

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## **METANOLUN DİMETOKSİMETANA ÇEVRİLMƏSİ ÜÇÜN V, Zr ƏSASLI KATALİZATORLARIN İŞLƏNMƏSİ**

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Lalə Gülbala qızı Məhərrəmov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**BAKI – 2022**

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor  
**Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**

Rəsmi opponentlər: AMEA-nın müxbir üzvi,  
kimya elmləri doktoru, professor  
**Eldar Bahadır oğlu Zeynalov**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədخانova**

kimya elmləri doktoru, dosent  
**Sürəyya Bəşir qızı Ağayeva**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA-nın akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED-1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

k.e.d., akademik



**Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:



k.ü.f.d., dosent

**Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

Elmi seminarın sədri:



k.e.d., dosent

**Mina Kərim qızı Munşiyeva**

## **İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI**

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Ölkəmizin böyük karbohidrogen ehtiyatlarına malik olması onlar əsasında geniş tətbiq olunan vacib üzvi birləşmələrin alınmasını aktual edir. Son dövrlər, xüsusən də yeni neft-qaz yataqlarının kəşfi və istismara verilməsi bu xammal bazası əsasında bir çox istehsal sahələrinin yaradılmasına səbəb olmuşdur. Bu baxımdan respublikamızda böyük istehsal gücünə malik “Metanol” zavodunun istifadəyə verilməsi təqdirə layiqdir.

Eyni zamanda dünyada tərkibində oksigen saxlayan üzvi birləşmələrin sintezi və onlar əsasında yeni istehsal sahələrinin yaradılması daim artır. Müasir dünyada yanacaqların istehsalının artırılmasından daha çox onların keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılması imkanına malik qatqı və əlavələrin alınması vacib hesab edilir. Bir sıra karbohidrogenləri, üzvi maddələri oksidləşdirərək spirt, aldehid, keton, turşulara çevrilməsi və onlar əsasında neft kimyası, üzvi sintez, dərman preparatlarının, polimerlərin, onlara əlavələrin, bir çox mühüm üzvi birləşmələrin alınması proseslərinin geniş və hərtərəfli tədqiqi aktual problem hesab edilir. Bu maddələrin qismən qeyri-neft xammal mənbələrindən–biokütlədən alınması həm ekoloji, həm də iqtisadi baxımdan aktualdır.

Metanol zavodunun məhsulu olan metanolun xammal kimi satışı ilə yanaşı onun çox qiymətli maddələrə, o cümlədən yanacaqlara əlavə kimi çox qiymətli dimetoksimetana, geniş tətbiq olunan formaldehidə, sirkə turşusuna, dimetil efirinə, dimetilkarbonata, metilüçlübutil efirinə, metilformiata çevrilərək istifadə edilməsi məqsədə uyğun hesab edilir.

Həmçinin metanolun və digər spirtlərin xammal mənbəyi kimi böyük ehtiyatlara malik kənd təsərrüfatı, yeyinti sənayesi, ağac emalı müəssisələrindən, biokütlədən alınması onlar əsasında yeni proseslərin perspektivli olmasını göstərir.

Qeyd olunan istiqamətlərdən bəzilərinin sənaye miqyasında həyata keçirilmələri ilə yanaşı digərlərinin hələ də tədqiqat səviyyəsində qaldıqları məlumdur. Burada əsas məqam bu prosesləri həyata keçirmək üçün yüksək aktivliyə malik katalizatorların, digər tərəfdən günün tələblərinə cavab verə biləcək texnologiyalarının olmaması

hesab oluna bilər. Odur ki, bu istiqamətdə aparılan hər bir tədqiqat işinin nəticəsinin katalizin ümumi nəzəriyyəsinin formalaşmasında rolu olacaqdır.

Metanol katalitik oksidləşdirilərək dimetoksimetana, formaldehidə, dimetil efirinə və digər qiymətli birləşmələrə çevrilməsi üçün yeni katalitik sistemlərin sintezi, seçilməsi və onların aktivliyinin müəyyən edilməsi aktual problemlərdən hesab olunur.

Metanolun ənənəvi Ag, Cu katalizatorların iştirakı ilə yüksək temperaturalarda aparılan proseslərə alternativ ola biləcək yeni, daha ucuz və effektiv katalizatorlar alaraq, prosesləri nisbətən aşağı temperaturalarda aparmaq vacib məsələlərdəndir. Metanol əsasında formaldehidlə yanaşı yanacaqlara ekoloji təmiz əlavə və üzvi birləşmələrin alınması üçün vacib olan maddələrdən biri də dimetoksimetanın alınması hesab olunur. Müasir neft-kimya sənayesi üçün aktiv və selektiv katalizatorların yaradılması aktual problemlərdən hesab olunur. Belə katalizatorların alınması zamanı komponent tərkibinin dəyişməsi ilə kimyəvi tərkibinin, səthinin və bununla yanaşı yüksək aktivlik və selektivliyinin formalaşmasına nail olunması mühüm məsələlərdəndir. Bundan başqa alınan katalizatorların termiki stabilliyinə, davamlılıq və möhkəmliliyinə, bircinsliliyinə qoyulan tələbləri də yaxşılaşdırmaq mümkün olur.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** Metanolun dimetoksimetana, formaldehidə, dimetil efirinə çevrilməsi prosesləri üçün vanadium, molibden, sirkonium, kobalt, dəmir əsasında yeni katalitik sistemlərin sintezi, onların aktivliyinin və prosesin kinetik qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsidir.

**Tədqiqatın metodları.** Elmi müddəalara və elmi nəticələrə dayanan tədqiqi nəticələrin doğruluğunu – Qaz Maye Xromatoqrafiya metodu ilə Agilent 7820 A və SVET-500 cihazlarda; katalizator nümunələrini Rentgen-Difraksiya Analizi (**XRD**) ilə Riqoku Mini Flex 600 ( $k \frac{1}{4} 1,54060 \text{ \AA}$ ) CuK  $\alpha$ -şüalandırıcı Nifiltrindən istifadə etməklə və difraktometr Bruker “D2 Phaser”-də analiz edilmişdir. Rentgen Foto Elektron Spektroskopiya (**RFES**) üsulu ilə VIE-15 və ADES-400 spektrometrində analiz aparılmışdır. **EPR** – Elektron Paramaqnit Rezonansı spektri YES-38 radiospektrometrində nümunələrin səthlə-

rini tədqiq etmək üçün Skan edən Elektron Mikroskopu (SEM) HITACHI S-3400N - dən istifadə edilmişdir.

Dissertasiyaya daxil edilən elmi nəticələr həm fərdi, həm də birgə müəlliflik səviyyəsində əldə edilmişdir. Birgə aparılan tədqiqatlarda təcrübənin aparılması məsələsinin qoyulması və onun həllində əsas elmi pay müəllifə aiddir.

**Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:** Dissertasiya işində aşağıdakı problemlərin həlli nəzərdə tutulur:

– V–Zr, V–Mo, V–Fe, Zr–Mo, Zr–Fe ərintiləri əsasında katalizatorların sintezi;

– Sintez olunmuş ərintilərin oksidləşmə-reduksiya prosesinin tədqiqi;

– Müxtəlif daşıyıcılar üzərində V–Mo, V–P, Zr–Mo, Zr–V oksid katalitik sistemlərin sintezi və tədqiqi;

– Seolit katalizatorların seçilməsi və onların müxtəlif metal ionları ilə  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$  modifikasiya edilməsi;

– Alınmış katalitik sistemlərin metanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə və dehidratlaşma reaksiyalarında aktivliyinin müəyyən edilməsi;

– Katalitik sistemlərin aktivliyinin artmasına reaksiya mühitin təsirinə müəyyən edilməsi;

– Metanolun dimetoksimetana, formaldehidə, dimetil efirinə çevrilməsi reaksiyasının aktiv katalizatorların kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və çevirmə mexanizmi haqqında müəyyən fikirləri irəli sürmək, kinetik modelin tərtib edilməsi, parametrlərin hesablanması.

### **Tədqiqatın elmi yenilikləri:**

Metanolun dimetoksimetana, dimetil efirinə, formaldehidə oksidləşdirici-dehidrogenləşməsi üçün V, Mo, Co, Cu, Zr, Fe əsasında yeni oksid, seolit və ərinti katalitik sistemlər alınmış və onların yüksək aktivlik, selektivlik göstərmələri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, V, Mo əsasında olan oksidlər və Cu, Co, Zr-la modifikasiya olunmuş seolitlər əsasında olan katalizatorlar metanolun çevrilməsi reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirlər də, dimetoksime-tan alınmamışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorların aktivliyi, xüsusən də V–Zr, V–Mo, V–Fe, Zr–Mo, Zr–Fe ərintilərinin aktivlikliyi reaksiya mühitinin təsiri ilə formalaşır. Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş katalitik sistemlər 853–873 K temperaturda 1–3 saat müddətində oksidləşmə-reduksiya prosesinə məruz qaldıqdan sonra aktivləşir və 423–523 K-də metanolun çevrilməsini təmin edir. Bu zaman  $ZrV_{0,3}$ ,  $ZrV_2$ ,  $ZrMo_2$  ərintilərinin iştirakında 423 K temperaturda metanolun 60–70% konversiyasında dimetoksimetanın çıxımı 38–40% təşkil etmişdir. Katalitik sistemlərin səthinin tərkibi və komponentlərin aralıq valentliklərinin formalaşması ilə onların aktivlikləri arasında əlaqə müəyyən olunmuşdur. Seçilmiş aktiv katalizatorların iştirakında metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşdirməklə dimetoksimetana çevrilməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş, reaksiyanın getmə mexanizmi verilmiş, kinetik model tərtib edilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Respublikamızda alınan metanolun sənayedə geniş tətbiq olunan birləşmələrinə dimetoksimetana, dimetil efirinə və formaldehidə çevrilməsi prosesləri işlənib hazırlanmışdır. Bu məqsədlə bir sıra katalitik sistemlər sintez olunmuş və onların metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə prosesində yüksək aktivlik nümayiş etdirmələri göstərilmişdir.

Göstərilmişdir ki, sintez olunmuş katalizatorların aktivliyi əsasən onların oksidləşmə-reduksiya proseslərinə məruz qaldıqdan sonra formalaşır.

Müəyyən edilmişdir ki, alınmış Zr–V, Zr–Mo ərinti katalitik sistemlər hal-hazırda bu istiqamətdə tətbiq olunan katalizatorlardan nəinki geri qalmır, hətta bir sıra hallarda onlardan yaxşı nəticələr göstərir. Dimetoksimetan və dimetil efirini dizel yanacağına əlavə etməklə setan ədədinin yüksəldilməsinə nail olunur. Metanolun çevrilmə prosesləri mövcud proseslərlə müqayisədə daha aşağı (423 K) temperaturlarda həyata keçirilərək xeyli enerjiyə qənaət etməklə iqtisadi baxımdan əlverişli hesab edilir.

**Nəşr edilmə:** Dissertasiya işinin mövzusunə aid 25 elmi əsər, o cümlədən resenziya olunan elmi jurnallarda 10 məqalə (onlardan 3-ü Web of Science-Beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləşmə sistemlə-

rinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə), 2 məqalə tək müəlliflə, 15 tezis nəşr edilmişdir, onlardan 5 - Beynəlxalq Konfranslarda.

**İşin aprobasiyası:** Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı elmi konfranslarda dərc və müzakirə edilmişdir: Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” IX Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015); Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı (Bakı, 2015); 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference On Chemical Sciences and Technologies. (Macedonia, 2016); IX Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, (Баку, 2016); Akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnsti-tununun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Konfrans (Bakı, 2016); Проблемы теоретической и экспериментальной химии; The 6<sup>th</sup> International Conference Ecological Environmental Chemistry - 2017 (Moldovo, 2017); РОСКАТАЛИЗ, III Всероссийский Конгресс по Катализу (Moskva, 2017); Beynəlxalq elmi konfrans. Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri. Hissə 1. (Gəncə, 2017); M.F.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Konfrans.(Bakı, 2018); Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq Elmi Konfrans. Müasir Təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri (Gəncə, 2018); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” XII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2018); Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi BDU. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ» XIV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları (Bakı, 2021); X Международная научно–практическая конференция “Results of modern scientific research and development” (Мадрид, Испания, 2022).

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:** Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-

üzvi Kimya İnstitutunun “Ekoloji kataliz” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**İşin etibarlılığı:** Təcrübi tədqiqatların etibarlılığına söykənən, müdafiyyə çıxarılan elmi müddəalar müasir fiziki-kimyəvi analiz metodlarına əsaslanır: tədqiqatın gedişində elektronmikroskopik analiz üsullarından istifadə olunmuşdur.

**Müəllifin şəxsi iştiraki:** Təcrübələrin aparılması, tədqiqatların istiqaməti, nəticələrin əldə olunması və interpretasiyası daxil olmaqla işlərin yerinə yetirilməsində əsas rol müəllifə məxsusdur.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi girişdən (7672 işarə), 4 fəsildən (154321 işarə), ümumi nəticələr və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın həcmi 147 (166358 işarə) səhifə kompüter mətni təşkil edir. İşdə 47 şəkil, 11 cədvəl və 186 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı verilmişdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Girişdə** seçilən mövzunun aktuallığı, məqsədi, elmi yenilikləri, alınmış nəticələrin praktiki əhəmiyyəti verilmişdir.

**Birinci fəsildə.** Mövzunu əhatə edən ədəbiyyat materialları araşdırılmışdır. Metanoldan bir çox üzvi birləşmələrin: aldehidlər, ketonlar, turşuların və onlar əsasında dərman maddələrinin,bioloji aktiv birləşmələrin,sintetik qətranların,plastik kütlələr və onlara əlavələrin, yanacaqın keyfiyyətinin yüksəldilməsi üçün qatqıların vəs. alınmasının aktuallığı verilmişdir. Göstərilmişdir ki, metanoldan bir çox maddələr: formaldehid, dimetil efiri, dimetoksimetan, metilformiat, qarışqa və sirkə turşuları, üçlümetilbutil efiri, dimetilkarbonat və s. alınır,lakin ən perspektiv istiqamət olaraq metanolun dimetoksimetana, formaldehidə və dimetil efinə çevrilməsidir.Ədəbiyyat materiallarının analizindən görünür ki, bu istiqamətdə əsasən Ag, Cu, Zn, Re və digər katalizatorlar geniş tətbiq olunur. Bunlardan fərqli olaraq metanolun dimetoksimetana, formaldehidə və dimetil efinə çevrilməsi üçün V-, Mo-, Fe- və Zr-əsasında yeni ərinti katalizatorların alınması və aktivliyinin müəyyən edilməsi qarşıya məqsəd kimi qoyulmuşdur.



**İkinci fəsil**də Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasının aparılması, reaksiya üçün götürülən katalizatorların sintezi, alınan maddələr, onların analizi, sintez olunmuş katalizatorların müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiqi və onların nəticələri verilmişdir. Təcrübi qurğunun işləmə prinsipi göstərilmişdir.

Reaksiyaya götürülən, reaksiyadan alınan maddələrin analizi Qaz Maye Xromatoqrafi, Agilent-7800 A və “Svet-500” cihazları vasitəsilə aparılmışdır.

Qaz fazanın analizi CKT markalı aktivləşdirilmiş kömürdən istifadə etməklə aparılmışdır. Detektorun cərəyanı 140 mA, bölücü kəlonun uzunluğu 6.0 m, qaz daşıyıcı He götürülmüşdür. Əvvəlcə otaq temperaturunda 273-293K-də bu sorbentin iştirakı ilə N<sub>2</sub> və O<sub>2</sub>, sonra isə temperaturun 373-403K-də CO<sub>2</sub>-nin, N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> qarışığının analizi aparılmışdır. Alınmış maye maddələrin: dimetoksimetan, formaldehid, dimetil efir, metilformiatın analizi xromatoqrafik üsulla Paropak Q (3m) fazasını istifadə etməklə aparılmışdır.

Qeyd edək ki, ədəbiyyat materiallarının analizi əsasında bir sıra oksid katalitik sistemlər: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V-P-O/SiO<sub>2</sub>, V-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V-Mo-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> və ZSM-5 üzərinə çökdürülmüş Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zr<sup>2+</sup> və yeni V-Zr, Mo-Zr, V-Fe, ərintilərinin nümunələrindən ibarət katalizatorlar məlum üsullarla sintez edilmişdir. Bu katalitik sistemlərin aktivlik göstərə biləcək nümunələri seçilmiş və onların metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasında yoxlanılmışdır.

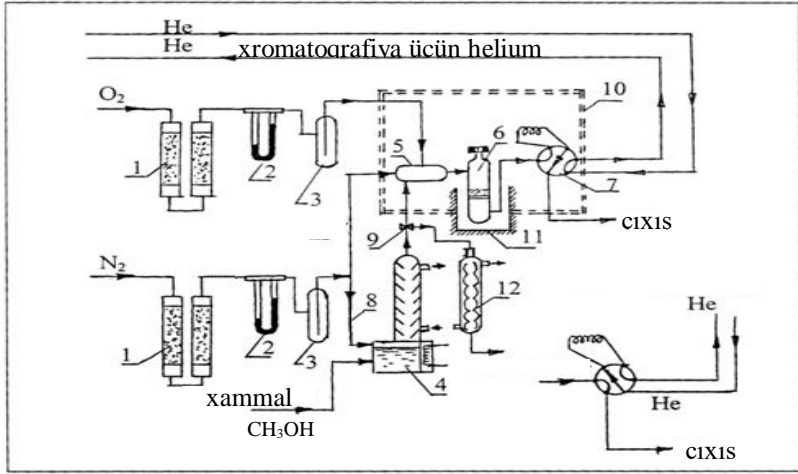
Bu katalitik sistemlərdən bəzilərinin aktivlikləri geniş temperatur intervalında (600-800K) dəyişməsinə nəzərdən keçirdikdə digər katalizatorlarla müqayisədə V-Zr və Zr-Mo ərintiləri əsasında olan katalizatorların yüksək aktivliyini görürük, baxmayaraq ki, ən yüksək aktivliyi daşıyıcılar üzərində olan V, Mo, P - oksid katalizatorları göstərmişdir. Lakin bu katalizatorlar metanolun çevrilməsində yüksək aktivlik göstərsələr də, dimetoksimetanın (DMM) çıxımı çox aşağı olmuş və ya heç alınmamışdır. Göstərdiyi kimi, vanadium və molibden əsasında yeni sintez olunmuş ərinti katalizatorları da ilkin olaraq yüksək aktivlik nümayiş etdirdilər də DMM-in çıxımı 7-10% təşkil edir.

Müxtəlif katalitik sistemlərin metanolun çevrilmə reaksiyalarında aktivliyi

Katalizatorlar	Temperatur, K	Metanolun konversiyası, %	Reaksiya məhsullarının çıxımları, %				
			FA	DMM	DME	MF	CO <sub>2</sub>
V–Mo–O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	80	40	–	12	4	24
V–P–O/SiO <sub>2</sub>	650	72	36	–	10	4	22
V–P–O/SiO <sub>2</sub>	650	74	34	4	10	6	20
V–Mo–O/SiO <sub>2</sub>	650	78	30	2	30	8	8
ZSM-5	650	72	30	2	26	6	8
ZSM-5 / Zr <sup>2+</sup>	673	79	32	3	28	6	10
ZSM-5 / Co <sup>2+</sup>	650	71	24	2	26	3	16
ZSM-5 / Cu <sup>2+</sup>	750	74	26	2	30	–	16
Zr–V <sub>0.3</sub> ərinti	623	75	31	10	16	7	11
Zr–Mo <sub>2</sub> ərinti	623	76	30	7	15	8	16
ZrO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	700	74	28	6	10	10	20
ZrO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub>	750	69	26	4	10	7	22
AgO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	800	80	50	4	8	5	13
V–P–O/TiO <sub>2</sub>	750	77	38	5	10	8	16

Nəticələrdən göründüyü kimi katalizatorlar içərisində ilkin olaraq metanolun əsas məqsədli məhsula DMM-ə çevrilməsi istiqamətində daha yüksək aktivlik göstərənlər Zr–V və Zr–Mo əsaslı ərintilər olmuşdur. Odur ki, bu ilkin nəticələrin əsasında ərintilərin alınması, onların müasir fiziki-kimyəvi metodlarla hərtərəfli tədqiqi və metanolun dimetoksimetana çevrilməsi reaksiyasında aktivliyinin geniş tədqiq olunmasına qərar verilmişdir. Prosesi aparmaq üçün impuls və axın rejimində kvars reaktora katalizator nümunələri 0.2–0.3 q miqdarında şüşə qırıntıları ilə qarışdırılaraq yerləşdirilir.

Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarını tədqiq etmək üçün müxtəlif həcmi sürətlərdə və temperaturalarda oksigen və spirtin müəyyən qatılıqlarında təcrübələr aparılmışdır. Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə prosesinin aparıldığı təcrübi qurğunun sxemi aşağıda verilmişdir (şəkil 1).



**Şəkil 1. Metanolun oksidləşdirici -dehidrogenləmə prosesinin axın rejimdə işləyən qurğusunun sxemi.**

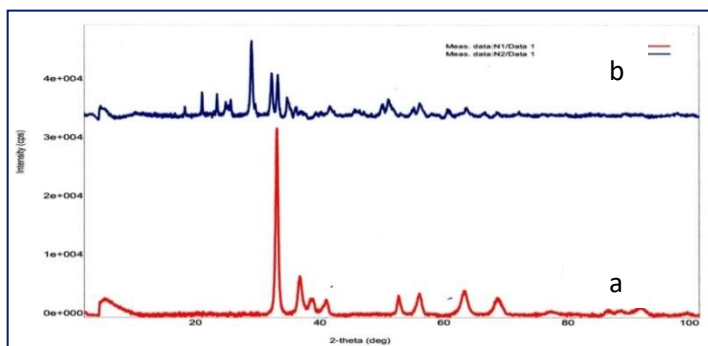
**1-təmizləyici filtrlər, 2 – reometr, 3, 5–qarışdırıcı, 4–saturator, 6–reaktor, 7 – altı yollu kran, 8, 9–kran, 10– termostat, 11–soba, 12–soyuducu.**

V–Zr, V–Mo, Mo–Zr, V–Fe, Zr–Fe əsasında binar ərinti katalizator-lar sintez edilmişdir. Çəkilməmiş metal hissələr əvvəlcədən preslənmiş və sonra yüksək təmizlikli helium atmosferində qövs sobasında əridilmişdir. Homogen vahid ərintilər əldə etmək üçün nümunələr 2–3 dəfə yenidən əridilmiş, 0.06–0.10 mesh hissəcik ölçüsünə qədər üyüdülmüş və rentgen şüalarının difraksiya analizi aparılmışdır. Katalizatorların sintez edilmiş nümunələrinin komponent tərkibləri cədvəl 2-də verilmişdir. İlkin olaraq onların tərkibi XRD-rentgen difraksiya analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Rentgendifraksiya analizinin nəticələrinə əsasən demək olar ki, katalizatorların tərkibində sirkonium əsasən oksidləşmiş  $ZrO_2$  fazada mövcud olur (şəkil 2 və cədvəl 3). Vanadiumun səth çıxması, səth təbəqəsinin vanadiumla zənginləşməsi və onun oksidləşməsi müşahidə olunur. Bu zaman səth təbəqəsində V/Zr nisbəti yüksəlir.  $ZrO_2$  isə katalizatorun alt hissəsində qalaraq daşıyıcı rolu oynayır (cədvəl 3).

## Sintez edilmiş ərinti katalizatorları

No	Katalizator nümunələri	Götürülən metal nisbətləri	Komponentlərin atom nisbətləri
1	Zr - Mo	1 : 0,5 1 : 1,0 1 : 1,5 1 : 2,0	Zr Mo <sub>0,5</sub> Zr Mo <sub>1,0</sub> Zr Mo <sub>1,5</sub> Zr Mo <sub>2</sub>
2	Zr - V	1 : 0,3 1 : 0,6 1 : 1,0 1 : 1,5	Zr V <sub>0,3</sub> Zr-V <sub>0,6</sub> Zr V Zr V <sub>1,5</sub>
3	Zr - Fe	1 : 0,5 1 : 1,0 1,5 : 2,0	Zr Fe <sub>0,5</sub> Zr Fe Zr <sub>1,5</sub> Fe <sub>2,0</sub>
4	V - Fe	1 : 0,2 1 : 0,5 1 : 1,0 1 : 1,5	V Fe <sub>0,2</sub> V Fe <sub>0,5</sub> V Fe V <sub>1</sub> Fe <sub>1,5</sub>
5	V - Mo	1 : 0,5 1 : 1,0 1,5 : 1,0	V Mo <sub>0,5</sub> V Mo V <sub>1,5</sub> Mo <sub>1,0</sub>



Şəkil 2. ZrV<sub>0,3</sub> katalizator nümunəsinin oksigenlə işləmədən əvvəl və sonra difraktoqramı

a) ilkin sintez olunmuş ZrV<sub>0,3</sub>, b) hava ilə, 873 K, 3 saat işləmədən sonra.

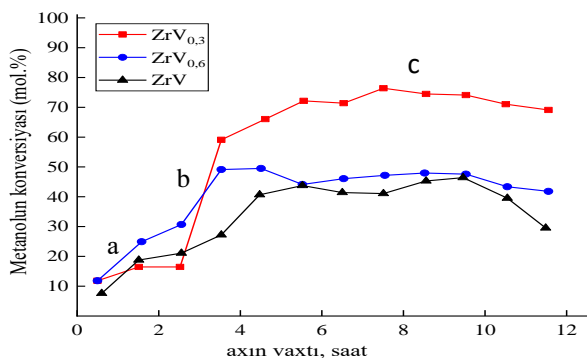
**Cədvəl 3**

**ZrV<sub>0,3</sub> katalizator nümunəsinin O<sub>2</sub>- və H<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra rentgen difraksiya analizinin nəticələri**

N	Eksperimental nəticələr						Identifikasiya olunmuş faza
	2θ	d, Å	I (a.u)	h	k	l	
<b>ZrV<sub>0,3</sub> O<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra</b>							JCPDS
1	20.010	4.433	13.8	1	0	1	41- 1426
2	22.410	3.964	14.5	1	1	0	o -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3	23.764	3.741	20.0	1	0	2	
4	24.615	3.614	8.9	0	1	1	
5	27.968	3.187	100	1	1	1	79-1976 )
6	31.171	2.867	47.6	1	1	1	t-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
7	32.155	2.782	44.3	1	0	0	
8	33.683	2.659	24.9	0	0	2	
9	35.105	2.554	7.5	2	0	0	34-0187
10	40.514	2.225	18.8	2	1	1	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	44.702	2.026	12.5	2	0	2	
12	50.106	1.819	46.1	2	2	0	
13	54.142	1.692	9.4	2	0	2	
14	55.064	1.667	23.5	0	1	3	
15	62.440	1.486	17.6	2	1	3	
<b>ZrV<sub>0,3</sub> H<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra</b>							
16	21.2	2.723	11	1	1	0	
17	31.0	2.870	27.9	0	1	1	43-1051
18	32,4	2.795	100	1	0	1	VO <sub>2</sub>
19	35.3	2.546	38.9	0	0	2	
20	41.5	2.178	73.7	2	0	1	34-0187
21	42.3	2.133	26.1	2	0	0	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	44.9	2.011	19.3	2	0	2	

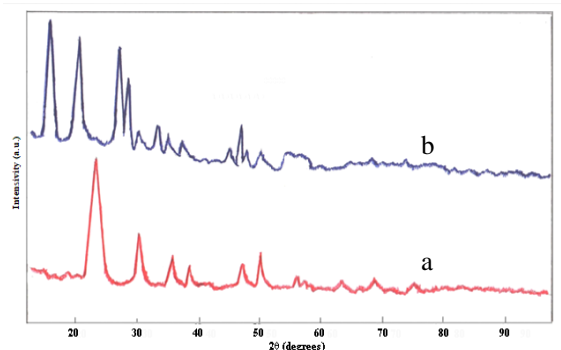
Alınmış nəticələrdən görüldüyü kimi ilkin sintez olunmuş ZrV<sub>0,3</sub> nümunəsinin (şəkil 2, və cədvəl 3) difraktoqramda piklər (2θ=30,0<sup>0</sup>; 35,7<sup>0</sup>; 51,59<sup>0</sup>; 62,3<sup>0</sup>; 67,5<sup>0</sup>) ZrO<sub>2</sub>-nin həm monoklinik, həm də tetraqonal strukturunda olmasını göstərir (JCPDS:37-1434, 17-923) və (2θ=32,0<sup>0</sup>; 35,68<sup>0</sup>; 40,09; 54,75<sup>0</sup>) pikləri isə metallik sirkoniya aid olmasını təsdiq edir. (JCPDS%5-665). Beləliklə, bu ilkin nümunədə əsasən metallik Zr və m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub> müşahidə olunur, Vanadium oksidləri səthdə görünür. Yalnız 873K-də, 1 saat müddətində havanın O<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra Zr-V nümunəsinin səthində faza dəyişiklikləri baş verir (şəkil 2, b). Bu da katalitik aktivli-

yin az artmasına səbəb olur. Katalizator nümunəsinin aktivliyi yalnız  $H_2$  ilə işləndikdən sonra xeyli artmağa başlamışdır. İmpuls rejimdə aparılmış ilkin tədqiqatlar nəticəsində 473-573 K-də oksigen ilə və onsuz 10-20 saat müddətində aparılmış tədqiqatlar nəticəsində metanolun konverisiyasının artması müşahidə olunur (şəkil 3). Metanolun əsas oksidləşmə məhsulları: formaldehid (FA), dimetoksimetan (DMM), dimetil efiri (DME), metilformiat (MF) olmuşdur.



**Şəkil 3** Metanolun konverisiyasının Zr-V katalizator nümunələrinin iştirakında 473K-də  $O_2$  və  $H_2$  prosesindən asılı dəyişməsi a) oksigenlə ( $O_2$ ) T873 K, 3 saat işləmədən sonra b)  $H_2$  ilə işləmədən sonra, 873 K c) Kataliz prosesin davamı; T 473K

Eyni qayda ilə Zr-Mo əsasında olan katalizator nümunələri tədqiq edilmişdir.  $ZrMo_2$  katalizator nümunəsi 873 K, 3saat müddətində  $O_2$  ilə işləmədən sonra səthdə dərin faza dəyişikliklərinin olması müşahidə edilir (şəkil 4). Belə ki,  $ZrMo_2$  katalizatoru  $O_2$  ilə işləmədən sonra  $Zr(MoO_4)_2$  – sirkoniumun molibdat fazasının əmələ gəlməsi müşahidə edilir (cədvəl 4).



**Şəkil 4.**  $ZrMo_2$  katalizatoru oksidləşmə-reduksiya prosesindən sonra difraktoqramı a) hava ilə 773 K, 3 saat, b)  $H_2$  ilə 873 K, 1 saat.

ZrMo<sub>2</sub> katalizator nümunəsinin 873K, 1saat müddətində H<sub>2</sub>-ilə işləmədən sonra difraktoqramda əmələ gələn piklər (2θ = 22,6; 24,7; 26,2) i-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> qeyri-stexiometrik oksidlərinə uyğun gəlir (d=3,93Å, 3,60 Å; 3,41 Å; ICPDS-13-142). Eyni zamanda piklər (2θ = 4,84<sup>0</sup>;26,41<sup>0</sup>; 27,25<sup>0</sup>) isə Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>-ya uyğundur (d=4,0 Å; 3,75 Å; 3,48 Å; ICPDS- 12-753). Həmçinin MoO<sub>x</sub>-in bəzi qeyri-stexiometrik oksidləri də ola bilər. Digər görünən piklər 22θ=56,46<sup>0</sup>; 68,65<sup>0</sup>; 76,9<sup>0</sup> əsasən qismən reduksiya olunmuş metallik molibdenə uyğundur (JCPDS 01-1208). Difraktoqrama əsasən səthin tərkibi ümumi formula H<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>11</sub>Zr ilə xarakterizə oluna bilər.

Beləliklə, 873 K-də 1 saat müddətində H<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra katalizatorun aktivliyi kəskin artır və 473K-də reaksiya temperaturunda metanolun konversiyası 56,5%-ə çatır. Aktivliyin belə artımı katalizatorun səthində faza dəyişikliklərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır (şəkil 5).

Oksidləşmə-reduksiya ilə 873 K-də işləmədən sonra ZrMo<sub>2</sub> katalizatorunun səthinin qeyri-stexiometrik tərkibli katalizatorun metanolun çevrilən reaksiyasının aktivliyinin artmasına gətirib çıxarır.

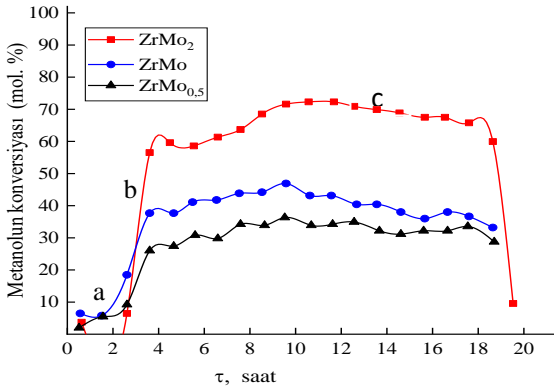
#### Cədvəl 4

#### ZrMo<sub>2</sub> katalizator nümunəsinin O<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra rentgen difraksiya analizinin nəticələri

№	Eksperimental nəticələr Rentgen difraksiya analiz						Etalon nəticələr						Identifikasiya olunmuş faza JCPDS
	2θ	d, Å	I (a.u)	h	k	l	2θ	d, Å	I (a.u)	h	k	l	
<b>İlkin ZrMo<sub>2</sub></b>													
1	32.042	2.793	100	1	0	0	31.61	2.96	100	1	1	1	
2	35.821	2.511	29.7	0	0	2	35.31	2.54	25	2	0	0	37-1484
3	37.753	2.383	15.4	1	0	0	50.15	1.83	65	2	0	2	m-ZrO <sub>2</sub>
4	40.081	2.249	12.9	2	1	1	55.42	1.81	35	2	2	0	
5	49.560	1.839	12.5	1	0	2	60.35	1.55	46	3	1	2	
6	54.952	1.671	18.6	1	1	0	30.16	2.93	100	1	1	1	27- 997
7	62.255	1.491	28.7	1	0	3	35.19	2.55	25	2	0	0	t- ZrO
8	68.105	1.377	21.0				50.65	1.80	50	2	0	2	
							60.34	1.53	20	3	1	1	

## Cədvəl 4-ün davamı

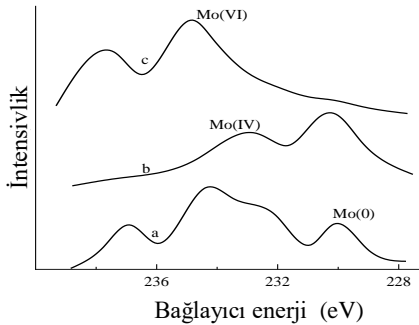
ZrMo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilə işləmədən sonra												
9	15.132	5.850	2	0	0	2	-	-	-	-	-	-
10	23.180	3.834	100	1	1	2	23.13	3.84	100	1	1	2
11	30.526	2.926	41	3	0	0	30.47	2.93	47	3	0	0
12	35.379	2.535	19	2	2	0	50.06	1.82	31	4	1	2
13	38.661	2.327	10	2	2	2	-	-	-	-	-	-
14	47.389	1.917	14	4	1	0	23.3	3.81	40	1	1	0
15	50.033	1.822	23	1	1	6	25.9	3.44	100	0	4	0
16	56.652	1.624	9	3	3	2	27.8	3.21	18	0	1	1
17	57.494	1.602	8	5	0	3	33.3	2.69	11	0	2	1
18	63.501	1.463	8	6	0	0	39.1	2.28	18	1	3	1



**Şəkil 5.** Metanolun konversiyasının 473K-də Zr-Mo katalizator nümunələrinin iştirakında a) oksigenlə (O<sub>2</sub>) T873K, 3saat işləmədən sonra, b) H<sub>2</sub> ilə işləmədən sonra T873K, 1 saat c) Kataliz prosesin davamı, T473K

Katalizator səthində komponentlərin vəziyyətini oksidləşmədən əvvəl və sonra, həmçinin H<sub>2</sub> ilə reduksiyaadan sonra analizi rentgen-fotoelektron spektroskopiyaya (RFES) üsulu ilə VİE-15 və ADES-400 spektrofotometrində aparılmışdır.

ZrMo<sub>2</sub> intermetallidinin işləmə şəraitindən asılı RFES spektri verilmişdir (şəkil 6).

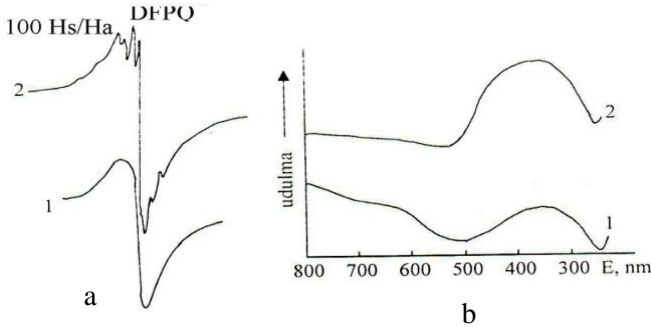


**Şəkil 6.** ZrMo<sub>2</sub> katalizatorunun işləmə şəraitindən asılı RFES spektri: a) ilkin; ZrMo<sub>2</sub> b) H<sub>2</sub> ilə 873 K, 1 saat işləmədən sonra; c) O<sub>2</sub> ilə 873K, 3saat işləmədən sonra.



Hesab edirik ki, oksidləşmə-reduksiya prosesi səth təbəqəsində baş verən dəyişikliklə bərabər aktiv komponentlərin (V, Mo) valent vəziyyətlərində də dəyişikliklərinə səbəb olur. Bunu da  $VFe_{0,2}$  katalizatorun RFES analizinin nəticələri təsdiq etdi, belə ki,  $O_2$ - və  $H_2$ - ilə işləmədən sonra səthdə  $VO_x$ ,  $VO_{2-x}$ ,  $V_2O_{3-x}$ ,  $V_2O_{x-x}$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ ,  $V_xO_y$  formalarının yaranması katalizator səthində  $V^{4+}$  və  $V^{5+}$  1,0–1,2 nisbətində olması aktiv mərkəzlərinin yaranmasına və bununla da aktivliyin artmasına səbəb olur. Bunları EPR-spektrləri ilə təsdiq etmək mümkün olmuşdur (şəkil 7).

EPR – elektron paramaqnit rezonansı spektri YES-38 radiospektrometrində X-diaqramında 400 K və 777 K-də çəkilmişdir. Etalon kimi divenilpikrilhidrozil DEPh götürülmüşdür. Göründüyü kimi katalizatorun yeni sintez olunmuş və reduksiyadan sonrakı nümunələrinin spektrləri verilmişdir. Burada reduksiyadan sonra əvvəldə olan  $V^{5+}$  fərqli olaraq  $V^{4+}$ -da müşahidə olunur və  $V^{4+}/V^{5+}$  nisbəti təqribən 1,0–1,2 təşkil edir.



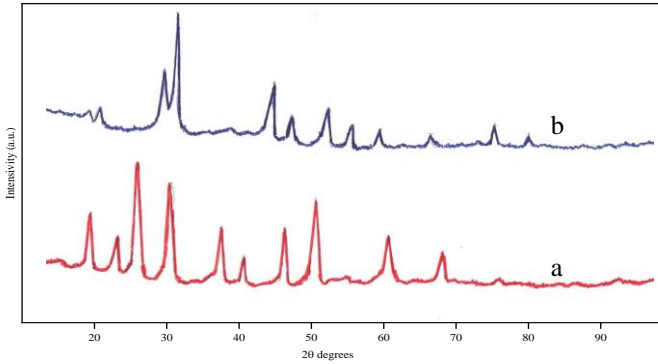
**Şəkil 7.  $ZrV_2$  katalizatorun Elektron Paramaqnit Rezonansı (EPR) (a) və elektron diffuzion əksetmə spektrləri (EDƏS) (b)**  
**1– yeni sintez olunmuş katalizator nümunəsi**  
**2– reaksiyadan sonra katalizator nümunəsi.**

Analoji olaraq  $VFe_{0,2}$  katalizator nümunəsinin oksidləşmədən sonra 873 K-də 3 saat müddətində işləmədən sonra katalitik aktivliyin dəyişməsi tədqiq edilmişdir. İlkin  $VFe_{0,2}$  ərintinin səthində əsasən metallik vanadium ( $2\theta = 41,3^0$ ;  $42,2^0$ ;  $62,6^0$ ) və bir qədər də  $V_2O_3$  ( $2\theta = 32,7^0$ ;  $35,1^0$ ) dəmir fazası müşahidə olunmur. Hava ilə ( $O_2$ ) işləməsin-

dən sonra (şəkil 8)  $VFe_{0,2}$  nümunənin səthində  $V_2O_5$  oksid fazasının əmələ gəlməsi müşahidə olunur ( $2\theta=20,6; 24,6; 27,0; 32,5; 50,2$ ).  $VO_2$  fazasının əmələ gəlməsi də ( $2\theta = 26,3 37,1 ; 420. ; 56,5$ ; JCPDS-43-1051) və digər  $VO_x$  oksidlərin alınması mümkündür.

Yalnız  $H_2$ -ilə işləmədən sonra dəmir faza səthə çıxaraq oksidləşməyə məruz qalır və  $FeO$ ,  $\alpha Fe_2O_3$ -ə və qarışıq  $Fe_3O_4$  oksidlərinə uyğun piklər əmələ gəlir, həmçinin vanadiumla müxtəlif  $Fe-V-O$  tərkibli oksid qarışıqların da əmələ gəlməsi güman edilir.

Onların faza tərkibini müəyyənləşdirmək praktiki mümkün olmur, termodinamiki hesablamalara əsasən dəmir II oksid və vanadium IV, V oksidlərinin Gibbs enerjisinin qiymətləri nisbətən yaxındır:

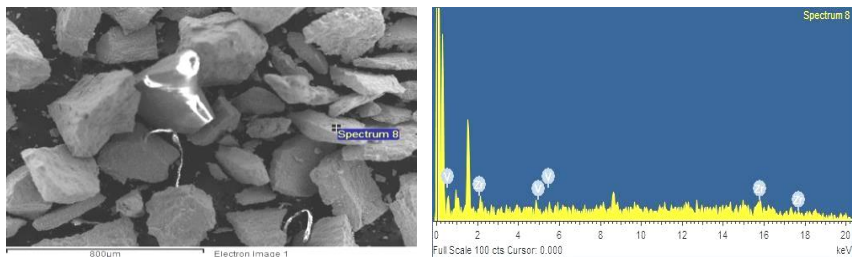


**Şəkil 8.  $VFe_{0,2}$  katalizatorun oksidləşmə -reduksiya prosesindən sonra difraktoqramı**

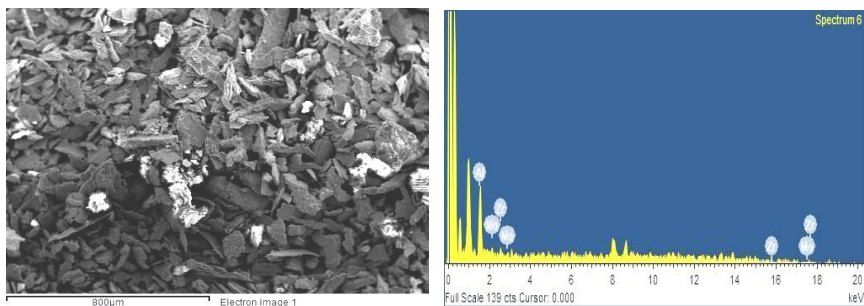
**a) hava ilə 873 K, 3 saat,**

**b)  $H_2$  ilə 873 K, 1 saat.**

Eyni zamanda  $H_2$  ilə işləmədən sonra bir sıra qeyri-stexiometrik strukturlu vanadium oksidlərinin  $V_4O_9$ ,  $V_3O$ ,  $V_2O_{5-x}$  əmələ gəlməsi də mümkündür. Beləliklə, səthin qeyri-müəyyən tərkibli olması, anion vakansiyaların mövcudluğu, komponentlərin valentliklərinin dəyişə bilməsi,  $VFeO_{0,2}$  katalizatorunun  $H_2$  ilə işləmədən sonra aktivliyinin artmasına səbəb olur. Bunlardan əlavə olaraq katalizator səthinin oksidləşmədən, reduksiyadan əvvəl və sonra SEM metodu ilə də tədqiq olunmuş və  $ZrV_{0,3}$ ,  $ZrMo_2$  katalizatorları üçün nəticələr aşağıdakı şəkillərdə verilmişdir (şəkil 9, 10).



**Şəkil 9.  $ZrV_{0,3}$  katalizatorun 873 K, 3 saat müddətində  $O_2$  ilə işləmədən sonra SEM və EDX spektrləri.**

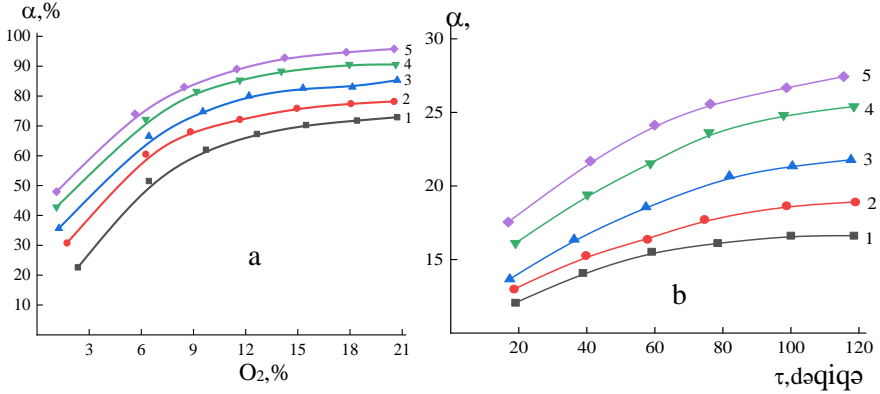


**Şəkil 10.  $ZrMo_2$  katalizatorun 873 K, 3 saat müddətində  $O_2$  ilə işləmədən sonra SEM və EDX spektrləri.**

Alınmış nəticələrdən görüldüyü kimi hər iki katalizator nümunəsində oksigenlə ( $O_2$ ) işləmədən sonra aktiv komponentlərin (V, Mo) səthdə miqdarları çoxaldığından katalizatorların aktivliyi də yüksəkdir. Bu nümunələrin  $H_2$  ilə işləməsindən sonra isə EDX spektrindən aydın görüldüyü kimi səthdə V/Zr və Mo/Zr nisbətləri bir qədər azalsa da katalitik aktivliyi artır.

**Üçüncü fəsil**də metanolun oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında sintez olunmuş katalitik sistemlərin aktivliyinin müəyyən edilməsinə təsir edən amillər müəyyən edilmişdir. İlk olaraq sintez olunmuş ərinti katalizatorların aktivliyinin formalaşmasına reaksiya mühitinin təsirinin müəyyənləşdirilməsi həyata keçirilmişdir. Əvvəlcə, V–Zr və Mo–Zr katalizator nümunələrinin  $ZrV_{0,3}$ ,  $ZrV_2$ ,  $ZrMo_2$  yüksək temperaturlarda 693–853 K-də 2–20%  $O_2$  və 2–10%  $H_2$ -nin təsiri ilə 10–100 dəqiqə ərzində aktivliyinə təsiri müəyyən

edilmişdir. Alınmış nəticələr şəkil 11-də öz əksini tapmışdır. Nəticələrdən görüldüyü kimi  $ZrV_{0,3}$  maksimum 100 dəqiqə ərzində 723–923 K-də helium mühitində oksidləşmə-reduksiya zamanı katalizator nümunəsinin aktivliyi yüksəlir.



**Şəkil 11. Sintez olunmuş V-Zr katalizatorların aktivliyinə  $O_2$  və  $H_2$  ilə oksidləşmə-reduksiya prosesinin təsiri.**

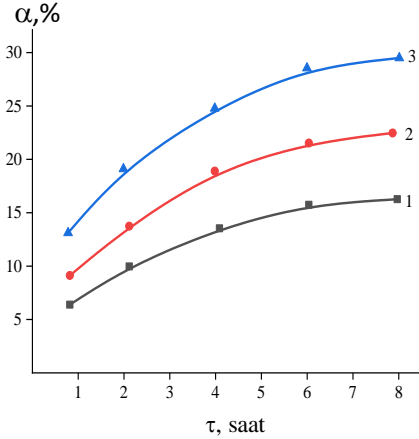
**a)  $ZrV_{0,3}$  katalizatorunun yüksək temperaturlarda aktivliyinə verilən  $O_2$ -nin miqdarının təsiri. 1–723 K, 2 – 773 K, 3 – 823 K, 4 – 873 K, 5 – 923 K**

**b) Yeni sintez olunmuş katalizator nümunələrinin ( $ZrV_{0,3}$ ) hidrogenin miqdarından və zamandan asılı təsirinə dəyişməsi. 1 – 2%  $H_2$ , 2 - 4%  $H_2$ , 3- 3–6%  $H_2$ , 4 - 8%  $H_2$ , 5 – 10%  $H_2$ .**

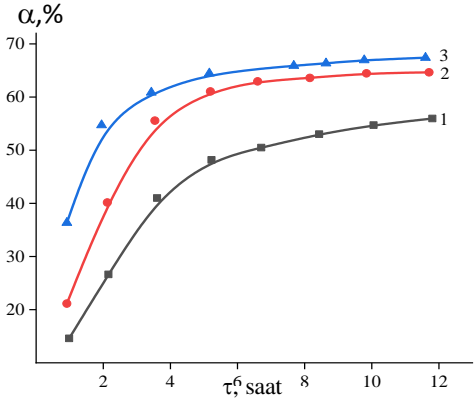
Tədqiqatlardan alınan bu nəticələri əsas götürərək, V–Zr,  $ZrV_{0,3}$ ,  $ZrV_2$  katalizator nümunələrinin əvvəl və reaksiya mühitində oksidləşmə-reduksiya prosesinə məruz qaldıqdan sonra metanolun DMM, DME və FA-də oksidləşmə reaksiyalarına temperatur və reaksiya müddətinin təsiri öyrənilmişdir. İlkin sintez olunmuş katalizator nümunələrinin reaksiyadan əvvəl və 873 K-də 8–10 saat müddətində oksidləşmə-reduksiya məruz qaldıqdan sonra metanolun oksidləşmə prosesinə təsirinə nəticələri şəkil 12-də verilmişdir.

Alınmış nəticələr göstərir ki, daha yüksək temperaturlarda belə 563–723 K-də yeni sintez olunmuş katalizator nümunələrinin aktivliyi 12–28%-dən çox olmamışdır, lakin oksidləşmə-reduksiya zamanı onların aktivliyi artaraq metanolun 60–70% konversiyasını təmin etmişlər.

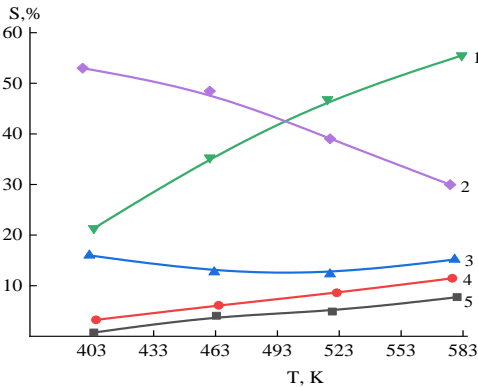
Daha sonra yüksək aktivlik göstərmiş  $ZrV_2$  katalizatorun iştirakında metanolun oksidləşmə reaksiya məhsullarının –FA, DME, DMM, MF paylanmasının bir sıra texnoloji parametrlərdən asılılıqları tədqiq olunmuşdur (şəkil 13).



**Şəkil 12(a).** İlk sintez olunmuş katalizator nümunələrinin metanolun DMM, DME və FA-də oksidləşmə proseslərinin aktivliyinin zamandan asılı dəyişməsi. 1 –  $ZrV_{0,3}$ , 2–  $ZrV$ , 3 –  $ZrV_2$ .

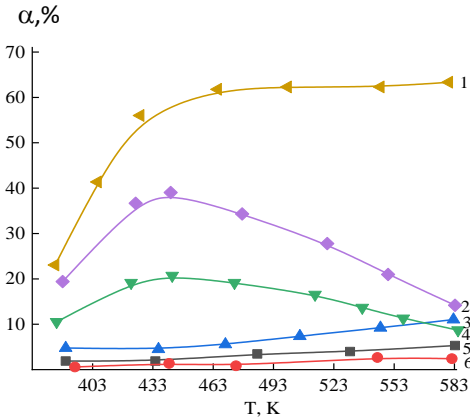


**Şəkil 12(b).** Katalizatorun 773K oksidləşmə-reduksiya prosesindən sonra metanolun oksidləşmə reaksiyasında zamandan asılı dəyişməsi. 1 –  $ZrV_{0,3}$ , 2–  $ZrV$ , 3 –  $ZrV_2$ .



**Şəkil 13.** Metanolun oksidləşmə-dehidrogenləşmə reaksiyalarından alınan məhsulların selektivliyinin reaksiya temperaturundan asılı dəyişməsi ( $ZrV_2$  katalizatoru). 1 – FA, 2 – DMM, 3 – DME, 4 – MF, 5 –  $CO_2$ .

Bu tədqiqatlar  $ZrV_{0,3}$  ərinti katalizatorlarının iştirakında aparıldıqda oxşar qanunauyğunluqlar müşahidə olunur, lakin metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşməsi zamanı digər reaksiya məhsullarının paylanması  $ZrV_2$  katalizatorunda olduğu kimi dəyişsə də,  $CO_2$ -nin miqdarı bir qədər az olur. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, səthdə  $V^{4+}/V^{5+}$  nisbəti bir qədər aşağı olduqda  $CO_2$ -nin miqdarı çoxalır və bu nisbətən yüksək temperaturda 573 K-də müşahidə olunur,  $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$  (1,0:1,2 nisbətində) 423K-də metanolun 60% konversiyasında DMM-in çıxımı 38–40% təşkil edir.

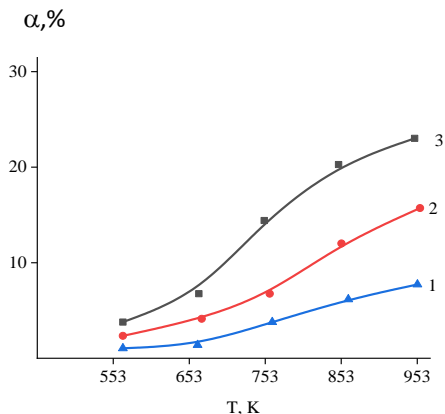


**Şəkil 14.**  $ZrV_{0,3}$  katalizatorunun 773K-də 1 saat müddətində oksidləşmə-reduksiya zamanı aktivliyinə və metanolun oksidləşmə məhsullarının paylanmasına temperaturun təsiri.

- 1 – metanolun konversiyası,  
 2 – FA-nın çıxımı,  
 3 – DMM-in çıxımı,  
 4 – DME-in çıxımı, 5 – MF-in

Qeyd etdiyimiz kimi, metanolun oksidləşmə-reduksiya reaksiyasında vanadium tərkibli katalizatorlarla yanaşı molibden tərkibli ərintilər yüksək aktivlik nümayiş etdirmişlər. Lakin alınmış nəticələrdən də görüldüyü kimi (şəkil 15) katalizator nümunələri 553 K-ə qədər ümumiyyətlə, aktiv deyillər, çox yüksək temperatur 753–953 K-də isə metanolun 15–20% konversiyası müşahidə olunur, bu zaman isə DMM alınmır, çox az miqdarda FA, DME və əsasən  $CO_2$  alınır.

Yalnız 773 K-də 1 saat müddətində oksidləşmə-reduksiya prosesi aparıldıqdan sonra  $ZrMo_2$  katalizatorun iştirakında metanolun oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının temperaturunun 423–543 K-də dəyişməsi zamanı oksidləşmə məhsullarının paylanması DMM-in çıxımı 25–26%, FA-in çıxımı 18–20%, DME-nin çıxımı 7–8%, MF-çixımı 6–7% olur,  $CO_2$ -nin çıxımının isə temperaturun yuxarı qiymətlərində 20%-dən yuxarı olması müşahidə olunmur (şəkil 15).



**Şəkil 15.** Yeni sintez olunmuş katalizator nümunələrinin metanola çevrilməsi prosesində temperaturun aktivliyi.

1–ZrMo<sub>0,25</sub>, 2–ZrMo, 3–ZrMo<sub>2</sub>.

Oxşar qanunauyğunluq **ZrFe<sub>0,2</sub>** katalizatorunun iştirakında metanolun çevrilməsinin zamandan asılılığı da müşahidə olunur. Ümumiləşdirərək qeyd edək ki, bizim aldığımız Zr–V, Zr–Mo ərinti katalizator nümunələri metanolun DMM-ə çevrilməsi prosesində digər mövcud katalizatorlarla müqayisədə üstünlük göstəririlər ki, bunu da cədvəldən görmək olar (cədvəl 5).

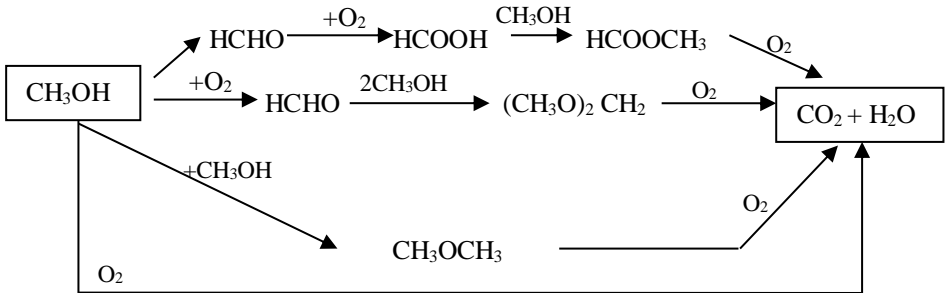
**Cədvəl 5. Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə prosesinin sintez edilmiş V–Zr, Zr–Mo və digər katalizatorların iştirakında müqayisəsi**

Katalitik sistemlər	Aktivləşmə temperaturu, K	Reaksiya temperaturu, K	Metanolun konversiyası, mol. %	Reaksiya məhsulunun çıxımı, mol. %				DMM, selektivliyi
				DMM	FA	DME	MF və digərləri	
Sintez edilmiş ZrV <sub>0.3</sub>	853	433	62-63	38-40	14	6	4	60-62
ZrV <sub>2.0</sub>	753	413-423	64-66	37-40	15	5	6	64-65
ZrMo <sub>2.0</sub>	753	433-443	60-63	25-26	22	6	10	40-50
V-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	753	673	80-82	4-5	40	26	10	5-6
Sənaye kat. Mo-Fe-Cr oksid	953	673	90	–	78	4	8	–
Seolit katalizator	753	653	70-75	2-3	30	35	10	3
Ədəbiyyatda VOx /TS-1VOx /TS-1	973	673	20	16-17	3	4	8	80-82

Xüsusi qeyd etmək istərdim ki, bizim təklif etdiyimiz Zr–V katalizatoru ədəbiyyatda son dövrlərin ən yaxşı nəticələrindən hesab olunan Çin alimləri Şenq və Xinbin Ma tərəfindən təklif olunan  $VO_x$  (TS-i katalizatorunun iştirakında) metanolun DMM-ə çevrilməsi ( $\alpha=25^\circ$ ,  $\zeta=17\%$ ) prosesindən üstündür.

İşin **dördüncü fəslində** sirkonium vanadium ərinti katalizatorunun iştirakı ilə metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Katalitik reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarını tədqiq etmək üçün onların stabil işləmə müddətinin olması vacib məsələlərdəndir. Həmçinin katalitik reaksiyaların gedişində reaksiya qarışığının, ilkin komponentlərin dəyişməsi katalizatorların aktivliyinə öz təsirini də göstərir.

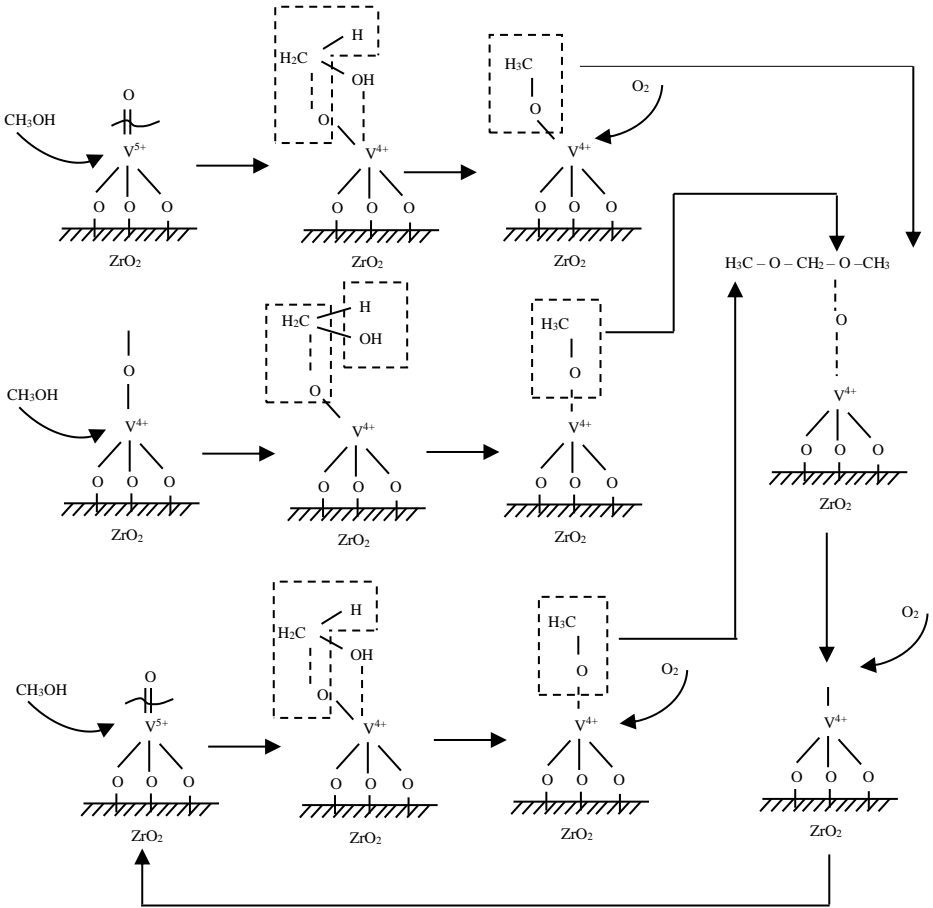
Alınmış nəticələr əsasında hesab etmək olar ki, metil spirtinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında alınan əsas məhsullarla DMM, DME, FA yanaşı, qarışıq turşusu, metilformiat çox az miqdarda alındığından onlar prosesin kinetikasına o qədər də təsir etmirlər. Metanolun oksidləşmə-reduksiya prosesini aşağıdakı formada sxematik ifadə etmək olar.



Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasının göstərilmiş sxematik mexanizmində metanolun əsas reaksiya məhsulu olan DMM-nin və qarışıq turşusu, metilformiatın alınmasını da, formaldehidin alınma mərhələsindən keçdiyini, katalizatorun oksidləşmiş aktiv mərkəzlərində paralel-ardıcıl reaksiya sxemi ilə baş verdiyini qeyd etmək olar. Dimetil efirin alınması isə bunlardan asılı olmayan paralel reaksiya sxemi nəticəsində fərqli aktiv mərkəzdə alın-



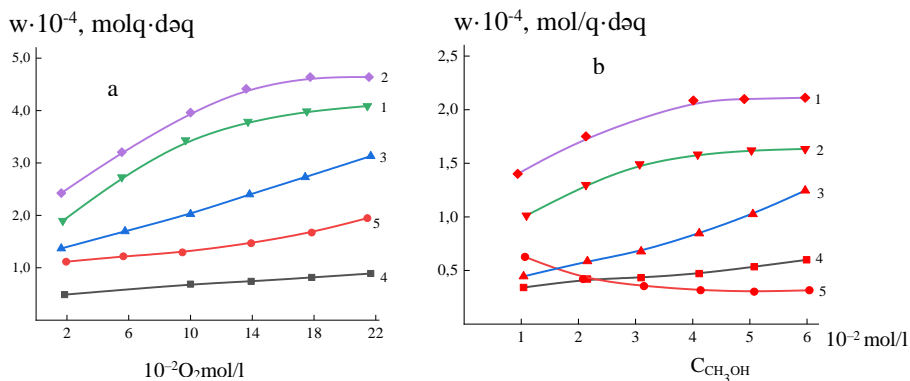
diği nəzərdə tutulur. Metanolun dimetoksimetana çevrilmə mexanizminin sxemini aşağıdakı kimi vermək olar.



**Sxem. Zr–V ərinti katalizatorunun səthində metanolun oksidləşmə mexanizminin ehtimal olunan modeli.**

Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasının kinetikasına təsir edə biləcək amillərin reaksiyaya daxil olan ilkin komponentlər oksigen və metanolun, eləcə də alınan reaksiya məhsullarının qatılıqların araşdırılması, eyni zamanda önəmli texnoloji parametrlərdən hesab olunan həcmi sürətin müəyyən edilməsi vacib mə-

sələlərdəndir. Həcmi sürətin 1000–3000 saat<sup>-1</sup> intervalında və kontakt müddətin 1,0–2,0 san qiymətlərində dəyişməsinin metanolun çevrilmə məhsullarının sürətlərinə təsirinin öyrənilməsi nəticəsində həcmi sürətin 1600-1800 saat<sup>-1</sup>, kontakt müddətinin isə qiymətinin 1,8-2,0 san olduğu müəyyən edilmişdir. Bu baxımdan metanolun qatılığının 1,0–6,0·10<sup>-2</sup> mol/l və oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasına verilən havanın tərkibində oksigenin qatılığının 2–22 mol/l intervalında, həmçinin formaldehidin qatılığının 0,5–3,0·10<sup>-3</sup> mol/l, dimetil efininin isə 0,2–1,2·10<sup>-3</sup> mol/l dəyişməsinin alınan oksidləşmə məhsullarının sürətlərinə təsiri müəyyən edilmişdir (şəkil 16 və 17) .

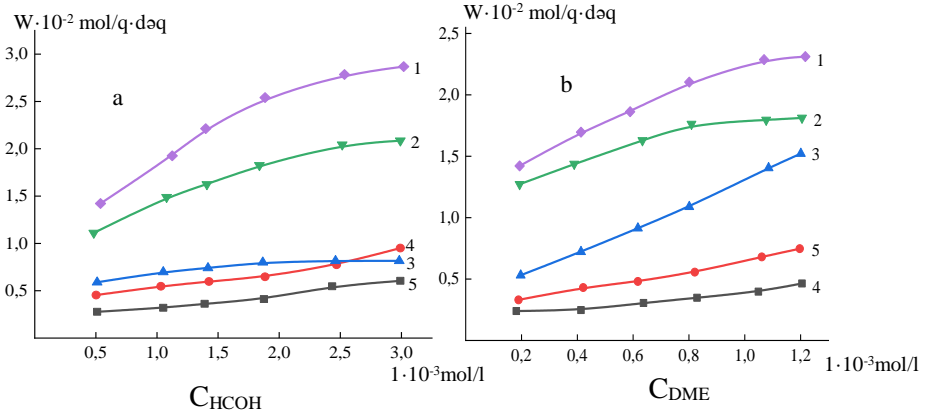


Şəkil 16. a) Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə prosesində alınan məhsulların sürətlərinin oksigen qatılığından asılı dəyişməsi. 1 – FA, 2 – DMM, 3 – DME, 4 – MF, 5 – CO<sub>2</sub> (T=423 K, ZrV<sub>2,0</sub>)

b) Metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiya məhsullarının alınma sürətinin metanolun qatılığından asılı dəyişməsi. 1 – FA, 2 – DMM, 3 – DME, 4 – MF, 5 – CO<sub>2</sub> (T=423 K, ZrV<sub>2,0</sub>).

Nəticələrdən görünür ki, oksigenin qatılığının 14–15 mol %, metanolun qatılığının 4·10<sup>-3</sup> mol/l-ə qədər dəyişməsi reaksiya məhsullarının alınma sürətini artırır, yəni metanol əsasən formaldehidə çevrilir. Sonrakı artımı isə DME-nin alınma sürətini artırır. DME-nin qatılığının artması digər reaksiya məhsullarının alınma sürətlərinə təsir etmir ki, bu da onun metanoldan birbaşa paralel reaksiya sxemi üzrə alınmasını göstərir.

Nəticələrin analizindən görünür ki, formaldehidin qatılığının bütün artımı zamanı həm formaldehidin, həm də DMM-nin alınma sürətlərinin artmasına gətirib çıxarır. Bu formaldehidin qatılığının artması ilə onun DMM-ə çevrilməsini göstərir, başqa sözlə DMM-in formaldehidin çevrilməsi ilə alınmasını təsdiq edir (şəkil 17).



Şəkil 17. a) Formaldehidin qatılığının metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasında alınan məhsulların sürətlərinə təsiri (423 K, ZrV<sub>2</sub>). 1 – FA, 2 – DMM, 3 – DME, 4 – MF, 5 – CO<sub>2</sub>.

b) Dimetil efirinin qatılığının metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasından alınan məhsulların sürətlərinə təsiri (T=423 K, ZrV<sub>2,0</sub>). 1–FA, 2–DMM, 3 – DME, 4–MF, 5 – CO<sub>2</sub>.

Qeyd edək ki, ədəbiyyat materiallarının analizi və aldığımız nəticələr əsasında metanolun Zr–V katalizatorun səthinə adsorbsiya edib metoksi CH<sub>3</sub>O radikala çevrilərək formaldehid, ondan isə DMM-ə ehtimal olunan oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının sxemini verə bilərik.

Reaksiya məhsullarından metilformiatın sürətinin də artımı onun alınma marşrutunun formaldehiddən keçdiyinə dəlalət edir. Alınmış nəticələrdən həm də CO<sub>2</sub>-nin alınma sürətinin bir qədər artması da bu məhsulların CO<sub>2</sub>-yə çevrilməsinə dəlalət edir. Reaksiya məhsullarından yalnız DME-nin alınma sürətinin dəyişməməsi onun formaldehiddən fərqli paralel istiqamətdə alınmasını göstərir.

ZrV<sub>2</sub> katalizatorun iştirakında oksigenin parsial təzyiqinin 6,0–30,0 mPa, metanolun parsial təzyiqin isə 2,0–20,0 mPa intervalında dəyişməsinin metanolun kinetikasına təsiri 1600 saat həcmi sürətdə 403, 423, 443 K temperaturlarda öyrənilmişdir.

Bodenşteynin kvazistasionarlıq nəzəriyyəsi əsasında metanolun ümumi çevrilmə reaksiyasını Lenqmur-Xinselvud mexanizmi ilə mərhələli çevrilmə sxemini vermişik.

1.  $Z + O_2 \leftrightarrow 2ZO$
2.  $ZO + CH_3OH \leftrightarrow ZOCH_3O + H$
3.  $Z + CH_3OH \leftrightarrow ZCH_3OH$
4.  $ZOCH_3OH + ZO \leftrightarrow ZOHCHO + ZHOH$
5.  $ZOHCHO + ZOCH_3OH \rightarrow ZO(CH_3O)_2CH_2$
6.  $ZCH_3OH + O_2 \rightarrow ZHCOOH + 2HOH$
7.  $ZHCOOH + ZCH_3OH \rightarrow ZHCOOCH_3 + ZHOH$
8.  $ZCH_3OH + ZCH_3OH \rightarrow ZCH_3OCH_3 + ZH_2O$
9.  $ZOHCHO + O_2 \rightarrow CO_2 + ZOH_2O$
10.  $ZO(CH_3O)_2CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + ZOH_2O$
11.  $ZHCOOCH_3 + O_2 \rightarrow CO_2 + ZH_2O$
12.  $ZCH_3OCH_3 + O_2 \rightarrow CO_2 + ZH_2O$
13.  $ZOHCHO \leftrightarrow ZO + HCHO$
14.  $ZO(CH_3O)CH_2 \leftrightarrow ZO + (CH_3O)_2CH_2$
15.  $ZHCOOCH_3 \leftrightarrow Z + HCOOCH$
16.  $ZCH_3OCH_3 \leftrightarrow Z + CH_3OCH_3$
17.  $ZOH_2O \leftrightarrow ZO + H_2O$
18.  $ZH_2O \leftrightarrow Z + H_2O$
19.  $ZOCH_3OH \leftrightarrow Z + CH_3OH$
20.  $ZCH_3OH \leftrightarrow Z + CH_3OH$

Burada Z və ZO müvafiq katalizatorun səhində oksigensiz və oksigenli aktiv mərkəzlər CH<sub>3</sub>OH – metanol, FA – formaldehid, DMM – dimetoksimetan, HCOOH – qarışqa turşusu, MF – metilformiat, DME – dimetilefiri, CO<sub>2</sub> – karbon qazı, H<sub>2</sub>O – su.

Qeyd edək ki, burada metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasında sürət sabitlərinin qiymətləri barədə ətraflı məlumatlar olmadığından onların hesablanması təsadüfi axtarışlar sistemi vasitəsi ilə həyata keçirilmişdir. Bu zaman nəzərə alsaq ki, oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyası mərhələli dönər olsalar da əksinə reaksiyalar əsasən adsorbsiya-desorbsiya mərhələsidir və bu zaman onların sürət sabitlərinin qiymətləri o qədər azdır ki, onların kinetik modelə

təsirlərini nəzərə almadan hesablamaların aparılması kinetik tənliyə o qədər də təsir etməyəcək. Odur ki, bu zaman  $k = \frac{k_i}{k_{-i}}$  qəbul edərək

tarazlıq sabitlərini əldə etmiş oluruq. Bu məqsədlər üçün geniş tətbiq olunan “Matlab” proqramlardan, Kutte-Meyerson və Pael üsulundan istifadə edərək inteqrallaşdırmaqla hər bir maddə üçün qatılıqların hesablanmış qiymətlərini alırıq.

**Cədvəl 6**

**Metanolun dimetoksimetana, dimetil efiri, formaldehid və metilformiata çevrilməsi reaksiyasının kinetik modelinin parametrlərinin qiymətləri**

Reaksiya-sürət sabitləri	q·mol/ q·kat.san			lnK <sub>0</sub>	E, kJ/mol	Q, kJ/mol
	403	423	443			
K <sub>1</sub>	0,221	0,286	0,162	8,611	–	28,17
K <sub>2</sub>	0,642	0,578	0,468	7,84	–	34,58
K <sub>3</sub>	0,271	0,282	0,143	4,35	–	22,72
K <sub>4</sub>	2,422	2,754	2,867	1,43	68,43	–
K <sub>5</sub>	2,644	2,903	3,274	2,07	66,56	–
K <sub>6</sub>	1,872	2,041	2,354	3,35	78,24	–
K <sub>7</sub>	0,565	0,732	0,879	2,86	57,70	–
K <sub>8</sub>	1,774	1,568	1,443	6,52	63,58	–
K <sub>9</sub>	5,217	5,823	6,392	14,81	83,23	–
K <sub>10</sub>	5,783	6,117	6,866	18,64	102,41	–
K <sub>11</sub>	4,631	5,012	5,742	10,35	84,52	–
K <sub>12</sub>	6,103	6,244	6,891	1,23	95,34	–
K <sub>13</sub>	0,416	0,578	0,712	2,46	–	21,34
K <sub>14</sub>	0,335	0,462	0,653	3,31	–	18,54
K <sub>15</sub>	0,217	0,241	0,315	0,87	–	22,62
K <sub>16</sub>	0,183	0,225	0,278	4,56	–	19,37
K <sub>17</sub>	1,353	1,547	1,716	3,72	–	36,28
K <sub>18</sub>	1,224	1,416	1,538		–	30,43

Daha sonra seçilmiş modelin parametrləri K<sub>0</sub> və aktivləşmə enerjisinin qiymətlərini hesablamaq üçün həmçinin “Poisk” proqramından da istifadə olunub. Hesablamalara əsasən 403, 423, 443 K temperaturalar üçün aparılmış və alınan nəticələr cədvəl 6-da öz əksini tapmışdır. Kinetik modelin əsasında hesablanmış parametrlərin qiymətlərinin təcrübi nəticələrindən alınmış qiymətlərlə xətası 10–12%-dən çox olmadığından seçilmiş kinetik modelin qənaətbəxş olduğu qəbul edilə bilər.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Metanolun dimetoksimetana, dimetil efirinə, formaldehidə çevrilməsi üçün vanadium, molibden, sirkonium, kobalt, mis, dəmir əsasında oksid, seolit və ərinti katalitik sistemlər sintez edilərək onların metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə proseslərində yüksək aktivlik göstərmələri müəyyən edilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, V–Zr, V–Mo, Zr–Mo, V–Fe ərintiləri əsasında alınmış ilkin katalitik sistemlər metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə reaksiyasında az aktivdir, onların aktivliyi reaksiya mühitinin təsiri ilə əsasən oksidləşmə-reduksiya ( $O_2$  və  $H_2$ ) prosesi aparıldıqdan sonra, formalaşır və yüksək nəticələr göstərir. Göstərilmişdir ki, bu katalizatorların aktivliyi onların tərkibindəki aktiv komponentlərin aralıq oksidləşmə dərəcələrində olmaları ilə səciyyəlidir və katalizatorun aktivliyini tənzimləmək mümkündür. Katalizatorların aktivliyinin formalaşmasına gətirib çıxaran  $O_2$  və  $H_2$  miqdarlarının təsirinə zaman və temperatur rejimi müəyyən edilmişdir.
3. Göstərilmişdir ki,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  üzərinə çökdürülmüş vanadium, molibden, fosfor, eləcə də  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $ZrO_2$  oksidləri və üzərinə  $Zr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  əlavə olunmaqla alınmış ZSM-5 seolit katalizator nümunələri metanolun çevrilməsində yüksək aktivlik göstərsələr də dimetoksimetanın çıxımı çox aşağı olmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, metanolun DMM və DME-ə çevrilməsi reaksiyasında ən yaxşı nəticələri V–Zr, Mo–Zr, V–Fe ərintiləri əsasında alınmış katalitik sistemlər göstərilir. Belə ki, bu katalizatorlardan  $ZrV_{0,3}$  və  $ZrV_2$ -nin iştirakında 413–423 K-də metanolun 60–65% konversiyasında, DMM-in çıxımı 38–40%,  $ZrMo_2$ -nin iştirakında isə 433 K-də metanolun 60–63% konversiyasında DMM-nin çıxımı 25–26%, DME-nin çıxımı isə 10–12% təşkil edir. Belə bir qarışıqın dizel yanacaqlarına əlavə edilməsi onun setan ədədinin 70–75-a çatdırılmasına gətirib çıxarır ki, bu da yanacağın keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması ilə yanaşı, ekoloji əhəmiyyət daşıyır.
4. Aparılmış müasir fiziki-kimyəvi tədqiqatların rentgenfaza RFES, EPR, SEM analizlərinin nəticələrinə əsasən göstərilmişdir ki, aktiv komponentlərin tərkibində  $V^{5+}$  və  $Mo^{6+}$  miqdarının az da olsa artması ilə  $V^{4+}/V^{5+}$  1:1,2,  $Mo^{5+}/Mo^{6+}$  nisbətinin 1:1,4 qiymətlərində oksidləşmə-dehidrogenləşmə reaksiyasını metanolun dimetoksimetana çevrilməsi istiqamətinə yönəltməyi mümkün edir, aşağı nisbətdə isə proses

daha çox formaldehidin alınmasına doğru yönəlmiş olur. Göstərilmişdir ki, Zr–V, Zr–Mo ərintiləri oksidləşmə-reduksiya prosesinə məruz qaldıqda aktiv komponentlər V və Mo oksidləri şəklində səthə seqreçasiya edirlər, ZrO<sub>2</sub> isə əsasən özünü daşıyıcı kimi aparır.

5. Bu katalitik sistemlərin 753–853 K temperaturda 1–3 saat müddətində oksidləşdirici-dehidrogenləşməsi reaksiyasında yüksək aktivliyi metanolun 413–423 K-də dimetoksimetana çevrilməsində 38–40%, onun 473–513 K-də formaldehidə çevrilməsinin 78–80% çıxımını təmin edir ki, bu da temperatur rejiminin tənzimlənməsi ilə metanolun çevrilmə istiqamətinin dəyişdirilməsini mümkün edir. Bu da sənayedə formaldehidin alınmasında tətbiq olunan Fe–Mo–Cr oksid (623K, 79,0 çıxımla) katalizatoru ilə eyni səviyyə təşkil edir və mövcud katalizatorlarla müqayisədə proseslərin nisbətən aşağı temperaturlarda aparıla bilməsidir ki, bu da iqtisadi baxımdan xeyli enerji qənaətinə gətirib çıxarır.
6. Müəyyən olunmuşdur ki, bu bimetallik ərinti katalizatorları hidrogenlə reduksiyadan sonra nisbətən bir qədər yüksək aktivlik göstərməsi az miqdarda hidrogen saxlamaqla səthin aktivliyinin formalaşmasına, orada diffuziya proseslərinin sürətlənməsinə, aktiv komponentlərin səthdə aralıq oksidləşmə dərəcələrində dayanıqlı olmasına, səthdə dezaktivləşməsinin qarşısının alınmasına və beləliklə katalizatorun stabil işləməsinə gətirib çıxarır.
7. Metanolun dimetoksimetana çevrilməsi reaksiyasının metoksi radikalların alınmasını özündə etiva edən mexanizmi təklif olunmuş, metanolun oksidləşdirici-dehidrogenləşmə, dehidratlaşma məhsullarına çevrilməsinin paralel-ardıcıl reaksiya sxemi ilə baş verməsi müəyyən edilmiş, prosesin kinetik modeli tərtib edilmiş, onun parametrləri hesablanmışdır. Qeyd olunmuşdur ki, parametrlərin alınmış və hesablanmış qiymətlərinin xətası 10–12%-dən çox deyildir ki, bu da seçilmiş kinetik modelin qəbul edilən olduğunu göstərir.

**Dissertasiya işinin əsas məzmununu aşağıda sadalanan məqalə və tezislərdə nəşr edilmişdir:**

1. Əmrahlı T.A., Əfəndi A.C., Məhərrəmov L.G., Əliyeva A.M., Cəfərov Z.R., İsmayılova B.A. Metanolun dimetoksimetana və dimetilefirinə katalitik çevrilməsi / Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş doktrant, magistr və gənc tədqiq

- qat-çıların”Kimyanın aktual problemləri ”IX Respublika elmi konfransının materialları.BDU,Bakı, 2015. səh. 44
2. Əfəndi A.C., Əliyeva A.M., Məhərrəmovə L.G., Cəfərov Z.R., İsmayılova B.A. Metanolun oksidləşdirici dehidro-genləşmə reaksiyasının tədqiqi / Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 92-ci il dönümünə həsr olunmuş doktrant,magistr və gənc tədqiqatçıların”Kimyanın aktual problemləri ”IX Respublika elmi konfransının material-ları.BDU,Bakı, 2015. səh. 45
  3. Aliyeva A.M., Efendi.A.J., Rustamova J.T., Kojarova L.I., Magerramova L.G. Oxidative dehydrogenat of C<sub>5</sub>alcoholols on Catalys of alloys and hydrides allyos Zr with V, Mo, Fe. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Vienna, 2015, №9-10, p.96–100.
  4. Рустамова Дж.Т., Эфенди А.Дж., Алиева А.М., Юнисова Ф.А., Аллахвердиев И.К., Исмаилова Б.А., Хыдырова Ф.М., Магеррамова Л.Г. Адсорбция метанола на поверхности цеолитсодержащих катализаторов. /Конференция, посвященной 90-летнему юбилею академика Т.Н.Шахтактинского. г.Баку, 2015, с.32.
  5. Алиева А.М., Рустамова Дж.Т., Эфенди А.Дж., Меликова И.Г., Юнисова Ф.А., Мамедов С.И., Магеррамова Л.Г. Каталитические превращения C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов из отходящих газов на гидридных системах на основе Ti, Zr, V / Конференция, посвященная 90-летию Т.Н.Шахтактинского. г.Баку, окт.2016, с.31
  6. Эфенди А.Дж, Алиева А.М., Рустамова Дж.Т., Магеррамова Л.Г. Меликова. И.Г., Исмаилова Б.А., Бабаев Э.М., Шихлинская Т.А. Превращения метанола на природных цеолитах и его модифицированных формах // “European Journal of Analytical and Applied Chemistry” Вена, Австрия, 2015, №2, с.42-45.
  7. Эфенди А.Дж., Алиева А.М., Магеррамова Л.Г., Рустамова Дж.Т., Мамедов С.И., Коjarова.Л.И. Исследование каталитической активности модифицированных цеолитов на основе клиноптилолита в реакции превращения метанола / IX Бакинская Междурадная Мамедалиевская Конференция по нефтехимии, г.Баку,4-5 окт. 2016, с. 83
  8. Алиева А.М., Коjarова.Л.И., Эфенди А.Дж., Меликова И.Г., Мамедов С.И., Магеррамова Л.Г., Джафаров З.Р. Получение экологически чистых топлив на базе метанола / Конференция, посвященная 80-летию Института Катализа и Неорганической



Химии НАНА, г.Баку, ноябрь, 2016, с.232.

9. Efendi.A.J., Maharramova L.G., Aliyeva A.M., Melikova İ.H., Farajov H.M., Aykhan.N.F. Catalytic Conversions of Methanol. / 2<sup>nd</sup> International Turkic World Confrance On Chemical Sciences and Technologies.Macedonia. 2016, Vol 2, p.219.
10. Melikova I.H., Efendi A.J., Aliyeva A.M., Farajov H.M., Rustamova J.T.,Magerramova L.G., Mechanism and Kinetic Model of Heterogeneous Catalytic Process of Demercaptanization of Oil // Elixir Applied Chemistry. 2016, s.43300-43300
11. Efendi.A.J., Aliyeva A.M., Gadjieva S.R., ShamilovN.T., Mageramova L.G., TağıyevD.B. Ecologically clean fuels on the basis of methanol / The 6<sup>th</sup> International Conference Ecological Environmental Chemistry.Moldova, March 2-3, 2017, s.161
12. Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Кожарова Л.И., Магеррамова Л.Г., Фараджев Г.М., Меликова И.Г. Формирование активной поверхности катализаторов, содержащих оксиды Zr с V, Fe, Co в реакциях окисления метанола, этанола / РОСКАТАЛИЗ, III Всероссийский Конгресс по Катализу 22-26 мая 2017, с.469
13. Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Рустамова Дж.Т., Исмаилова Б.А., Кожарова Л.И., Меликова И.Г., Магеррамова Л.Г. Конверсия метанола на модифицированных природных цеолитах / Beynəlxalq elmi konfrans. Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri. II Hissə 1.4-5 may 2017, с. 256.
14. Əfəndi A.C., Məhərrəmova L.G., Əliyeva A.M., Kojarova L.İ., Məlikova İ.H. Metanolun formaldehidə və dimetoksimetana selektiv oksidləşdirmə katalizatorları // Azərbaycan Texniki Universiteti. Elmi Əsərlər, 2018, №4, с.122-127
15. Aliyeva A.M., Efendi A.C., Maharramova L.G., Kojarova L.I., Melikova I.H., Ismayilova B.A., Khidirova M.F., Babayev E.M. Bifunctional Catalysts of Methanol Conversion to dimethoxymethane (DMM) / Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev Qıraətləri” elmi konfransının materialları, Bakı, 2018 may, с.131
16. Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Третьяков В.Ф., Кожарова Л.И., Эфенди И.А., Магеррамова Л.Г. Перспективные направления превращения метанола / Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti. Beynəlxalq Elmi Konfrans.Müasir Təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri. 04-05 may 2018, Vol-1, s. 188-190.

17. Maharramova L.G. Conversion of methanol to dimethoxy-methane  
// Azerbaijan Chemical Journal. 2019, №4, s.64-65

18. Эфенди А.Дж., Алиева А.М., Меликова И.Г., Магеррамова Л.Г., Кожарова Л.И. Катализаторы конверсии метанола в формальдегид и диметоксиметан / Konfrans Ümummilli H.Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunub. Müasir Təbiət və İqtisad elmlərinin Aktual Problemləri. 2019 may, s.334-335.
19. Эфенди А.Дж., Алиева А.М., Магеррамова Л.Г., Кожарова Л.И., Меликова И.Г., Бабаев Э.М. Способы получения альтернативных видов топлив на основе метанола // Нефтепереработка и Нефтехимия. г.Москва, 2019, №2, с 27-32
20. Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Магеррамова Л.Г., Меликова И.Г., Кожарова Л.И. Каталитическое получение диметилового эфира и диметоксиметана из метанола // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı, Socar, 2020, №2, с.49-54. DOI.10.37474/0365-8554/2020-2-49-54
21. Maharramova L.G. Conversion of methanol to formaldehyde and dimethoxymethane on bifunctional catalysts // Chemical Problems, 2020, №1(18), p.
22. Efendi A.C., Melikova İ.H., Babayev E.M., Faradjev G.M., Musazade K.Sh., Salahlı A.M., Maharramova L.G. Catalytic oxidation of CO in gases emitted by industrial processes and vehicle exhaust // Bulletin of The Karaganda University. Chemistry Series. 2021, №2, s.69-74
23. Efendi A.C., Aliyeva A.M., Maharramova L.G, Babayev E.M., Kojarova L.I. Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo and Fe in the reaction of methanol oxidation // Turkish Journal of Chemistry, TÜBİTAK. 2021. №4. s.1070-1085
24. Efendi A.J., Aliyeva A.M., Maharramova L.G., Babayev A.M., Yunisova F.A. Catalytic conversion of methanol to dimethoxymethane and methylformate. /Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi BDU. Ümummilli Lider H.Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ» XIV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları. 25-26 may 2021, s. 352-353
25. Magerramova Lala Gyulbala, Efendi Arif Javanshir, Alieva Adelya Mansur, Babayev Elmır Magsad. Formation of the Active Surface of Catalysts, Based on Zr-V Alloys in Reaction of Methanol Oxidation. / "RESULTS OF MODERN SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT" Proceedings of XI International Scientific and Practical Conference Madrid, Spain 16-18 January 2022. P. 125-129.

Dissertasiyanın müdafiəsi 09 İyun 2022-ci il tarixində saat 10 AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED-1.15 Dissertasiya Şurasının bazasında 2303.01 – “Qeyri-üzvi kimya” ixtisası üzrə yaradılan BED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr., 113

Dissertasiya ilə, AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 06 May 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 29.04.2022

Kağızın formatı: 60x84<sup>1/16</sup>

Həcm: 39835

Tiraj:100