çevrilməsində molibdenin miqdarının seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. İQBH seolitin tərkibində 2.0 küt.% molibden daxil etdikdə onların katalitik aktivliyi və seçiciliyi mühüm dərəcədə artır. Məs., 750⁰C-də aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 6.1%-dən 15.88%-ə qədər, seçicilik isə 46.2%-dən 72.5%-ə qədər yüksəlir. Seolitlərin tərkibində molibdenin miqdarı 4.0 küt.%-ə qədər artıqda isə aromatik karbohidrogenlərə görə çıxım kəskin artır. Məs., 750⁰C-də 23.13%-ə qədər, seçicilik isə 78.2%-ə qədər artır. Seolitin tərkibində molibdenin miqdarını 6.0 küt.%-ə qədər artırıqda onun katalitik aktivliyi və seçiciliyi az dəyişir. Molibdenin miqdarının sonrakı artımı (8.0 küt.%) müəyyən dərəcədə onun aktivliyinin və seçiciliyinin azalmasına səbəb olur (seçicilik isə 76,2%-ə qədər azalır).

Həmin qanunauyğunluq molibden ilə modifikasiya olunan İQBH seolitin iştirakında da müşahidə olunur. Katalitik aktivliyinə və seçiciliyinə görə molibden ilə modifikasiya olunan İQBH və İQBH seolitləri bir-birindən az fərqlənir. 6% Mo/HİQBH və 6% Mo/HİQBH seolitlərin iştirakında 750⁰C-də benzolun və naftalinin miqdarı uyğun olaraq 10,5 və 15,3%; 11,1 və 14,6% təşkil edir (şək. 1). Katalizatorların arasında 4,0%-6,0% Mo/HİQBH aromatik karbohidrogenlərə görə daha yüksək seçicilik (78,2%) göstərir [1, 4].

Seolitlərin müxtəlif katalitik aktivliyə və seçiciliyə malik olması modifikasiya nəticəsində seolitdə turşu mərkəzlərinin qüvvəyə görə yenidən paylanması və yeni aktiv mərkəzlərin əmələgəlməsi izah olunur. HİQBH seolitin tərkibində molibdenin miqdarını 8.0 küt%-ə

qədər artırdıqda zəif turşu mərkəzlərinin (C_1) miqdarının qüvvətli turşu mərkəzlərin (C_2) miqdarına olan nisbəti 0.96-dan 1.76-a qədər artır. Lakin bu nümunələrin azalmasında həmin turşu mərkəzlərin nisbəti 1.67-1.69 olan nümunələr təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində daha yüksək aktivlik göstərir. [11]

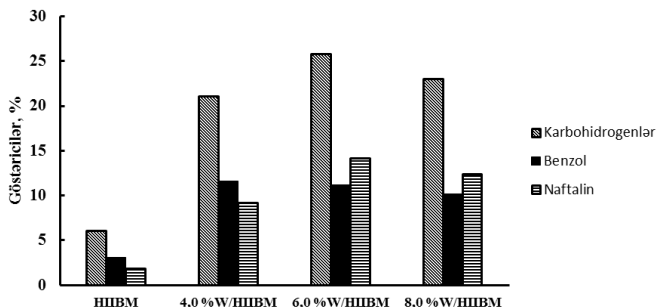


Şək. 1. Modifikasiyanın və seolitlərin təbiətinin aromatik karbohidrogenlərin, benzolun və naftalinin çıxımına təsiri ($T=750^{\circ}\text{C}$, $v=1000$ saat $^{-1}$, $P=0,1\text{MPa}$)

Təbii qazın çevrilməsində volframın miqdarının seolitlərin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə təsiri. Seolitlərin H-formalarının tərkibinə 2.0 küt.% W daxil etdikdə onun təbii qazın çevrilməsində aktivliyinin artmasına səbəb olur. Temperatur artdıqca W-tərkibli katalizatorun iştirakında təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır və 750°C -də uyğun olaraq 22.3 və 16.6% təşkil edir, seçicilik isə 46.2% -dən 74.7%-ə qədər yüksəlir (şək. 2).

Seolitlərin tərkibində volframın miqdarını 4.0 küt.%-ə qədər artırdıqda isə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı kəskin artır və 750°C -də uyğun olaraq 26.9% və 21.1% təşkil edir, seçicilik isə 80.19%-ə qədər yüksəlir. Seolitlərin tərkibində volframın miqdarını 6.0küt.%-ə qədər artırdıqda isə katalizatorun aktivliyi artır, seçicilik isə bir qədər 77.5%-ə qədər azalır. W-miqdarını 8.0 küt.%-ə qədər artırdıqda isə katalizatorun aktivliyinin

və seçiciliyinin aşağı düşməsi müşahidə olunur.



Şək. 2. Modifikasiyanın və seolit təbiətinin benzol və naftalinin çıxımına təsiri (şərait: $T=750^{\circ}\text{C}$, $v= 1000\text{saat}^{-1}$, $P= 0,1\text{ MPa}$)

HİQBМ W ilə modifikasiya olunduqda onun aromatik karbohidrogenlərə görə aktivliyi və seçiciliyi kəskin olaraq yüksəlir. Aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 6.1%-dən 25.18%-ə qədər yüksəlir. Ən yüksək seçicilik 4%- 6% W/HİQBМ seoliti göstərir [11,12]

Bimetallik seolit katalizatorların fiziki-kimyəvi və təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələri. Ammonium paravolframat və paramolibdat duzlarının məhlulundan istifadə etməklə hopdurma üsulu ilə ZSM-5 seolit tərkibinə Mo və W daxil etməklə sintez olunan monometallik katalizatorlar təbii qazın çevrilməsində kifayət qədər katalitik aktivlik göstərilir. Onların aktivliyini və seçiciliyini artırmaq üçün monometallik katalizatorlar NTE ilə modifikasiya olunmuş və onların birgə promotorlaşdırıcı təsiri öyrənilmişdir.

Mo və W-tərkibli katalizatorların tərkibinə La miqdarını 1.0 küt.%-ə qədər artırıqda aromatik karbohidrogenlərin çıxımı və seçicilik mühüm dərəcədə artır. 750°C -də və həcmi sürət 1000 saat^{-1} -də təbii qazın çevrilmə dərəcəsi aromatik karbohidrogenlərin çıxımı uyğun olaraq 30,5-33.2% və 23.8-26.4%-ə yüksəlir, seçiciliyi isə 79.7-80.1 təşkil edir. Seolit tərkibində lantanın miqdarını 1.5 küt.%-ə qədər artırıqda isə aromatik karbohidrogenlərin çıxımına və seçiciliyinə az təsir edir. Seolit tərkibində La miqdarı 2.0 küt.%

olduqda isə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı mühüm dərəcədə azalır. 750⁰C-də təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 27.0 %, seçicilik isə 77.0 % təşkil edir (cəđ. 1).

Cəđvəl 1. Bimetallikseolit katalizatorların turşu xarakteristikaları

Katalizator	T _{maks.} , forma, ⁰ C		Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/g	
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂
HİQBМ	198	418	628	542
4,0% Mo/HİQBМ	190	392	368	213
1.0% La 4,0% Mo/HİQBМ	189	404	358	236
1.5% La 4,0% Mo/HİQBМ	186	408	342	248
2.0% La 4,0% Mo/HİQBМ	173	392	302	201
4,0% W/HİQBМ	189	388	334	204
1,5% La-4,0% W/HİQBМ	185	410	346	240
2,0% La-4,0% W/HİQBМ	170	395	295	198

Beləliklə, 1.0-1.5% La və 4%-6% Mo (W) tərkibli bimetallik katalizatorları təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində daha yüksək aktivlik və seçiciliyə malik olurlar.

NTE-in təbiətinin katalizatorun aktivliyinə və seçiciliyinə təsirinin tədqiqi göstərdi ki, tədqiq olunan temperaturalarda (700-750⁰C) NTE-in təbiəti Mo-tərkibli seolitə aktivliyinə az təsir edir. Onların hamısı (La, Gd və Lu) Mo/HİQBМ katalizatorun aktivliyinə yüksək promotorlaşdırıcı təsir göstərilir. 700⁰C-də onların təsiri nəticəsində aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 14.7%-dən 26.5-ə qədər yüksəlir.

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorların müxtəlif aktivlik və seçicilik göstərməsi modifikasiya nəticəsində seolitə turşu və tekstur xassələrinin dəyişməsi ilə izah etmək olar. Bimetallik katalizatorlarda lantanın miqdarını 2.0 küt.%-ə qədər artırıdığında seolitə zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərinin qüvvəsinin qatılığının azalması

müşahidə olunur. Zəif turşu mərkəzlərinin qatılığı 295-302 mkmol/q-a, qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı isə 198-201 mkmol/q-a qədər azalır.

HİQBМ seoliti Mo, W və La-la modifikasiya olunduqda onun turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması və yeni aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi baş verir. Bimetallik katalizatorlarda turşu mərkəzlərinin nisbətinin dəyişməsi onların təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur [6,11,12]

Nanoölçülü metal tozları və metal nanohissəcikləri ilə modifikasiya olunmuş pentasillərinin fiziki-kimyəvi və təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələri. Metalların nanoölçülü tozlarının daşıyıcıların tozları ilə mexaniki qarışdırılması yaxud daşıyıcıları çox nüvəli komplekslərinin prekursorların məhlulları ilə hopdurulması üsulları ilə daha aktiv və stabil işləyən katalizatorlar alınır. Bu üsullar ilə alınan katalizator reduksiya və oksidləşməyə məruz qaldıqda aktiv fazada böyük ölçülü hissəciyin əmələ gəlmə ehtimalı azalır.

Bunları nəzərə alaraq Cr, Mo, Zr, Cu və W metalların nanoölçülü formaları və pentasil seolitlərin formalarının mexaniki qarışdırma üsulu ilə bimetallik katalizatorlar alınmış və onların fiziki-kimyəvi xassələri təbii qazın birbaşa aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində tədqiq olunmuşlar.

Mono- və bimetallik katalizatorlar iki növ turşu mərkəzlərə malikdirlər: zəif və qüvvətli turşu mərkəzləri. 4,0% Mo/HİQBМ katalizatoruna 1.0 küt.% sirkonium əlavə olunduqda zəif və qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı artır; bunu aşağı və yüksək temperaturlu piklərin maksimumların daha yüksək temperatur oblastına sürüşməsi təsdiq edir. 1.0%Zr-4,0% Mo/HİQBМ nümunəsi üçün zəif turşu mərkəzlərin miqdarı 377 mkmol/q, qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı isə 240 mkmol/q təşkil edir və bu 4,0% Mo/HİQBМ katalizatoru ilə müqayisədə uyğun olaraq 48 və 42 mkmol/q yüksəkdir. Sirkonium sonrakı miqdarının artması hər iki turşu mərkəzlərin miqdarının azalmasına səbəb olur. Lakin sirkoniumun modifikasiya nəticəsində yeni daha qüvvətli turşu mərkəzlərin əmələgəlməsi müşahidə olunur. Həmin qanunauyğunluq Cr-la modifikasiya olunduqda da müşahidə olunur (cəđ. 2).

Cədvəl 2. Bimetallik seolit katalizatorların turşu xassələri

Katalizator	T_{\max} forma, $^{\circ}\text{C}$		Turşu mərkəzlərin qatılığı, mkmol/q	
	T_1	T_2	C_1	C_2
4.0%Mo/HİQBМ	188	390	330	198
1.0%Zr – 4,0% Mo/HİQBМ	195	398	377	240
1.5%Zr – 4,0% Mo/HİQBМ	205	410	355	210
2.0%Zr – 4,0% Mo/HİQBМ	212	400	300	120
1.0%Cr – 4,0% Mo/HİQBМ-33	200	403	347	208
1.0%Cr – 4,0% Mo/HYC- 103	215	350	148	77

C_1 – zəif turşu mərkəzlər, C_2 – qüvvətli turşu mərkəzlər

Beləliklə, katalizatorun turşu mərkəzlərinin xassələrinin tədqiqi göstərir ki, 4,0% Mo/HİQBМ katalizatorun sirkonium və xromla modifikasiyası nəticəsində turşu mərkəzlərin qüvvəsinə və qatılığına görə yenidən paylanması baş verir.

Mo-tərkibli katalizatora ikinci element (Cr,Zr) – modifikator əlavə olunması onun təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. 4%Mo/HİQBМ katalizatoruna 1,5 küt.% nanoölçülü Zr (Cr) sirkonium tozu əlavə olunması təbii qazın çevrilmə dərəcəsini və aromatik karbohidrogenlərin çıxımını artırır. 750⁰C temperaturda təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 41,0%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 33,5%-ə qədər, seçicilik isə 80,7%-dən 81,7%-ə qədər yüksəlir. 4%Mo/HİQBМ katalizatorunda Zr (Cr) miqdarını 2,0 küt.%-ə artırılması onun aktivliyini aşağı salır (cədv. 3).

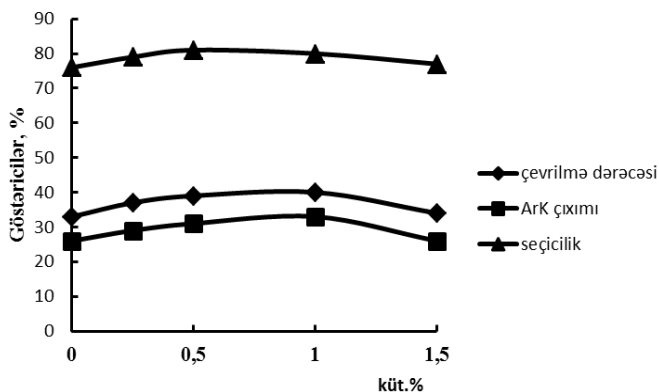
Beləliklə, təbii qazın çevrilməsində HİQBМ seolitinin katalitik xassələrinə sirkonium və molibdenin nanoölçülü tozlarının birgə promotorlaşdırıcı təsir göstərilir. 700-750⁰C temperatur intervalında təbii qazdan aromatik karbohidrogenlərin maksimal çıxımı (27,3-33,5%) və seçiciliyi (81,7-83,5%) 1,5% Zr-4% Mo/HİQBМ bimetallik katalizatorunda əmələ gəlir. Bu isə modifikasiya nəticəsində seolitinin turşu mərkəzlərinin yenidən paylanması ilə əlaqədar olur. Bu

qanunauyğunluq Cr-W və Zr-W nanoölçülü tozları ilə modifikasiya olunmuş pentasilərin iştirakında da müşahidə olunur.

Cədvəl 3. Cr və Zr modifikasiya olunmuş bimetallik seolit katalizatorların iştirakında təbii qazın çevrilməsində prosesin temperaturunun məhsulların tərkibinə təsiri

T ⁰ , C	X, %	Reaksiya məhsulları							ArK çixımı, %	S _{APY} , %
		H ₂	Alkanlar C ₂ -C ₄	Alkenlar C ₂ -C ₄	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₁₀ H ₈	ArK C ₁₁ - C ₁₂		
4,0% Mo/HİQBМ										
650	19.64	3.12	80.36	1.34	4.88	0.05	9.96	0.29	15.18	77.3
700	25.37	3.88	74.63	0.98	6.67	0.10	12.74	0.26	19.77	77.9
750	37.91	6.58	62.09	0.82	11.23	0.12	18.84	0.32	30.5	80.0
1.0%Zr-4,0% Mo/HİQBМ										
650	22.0	3.55	78.0	1.23	5.35	0.07	11.42	0.38	17.21	78.2
700	27.8	4.65	72.2	0.95	7.42	0.15	14.25	0.43	22.25	80.1
750	39.4	6.82	60.64	0.78	12.74	0.12	18.44	0.54	31.84	80.7
1.5%Cr-4,0% Mo/HİQBМ										
650	25.78	3.65	74.22	0.96	8.86	0.07	11.85	0.39	21.17	82.1
700	32.73	4.68	71.61	0.71	12.14	0.17	14.62	0.41	27.34	83.5
750	41.0	6.87	59.0	0.62	14.87	0.18	17.78	0.68	33.51	81.7
2.0%Cr-4,0% Mo/HİQBМ										
650	21.75	3.23	78.25	1.13	6.86	0.09	10.23	0.21	17.39	79.9
700	30.23	4.52	69.77	0.94	11.87	0.12	12.46	0.32	24.7	81.9
750	38.11	6.74	61.89	0.78	13.52	0.14	16.64	0.28	30.58	80.2

4% W/HİQBМ katalizatorun tərkibində Cr (Zr) miqdarı 0.5-1.0 küt.% olduqda təbii qazın çevrilməsi dərəcəsi 39.2-41.4%, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 33.1-34.3%-ə qədər artır. Seçicilik 76.3%-dən 81.4%-ə qədər artır. Modifikatorun miqdarını 1.5 küt.%-ə qədər artırırdıqda isə dərəcəsi 31.3-36.5 %-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 28.1%-ə qədər, seçicilik isə 78-ə qədər aşağı düşür (şək. 3) [5,7,10,13,16,17].

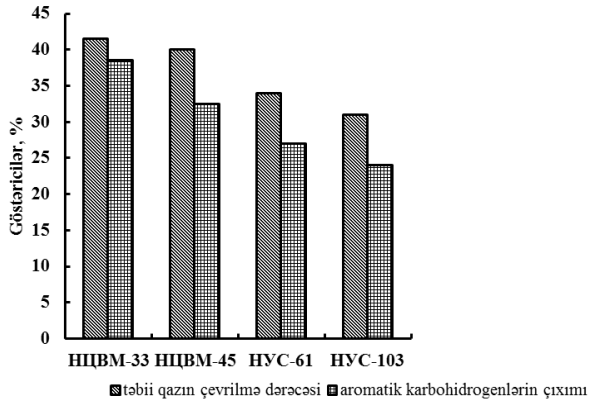


Şək. 3. Cr-4% W/HZBM katalizatorunda zirkoniumun miqdarının təbii qazın çevrilmə dərəcəsinə, aromatik karbohidrogenlərin çıxımına və seçiciliyə təsiri (şərait: $T=750^{\circ}\text{C}$, $v=1000$ saat⁻¹)

Seolitin silikat modulunun qiymətinin modifikasiya olunmuş katalizatorların xassələrinə təsiri. Təbii qazın çevrilmə prosesində seolitin silikat modulunun qiymətinin modifikasiya olunmuş katalizatorların xassələrinə təsiri müəyyənləşdirmək üçün modul qiymətləri 33, 45, 61, və 103 olan pentasil seolitləri götürülmüş və hər biri 4,0 küt.% Mo və 1,0 küt.% Cr nanoölçülü tozları ilə modifikasiya olunmuş və onların katalitik xassələri tədqiq olunmuşdur.

Silikat modulun qiyməti əmələgələn məhsulların keyfiyyət tərkibinə mühüm dərəcədə təsir etmir, lakin katalizatorun ümumi və aromatikləşdirici aktivliyini təyin edir (şək. 4).

Silikat modulu 33 və 45 seolitlər daha yüksək aktivlik göstərirlər. Bu seolitlər əsasında katalizatorların iştirakında 750°C -də təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilmə dərəcəsi 39.8-41.4%, seçicilik isə 80.2-80.7 % təşkil edir. Silikat modulu 103-ə qədər artırıdığında, yeni seolitin karkasında alüminiumun azalması təbii qazın çevrilmə dərəcəsinə və aromatik karbohidrogenlərin çıxımını aşağı salır [8,12].



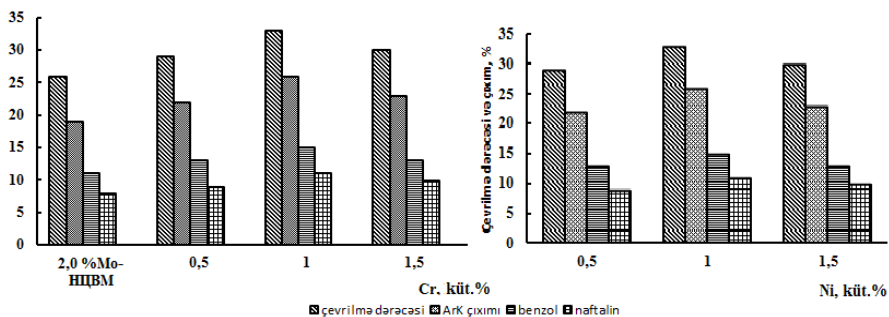
Şək. 4. Bimetallik 1,0% Cr-4% Mo/H-pentasil katalizatorunda silikat modulunun təbii qazın çevrilmə dərəcəsinə və aromatik karbohidrogenlərin çıxımına təsiri.

Xrom, mis, nikel, molibden və volfram karbonilləri ilə modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorların qazın çevrilməsində katalitik xassələri. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, nanoölçülü metal tozları ilə modifikasiya olunmuş bimetallik katalizatorlar təbii qazın çevrilməsində hopdurma üsulu ilə hazırlanmış bimetallik katalizatorlardan fərqli olaraq daha yüksək katalitik aktivlik və seçicilik göstərir. Bu katalizatorların stabil işləmə müddəti 10 saat olur. Bimetallik katalizatorların işləmə müddətini artırmaq üçün onların hazırlanmasında metalların karbonillərdən istifadə olunmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, təbii qazın daha yüksək çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı Mo və W HİQBМ-in tərkibində 2.0 küt. % olduqda müşahidə olunur. 700⁰C-də təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 26.3-27.5%, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 19.4-20.6% təşkil edir. Tərkibində 2.0 küt% Mo olan HİQBМ seolitləri xrom və nikel karbonilləri ilə modifikasiya etdikdə onun katalitik xassələri mühüm dərəcədə dəyişir.

Mo/HİQBМ-in tərkibinə az miqdarda (0,5 küt.%) xromun əlavə edilməsi təbii qazın çevrilmə dərəcəsinə və aromatik karbohidrogenlərin çıxımını artırır. Təbii qazın çevrilmə dərəcəsi

26.3%-dən 33.2%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 19.4%-dən 26.3%-ə qədər artır. Həmin şəraitdə benzolun miqdarı 11.2%-dən 15.4%-ə qədər artır. Katalizatorun tərkibində xromun miqdarını 1.5 küt.%-ə qədər artırıqda isə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımının azalması müşahidə olunur. Təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 30.4%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 23.3%-ə qədər aşağı düşür (şək. 5).

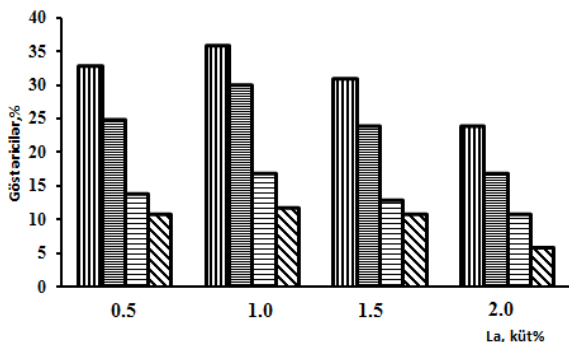


Şək. 5. Mo/HIÇBM-in tərkibində xromun və nikelin miqdarının təbii qazın çevrilməsi və reaksiya məhsullarının arasında asılılıq.

Xromdan fərqli olaraq nikelin Mo/HIÇBM katalizatorun aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsiri bir qədər zəif olur. Mo/HIÇBM katalizatorun tərkibinə 1.0-1.5 küt.% əlavə etdikdə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 29.4-30.1%-ə qədər, aromatik karbohidrogenlərin çıxımı isə 22.3-23.1%-ə qədər artır. Bu zaman reaksiya məhsullarının tərkibində benzolun miqdarı az dəyişir, naftalinin miqdarı isə 8.2-dən 12.1%-ə qədər artır. Həmin qanunauyğunluq Cr və Cu karbonilləri ilə modifikasiya olunmuş Mo və W tərkibli katalizatorun istirakında da müşahidə olunur. Xromdan fərqli olaraq 2.0% W/HIÇBM seolite misin daxil edilməsi onun aktivliyinə kifayət qədər təsir etmir. 2.0% W/HIÇBM katalizatorun tərkibinə 0.5-0.75 küt.% mis daxil etdikdə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı cəmi 1.5-2.0% artır. Katalizatorada misin miqdarını 1.0 küt.%-ə qədər artırıqda isə təbii qazın çevrilmə dərəcəsi və aromatik karbohidrogenlərin çıxımı aşağı düşür.

Beləliklə, tədqiq olunan bimetallik katalizatorların arasında daha yüksək promotorlaşdırıcı təsir xrom karbonilli ilə modifikasiya olunmuş 2.0% Mo/ HİQBМ və 2.0% W/HİQBМ malik olur. Bu katalizatorlarda xromun optimal miqdarı isə 1.0 küt.% təşkil edir [22,23,26]

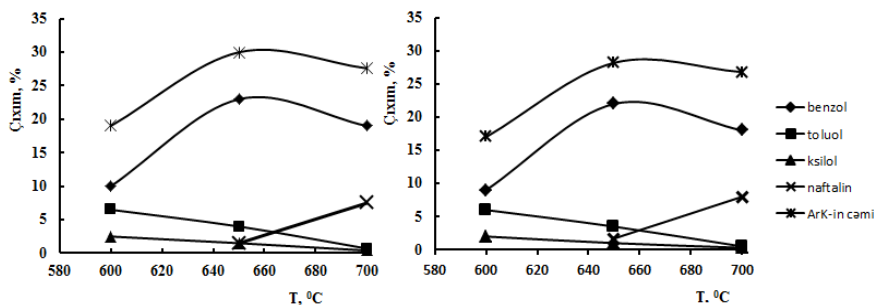
Mo (W) karbonilləri və La karbonatı ilə modifikasiya olunmuş pentasilərin təbii qazın çevrilməsində katalitik xassələri. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olundu ki, hopdurma üsulu ilə alınmış NTE-Mo/H-pentasil və NTE-W/H-pentasil təbii qazın çevrilməsində 750⁰C-də yüksək katalitik aktivlik göstərilir. Bunu nəzərə alaraq bu tip katalitik sistem molibden, volfram karbonilləri və lantan karbonatları əsasında alınmış və onların katalitik xassələri təbii qazın çevrilməsində öyrənilmişdir (şək. 6). La katalizatorların aktivliyinə promotorlaşdırıcı təsir göstərir və onun optimal miqdarı 1.0 küt.% olur. Göstərilmişdir ki, 1% La, 2.0% Mo/HİQBМ katalizatorun iştirakında temperatur artdıqca aromatik karbohidrogenlərin çıxımı artır. Lakin benzolun çıxımı maksimumdan keçir. Onun maksimal çıxımı 700⁰C-də müşahidə olunur və 17.2% təşkil edir. Reaksiyanın temperaturunu 750⁰C-yə qaldırdıqda isə benzolun çıxımı azalır, naftalinin çıxımı isə kəskin artır. 750⁰C-də naftalinin miqdarı 19.3%-ə qədər artır.



Şək. 6. Təbii qazın çevrilməsində 2.0% Mo/HİQBМ katalizatorun tərkibində lantanın miqdarı təbii qazın çevrilmə dərəcəsinə, aromatik karbohidrogenlərin, benzolun və naftalinin çıxımı arasında asılılıq (T=700⁰C, v=1000saat)

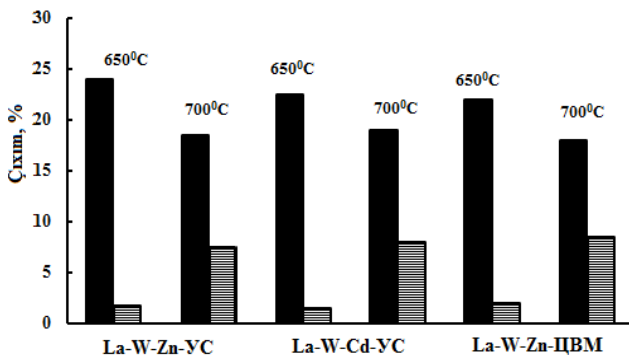
Benzolun çıxımına görə 1% La 2.0% Mo/HİİBM katalizatoru üçün optimal temperaturu 700°C seçmək olar. Bu üsul ilə hazırlanmış bimetallik katalizator təbii qazın çevrilməsində digər üsullar ilə alınmış bimetallik katalizatorlar ilə müqayisədə yüksək aktivlik 50°C aşağı temperaturda yəni 700°C -də göstərir və bu şəraitdə onun iştirakında benzolun çıxımı 5.0-6.0% çox olur [19,20,22,26].

Təbii qazın çevrilməsində polimetallik seolit katalizatorların katalitik xassələri. Mo, W karbonilləri və La karbonatları əsasında sintez edilmiş katalizatorlar 700°C -də təbii qazın çevrilməsində yüksək aktivlik göstərirlər. Onların iştirakında aromatik karbohidrogenlərin çıxımı 30-32% təşkil edir. Aromatik karbohidrogenlər əsasən benzol və naftalindən ibarət olur. Katalizator yüksək aktivliyi 10 saat müddətində saxlayır. Təbii qazın çevrilməsini yüksək temperaturda apardıqda aromatik karbohidrogenlərin xeyli hissəsi kondensləşərək naftalin sırası karbohidrogenlərə çevrilir və bunun nəticəsində daha qiymətli olan benzolun miqdarı azalır və katalizatorun stabil işləmə müddəti aşağı olur. Nisbətən aşağı temperaturda katalizatorun aktivliyini yüksək səviyyədə saxlamaq üçün onun dehidrogenləşdirici qabiliyyətin artırılması və brensted turşu mərkəzlərinin qüvvəsini minimal qədər azaltmaq lazımdır. Bunları nəzərə alaraq bimetallik La-Mo-H-pentasil və La-W/H-pentasil katalizatorları yüksək dehidrogenləşdirici xassəyə malik Zn və Cd ilə modifikasiya olunmuşdur. Brensted turşu mərkəzlərin qüvvəsini azaltmaq üçün Zn və Cd pentasillərin tərkibinə ionmübadilə üsulu ilə daxil edilmişdir. Onların ionmübadilə dərəcəsi – 71-73% ekv. olmuşdur. Mübadilədən sonra 0.73 Zn-pentasil və Cd-pentasil yuxarıda göstərilən metal karbonilləri ilə modifikasiya olunur La-Mo-Zn-pentasil və La-Mo-Cd-pentasil, La-W-Zn-pentasil və La-W-Cd-pentasil polimetallik katalizatorlar sintez olunmuş və onların katalitik xassələri təbii qazın çevrilməsində öyrənilmişdir. Şək. 7-də 1% La-2%Mo-Zn-İİBM və 1% La-2% Mo-Cd-İİBM katalizatorun iştirakında təbii qazın çevrilməsinin temperaturdan asılılığı verilmişdir.



Şək. 7. 1% La-2% Mo-Zn-İBM və 1% La-2% Mo-Cd-İBM katalizatorların iştirakında təbii qazın çevrilməsindən alınan aromatik karbohidrogenlərin çıxımının temperaturdan asılılığı.

Görünür ki, polimetallik seolit katalizatorun iştirakında 600⁰C-də benzolun miqdarı maksimuma çataraq 22.3-23.4% təşkil edir. Həmin şəraitdə bimetallic katalizatorun iştirakında benzolun miqdarı 17.4-18.5% təşkil edir. Yüksək katalitik aktivlik 1% La-2,0% W-Zn-ultrasil, 1% La-2,0% W-Cd-ultrasil və 1% La-2,0% W-Zn-İBM polimetallik katalizatorlarda göstərilir (şək. 8).



Şək. 8. Polimetallik katalizatorların iştirakında benzolun və naftalinin çıxımı.

Beləliklə, bimetallic katalizatorlardan fərqli olaraq təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsində polimetallik katalizatorlar

daha yüksək katalitik aktivlik göstərilər (şək. 8). Polimetallik katalizatorların iştirakında təbii qazın çevrilməsi nisbətən daha aşağı temperaturalarda gedir və bu səbəbdən benzolun çıxımı daha yüksək olur.

Alınmış nəticələr katalizatorun aromatləşmə qabiliyyətinin modifikatorun və onun birləşmələrinin təbiətindən və onların seolitə daxil etmə üsulundan mühüm dərəcədə asılı olduğuna göstərir. [23,25,26]

Modifikasiya olunmuş katalizatorların tekstur xarakteristikaları və fiziki-kimyəvi xassələri. Rentgen quruluş tədqiqatlar La və Mo ilə modifikasiya olunmuş seolitın faza stabilliyini təsdiq edir. Modifikatorların daxil edilməsi pentasilə struktur və faza dəyişikləri yaratmır və beləliklə katalizatorun aktivliyinin dəyişməsi modifikatorun seolitın quruluşunda Al atomlarının əvəz olunması ilə əlaqədar ola bilməz. La, Zn, Cd qəfəsə AlO_4^- tetraedrinin kompensəedici kationları molibden və volfram işe oksid şəklində seolitın səthində və kanallarında yerləşir. Kation şəklində seolitə daxil olan modifikatorlar seolitın turşu mərkəzlərini, oksid şəklində daxil olan modifikatorlar işe onun tekstur xassələrini dəyişə bilər.

Görünür ki, HİQBМ seolitinə ion mübadilə üsulu ilə Zn daxil etdikdə onun səthinin sahəsi və məsamələrin həcmi praktiki olaraq dəyişmir. Hopdurma üsulu ilə seolitın tərkibinə 1,0 küt.% lantan və 2 küt.% molibden daxil etdikdə onun səthinin sahəsi və məsamələrin həcmi mühüm dərəcədə azalır. Səthin sahəsi $266,3 \text{ m}^2/\text{q}$ -dan $242,4 \text{ m}^2/\text{q}$ -a qədər, məsamələrin həcmi işe $0.246 \text{ cm}^3/\text{q}$ -dan $0.208 \text{ cm}^3/\text{q}$ -a qədər azalır. Seolitın tərkibinə 1,0 küt.% lantan, 2,0 küt.% molibden, 0,68 küt.% sink daxil etdikdə işe uyğun olaraq həmin göstəricilər $238,2 \text{ m}^3/\text{q}$ -a qədər və $0.189 \text{ cm}^3/\text{q}$ -a qədər azalır. Modifikasiya nəticəsində seolitın məsamələrinin həcmi dəyişməsi, şübhəsiz onun sorbsiya qabiliyyətin dəyişməsinədə təsir edir. Müəyyən olunmuşdur ki, ion mübadilə üsulu ilə seolitə Zn^{+2} ionları daxil etdikdə onun benzola və n-heptana görə sorbsiya tutumu az dəyişir. Seolitın tərkibində modifikatorun miqdarı artdıqca onun benzola və n-heptana görə sorbsiya tutumları azalır. Seolitın tərkibində üç

modifikator daxil etdikdə isə onun benzola və n-heptana görə sorbsiya tutumu mühüm dərəcədə dəyişir. La-Mo/ZnİQBМ və La-W/ZnİQBМ katalizatorların benzola və n-heptana görə sorbsiya tutumları ilkin HİQBМ seoliti ilə müqayisədə uyğun olaraq 0.142 cm^3/q –dan və 0.168 sm^3/q -dan 0.065-0.069 sm^3/q -a və 0.079-0.084 sm^3/q qədər azalır.

Alınmış nəticələr modifikasiyanın seolitdə kimyəvi qarşılıqlı əlaqəsini göstərir. Bu səbəbdən seolitın benzola, n-heptana və metana görə sorbsiya tutumu dəyişir və bu özünü seolitın molekulyar-ələk xassələrində göstərir. (cəđ. 5) Həqiqətən polimetallik seolit katalizatorların məsamələrinin daha dar olması onların kanallarında naftalinin əmələ gəlməsini mümkünsüz edir. Naftalinin əmələ gəlməsi yalnız onun səthində yüksək temperaturlarda əmələ gələ bilər.

Cəđvəl 5. Modifikasiya olunmuş katalizatorların metana görə adsorbsiya tutumu (sm^3/q)

HİQB M	HİQBМ+M o	HİQBМ+Mo, La	HİQBМ+W, Cr	ZnİQBМ+W, La	ZnİQBМ+W, Cr
0.047	0.054	0.069	0.071	0.082	0.080

Beləliklə, katalizatorun modifikasiyası nəticəsində sorbsiya olunan metanın miqdarı artır və bu birbaşa çevrilmə dərəcəsinə və aromatik karbohidrogenlərin çıxımına təsir edir.

M.M.Dubininin təsəvvürlərinə əsasən, $\text{C}_1\text{-C}_5$ parafinlərin molekulları seolit kanallarında kifayət qədər uzanan, kip yığılan zəncirlər əmələ gətirə bilmir və seolitın kanallarında və məsamələrində adsorbatın miqdarının artması molekulların öz aralarında nizamlı yaxınlaşması baş verdiyi üçün metanın və onun homoloqlarının aromatikləşmə prosesi xeyli asanlaşır.

Karbohidrogenlərin çevrilməsində seolitlərin aktivliyinin dəyişməsinin səbəblərindən biri də seolitdə turşu mərkəzlərinin qüvvəsinin və qatılığının dəyişməsi ola bilər. Parafin karbohidrogenlərin parçalanması seolitın Brensted və Lyuis turşu mərkəzlərində baş verdiyini nəzərə alaraq onların nisbətinin

dəyişməsi katalizatorun aktivliyinin dəyişməsinə səbəb ola bilər.

Modifikasiya olunmuş seolitlərin katalitik aktivliyinin xarakterini təsdiq etmək üçün ammoniakın TPD metodu ilə katalizatorların turşu xassələrini tədqiq edilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, HİQBМ seolitinin tərkibinə metal daxil etdikdə qüvvətli və zəif turşu mərkəzlərinin miqdarı azalır. Seolitinin tərkibində metalın miqdarını artırıqda aktivləşmə enerjisi $E > 130$ (kC/mol) olan qüvvətli turşu mərkəzlərin miqdarı azalır. Lakin seolitinin tərkibinə Mo və La daxil etdikdə həmin nümunələrdə ammoniakın desorbsiyasının aktivləşmə enerjisinin qiyməti artır. Aktivləşmə enerjisinin artması modifikasiya nəticəsində seolitinin qüvvətli aprotion turşu mərkəzlərin əmələgəlməsini təsdiq edir. Daha qüvvətli aprotion mərkəzlər 1% La 2% Zn-2% Mo/HİQBМ katalizatorunda əmələ gəlir. Alınmış nəticələrdən görünür ki, seolit katalitik aktivliyi seolitinin hər iki turşu mərkəzlərin proton və aprotion mərkəzləri ilə yanaşı, onların nisbətindən də asılı olur. Katalitik prosesdə hər iki mərkəz iştirak edir.

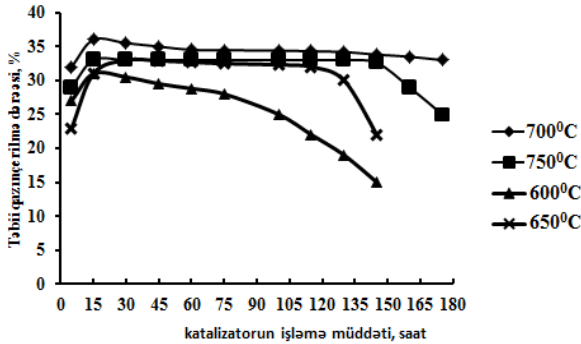
Beləliklə, modifikasiya nəticəsində seolitinin tekstur xarakteristikalarının dəyişməsi, turşu mərkəzlərin yenidən paylanması və yeni daha qüvvətli aprotion turşu mərkəzlərin yaranması metan və onun homoloqlarının molekullarında olan C-H rabitəni polyarlaşmağa qadir olur [16,18,22,23,24]

Termiki emalın və hissəciklərin ölçülərinin polimetallik katalizatorun katalitik aktivliyinə və stabilliyinə təsiri. Termiki emalın təsirini öyrənmək üçün 1% La-2% Zn-2% Mo/HİQBМ katalizatoru 600°C , 700°C və 750°C -də 4 saat müddətində emal olunmuş və onun katalitik aktivliyi və stabilliyi təbii qazın çevrilməsində tədqiq olunmuşdur. Görünür ki, 600°C , 650°C və 750°C -də 4 saat müddətində termiki emal olunmuş polimetallik katalizatorlardan fərqli olaraq 700°C -də termiki emal olunmuş polimetallik katalizator daha yüksək stabil işləmə qabiliyyətinə malik olur. Bu katalizatorun iştirakında təbii qazın çevrilmə dərəcəsi 35.7%-ə qədər artır və katalizator 180 saat işləmə müddətində aktivliyini az dəyişir (şəx 9).

Müxtəlif ölçülü polimetallik katalizatorun iştirakında təbii qazın

çevrilmə dərəcəsinin onun işləmə müddəti arasında asılılıq öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun hissəciklərinin ölçüsü onun katalitik aktivliyinə mühüm dərəcədə təsir edir. Hissəciklərin ölçüsü 2.5mm olduqda katalizator daha yüksək aktivlik göstərir. Katalizator 700⁰C termiki emal olunduqda və hissəciklərin ölçüləri 2.5 nm olduqda onun işləmə müddəti 180 saata qədər yüksəlir.

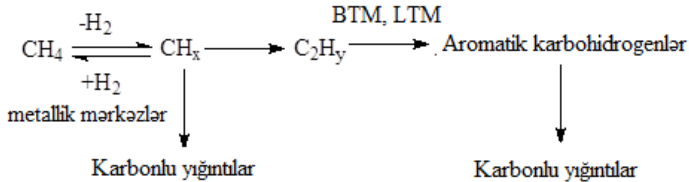
Modifikasiya olunmuş pentasillərin aromatikləşmə funksiyası aktiv mərkəzlərin transformasiyasına daha həssas olur və onun dəyişməsi müxtəlif faktorların (temperaturun, mühitin, reagentlərin təsiri) təsiri ilə mühüm dərəcədə baş verə bilər.



Şək. 9. Termiki emal olunmuş polimetallik seolit katalizatorun iştirakında təbii qazın çevrilmə dərəcəsinin onun işləmə müddətindən asılılığı (Katalizatorun hissəciklərinin ölçüsü – 3mm).

La, Cr, Ni, Mo və digər metallar ilə modifikasiya olunmuş H-pentasillər reaksiyanın gedişində aromatikləşmə reaksiyasını aparmaq üçün lazım olan turşuluğu sabit saxlaya bilmədiyindən katalizatorun stabil işləmə müddəti azalır. Pentasil seolitləri termiki emal etdikdən sonra, Zn və ya Cd duzları ilə ion mübadilə apardıqda və sonra onları Mo və yaxud W karbonilləri və La karbonatı ilə modifikasiya etdikdə metanın qeyri-oksidləşdirici çevrilməsindən alınan aralıq məhsullarına aromatikləşməsi üçün tələb olunan L/B nisbəti formalaşır. Bu nisbət 1,1-1,2 olduqda katalizatorun stabil işləməsi təmin olunur. Beləliklə, təbii qazın komponentlərin aromatikləşməsi

prosesində seolitın Brensted turşu mərkəzləri ilə yanaşı Lyuis turşu mərkəzləri də mühüm rol oynayır [18,19,23,24] Bunu nəzərə alaraq təbii qazın əsas komponenti olan metan molekulunun qeyri-oksidləşdirici çevrilməsini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



BTM- Brensted turşu mərkəzləri, LTM – Lyuis turşu mərkəzləri

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə sistemativ olaraq hazırlanma üsulu və modifikasiya şəraitlərinin nadir-torpaq və d-elementləri (Mo, W, Zr, Cr, Ni, Zn, Cd) ilə modifikasiya olunmuş pentasilnövlü yüksəksilisiumlu seolitlərin fiziki-kimyəvi və təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesində katalitik xassələrinə təsiri öyrənilmişdir [1,4,7,8,9,10,13].
2. NTE, Cr, Zr, Fe, metallarının Mo və W ilə pentasillərin katalitik xassələrinə birgə promotorlaşdırıcı təsiri aşkar edilmişdir. Göstərilmişdir ki, Mo və W saxlayan seolitə NTE və d-elementlərinin əlavə edilməsi təbii qazın komponentlərindən aromatik karbohidrogenlərin alınmasında katalizatorun aktivlik və selektivliyinin artmasına səbəb olur [11,12,15,16,17].
3. Müəyyən edilmişdir ki, metalın qatılığı və onun katalizatorun səthində çəkilmə üsulu pentasilin fiziki-kimyəvi və katalitik xassələrinə mühüm dərəcədə təsir edir. Aromatik karbohidrogenlərin alınmasında metalların nanotozlarının pentasillə mexaniki qarışdırılması və metalların prekursorlarının pentasillə adsorbsiyası ilə alınmış bimetallik katalizatorlar ən yüksək aktivlik və selektivlik göstərir [14,19,20,21,26].
4. Derivatoqrafiya, rentgenografiya, ammoniakın TPD, İQ-spektroskopiya və BET metodları ilə alınmış nəticələrə əsasən göstərilmişdir ki, modifikasiya prosesində modifikator seolit

- kristal qəfəsi ilə kimyəvi əlaqədə olur ki, bu da turşu mərkəzlərinin yenidən paylanmasına və katalizatorun məsaməli quruluşu və aktivliliyinin dəyişməsinə gətirir [2,7,11,13].
5. Göstərilmişdir ki, H-pentasilin metallarla modifikasiyası turşu mərkəzlərinin ümumi miqdarının azalmasına və qüvvətli Brensted turşu mərkəzlərinin "körpücük" hidrosil qruplarının metal kationları, molibdat və volframat qrupları ilə bloksanması hesabına məhv olmasına, həmçinin orta qüvvətli turşu mərkəzlərinin artmasına və seolitın səthində yeni daha qüvvətli aproton mərkəzlərinin yaranmasına səbəb olur ki, bu aproton mərkəzlər də proton mərkəzlərlə uzlaşaraq aromatik karbohidrogenlərin seçici alınmasını təmin edir və mürəkkəb aktiv mərkəzlər əmələ gətirir. Təbii qazın aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesində Brensted turşu mərkəzləri ilə yanaşı Lyuis turşu mərkəzləri də mühüm rol oynayır L/B nisbəti 1.1-1.2 olduqda polimetall seolit katalizatorun stabil işləməsinə təmin edir [19,22,23].
 6. İlk dəfə olaraq təbii qazın komponentlərini aromatik karbohidrogenlərə qeyri-oksidləşdirici çevrilməsi prosesini nisbətən aşağı temperaturalarda (600-6500C) aparan, aromatik karbohidrogenlərin yüksək çıxımını (30-35%), seçiciliyini (82-85%) və stabil işləməsinə (200saat) təmin edən pentasil seolitləri əsasında polimetallik Cr-Mo (W), La-Mo(W)-Zn, La-Mo(W)-Cd yeni polimetallik katalitik sistemlər işlənmişdir [18,23,24,25].

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur

1. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э. Превращение природного газа на модифицированных пентасилах / Ümummillli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş VIII Respublika Elmi Konfransı, Bakı:-2014,- s.109-110.
2. Ганбарова Е.А., Масмалиева Т.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа

- пентасила, модифицированных нанопорошками хрома и молибдена // Актуальные проблемы естественных наук, Россия, Тамбов:- 2015,- с.108-114.
3. Ганбарова Е.А., Масмалиева Т.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А. Превращение природного газа и метанола на модифицированных ВК цеолитах типа ультрасила / 7-ая Всероссийская цеолитная конференция, Россия, Звенигород:- 16-18 июня 2015,- с.- 210-211.
 4. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Махмедова Н.И. Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа ЦВМ, модифицированного нанопорошками циркония и молибдена // Проблемы химии, Баку:- 2015, №4, с. 388-392.
 5. Ганбарова Е.А., Масмалиева Т.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А., Ахмедова Н.Ф. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа пентасила, модифицированных нанопорошками Cr и Mo / Материалы международной научно-практической конференции, Россия, Салават:- 13.05.2016:- с.170-173.
 6. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Исмаилова С.Б., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э. Превращение природного газа на высококремнеземных цеолитах, модифицированных нанопорошками La и Mo / Ümumilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş IX Respublika Elmi Konfransı, Bakı:- 2016,- s.133-134.
 7. Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Х.М., Ганбарова Е.А., Алиев Т.А. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа пентасила, модифицированных нанопорошками Zr, Cr и Mo // Журнал Молодой ученый, Россия, Казань:- 2016, №14,- с.49-53.
 8. Масмалиева Т.А., Ганбарова Е.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А., Ахмедова Н.Ф. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа пентасила, модифицированных нанопорошками Cr Mo / V Российская конференция. Актуальные проблемы нефтехимии, Россия, Звенигород:-

2016,- с.340-341.

9. Азимли А.М., Ганбарова Е.А., Масмалиева Т.А., Мамедов С.Э., Алиев Т.А. Изучение свойств цеолитов типа пентасила модифицированных нанопорошками Cr и Mo в реакции превращения природного газа и метанола / Ümumilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunmuş X Respublika Elmi Konfransı, Bakı:- 2016,- s.127.
10. Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Бабаева Т.А., Мирзалиева С.Е., Алиев Т.А., Ахмедова Н.Ф., Керимли Ф.Ш. Каталитическая активность систем, содержащих наночастицы Cu, Fe, Zn, Mo и La в процессе превращения углеводородного сырья / Koordinasion birləşmələr kimyası: Analitik kimanın aktual problemləri Akademik Rəfiqə Əlirıza qızı Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransın materialları, Bakı:- 16-17 noyabr, 2017,- s.251.
11. Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедов Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Исмаилова С.Б. Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа ЦВМ, модифицированном вольфрамом и редкоземельными элементами // Молодой ученый, Россия, Казань:- 2017, №38 (172), - с. 3-6.
12. Ганбарова Е.А., Ахмедова Н.Ф., Махмудова М.И., Алиев Т.А., Исмаилова С.Б., Мамедов С.Э. Превращение природного газа на высококремнеземных цеолитах, модифицированных нанопорошками La и W. / Ümumilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş IX Respublika Elmi Konfransı, Bakı:-2017,- s.20.
13. Ганбарова Е.А., Аллазов Н.М., Бабаева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Исмаилова С.Б. Превращение природного газа и метанола на биметаллических катализаторах цеолитах типа ЦВМ, модифицированных нанопорошками хрома и молибдена // Вестник Бакинского Университета, серия естественных наук, - 2017, №3,- с.9-14.
14. Бабаева Т.А., Ганбарова Е.А., Азмамедова Х.М., Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных

- нанопорошками Zr и Mo / II Международная конференция «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии». Сборник материалов международной конференции, Казань,- 2017,-с.53-55.
15. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Ахмедова Н.Ф., Исмаилова С.Б., Мамедов С.Э. Превращение природного газа на Модифицированных ВК-цеолитах типа пентасила, модифицированных нанопорошками Cr и Zr // Сборник материалов IV Всероссийской студенческой конференции, Санкт-Петербург: -2017,-с.69.
 16. Ганбарова Е.А., Масмалиева Т.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. Превращение природного газа и метанола на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных нанопорошками Cr, Zr и Mo // V Международная Бергмановская конференция «Физико-химический анализ в образовании, науке и технике, Махачкала:- 27-28 сентября, -2017,-с. 117-118.
 17. T.A.Babayeva, Ganbarova E.A., Akhmadov E.I, Mammadov S.E. Impact of metal loading on acidic and catalytic behaviours of ZSM-5 zeolite in conversion of natural gas and methanol//Proceedings “Natural and technical sciences” series-2021- №3 (82) p.55-61.
 18. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мирзалиева С.Э., Исмаилова С.Б. Каталитические свойства полиметаллических Mo-La-Cd-ЦВМ W-La-Cd-цвм катализаторов в превращении природного газа / Ümumilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş XII beynəlxalq elmi konfr. Materialları: Bakı-2018,- с.137-138.
 19. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mammadov S.E. The transformation of natural gas and methanol on bimetallic zeolite catalysts / Journal of Enviromental Science, Computer Science and Engineering and Technology ; March,- 2019-May- 2019; Sec A; v.8. № 2,-p.160-166.
 20. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Ганбарова Е.А.,

- Исмайлова С.Б. Превращение природного газа на биметаллических катализаторах на основе цеолита типа ЦВМ, модифицированных вольфрамом и цирконием / VI Всероссийская конференции международным участием посвященная 85- летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю. С. Клячкина (1934-2000) Техническая химия. От теории к практике. Сборник тезисов докладов,- Пермь- 2019,-с.131.
21. Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Исмайлова С.Б., Ганбарова Е.А., Ибрагимов Р.Р. Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа ZSM-5, модифицированном вольфрамом и лантаном / Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции: Санкт-Петербург,- 2019,- с.131.
22. Ганбарова Е.А. Неокислительная конверсия природного газа в ароматические углеводороды на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5, модифицированных карбонилами вольфрама, хрома и ванадия / Сетевое издание «Нефтегазовое дело». Москва:- 2019,- №5,- с.131-143.
23. Ганбарова Е.А. Неокислительная конверсия природного газа на би- и полиметаллических катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5 / Нефтепереработка и нефтехимия Москва:- 2019-№ 10,- с. 37-39.
24. Ахмедова Н.Ф., Ганбарова Е.А., Исмайлова С.Б., Мамедов С.Э., Гусейнова С.Э. Превращение природного газа на металлических цеолитных катализаторах / II International (XII UKRAINIAN) scientific conference for students and young scientists “ Current chemical problems”. Vinnytsia 2019, p.124
25. Ганбарова Е.А.,Мамедов С.Э.,Ахмедова Н.Ф.,Алиев Т.А. Превращение природного газа на биметаллических цеолитных катализаторах/Тезисы и материалы международной научной конференции « Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». Сумгаит28-29ноября2019, с.120-121.
26. Мамедов С.Э.,Ахмедова Н.Ф.,Ганбарова Е.А.,Гусейнова С.Э., Алиев Т.А. Превращение природного газа на цеолите

типа ZSM-5, модифицированных наночастицами переходных металлов/ Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-ci il dönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları. Bakı 15-16 may 2019,c.279-280.

27. Ганбарова Е.А, Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э., Алиев Т.А., Исмаилова С.Б. Неокислительная конверсия природного газа на полиметаллических катализаторах на основе цеолита типа ZSM-5 // Материалы XIII Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов "Химические Каразинские чтения - 2021", 20-21 апреля 2021, г. Харьков, С.115-116.

Dissertasiyanın müdafiəsi “30” iyun 2022-ci il saat “11”³⁰ -da AMEA Naxçıvan Bölməsi nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.24 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 7000, Naxçıvan şəhəri, Heydər Əliyev 76.

Dissertasiya ilə AMEA Naxçıvan Bölməsinin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları <http://www.e-kitab.ameanb.nmr.az> rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat “ ” 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 07.02.2022
Kağızın formatı: 60×90^{1/16}
Həcm: 46.567
Tiraj: 100 nüsxə