

# TSİKLOPENTAN VƏ METİLSİKLOPENTANIN OKSIDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSİYALARI ÜÇÜN METAL KLİNOPTİLOLİT KATALİZATORLARININ SİNTEZİ VƏ PROSESİN KİNETİK MODELİNİN QURULMASI

M.Y. Abbasov<sup>1</sup>, N.K. Abbasova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ARETN, M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

<sup>2</sup> Azərbaycan Dövlət Nədt və Sənayə Universiteti, Bakı, Azərbaycan

<sup>1</sup> abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

<sup>2</sup> ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

## ABSTRACT

Tsiklopentan və metilsiklopentandan müvafiq olaraq tsiklopentadien və metilsiklopentadienin sintez edilməsi olduqca aktual mövzu hesab edilir. Tsiklopentan və metilsiklopentanın seolit katalizatorları üzərində havanın iştirakı ilə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi zamanı qiymətli məhsullar olan alitsiklik dienlər əmələ gəlir. Bu zaman dissosiativ adsorbsiya olunmuş oksigen atomunun iştirak etməsi olduqca vacib məqam hesab edilir. Klinoptilolit müxtəlif keçid metal kationları ilə əmələ gətirdiyi aktiv katalizatorlar hazırlanmışdır və bu katalizatorların katalitik aktivliyi tsiklopentan və metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, klinoptilolit {Cu<sup>2+</sup> (0.5 küt.%), Zn<sup>2+</sup> (0.2 küt.%), Co<sup>2+</sup> (0.1 küt.%), Cr<sup>3+</sup> (0.1 mas.%) ilə əmələ gətirdiyi katalizatorlar müvafiq beşüzvlü alitsiklik dienlərin alınması istiqamətində seçici xarakter daşıyır.

**Açar sözlər:** klinoptilolit, tsiklopentan, metilsiklopentan, tsiklopentadien, metilsiklopentadien.

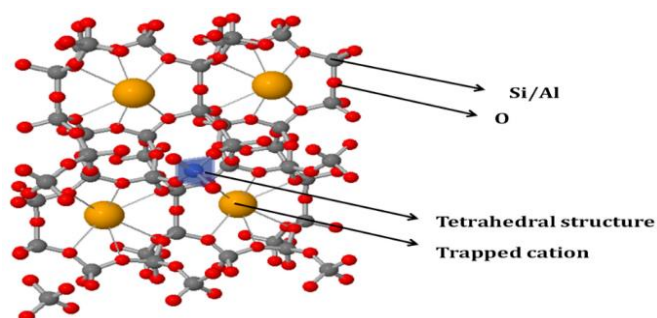
## Giriş

Sənayedə naften karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi yolu ilə alitsiklik dienlərin sintezi mühüm məsələ hesab edilir. Məlum olduğu kimi alitsiklik dienlər müxtəlif növ qiymətli üzvi maddələrin alınmasında əsas xammal kimi xarakterik xüsusiyyətlərə malikdir. Tsikloolefinlərin bu mühüm xassəsi molekulunda olan ikiqat rabitələrin yüksək reaksiya girmə qabiliyyəti ilə xarakterizə edilir. Bu məqsədlə tsiklopentan və metilsiklopentan molekulundan tsiklopentadien və metilsiklopentadienin sintez edilməsi məsələsinin həlli yolları mühüm əhəmiyyət kəsb edir [1].

Müvafiq katalizatorların sintezi məsələsində seolit tərkibli katalizatorların katalitik aktivliklərinin öyrənilməsi məsələsinə diqqət yetirilməsi lazım gəlir. Belə ki, qoyulmuş çox saylı təcrübələr nəticəsində məlum olmuşdur ki, fojazitlər, mordenit və klinoptilolit seolitlərinin tsiklopentan və metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi proseslərində katalitik aktivlikləri bir birindən kəskin fərqlənir. Klinoptilolit bu anlamda məsamələrinin ölçüləri kiçik olduğu üçün müvafiq olaraq alitsiklik dienlərin alınması üçün seçici xarakter daşıyır. Darməsaməli seolitlərin məhz bu xassəsi geniş məsaməli seolitlər üzərində üstün xarakterli olmasına dəlalət edir. Buradan məlum olmuşdur ki, reaksiya seolit səthində gedir. Tərəfimizdən aparılan təcrübələr və ədəbiyyat məlumatlarına əsasən müəyyən edilmişdir ki, metal kationları

seolitin üzərində oturub və reaksiya səthdə gedir [2].

Klinoptilolit çərçivələri tərkibində oksigen atomları ilə birləşən əks müstəvidə yerləşən, təbəqələri bir-birindən ayıran səthlərdən ibarətdir. Aşağıdakı şəkildə klinoptilolit tetroedrik modeli təsvir edilmişdir [3]. Klinoptilolit strukturunda katalizin mexanizminə uyğun struktur quruluşu vardır. Bu cəhətdən dehidrogenləşmə prosesinə uyğun özündə adsorbsiya səthi daşıyır. Kanalların ölçüsü kationların ölçüsündən 10-20 dəfə böyükdür.



**Şəkil 1.** Klinoptilolit tetroedrik modeli

Bu səbəbdən metal kationları seolitin məsamələrini blok etmir. Eyni zamanda beşüzvlü tsiklopentan və metilsiklopentan molekuluna gəldikdə isə müvafiq olaraq molekulların ölçülərinin kanalların ölçülərindən böyük olduğu və yalnız klinoptilolit strukturundakı mübadilə kationları əhatə olunmuş heksaqonal müstəvilərdə möhkəm adsorbsiya olunduğu məlum olmuşdur. Mübadilə kationlarının, beş və altı üzvlü naften molekulunun ölçülərini aşağıdakı cədvəldə görmək olar [4].

**Cədvəl 1.** Bəzi metalların və molekulların radiusu.

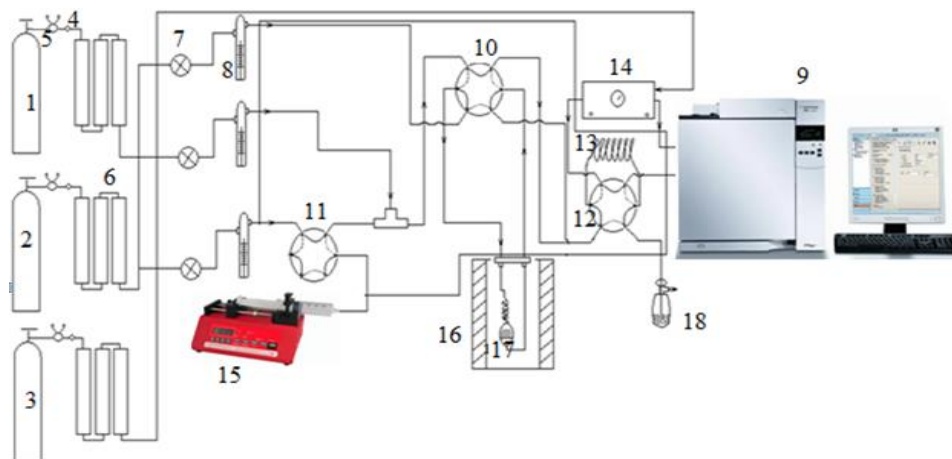
Metallın adı	Atom radiusu ( $10^{-10}\text{m}$ )	Atom radiusu(Angst)
Natrium	$1.86 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.86 \text{ \AA}$
Kalium	$2.27 \times 10^{-10}\text{m}$	$2.27 \text{ \AA}$
Kalsium	$1.97 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.97 \text{ \AA}$
Mis	$1.28 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.28 \text{ \AA}$
Zink	$1.34 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.34 \text{ \AA}$
Cobalt	$1.25 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.25 \text{ \AA}$
Xrom	$1.28 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.28 \text{ \AA}$
Molekulun adı	Molekul ölçüsü ( $10^{-10}\text{m}$ )	Molekul ölçüsü (Angst)
Tsiklopentan	$33,6 \times 10^{-10}\text{m}$	$33,6 \text{ \AA}$
Metilsiklopentan	$35,8 \times 10^{-10}\text{m}$	$35,8 \text{ \AA}$
Tsikloheksan	$36 \times 10^{-10}\text{m}$	$36 \text{ \AA}$
Metilsikloheksan	$37,3 \times 10^{-10}\text{m}$	$37,3 \text{ \AA}$

## Təcrübi hissə

Tədqiqatın mənbəyi olaraq Aydağ yatağından alınmış təbii klinoptilolit götürülmüş və onu modifikasiya olunmuş metal kationları ilə əmələ gətirdiyi kompleks katalizatorların aktivliyi qoyulmuş çoxsaylı təcrübələr vasitəsilə yoxlamışlar. Müxtəlif temperatur və həcmi sürətlərdə reaksiyalar aparılmış və katalizatorun tsiklopentan və metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsində müxtəlif temperaturlarda optimal işləmə temperaturu ( $300-390^{\circ}\text{C}$ )

müəyyən olunmuşdur.

Tsiklopentan və metiltsiklopentan molekulunun oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün axın tipli qurğu qurulmuşdur. Reaktor qızdırıcı peçin içərisinə yerləşdirilir və peç termocütlə təchiz edilir. Bu yolla istənilən temperaturu elektron lövhədə nəzarətdə saxlamaq olur. Reagentlərin buxarı (tsiklopentan, metiltsiklopentan) azot qazı qarışığı ilə reaktorun bir kanalı vasitəsilə katalizator təbəqəsinə daxil olur. Katalizator yerləşmiş mərkəzin temperaturu termocüt vasitəsilə nəzarətdə saxlanılır. Tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün ayrılmış qurğu aşağıda təsvir edilmişdir.



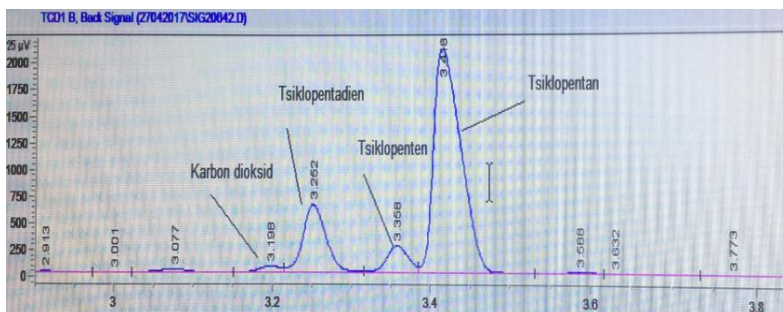
**Şəkil 2.** Tsiklopentan və metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün ayrılmış qurğunun sxemi.

Şəkilə müvafiq olaraq: 1. Oksigen və ya hava balonu; 2. Azot balonu; 3. Helium balonu; 4. İkikameralı reduktor; 5. Aşağı təzyiq tənzimləyicisi; 6. Qazların təmizlənməsi üçün Kolonlar; 7. Qazların həssas tənzimləyici ventili; 8. Kapilyar reometr; 9. Xromatoqraf; 10, 11, 12 Altıyollu kranlar; 13. Nümunə qızdırıcı; 14. Xromatoqraf qazlarının hazırlıq bloku; 15. Proqramlaşdırılmış şpris nasosu; 16. Elektrik sobası; 17. Reaktor; 18. Reaksiya məhsullarının yığılması təsvir edilmişdir.

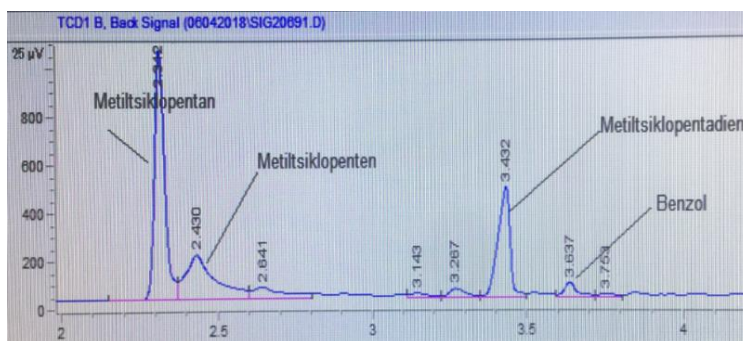
Prosesdə 99,5% təmizliyə malik tsiklopentan və metiltsiklopentan xammal kimi istifadə edilmişdir. Agilent 7820A qaz xromatoqrafı reaksiya məhsullarının ayrılması üçün nəzərdə tutulmuşdur və 7,5 psi təzyiq altında işləyir. Analiz HP-5 kolonkası ilə həyata keçirilmişdir.

## Nəticə

Məlum keçid metalların kation formaları ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  və s.) ilə təbii klinoptilolit seolitinin modifikasiya edilmiş katalizatorları, (tsiklopentan, metiltsiklopentanın) oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında tədqiq edilmiş və sintez olunmuş katalizator nümunələrinin katalitik aktivliyinin öyrənilməsi zamanı məlum olmuşdur ki, beşüzvlü naften karbohidrogenlərinin katalizatorlar üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsi bilavasitə oksigenin iştirakı ilə baş verir. Tsiklopentanın konversiyası 30,7%-ə bərabər olmuşdur. Metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarının xromatoqrafik analizinə əsasən metiltsiklopenten, metiltsiklopendien, benzol, karbon qazının pikləri müşahidə edilmişdir. Metiltsiklopentanın konversiyası 74.6%-ə bərabər olmuşdur.



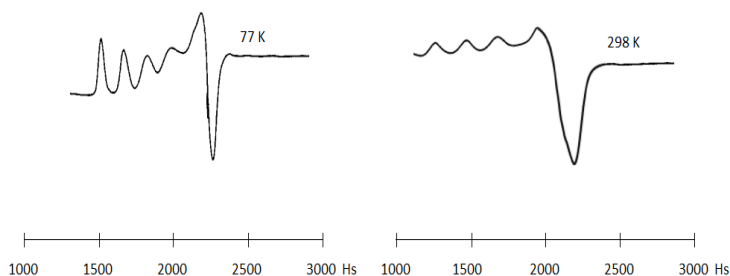
Şəkil 3. Tsiklopentanın dehidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının xromatoqrafik analizi.



Şəkil 4. Metilsiklopentanın dehidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının xromatoqrafik analizi.

Eyni zamanda EPR spektrometrin köməyi ilə klinoptilolit metal kationları ilə modifikasiya edilmiş katalizatorların tərkibi analiz olunaraq klinoptilolit səthinin xarakteristikası araşdırılmışdır. Modifikasiya edilmiş klinoptilolit nümunələrinin EPR-şüalanması zamanı hidratlaşmış  $\text{CuKL}$ ,  $\text{KL(He)HCu}$  formasının spektrində polikristallik nümunələrdə anizotropiya zamanı  $g=2,38$ ;  $g=2,08$  parametrləri ilə  $g$ -amili üçün xarakterik olan assimetrik xətlər müşahidə edilmişdir (şəkil 5). Alçaq yer sahəsində supernazik strukturun dörd komponenti müşahidə olunur ki, bu da  $I=3/2$  ilə  $\text{Cu}^{2+}$  nüvə spinlərinin olduğuna dəlalət edir.

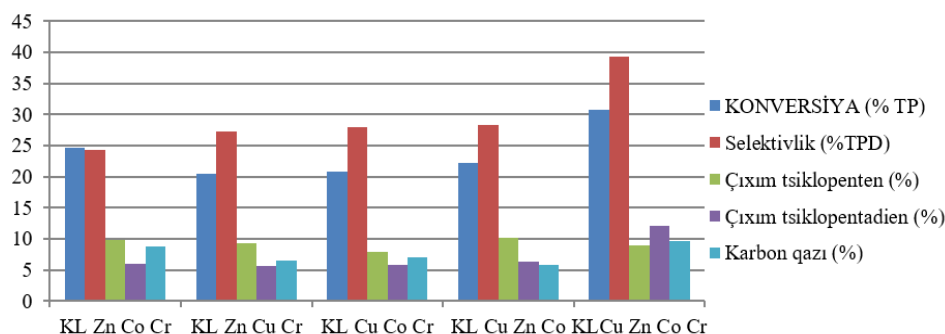
Simmetrik komponentlər klinopilolit strukturunda oktaedrik hekza akvakompleks şəklində  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  yerləşərək mis ionları üçün xarakterik olduğu sübut edilmişdir. Belə akvakomplekslərdə, ümumi qaydaya uyğun olaraq, fırlanma müşahidə edilir ki, bu da  $g$ -amili anizotropiyasını ortalamasına uyğun gəlir və eyni zamanda supernazik strukturun genişlənməsinə gətirib çıxarır. Ehtimal etmək olar ki, bu akvakomplekslər KL-in böyük kanallarında strukturlaşmışdır.



Şəkil 5. Hidratlaşmış  $\text{KL(He)HCu}$  nümunələrinin 77 və 298 K-də çəkilmiş EPR-spektrləri.

Dehidratlaşma zamanı nümunələrdə spektrin simmetrik komponenti itir və sonrakı termiki emal zamanı kordinasiyada dəyişikliyə səbəb olur. İlk KL(Ar) ilə müqayisədə genişlənmə və spektr xətlərinin anizotropiyası müşahidə olunur ki, sonradan elektronlarla şüalanmış və  $\gamma$ -şüalanmış nümunələrdə aydın görünür. Buradan da, intensivliyin artması nizamlılıq böyüməsinə səbəb olur. Eyni zamanda, şüalanma zamanı dayanıqlılıq müddəti böyük əhəmiyyət daşıyır. Oksigenin iştirakı ilə seolit  $\gamma$ -şüalandırılırsa bu zaman seolitlərin kationu ilə əlaqəli siqnala malik peroksid ionlarının əmələ gəlməsi müşahidə edilir. Araşdırılmış ədəbiyyat məlumatlarına əsasən KL-in elektronlarla şüalanması haqqında heç bir məlumata rast gəlinməmişdir. Çox kationlu seolitlərdə bir neçə tip  $O_2^-$  radikalı vardır ki, buda spektrlərdə müxtəlif g-amillərin olması ilə izah edilir. Elektron şüalanması zamanı mübadilə kationlarının metallik vəziyyətə qədər bərpa olunması ehtimalı çox aşağı olduğundan, Na metalı üçün xarakterik olan xətlər olmalı idi ancaq görünən budur ki, proses olduqca mürəkkəbdir və eyni növ izahı tələb etmir. Buradan məlum olmuşdur ki,  $Cu^{2+}$  şəklində klinoptilolit kanallarında strukturlaşmışdır.

Beləliklə məlum olmuşdur ki, tərkibində Cr, Zn, Co kationları saxlayan təbii klinoptilolit tsiklopentan molekulu oksidləşdirici dehidrogenləşməsində aktiv katalitik sistem əmələ gətirirlər. İkili və üçlü metal seolit komponentlərinin sintezinə nəzər salsaq görərik ki, metal kationlarının müxtəlif kombinasiyalarında müvafiq olaraq tsiklopentadienin çıxım faizində artım müşahidə edilir. Deyilənlər aşağıdakı şəkil 6-da ətraflı təsvir edilmişdir.



**Şəkil 6.** Təbii klinoptilolit Cu, Zn, Co, Cr kationları ilə modifikasiya edilmiş üçlü və dördlü metalseolit katalizatorları üzərində tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ( $T=380-390^{\circ}C$ ,  $V_o=2000\text{saat}^{-1}$ ,  $C_5H_{10}:O_2:N_2=2:1:3,7$ )

Modifikasiya edilmiş  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ , – kationlarda tsiklopenten alınması və karbon dioksid əmələ gəlməsi ilə dərin oksidləşdirici dehidrogenləşmə gedir. Buradan aydın olur ki, Zn metalı promotorlaşdırıcı xarakter daşıyır. Aparılmış təcrübələr nəticəsində bəlli olmuşdur ki, tsiklopentadienə görə ən yüksək çıxım tərkibində  $Cu^{2+}$ —0,5%;  $Zn^{2+}$ —0,2%;  $Co^{2+}$ —0,1%;  $Cr^{3+}$ —0,1% olan klinoptilolitdə müşahidə edilir. Katalizatorun tərkibindəki, kationların konsentrasiyasını artırıqda tsiklopentadienin çıxımı aşağı düşür və parsial oksidləşmə məhsullarının çıxımı artır. Müəyyən edilmiş aktiv katalizator üzərində temperaturun və reaksiya gedən maddələrin qatılığının, oksigenin parsial təzyiqinin reaksiya məhsullarının çıxıma təsiri və prosesin selektivliyi ətraflı öyrənilmişdir. Beləki, tədqiqatlar ayrı-ayrılıqda təmiz oksigen və havanın iştirakında aparılmış və sonda nəticələrin müqayisəsi zamanı məlum olmuşdur ki, prosesi təmiz oksigen iştirakı ilə apardıqda heç bir üstünlük müşahidə edilmir. Burada prosesin havanın iştirakı ilə aparılması sənaye əhəmiyyətli olmasına dəlalət edir. Tsiklopentadienin çıxımı 12,1% bərabərdir və selektivliyi 39,4% təşkil edir.



Beləliklə metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi üçün  $H^+$  formasından və metal kationları (Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Pd) ilə işləyərək təklikdə, ikili, üçlü və dördlü birləşmə formasından istifadə edilmiş və alınan məlumatlar aşağıdakı cədvəllər şəklində ətraflı verilmişdir.

Cədvəl 2-də klinoptilolit metalarla əmələ gətirdiyi üçlü və dördlü birləşmələrinin katalitik aktivliyi verilmişdir. Buradan metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsidən görünür ki, Zn metalı promotorlaşdırıcı xarakter daşıyır. Ancaq palladium kationun əlavə edilməsi ilə metilsiklopentan və metilsiklopentadienin alınması istiqamətində nisbətən az seçici xarakter daşıyır. Aparılmış təcrübələr nəticəsində bəlli olmuşdur ki, metilsiklopentadienə görə ən yüksək çıxım tərkibində  $Cu^{2+}$ —0,5%;  $Zn^{2+}$ —0,2%;  $Co^{2+}$ —0,1%;  $Cr^{3+}$ —0,1% olan CuZnCoCr-klinoptilolitdə müşahidə edilir. Metilsiklopentadienin çıxımı 42,3% bərabərdir və selektivliyi 55,8% təşkil edir.

**Cədvəl 2.** Modifikasiya edilmiş təbii klinoptilolitlər metalarla əmələ gətirdiyi üçlü və dördlü metal kompozisiyaları üzərində metilsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi ( $T=360^{\circ}C$ ,  $V_o=1500\text{saat}^{-1}$ ,  $C_5H_9CH_3:O_2:N_2=1,74:1:3,72$ )

Reaksiya məhsulları, konversiya və prosesin metilsiklopentadienə görə selektivliyi	Klinoptilolit mübadilə kationları ilə əmələ gətirdiyi modifikasiya edilmiş katalizatorlar			
	2%Cu 1%Pd 2% Zn	0,2%Zn 0,5%Co 0,25Cr	2%Cu 2%Zn 1%Co 0,5%Cr	0,5%Cu 0,2%Zn 0,1%Co 0,1%Cr
Konversiya, %	44,1	45,7	50	75,8
Selektivlik, MTPD %	33,3	49,7	51,8	55,8
Tsiklopentan	2,9	3,4	2,8	1,5
TPD	1,6	2,1	6,3	4,8
MTP	10,8	4,5	5,8	17
MTPD	14,7	22,7	25,9	42,3
Tsikloheksen	3,2	2,7	3,4	4,3
Benzol	4,5	2,2	1,1	2
Karbon qazı	6,4	8,1	4,7	3,9

Müəyyən edilmiş aktiv katalizator üzərində temperaturun və reaksiya gedən maddələrin qatılığının, oksigenin parsial təzyiqinin reaksiya məhsullarının çıxıma təsiri və prosesin selektivliyi ətraflı öyrənilmişdir. Tsiklopentanda olduğu kimi əsas üstünlüklərindən biridə reaksiya şəraitində istifadə olunan oksigenin havanın oksigeni hesabına aparılması olmasıdır. Eyni zamanda 2-ci cədvəldə katalizatorların tərkibindəki kationların konsentrasiyasının artırılmasından sonrakı katalitik aktivliyi təsvir edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, katalizatorun tərkibindəki kationların konsentrasiyasını artırıqda tsiklopentadienin çıxımı aşağı düşür və parsial oksidləşmə məhsullarının çıxımı artır. Bunun, əsasən turşu mərkəzlərinin gücünün artması ilə əlaqəli olduğu məlum olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın müvafiq olaraq alitsiklik dienlərin alınması istiqamətində getməsi katalizatorun turşu mərkəzlərinin gücü ilə əlaqəlidir. Yəni ki, reaksiyada əsasən orta qüvvətli brensted turşu mərkəzləri rol oynayır. Buradan görüldüyü kimi katalizatorun tərkibinə daxil edilmiş kationların optimal qatılığı ( $Cu^{2+}$ —0,5%;  $Zn^{2+}$ —0,2%;  $Co^{2+}$ —0,1%;  $Cr^{3+}$ —0,1%) və reaksiyanın optimal şəraiti tsiklopentan üçün ( $T=380-390^{\circ}C$ ,  $V_o=2000\text{ saat}^{-1}$ ,  $C_5H_{10}:O_2:N_2=2:1:3,7$ ), metilsiklopentan üçün ( $T=360^{\circ}C$ ,  $V_o=1500\text{ saat}^{-1}$ ,

$C_5H_9CH_3:O_2:N_2=1,74:1:3,72$ ) seçilmişdir. Tsiklopentadien və metiltsiklopentadienin çıxımı isə müvafiq olaraq 12,1% və 42,3% olmuşdur.

Tsiklopentanın tsiklopentadienə və metiltsiklopentanın metiltsiklopentadienə ( $Cu^{2+}-0,5\%$ ;  $Zn^{2+}-0,2\%$ ;  $Co^{2+}-0,1\%$ ;  $Cr^{3+}-0,1\%$ ) metalseolit katalizatoru üzərində oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin kinetik qanunuyğunluqları ətraflı tədqiq edilmiş və reaksiyaların kinetik sxemi, mərhələli mexanizmi ətraflı öyrənilmiş və kinetik model tərtib edilmişdir. Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri müvafiq olaraq tsiklopentan və metiltsiklopentan üçün aşağıdakı cədvəldə qeyd edilmişdir.

**Cədvəl 3.** Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri

<b>Tsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik modeli</b>			
<b><math>\ln k_1^0 (\ln K_1^0)</math></b>		<b><math>E_i(Q_i)</math>, kcal / mole</b>	
$\ln k_1^0$	32.13	$E_1$	14.77
$\ln k_2^0$	73.63	$E_2$	24.25
$\ln k_3^0$	43.90	$E_3$	58.28
$\ln k_4^0$	53.16	$E_4$	59.48
$\ln k_5^0$	54.35	$E_5$	20.29
$\ln K_1^0$	12.06	$Q_1$	28.51
$\ln K_2^0$	95.45	$Q_2$	46.34
$\ln K_3^0$	25.61	$Q_3$	-
$\ln K_4^0$	47.55	$Q_4$	50.88
$\ln K_5^0$	81.55	$Q_5$	23.42
<b>Metiltsiklopentanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsinin kinetik modeli</b>			
<b><math>\ln k_1^0 (\ln K_1^0)</math></b>		<b><math>E_i(Q_i)</math>, kcal / mole</b>	
$\ln k_1^0$	17.28	$E_1$	78.42
$\ln k_2^0$	11.88	$E_2$	31.82
$\ln k_3^0$	84.93	$E_3$	76.41
$\ln k_4^0$	37.98	$E_4$	72.81
$\ln k_5^0$	18.59	$E_5$	55.37
$\ln k_6^0$	64.12	$E_6$	93.55
$\ln k_7^0$	94.88	$E_7$	30.18
$\ln k_8^0$	-10.91	$E_8$	30.39
$\ln k_9^0$	-48.37	$E_9$	56.98
$\ln k_{10}^0$	19.06	$E_{10}$	30.27
$\ln k_{11}^0$	14.63	$E_{11}$	20.17
$\ln k_{12}^0$	96.07	$E_{12}$	15.24
$\ln k_{13}^0$	20.54	$E_{13}$	27.69
$\ln k_{14}^0$	16.26	$E_{14}$	25.43
$\ln K_1^0$	97.61	$Q_1$	73.54
$\ln K_2^0$	11.53	$Q_2$	20.13
$\ln K_3^0$	11.19	$Q_3$	84.11
$\ln K_4^0$	13.61	$Q_4$	10.41
$\ln K_5^0$	14.42	$Q_5$	83.88
$\ln K_6^0$	35.72	$Q_1$	88.54

## Ədəbiyyat

1. Hartwig, J. F. Organotransition Metal Chemistry // From Bonding to Catalysis. New York University Science Books, -2010, 10 Feb; 1st Edition, p.1160.
2. Koyama, K., Takeushi, Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability // Zeitschrift für Kristallographie, -1977, v.145, p.216–239.
3. Mousumi. M., Zeolites Enhance Soil Health, Crop Productivity and Environmental Safety / M. Mousumi, B. Biswas, S. Garai // MDPI Agronomy, Basel: - 2021, V. 11, issue 3, p. 1-29.
4. Y. Garcia-Basabe., Locating Extra-Framework Cations in Low-Silica Zeolites by a Combinatorial Approach of the Direct Space Method and Rietveld Refinement: Application to Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> Enriched Clinoptilolite/ Garcia-Basabe. Y., Gomez. A., Rodriguez-Iznaga. I. [et al.] // J. Phys. Chem. C, -2010, vol. 114, No.13, p. 5964–5974

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЛИНОПТИЛОЛИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИЛОПЕНТАНА И МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

М. Й. Аббасов<sup>1</sup>, Н.К. Аббасова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АРЭТН, Институт Катализа и Неорганической химии им. М. Нагиева

<sup>2</sup> Азербайджанский Государственный Университет Науки и Технологий

<sup>1</sup>abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

<sup>2</sup>ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

## РЕЗЮМЕ

Синтез циклопентадиена и метилциклопентадиена из циклопентана и метилциклопентана соответственно считается весьма актуальной темой. При окислительном дегидрировании циклопентана и метилциклопентана на цеолитных катализаторах в присутствии воздуха образуются ценные продукты - алициклические диены. При этом участие диссоциативно-адсорбированного атома кислорода считается очень важным моментом. Получены активные катализаторы, образованные клиноптилолитом с различными катионами переходных металлов, и изучена каталитическая активность этих катализаторов в реакции окислительного дегидрирования циклопентана и метилциклопентана. Установлено, что катализаторы, образованные клиноптилолитом {Cu<sup>2+</sup> (0,5 мас.%), Zn<sup>2+</sup> (0,2 мас.%), Co<sup>2+</sup> (0,1 мас.%), Cr<sup>3+</sup> (0,1 мас.%), селективны в отношении получения соответствующих пятичленных алициклических групп. диены.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, циклопентан, метилциклопентан, циклопентадиен, метилциклопентадиен.



---

# SYNTHESIS OF METALLOCLINOPTILOLITE CATALYSTS FOR THE OXIDATIVE DEHYDRONATION REACTIONS OF CYCLOPENTANE AND METHYL CYCLOPENTANE AND ESTABLISHMENT OF A KINETIC MODEL OF THE PROCESS

M.Y. Abbasov<sup>1</sup>, N.K. Abbasova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ARETN, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after. M. Nagieva

<sup>2</sup> Azerbaijan State University of Science and Technology

<sup>1</sup>abbasov.mahir@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0002-7596-2100>

<sup>2</sup>ramazanova.abbasova.nermin@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0008-1107-9937>

## ABSTRACT

The synthesis of cyclopentadiene and methylcyclopentadiene from cyclopentane and methylcyclopentane, respectively, is considered a very hot topic. During the oxidative dehydrogenation of cyclopentane and methylcyclopentane on zeolite catalysts in the presence of air, valuable products are formed - alicyclic dienes. In this case, the participation of a dissociatively-adsorbed oxygen atom is considered a very important point. Active catalysts formed by clinoptilolite with various transition metal cations were obtained, and the catalytic activity of these catalysts in the reaction of oxidative dehydrogenation of cyclopentane and methylcyclopentane was studied. It has been established that catalysts formed by clinoptilolite {Cu<sup>2+</sup> (0.5 wt.%), Zn<sup>2+</sup> (0.2 wt.%), Co<sup>2+</sup> (0.1 wt.%), Cr<sup>3+</sup> (0.1 wt.%), are selective in regarding the preparation of the corresponding five-membered alicyclic groups. dienes.

**Key words:** clinoptilolite, cyclopentane, methylcyclopentane, cyclopentadiene, methylcyclopentadiene.