

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akad. M.F.NAĞIYEV adına KATALİZ VƏ QEYRİ-ÜZVİ
KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

NÜŞABƏ MUSA qızı ƏLİYEVƏ

BİR ATOMLU C₂-C₄ SPİRTLƏRİN
KARBOHİDROGENLƏRƏ ÇEVRİLMƏ
REAKSİYALARINDA Zr/Si VƏ Zr/Al OKSİD ƏSASLI
KATALİZATORLARIN ELEKTRON-AKSEPTOR
MƏRKƏZLƏRİNİN ROLUNUN TƏDQIQI

İxtisas: 2316.01 – «Kimyəvi kinetika və kataliz»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI – 2018

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun “Kataliz problemlərinin spektroskopik üsullarla tədqiqi” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Etibar İsmayılov

Rəsmi opponentlər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Safa Abasov

kimya üzrə elmlər doktoru, professor
Eldar Əhmədov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti,
“Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası”
kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “__” 2018-ci il saat “ ” –da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.F.Nağiyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.021. Dissertasiya Şurasında keçiriləcək.

Ünvan: Az1143, Bakı, H.Cavid pr.,113,
e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Dissertasiya işi ilə AMEA akad. M.Nağiyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “__” _____ 2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
k.ü.f.d., b.e.i.

Sevər Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Karbohidrogenlərin əsas xammal mənbəyi olan neftin emalında ağır neftlərin çəkisinin artması və bununla əlaqədar emal prosesi zamanı yaranan texnoloji və ekoloji problemlər neftə alternativ və bərpa olunan xammal mənbələrinin axtarışı istiqamətində tədqiqatları sürətləndirdi. Son 20-25 ildə biratomlu spirtlərin müxtəlif tərkibli karbohidrogenlərə katalitik çevrilməsi istiqamətində intensiv tədqiqatların aparılması karbohidrogenlərə, xüsusi ilə də etilen və propilenə olan tələbatın artması ilə əlaqədardır. Təkcə onu qeyd etmək kifayətdir ki, hal-hazırda metanol və etanolun dünyada istehsalı ildə 120 mln. tondan çoxdur və onun çox hissəsi bərpa olunan bioxammalın hesabınadır.

Karbohidrogenlərin spirtlərdən alınması üzrə tədqiqatlar, ilk növbədə aktivliyi və selektivliyi yüksək olan, stabil və tələb olunan xassələrə malik effektiv katalizatorların axtarışı və sintezi istiqamətində aparılır. Katalizatorların aktivliyi və selektivliyi onların tərkibindən, qurulu- şundan, səth xassələrindən (elektron akseptor, elektron-donor və turşu-əsas) və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Katalizatorların səthinin element tərkibinin, quruluşunun və səth xassələrinin müəyyən edilməsi, effektiv katalizatorların seçilməsi üçün zəmin yaradır. Buna görə də spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarında katalizatorların axtarışının istiqamətləndirilməsi üçün katalizatorların səth xassələrinin müəyyən edilməsi müasir katalizin aktual problemləri sırasındadır.

Dissertasiya işi AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda "Neft kimyası, neft emalı və digər texnoloji proseslər üçün yüksək səmərəyə malik yeni polifunksional katalitik sistemlərin və sorbentlərin alınmasının, biomimetrik və stimullaşdırılan katalizatorların istifadəsinin elmi əsaslarının işlənib hazırlanması" problemi və "Perspektivli neft-kimya prosesləri üçün yeni yüksək səmərəliliyə malik katalizatorların işlənib hazırlanması" mövzusu çərçivəsində yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi Zr/Al, Zr/Si oksid əsaslı katalizatorların və onların Cl⁻, SO₄²⁻ anion və Fe³⁺, Co²⁺ kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələrində elektron-akseptor (EA) və elektron-donor (ED) mərkəzlərinin sayının, gücünə görə paylanmasının müəyyən edilməsi və bir atomlu C₂-C₄ spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə

reaksiyalarında rolunun tədqiqidir.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə nail olmaq üçün aşağıda göstərilən məsələlər:

- Zr/Al və Zr/Si oksid əsaslı katalizatorlar və onların Fe(III), Co(II) kationları ilə modifikasiya olunmuş nümunələri hazırlanmış, element və faza tərkibi, səth quruluşu tədqiq olunmuş;

-Katalizator səthinə adsorbsiya olunmuş difenilamin, nitrobenzol molekulları və nitroksil radikallarının EPR spektrlərinin tədqiqi əsasında EA və ED mərkəzlərinin sayı və gücünə görə paylanması müəyyən edilmiş;

-Zr/Al, Zr/Si katalizatorların EA və ED mərkəzlərinin sayının və gücünə görə paylanmasının, katalizatorların hazırlanma üsulundan və onların tərkibinə daxil edilən kation (Fe^{3+} , Co^{2+}) və anionların (Cl^- , SO_4^{2-}) miqdarından asılılığı müəyyənləşdirilmiş;

-Katalizatorların səthinə adsorbsiya olunmuş C_2-C_4 spirtlərin termoproqramlaşdırılmış rejimdə karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarının qaz fazası məhsullarının tərkibi müəyyənləşdirilmiş və modifikatorların çıxıma təsiri öyrənilmiş;

- Bir atomlu C_2-C_4 spirtlərin Zr/Al və Zr/Si oksid əsaslı katalizatorlar üzərində karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarının qaz fazası məhsullarının çıxımının və tərkibinin EA, ED mərkəzlərinin sayından və gücünə görə paylanmasından asılılığı tədqiq edilmişdir.

Bu məsələlərin həllində aşağıda göstərilən cihaz və metodlardan:

-Rentgen difraktometrindən (*XRD-TD 3500*) katalizatorların faza tərkibinin,

-Rentgen flüoressent mikroskopundan (*XGT-700, Horiba*) katalizatorların səthinin element tərkibi və aktiv elementlərin paylanma mənzərəsinin müəyyən edilməsində;

-İşığın dinamik səpilməsi metodundan (*LB-550-lazer analizatoru, Horiba*) katalizator zərrəciklərinin ölçülərinin qiymətləndirilməsində,

- İnfraqırmızı spektrometr və mikroskopdan (*FTIR Alpha, LUMOS, Bruker*) katalizatorların səthində hidrosil qruplarının paylanma mənzərəsi və miqdarının, eyni zamanda adsorbsiya olunmuş spirtlərin səthdə çevrilmə məhsullarının müəyyən edilməsində,

-Termiki analiz metodlarından (*TQ/DTQ/DTA, STA-449 F3 "Yupiter" –termoanalizatoru, NETZSCH*) katalizator səthinə adsorbsiya olunmuş C_2-C_4 spirtlərin dinamik rejimdə termodesorbsiyasının

tədqiqində, termodesorbsiya prosesinin kinetik parametrlərinin müəyyən edilməsində, onların desorbsiya olunan spirtlərin və katalizatorun tərkibindən asılılığının öyrənilməsində,

-Xromatoqrafik üsulla (*LXM-80 MD, Rusiya*) katalizatorun səthinə adsorbsiya olunmuş C_2-C_4 spirtlərin səthdən termoproqramlaşdırılmış rejimdə desorbsiya məhsullarının qaz fazasının tərkibinin müəyyən edilməsində,

-EPR- spektroskopiyası metodu (*JES-PE, Jeol; EMX, Bruker*) EA və ED mərkəzlərinin sayı və gücünə görə paylanmasının katalizatorların səthinə adsorbsiya olunmuş zond molekulların EPR spektrləri əsasında müəyyən edilməsində istifadə edilmişdir.

İşin elmi yeniliyi. Zr/Al, Zr/Si oksid əsaslı katalizatorların səthinə adsorbsiya olunmuş difenilamin, nitrobenzol molekulları və nitroksil radikallarının EPR spektrləri əsasında EA və ED mərkəzlərinin sayı, paylanma mənzərəsi və gücü qiymətləndirilmiş, onların zamandan, temperaturdan, daxil edilən modifikatorların təbiəti və miqdarından asılılığı müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, C_2-C_4 spirtlərin katalizatorun səthinin aktiv mərkəzləri ilə reaksiyası $250^{\circ}C$ –dən kiçik temperaturlarda olefinlərin alınması ilə onların dehidratlaşması, aldehid və ketonların alınması ilə dehidrogenləşməsi, $250-400^{\circ}C$ intervalında müxtəlif tərkibli, o cümlədən aromatik karbohidrogenlərin və $400^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturlarda sıxlaşma məhsullarının alınması ilə gedir. Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorları modifikasiya etməklə səthdə EA, ED mərkəzlərinin sayını, təbiətini məqsədyönlü şəkildə dəyişmək və bir atomlu C_2-C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarının qaz fazası məhsullarının tərkibini tənzimləmək mümkün olur.

İşin praktiki əhəmiyyəti. C_2-C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarında istifadə olunan heterogen katalizatorların əksəriyyəti oksid və seolit əsasıdır. Katalizatorlarda EA və ED mərkəzlərin miqdarının və onların səthdə gücünə görə paylanmasının zamandan, temperaturdan, katalizatorların hazırlanma üsulundan asılılığının müəyyən edilməsi, onların miqdarına və gücünə görə paylanmasının məqsədyönlü şəkildə tənzimlənməsi metodlarının işlənməsi praktiki baxımdan effektiv katalizatorların hazırlanması üçün zəmin yaradır.

Oksid əsaslı katalizatorların tərkibinə müxtəlif anion və ya kationların daxil edilməsi C_2-C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə

reaksiyalarının çıxımının tərkibini dəyişməyə imkan verir, yəni, katalizatorlarda EA mərkəzlərinin sayını artırmaqla, spirtlərin dehidratlaşma prosesində alınan olefinlərin çıxımının artırılmasına, ED mərkəzlərinin sayını yüksəltməklə isə olefinlərin çıxımını azalmasına və digər karbohidrogenlərin çıxımının artırılmasına nail olmaq olar.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi ilə bağlı eksperimental, o cümlədən fiziki-kimyəvi tədqiqatların aparılması, alınan nəticələrin sistemləşdirilməsi və izahı zamanı aparıcı rol müəllifə məxsus olmuşdur. 92016

İşin quruluşu və həcmi: Dissertasiya işi dörd fəsil, nəticə və 176 istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı daxil olmaqla 165 səhifədən ibarətdir. Tədqiqatların nəticələri 54 şəkil və 26 cədvəldə verilmişdir. Dissertasiya işi AMEA-nın Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunun mövzu planına uyğun yerinə yetirilmişdir.

İşin aprobasiyası: Dissertasiya işində əsas tədqiqatların nəticələri aşağıda göstərilən beynəlxalq konfrans və simpoziumlarda təqdim olunmuşdur: XXVI Симпозиум «Современная Химическая Физика», Туапсе-2014; Akademik Soltan Mehdiyein 100 illiyinə həsr olunmuş Neft-Kimyə sintezi üzrə Respublika Elmi-Praktiki konfrans, Bakı-2014; II Российский Конгресс по Катализу, “РОСКАТАЛИЗ,” Самара-2014; Müasir Biologiya və Kimyanın aktual problemləri, Elmi-Praktik Beynəlxalq Konfrans, Gəncə-2015; Современная химическая физика, XXVII Симпозиум, Туапсе-2015; Intern. Turkic World Conf. on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo-2015; Eleventh Intern. Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna-2015; Intern. Conference on Chemical Sciences Applications, Alexandriya- 2016; XXVIII Симпозиум “Современная химическая физика”, Туапсе-2016; IX Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии, Баку-2016; 2nd Intern. Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Skopje- 2016; Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri, Beynəlxalq elmi-konfrans, Gəncə-2017; The 3rd Intern. Conf. on Nanomaterials: Fundamentals and Applications, Slovakiya-2017.

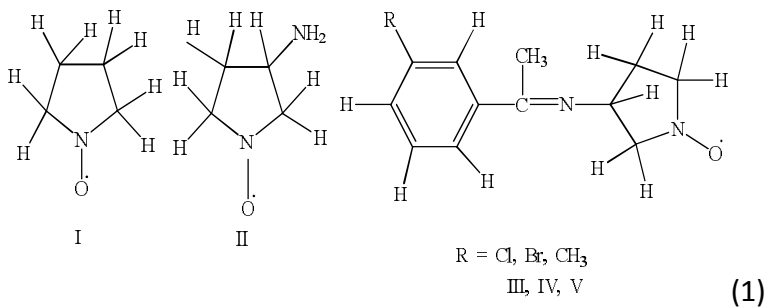
İşin nəşri: Dissertasiya işinin nəticələri əsasında respublika və beynəlxalq səviyyəli konfranslarda 14 tezis və jurnallarda 6 məqalə dərc olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın giriş hissəsində işin aktuallığı, tədqiqatın məqsədi, işin elmi yeniliyi, praktik əhəmiyyəti, işin quruluşu və həcmi, aprobeasiyası, dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində iddiaçının rolu göstərilmişdir.

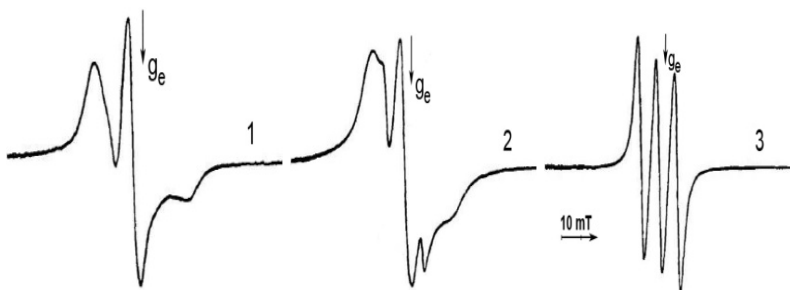
Birinci fəsildə biratomlu C_1 - C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyaları, bu reaksiyaların katalizatorları, katalitik aktiv mərkəzlərin təbiəti və onların iştirakı ilə gedən reaksiyaların mexanizmi, istifadə olunan katalizatorların alınma metodları, tərkibi, quruluşu, onların fiziki-kimyəvi, o cümlədən EA, ED xüsusiyyətləri haqqında ədəbiyyat icmal müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir. Araşdırmalar göstərdi ki, bir atomlu spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə prosesində katalizator kimi modifikasiya olunmuş alüminium oksidi daha perspektivdir. Bu fəsildə həmçinin katalizatorun səthinin EA, ED və turşu-əsas xassələrinin müəyyən edilməsində səthə adsorbsiya olunmuş molekulların optik və EPR spektrlərinin tədqiqinə əsaslanan metodlar müzakirə edilir.

İkinci fəsildə istifadə edilən maddələrin və materialların xüsusiyyətləri, katalizatorların hazırlanması, fiziki-kimyəvi tədqiqi, istifadə olunan metodlar və cihazlar haqda məlumat verilmişdir. Təcrübələrin aparılması üçün katalizator nümunələrinin in-situ rejimdə EPR spektrləri ilə eyni zamanda, spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə məhsullarının xromatoqrafik analizinə imkan verən kompleks qurğudan istifadə edilmişdir. EA və ED mərkəzlərinin tədqiqi katalizatorun səthinə adsorbsiya olunmuş difenilamin ($C_6H_5-NH-C_6H_5$), nitrobenzolun ($C_6H_5-NO_2$) və nitroksil radikallarının (I-V) EPR spektrləri əsasında aparılmışdır. Tədqiqatlarda istifadə olunan Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunələri NKPI-nun “Kataliz problemlərinin spektroskopik metodlarla tədqiqi” laboratoriyasında iddiaçı tərəfindən hazırlanmış, Zr/Si oksid nümunələri Ukrayna Milli Elmlər Akademiyasının (UMEA) müxbir üzvü, professor V.V. Breyin rəhbərliyi ilə UMEA-nın “Sorbsiya və Endoekologiya” İnstitutunda sintez edilmişdir. Nitroksil radikalları isə AMEA-nın akademiki Ə.Ə.Məcidov tərəfindən tədqiqatların aparılması üçün tədqim olunmuşdur.(1)



(1)

Üçüncü fəsildə sintez olunmuş katalizatorların səth xassələri - EA və ED mərkəzlərinin sayı və gücünə görə paylanması, onların katalizatorun tərkibindən, hazırlanma üsulundan və işlənmə şəraitindən asılılığının tədqiqinin nəticələri, sintez olunmuş katalizatorların faza tərkibi, aktiv elementlərin katalizatorada paylanma mənzərəsi verilmişdir. Şəkil. 1-də benzol məhlulundan Zr/Al oksid əsaslı katalizatorun səthinə adsorbsiya olunmuş nitroksil radikalının(1,2) və nitroksil radikalının benzol məhlulunun otaq temperaturunda çəkilmiş EPR spektrləri verilmişdir.



Şəkil 1. NR(II) -nin benzol məhlulundan Zr/Al oksidi səthinə adsorbsiya olunmuş (1,2) və benzol məhlulunda (3) EPR spektrləri.

Cədvəl 1-də nitroksil radikallarının (1-V) benzol məhlullarının maqnit rezonans parametrlərinin qiymətləri verilmişdir.

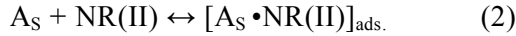
Cədvəl 1

Nitroksil radikallarının (I-V) benzol məhlullarının maqnit rezonans parametrləri*.

NR					$\pm 0,2\text{mT}$			
	g_1	g_2	g_3	g_{izo}	A_1	A_2	A_3	A_{izo}
I	2,00223	2,00638	2,00995	2,00619	0,60	0,60	3,45	1,55
II	2,00216	2,00634	2,00964	2,00598	0,58	0,58	3,44	1,53
III	2,00212	2,00635	2,00992	2,00613	0,56	0,56	3,40	1,51
IV	2,00215	2,00638	2,00974	2,00609	0,54	0,54	3,40	1,49
V	2,00215	2,00638	2,00981	2,00611	0,54	0,54	3,42	1,50

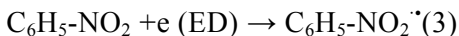
*Verilmiş qiymətlər eksperimental və nəzəri spektrlərin müqayisəsi əsasında müəyyən edilmişdir.

Cədvəldən görünür ki, g -faktorun qiyməti bu radikallar üçün sərbəst elektronun g -faktorunun qiymətinə ($g=2.0023$) yaxındır. İfrat incə qarşılıqlı təsir parametrinin $A(N)$ qiyməti isə 1,49-1,55 mT intervalındadır. Qeyd edək ki, cədvəl 1-də göstərilən nitroksil radikallarının tədqiq olunan katalizator nümunələri üzərinə otaq temperaturunda adsorbsiyası zamanı stabil səth kompleksləri əmələ gəlir. Bu cür adsorbsiya zamanı reaksiyanın tarazılığı hətta 90-100°C temperaturda belə sağ tərəfə yönəlir.



Oksid əsaslı katalizator səthində akseptor mərkəzlərinin sayı katalizator səthinə adsorbsiya olunmuş nitroksil radikalları ilə benzol məhlulunda olan nitroksil radikallarının spektrlərinin müqayisəsi əsasında müəyyən edilmişdir (şək.1, spektrlər 1-3). Bu mərkəzlərin tərkibinə katalizator səthinin koordinasiya olunma baxımından doymamış Al^{3+} ionları daxildir. Lakin TEMPO radikalından NR(I) fərqli olaraq həm -NO, həm də -NH₂ qrupu olan bifunksional NR(II) radikalı, katalizator səthinin Lyuis turşu mərkəzi ilə (paramaqnit nitroksil qrupu ilə deyil), əsaslığı daha yüksək olan -NH₂ qrupu ilə əlaqələnilir. Hesablamalar göstərdi ki, 600°C temperaturda, təmizlənmiş hava axımında közərdilmiş Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunələri və onların Fe^{3+} və Co^{2+} -la modifikasiya olunmuş nümunələrində NR(II) radikallarının adsorbsiya olunduğu mərkəzlərin sayı $(1-3) \times 10^{18}$ mərkəz/qram intervalındadır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, müşahidə olunan spektr Zr/Al oksid katalizatorunun səthinə adsorbsiya olunmuş NR(II) radikalının spektri ilə demək olar ki, eynidir. Bu eynilik Zr/Al

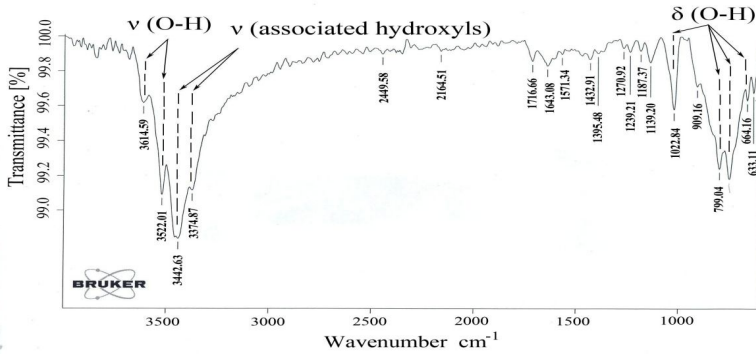
oksidəsaslı katalizatorun səthinə adsorbsiya olunan nitrobenzolun katalizator səthi ilə reaksiyası nəticəsində nitroksil radikalına çevrildiyini göstərir. Bu çevrilmədə katalizator səthinin hidroksil qruplarının iştirakını daha ehtimalı hesab etmək olar. Hesab etmək olar ki, katalizator səthinə adsorbsiya olunan nitrobenzol elektron-donor mərkəzindən elektronu qəbul edib göstərilən sxem üzrə nitrobenzolun anion-radikalına çevrilir:



Katalizatorun səthində yaranan bu anion-radikal katalizator səthinin hidroksil anionu ilə reaksiyaya girir və nitroksil radikalına çevrilir. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində (kütlə ilə) 5% ZrO_2 olan nümunədə Lyuis turşu mərkəzləri (LTM) üstünlük rəşkil edir, 10% ZrO_2 olan nümunədə müşahidə olunan EPR spektr Brensted turşu mərkəzinə aid edilə bilər və tərkibində 30% ZrO_2 olan nümunənin EPR spektri isə ən azı iki spektrin BTM tipli mərkəzə və sərbəst nitroksil radikalına aid olan spektrlərin superpozisiyasından ibarətdir. Nəzəri və eksperimental EPR spektrlərin müqayisəsi, katalizatorların tərkibindən asılı olaraq Lyuis və Brensted turşu mərkəzlərinin birinin digəri ilə əvəz olunması istiqamətləri müəyyən edilmiş və nümunələrdə bu mərkəzlərin miqdarı qiymətləndirilmişdir. Bu zondun istifadəsi ilə aparılmış hesablamalar göstərdi ki, tədqiq olunan nümunələrdə güclü turşu mərkəzlərinin sayı orta və zəif turşu mərkəzlərinin miqdarından ən azı 1 (bir) tərtib azdır.

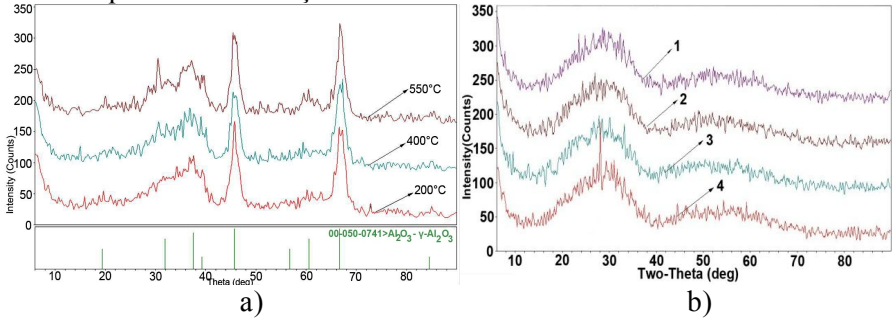
Şəkil 2-də 600°C temperaturda 2 saat müddətində Mufel sobasında təmizlənmiş hava axınında 2 saat müddətində közərdilmiş Fe-Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunəsinin Furrye-infraqırmızı spektri verilmişdir. Bu spektrdən katalizator səthində müxtəlif təbiətli hidroksil qruplarının olduğu aydın görünür. Beləliklə, hesab etmək olar ki, real katalizin aparıldığı şəraitdə katalizator səthində iki müxtəlif təbiətli katalitik aktiv mərkəzlər müşahidə olunur –OH qrupları və EA mərkəzləri. Bu mərkəzlərin katalizator səthində sayı ilk növbədə katalizator nümunələrinin reaksiyaya daxil edilmədən əvvəl işlənmə şəraitindən, temperaturdan və s. asılıdır. Tədqiqatlar göstərir ki, etanolun ilk mərhələdə - aşağı temperaturlarda etilənə qədər dehidratlaşması reaksiyasının aktiv mərkəzləri kimi -OH qrupları və sonrakı mərhələlərdə - yuxarı temperaturlarda ($>300\text{C}$) etanolun karbohidrogenlərə; etana, propana, butana, pentana, heksana-alifatik karbohidrogenlərə və benzola, toluola və ksilollara, aromatik

karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyasının aktiv mərkəzləri kimi EA mərkəzləri çıxış edir.



Şəkil 2. 600°C-də 2 saat közərdilmiş Fe-Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunəsinin otaq temperaturunda Furiye-infraqırmızı spektri

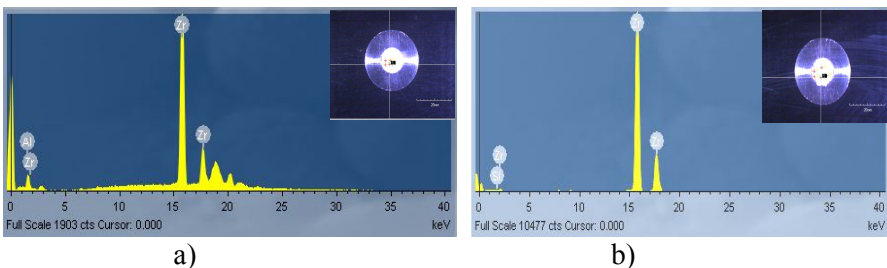
Şəkil 3- də Zr-la modifikasiya olunmuş a) γ -Al₂O₃ və b) SiO₂ nümunələrinin: 200°C, 400°C, 600°C-də közərdilmiş rentgen-difraktoqramları verilmişdir.



Şəkil 3. 200°C, 400°C, 600°C –də közərdilmiş Zr/Al (a) və Zr/Si (b) oksid əsaslı katalizator nümunələrinin rentgen difraktoqramları

Şəkil 3(a)-da bu nümunələrdə sirkonium oksidinə xas kristallik fazaların olmadığı və tərkibin əsasən γ -Al₂O₃ əsaslı olduğu müəyyən edilmişdir. Zr/Si nümunələri bu temperaturlarda amorf haldadır.(b)

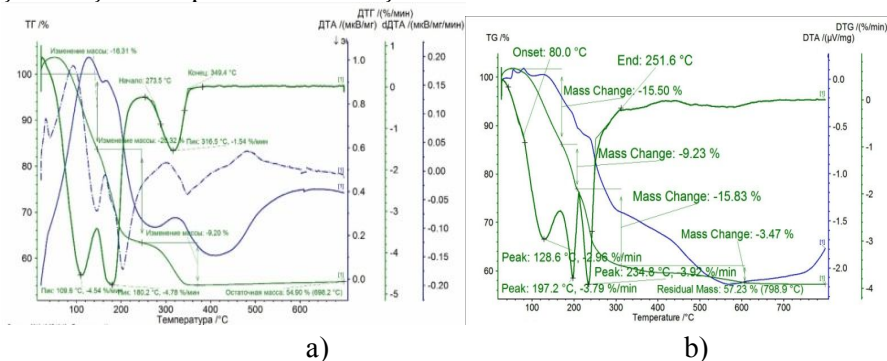
Zr/Al və Zr/Si oksid əsaslı nümunələrin element tərkibini və aktiv elementlərin səthdə paylanma mənzərəsi rentgen- flüoresent mikroskopunda (XGT 7000) müşahidə edilmişdir (Şəkil 4a,b).



Şəkil 4. 600⁰ C temperaturda közərdilmiş Zr/Al və Zr/Si oksid əsaslı nümunənin rentgen flüoressent spektri və optik təsviri

Nümunələrin ixtiyari seçilmiş 5 nöqtəsində diametri 10 mikrona qədər olan şüa (ləkə) skanlaşdırılmasından alınan rentgen- flüoressent spektrləri nümunələrin Zr-la zənginləşdiyini və səthlərində aktiv elementlərin demək olar ki, bircins paylandığını və skan “nöqtələrinin” aktiv elementin miqdarına görə fərqlənmədiyini göstərir. Zr/Al və Zr/Si oksid əsaslı katalizator nümunələrinin rentgen difraktoqramlarının və rentgen flüoressent spektrlərinin tədqiqi göstərir ki, nümunələrin faza tərkibi və aktiv elementlərin səthdə miqdarı və paylanması közərdilmə temperaturundan asılı olub, reaksiya mühitinin təsirindən dəyişir.

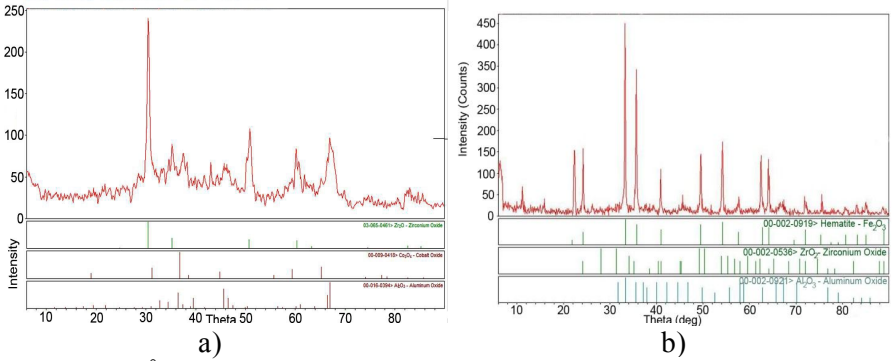
Şəkil 5-də Fe-Zr/Al, Co-Zr/Si nümunələrinin inert mühitdə çəkilmiş termoqramları verilmişdir.



Şəkil 5. Fe-la modifikasiya olunmuş- Zr/Al (a) və Co-la modifikasiya olunmuş Zr/Si (b) oksid əsaslı katalizatorların termoqramları

Termoqrammaların şəkillərindən görüldüyü kimi modifikasiyadan alınmış Fe-Zr/Al və Co-Zr/Si nümunələrin kütlə dəyişkənliyi mərhələli olub səthdən su molekullarının və hidroksillərin ayrılması ilə baş verir.

Şəkil 5-də modifikasiya olunmuş və 600°C-də közərdilmiş nümunələrin rentgen difraktoqramları verilmişdir.



Şəkil 6. 600°C- közərdilmiş a)-Co-Zr/Al və b)- Fe-Zr/Al nümunəsinin rentgen difraktoqramları

Co(II)-la modifikasiya olunmuş Zr/Al katalizator nümunələrində Co_3O_4 , ZrO_2 - və Al_2O_3 -ə xas fazaların, Fe(III)-lə modifikasiya olunmuş Zr/Al nümunələrində isə Fe_2O_3 , ZrO_2 və Al_2O_3 -ə xas fazaların yarandığı müşahidə olunur.

Dördüncü fəsilə Zr/Si və Zr/Al oksid əsaslı katalizatorların və onların (Co^{2+} , Fe^{3+}) ionları ilə modifikasiya olunmuş nümunələrinin səthinə adsorbsiya olunmuş C_2 - C_4 spirtlərin səthdən termodesorbsiyasının və xromatoqrafik analizlərinin birgə tədqiqinin, katalitik və EA, ED xassələri arasında olan əlaqənin tədqiqinin nəticələri verilir.

Cədvəl 2-də etanolun tərkibində müxtəlif faizlərlə Zr-olan Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunələrinin səthinə otaq temperaturunda adsorbsiya olunmuş etil spirtinin 100-500°C temperatur intervalında desorbsiyası məhsullarının xromatoqrafik analizinin nəticələri və cədvəl 3-də etanolun Zr/Si-oksit əsaslı katalizator üzərində atmosfer təzyiqində və 300°C temperaturda konversiyası məhsullarının xromatoqrafik analizinin nəticələri verilmişdir. Tədqiqatlar göstərir ki, tərkibində cəmi 1.0% (kütlə %-i ilə) Zr olan katalizator nümunələri üzərində etanolun çevrilmə reaksiyası məhsullarının 62%-i etilendən ibarətdir. Reaksiya məhsulları çıxımının zamandan asılı dəyişmə dinamikasının tədqiqi göstərir ki, prosesin ilk 35-40 dəqiqəsinə kimi etilenin çıxımının artması və sonrakı 3 saat müddətində ($T=285\text{-}320^\circ\text{C}$)

azalması müşahidə olunur və proses yuxarı kütləli aromatik, doymuş və doymamış alifatik karbohidrogenlərin alınması ilə gedir.

Cədvəl 2

Etanolun Zr/Al oksid əsaslı katalizator üzərində atmosfer təzyiqində və 300°C-də temperaturda konversiya məhsulları

Katalizator	Konver-siya, %	Karbohidrogenlər, %:			
		etilen	alkanlar	C ₂₊ alkenlər	Aromatik k/h-lər
1.0% Zr/Al ₂ O ₃	100	62	15	13	10
3,0% Zr/Al	100	72	5	16	7
0,3%Fe-1.0%Zr/Al	100	65	18	12	5
1.0%Fe-1,0%Zr/Al	100	58	21	10	11

Cədvəl 3

Zr/Si oksid əsaslı katalizatorların səthindən etanolun desorbsiya məhsullarının xromatoqrafik analizinin nəticələri

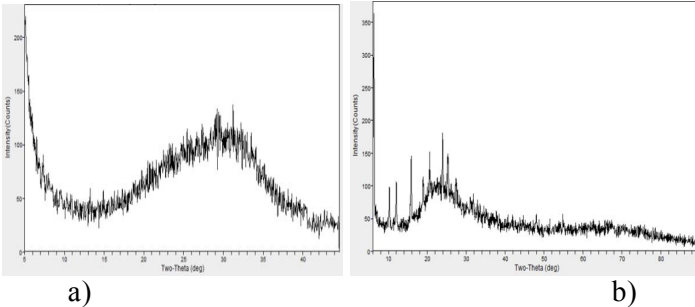
Vaxt	T ⁰ C	CH ₄	CO	Σ C ₂	propan	propilen	izo-butan	n-butan
		Reaksiya məhsullarının çıxımı, %, kütlə ilə						
11 ⁰⁰	120	-	-	100*	-	-	-	-
12 ³⁰	300	0.81	-	-	3.4	54.8	36.2	4.6
13 ⁰⁰	300	1.1	-	-	1.7	57.2	30.4	9.6
13 ³⁰	300	1.2	-	-	2.5	60.1	26.1	10.1
14 ⁰⁰	400	8.5	1.25	-	izləri	66.3	20.1	3.85
14 ³⁰	500	15.7	4.6	-	-	69.4	8.4	1.9

*Dehidratasiya zamanı ayrılan suyun nəzərə alınmaması şərti ilə

Yuxarı temperaturlarda (>300°C) izo- və n-C₄ karbohidrogenlərin alınması müşahidə olunur. Termoproqramlaşdırılmış rejimdə otaq temperaturunda səthinə etil spirti adsorbsiya olunmuş Zr/Si oksid əsaslı katalizatorun termiki analizinin (TQ/DTQ) termoqramları göstərir ki, oksid əsaslı katalizatorun səthindən etil spirtinin desorbsiyası ən azı 2 mərhələdə baş verir. 1-ci mərhələdə fiziki yolla adsorbsiya olunmuş spirt molekullarının desorbsiyası 54,8°C-dən (temperatur maksimumu 94,3°C) başlayır. Ümumi kütlə itkisi 9,41%, qalıq-90,59%-dir. Daha yuxarı temperaturlarda proses xemosorbsiya olunmuş etil spirtinin katalizatorun səthi ilə reaksiyası nəticəsində alınan parçalanma məhsullarının desorbsiyası ilə gedir. Xromatoqrafik və

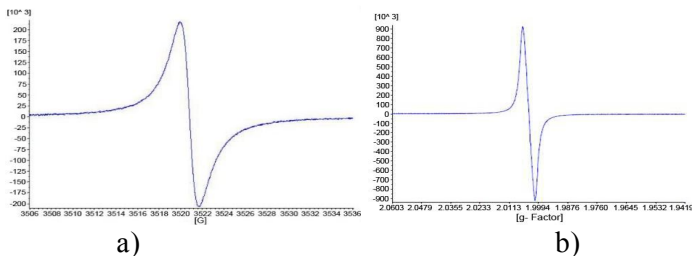
termoqravimetrik analizlərin nəticələrinin müqayisəli təhlili xemosorbsiya olunmuş etil spirti molekullarının parçalanması zamanı - əvvəlcə dehidratasiya nəticəsində etilenin alınması və daha sonra digər çevrilmələrin getdiyini göstərir.

Otaq temperaturunda səthinə etil spirti adsorbsiya olunan Zr/Si oksid əsaslı katalizatorun reaksiyadan əvvəl və sonra rentgen-faza (X-Ray TD-3500), termiki (STA-449F₃) analizləri aparılmışdır. Şəkil 7-də səthinə etil spirti adsorbsiya olunmuş Zr/Si oksid əsaslı nümunənin a)- reaksiyadan əvvəl və b) -500°C temperaturda aparılmış reaksiyadan sonra difraktoqramları verilmişdir. Rentgen-faza difraktoqramlarına əsasən demək olar ki, səthinə etil spirti adsorbsiya olunmuş Zr/Si oksid əsaslı katalizator amorf haldadır. Səthinə spirt adsorbsiya olunduqdan sonra katalizatorun səthinin aktiv mərkəzlərinin spirtlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində (termodesorbsiya) onun tərkibində füllerenə bənzər kristallik karbon strukturları yaranır.



Şəkil 7. Səthinə etil spirti adsorbsiya olunmuş Zr/Si oksid əsaslı nümunənin: (a)- 500°C temperaturda aparılmış reaksiyadan əvvəl, (b) -reaksiyadan sonra çəkilmiş difraktoqramları.

Səthinə etil spirti adsorbsiya olunmuş Zr/Si oksid əsaslı katalizatorun termodesorbsiya prosesindən sonra koklaşmış qalığının otaq və maye azot temperaturunda EPR spektrləri çəkilmişdir. Şəkil 8-də koklaşmış Zr/Si oksid əsaslı nümunələrin EPR spektrləri verilmişdir. Koklaşmış Zr/Si oksid əsaslı nümunə izotrop şəkillidir və uyğun olaraq $g=2,00340$, $\Delta H=1,72$ G, və $g=2,00341$, $\Delta H=8,60$ G qiymətləri ilə xarakterizə olunur. Müşahidə olunan bu siqnallar maqnit xassəli fülleren tərkibli karbon strukturlarına xasdır.



Şəkil 8. Koklaşmış Zr/Si oksidi nümunəsinin (a) otaq və (b) maye azot temperaturunda çəkilmə EPR spektrləri.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Zr/Al, Zr/Si oksid əsaslı katalizatorların və onların Fe^{3+} , Co^{2+} - la modifikasiya olunmuş törəmələrinin biratomlu C_2-C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyalarında katalitik xassələri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, onların katalitik aktivliyi və selektivliyi katalizatorlarda olan EA və ED mərkəzlərinin sayından və gücünə görə paylanmasından asılıdır. Göstərilmişdir ki, bu reaksiyalarda Zr/Al əsaslı oksid sistemlər Zr/Si əsaslı oksid sistemlərlə müqayisədə daha yüksək aktivliyə malikdir.

2. Göstərilmişdir ki, Zr/Al, Zr/Si oksid əsaslı katalizatorlar və onların dəmir, kobalt ionları ilə modifikasiya olunmuş törəmələri üzərində C_2-C_4 spirtlərin çevrilməsi aşağı temperaturalarda ($<250^{\circ}C$) uyğun olefinlərin alınması ilə dehidratasiyası, aldehid və ketonların alınması ilə dehidrogenləşməsi, $250-400^{\circ}C$ intervalında olefinlərin oliqomerləşməsi, aromatik karbohidrogenlərin və $>400^{\circ}C$ temperaturda sıxlaşma məhsullarının alınması ilə gedir.

3. Göstərilmişdir ki, modifikatorların Zr/Al və Zr/Si əsaslı katalizatorların tərkibinə daxil edilməsi katalizatorların C_2-C_4 spirtlərin dehidrogenləşmə və dehidratlaşma aktivliyini tənzimləməyə imkan verir və effektiv üsul kimi qəbul edilə bilər. Müəyyən edilmişdir ki, Zr/Al oksid əsaslı katalizatorların C_2-C_4 spirtlərin karbohidrogenlərə konversiyasında aktivliyi katalizatorun hazırlanma şəraitindən və səthdə EA və ED mərkəzlərinin sayından və gücünə görə paylanmasından asılıdır.

4. Etanolun Zr/Al, Zr/Si oksidlərin və onların Fe^{3+} və Co^{2+} -la modifikasiya olunmuş törəmələri üzərində karbohidrogenlərə konversiyası prosesi in situ EPR spektroskopiyası, qaz fazası məhsullarının xromatografiyası və rentgenflüoresent mikroskopiyası

metodlarının birgə istifadəsi ilə tədqiq edilmişdir. Reaksiya məhsulları çıxımının zamandan asılı dəyişmə dinamikası tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, etilenin çıxımının zamandan asılı olaraq dəyişməsi katalizatorun səth quruluşunun və element tərkibinin dəyişməsi ilə gedir.

5. Katalizator səthinə adsorbsiya olunmuş zond molekulların (difenilamin, nitrobenzol, I-V tərkibli nitroksil radikalları) EPR spektrləri əsasında Zr/Al, Zr/Si oksid əsaslı katalizatorlarda və onların dəmir və kobalt ionları ilə törəmələrində EA və ED mərkəzlərinin təyini metodikasını işlənmiş və göstərilmişdir ki, bu metodika oksid əsaslı sistemlərdə EA və ED mərkəzlərinin həm sayını, həm də gücünə görə paylanmasını müəyyən etməyə imkan verir.

6. Göstərilmişdir ki, Zr/Al və Zr/Si əsaslı katalizator nümunələrinə (Cl^- və SO_4^{2-}) anion və (Fe^{3+} və Co^{2+}) kationların daxil edilməsi bu nümunələrdə uyğun olaraq EA və ED mərkəzlərinin sayını artırır. Olefinlərin alınma sürətinin EA mərkəzlərinin sayından asılılığı dinamikası tədqiq edilmiş və xətti xarakter daşdığı göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, C₂-C₄ spirtlərin Zr/Al oksid əsaslı katalizator nümunəsinin və onun Fe^{3+} və Co^{2+} -la modifikasiya olunmuş törəmələrinin üzərində spirtlərin konversiyası zamanı, tərkibində 1% koklaşma məhsulu olan nümunələrdə güclü akseptor mərkəzlərinin sayı 1 (bir) tərtib azalır. Hesab edilir ki, bu proseslərdə yaranan ilkin koklaşma məhsulları güclü akseptor mərkəzlərinin iştirakı ilə gedir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə əks olunmuşdur:

1. Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Акперли Г.Н. Исследование конверсии адсорбированного на Fe-Zr/ γ -Al₂O₃ этанола сочетанием методов ТГ/ДСК и ГХ. /XVI Симпозиум «Современная Химическая Физика», Туапсе-2014, стр. 150-151.
2. Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Акперли Г.Н. Элементный состав поверхности и магнитные свойства катализатора Fe/ZrO₂ превращение этанола в углеводороды. /Akademik Soltan Mehdiyev 100 illiyinə həsr olunmuş Neft-kimya sintezi üzrə Respublika Elmi-Praktiki konfrans, Bakı-2014, cild I, səh.71.
3. Алиева Н.М., Маммадов Э.Э., Аббасов Я.А., Зарбалиев Р.З., Исмаилов Э.Г. Исследование конверсии этанола в углеводороды на Zr-Fe/ γ -Al₂O₃ катализаторах методом in situ EMR/GC-MS // Российский Конгресс по Катализу, Самара – 2014, стр. 52.

4. Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Акперли Г.Н., Мамедов Э.Э., Методические особенности определения элементного состава поверхности и приповерхностных слоев твердых катализаторов методом рентгенофлуоресцентной микроскопии / 2nd Intern. Conference on Energy, Regional Integration and Socio-Economic Development, Baku-2014 ,p.205.
5. Əliyeva N.M., İsmayilov E.H., Yusifov Y.H., Hüseynova F.İ., Süleymanova S.A., Məmmədov E.E. Zr/Al oksid əsaslı kontaktlar üzərində etanolun karbohidrogenlərə çevrilmə reaksiyasının aktiv mərkəzlərinin təbiəti və reaksiyanın mexanizmi /Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri,Elmi-Praktik Beynəlxalq Konfrans, Gəncə-2015, s.149 -152.
6. Aliyeva N.M., The nature of catalytic active centers of ethanol to hydrocarbons conversion reaction over alumina based catalysts// European Sciences Review, Vyana-2015, № 9-10, pp.154-156.
7. Nushaba Aliyeva, Shaxla Tagiyeva, Lala Qasimova, Etibar Ismailov In situ EMR/GC-MS Study of the conversion of ethanol into hydrocarbons over Zr-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst / Intern. Turkic World Conf. on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo-2015, pp. 63.
8. N.M. Aliyeva, Sh.F. Tagiyeva, L.X. Qasimova, E. H. Ismailov. Hydrogenation of carbon dioxide over Zr/Al and Zr/Si oxide catalysts./ Eleventh Intern. Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna-2015, pp.154-156.
9. Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Гасымова Л.Х., Мамедов Э.Э., Исмаилов Э.Г. Взаимодействие н-бутанола с Zr/Si оксидным катализатором по данным хроматографии газофазных, термо гравиметрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии твердых продуктов реакции / XXVIII Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе- 2016, стр. 57,
10. Алиева Н.,М., Тагиева Ш.,Ф., Исмаилов Э.Г., Гасымова Л.Х. Влияние ионов Cl⁻, SO₄²⁻ на концентрацию электроно-акцепторных, элктро-донорных центров и каталитическую активность Zr/Al оксидного контакта в конверсии этанола в углеводороды /IX

Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии, Баку- 2016, стр. 72.

11. N.M.Aliyeva, S.F. Tagiyeva, N.M.Aliyeva, E.E.Mammadov, F.İ. Qasimova, L.X. Qasimova, E.H.Ismailov. Surface and Phase Composition of Fe-Zr/Al and Fe-Ni/Al Oxide Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide /2nd Intern. Turcic World Conf. on Chemical Sciences and Technologies, Skopje- 2016, p.258

12. N. M.Aliyeva, S. F. Tagiyeva, L. X. Qasimova, Y.H. Yusifov, E.H. Ismailov. Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe-Zr/Al and Fe-Zr/Si Oxide Catalysts / Intern. Conf. on Chemical Sciences Applications, Alexandriya- 2016, p.63

13. N.M. Aliyeva, E.E. Mammadov, F.I. Qasimova, L. Kh. Qasimova, E.H. Ismailov, S.F.Tagiyeva // Electron-Acceptor Centres in Fe-Zr/ Al oxide Catalysts and Their Participation in the Conversion of Ethanol Into Hydrocarbons. Azerbaijan Chemical Journal, 2016, N1, pp.59-64.

14. Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Маммадов Э.Э., Гасимова Ф.И. Исмаилов Э.Г. Взаимодействие адсорбированных *n*-и *изо*-пропиловых спиртов с Zr/Si оксидным катализатором по данным молекулярного состава газофазных и элементного, фазового состава твердых продуктов реакции в режиме термодесорбции // *Butlerov Communications*, 2016, Vol.46, No.4, pp. 23-28.

15. Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Гасимова Л.Х., Мамедов Э.Э., Исмаилов Э.Г. Термодесорбция адсорбированного на Zr/Si оксидный катализатор *n*-бутанола по данным хроматографии газофазных, термогравиметрии, рентгенофлуоресцентной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии твердых продуктов реакции // Сб. статей, XIII Международная конференция, Харьков, Украина, 2016, с.55-60.

16. Алиева Н.М, Исмаилов Э.Г., Османова С.Н., Маммадов Э.Э. Механизм взаимодействия нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Zr-Si оксидной системой по данным рентгенофлуоресцентной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа. // *Butlerov Communications*, 2016, Vol.47, No.7, P.97-101.

17. Nushaba M. Aliyeva, Shahla F. Tagiyeva, Etibar H. Ismailov Elemental and phase composition of the solid and molecular

composition of gas phase products of the reaction of Zr/Si oxide catalyst with adsorbed ethyl- and isopropyl alcohols in thermal desorption mode //Neft emalı və neft kimyası prosesləri, 2016, s.124-133.

18. Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Исмаилов Э.Г. Эффект матрицы при термическом разложении нитрата кобальта(II), нанесенного на Zr/Al и Zr/Si оксидные системы, Конференции посвященной 100-летию академика Б.К.Зейналова, Институт Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана, Баку, 2017, с.154.

19. Алиева Н.М., Тагиева Ш.Ф., Исмаилов Э.Г. Взаимодействие нитрата кобальта(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с Zr/Al оксидной матрицей по данным методов термического анализа и рентгеновской дифрактометрии / Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri, Beynəlxalq elmi-konfrans, Gəncə-2017, I hissə, səh.53-55.

20. N.Aliyeva, A.Aliyeva, S.Osmanova, E.Mammadov, E.Ismailov. Acidity of Nanostructured Zr/Al Oxide Based Catalysts for Conversion of $\text{C}_2\text{-C}_4$ Alcohols to Olefins Based on the Data of EPR Spectra of Adsorbed Spin Probes / The 3rd Intern. Conf. on Nanomaterials: Fundamentals and Applications, Slovakiya-2017, p.108.

Алиева Нушаба Муса кызы

Исследование роли электроно-акцепторных центров в реакциях превращения одноатомных C₂-C₄ спиртов в углеводороды на катализаторах на основе Zr/Si и Zr/Al оксидов

РЕЗЮМЕ

Диссертация посвящена исследованию роли электроно-акцепторных (ЭА) и электроно-донорных (ЭД) центров в конверсии одноатомных C₂-C₄-спиртов в углеводороды на катализаторах на основе Zr/Al, Zr/Si оксидов и их модифицированных анионами (Cl⁻, SO₄²⁻) и катионами (Fe³⁺, Co²⁺) формах. По спектрам ЭПР адсорбированных дифениламина, нитробензола и нитроксильных радикалов оценено количество ЭА и ЭД центров в зависимости от температуры, времени обработки образцов катализаторов, содержания в них анионов (Cl⁻, SO₄²⁻) и катионов (Fe³⁺, Co²⁺). С использованием методов рентгенофлуоресцентной микроскопии (XGT 7000, Horiba, Япония), рентгеновской дифрактометрии (XRD TD 3500, Китай) определены элементный и фазовый составы синтезированных катализаторов. Методом ИК-Фурье микроскопии (LUMOS, Bruker, Германия) исследован гидроксильный покров поверхности синтезированных катализаторов, зависимость содержания и природы гидроксильных групп от температуры и времени термообработки катализаторов. В режиме термопрограммированной десорбции исследована термодесорбция адсорбированных C₂-C₄ спиртов с поверхности катализатора. Показано, что, например, термодесорбция адсорбированных на Zr/Si оксидный катализатор при комнатной температуре n- и изо-пропанолов происходит десорбцией этих спиртов в молекулярной форме при низких (<120°C); дегидратацией в олефины при умеренных (<250°C); образованием углеводородов различной насыщенности и состава, продуктов уплотнения при повышенных (>350°C) температурах. Показано также, что синтезированные Zr/Si оксидные катализаторы в исходном состоянии являются аморфными и после взаимодействия со спиртами в составе катализатора формируются кристаллические углеродные фуллереноподобные структуры. Показано, что регулирование концентрацией и силой EA и ED центров в катализаторах можно рассматривать как основу для поиска эффективных катализаторов этих реакций.

Aliyeva Nushaba Musa gizi

Study of the role of electron-acceptor centers in catalysts based on Zr/Si and Zr/Al oxides in the conversion of monatomic C₂-C₄ alcohols into hydrocarbons

SUMMARY

The thesis is devoted to the role of electron-acceptor (EA) and electron-donor (ED) centers in the conversion of monohydric C₂-C₄ alcohols into hydrocarbons based on Zr/Al, Zr / Si oxide catalysts and their modified with anions (Cl⁻, SO₄²⁻) and cations (Fe³⁺, Co²⁺) forms. The EPR spectra of the above composition adsorbed on the catalysts and their modified forms of diphenylamine, nitrobenzene and nitroxide radicals are used to estimate the amount of EA and ED and centers depending on the temperature, the processing time of the catalyst samples, the content of the anions (Cl⁻, SO₄²⁻) and cations (Fe³⁺, Co²⁺). X-ray fluorescence microscopy (XGT 7000, Horiba, Japan), X-ray diffractometry (XRD TD 3500, China) determined the elemental and phase compositions of the synthesized catalysts. The hydroxyl coating of the surface of synthesized catalysts, the dependence of the content and nature of hydroxyl groups on the temperature and time of heat treatment of catalysts, the content of (Cl⁻, SO₄²⁻) and cations (Fe³⁺, Co²⁺) in them were studied by the method of infrared Fourier microscopy (LUMOS, Bruker, Germany). In the regime of thermo-programmed desorption, the thermal desorption of these alcohols adsorbed at room temperature from the catalyst surface was studied. It is shown that, for example, the thermal desorption of adsorbed on Zr / Si oxide catalyst at room temperature of n- and isopropanol is due to the desorption of these alcohols in molecular form at low (<120°C); dehydration into olefins at moderate (<250°C); formation of hydrocarbons of different saturation and composition, seal products at elevated (> 350°C) temperatures. It is also shown that the synthesized Zr / Si oxide catalysts in the initial state are amorphous and after interaction with alcohols, crystalline carbon fullerene-like structures are formed in the catalyst composition. It is shown that the regulation of the concentration and strength of EA and ED centers in catalysts can be considered as a basis for searching for effective catalysts for these reactions. The results of the dissertation were reflected in 20 scientific papers (6 articles, 14 theses)

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
АЗЕРБАЙДЖАНА ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени акад.
М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

НУШАБА МУСА ГЫЗЫ АЛИЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЭЛЕКТРОНО-
АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА
ОСНОВЕ Zr/Si И Zr/Al ОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ОДНОАТОМНЫХ C₂-C₄ СПИРТОВ В
УГЛЕВОДОРОДЫ**

Специальность: 2316.01 – «Химическая кинетика и
катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени доктор
философии по химии**

Баку – 2018