

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

**TƏRKİBİNDƏ MİS OLAN BİNAR OKSİD
KATALİZATORLAR ÜZƏRİNDƏ ETANOLUN
DEHİDROGENLƏŞDİRİLMƏSİ**

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: - Kimya

İddiaçı: **Məmmədova Səlimə Hüseyn qızı**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin “Kimya və qeyri - üzvi maddələrin texnologiyası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, professor
Vaqif Laçın oğlu Bağiyev

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, professor
Eldar Bahadır oğlu Zeynalov

kimya elmləri doktoru, professor
Sevinc Əbdülhəmid qızı Məmmədşanova

kimya elmləri doktoru, dosent
Sürəyya Bəşir qızı Ağayeva

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

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik

Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent

Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor

Arif Cavanşir oğlu Əfəndi



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Neft ehtiyatlarının qiymətləndirilməsi, onun tükənməsi erasının yaxınlaşmasını göstərir ki, bu da öz növbəsində, gələcəkdə enerji sahəsində dünyanın bir çox ölkələrində problemlər yaranmasına səbəb olacaqdır. Bu ehtiyatların tükənməsi və istixana qazlarının yaratdığı məhdudiyətlərlə bağlı artan narahatlıq bərpa olunan mənbələrdən alınan qeyri-ənənəvi yanacaqlara yüksək səviyyədə maraq doğurur. Hal-hazırda hesab edilir ki, neftin gələcək zamandakı alternativi, bərpa olunan xammaldan və biokütldən alınan etanoldur. Belə ki, hər il Yer səthində bitkilər fotosintez prosesi nəticəsində təxminən 30 milyard ton karbon istifadə edirlər, neft isə dünyada ondan on dəfə az hasil edilir. Yaxın zamanlara qədər biokütldən alınan etanolun demək olar ki, çox hissəsi alkoqollu içkilərin istehsalı üçün istifadə olunmuşdur. Lakin, son illərdə vəziyyət əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmişdir. Hal-hazırda etanolun dünya üzrə istehsalının yarısından çoxu daxili yanma mühərrikləri üçün yanacaqlara (benzin) əlavə kimi, təxminən 15%-i isə spirtli içkilər istehsalı üçün istifadə olunur. Bu məqsədlə istifadə olunan etanolun istehsalının həcmi 1975-ci ildən dəyişməz olaraq qalır, eyni zamanda yanacaq kimi istifadə olunan etanolun istehsalı ildən-ilə artır. Bitki xammalından alınan etanolun istifadəsinin digər mühüm istiqaməti müxtəlif qiymətli kimyəvi monomerlərin sintezi hesab edilir (yaşıl kimya). ABŞ-da qəbul olunan dövlət proqramına əsasən, 25 ildən sonra kimya sənayesinin təxminən 25%-i bitki mənşəli xammaldan alınan kimyəvi maddələrdən istifadə edilməlidir. Analoji proqram Avropanın inkişaf etmiş ölkələrində də qəbul edilmişdir. Etanol istehsalı üçün təkcə nişastadan deyil, həmçinin, oduncağın, yarpaqların və samanın tərkibində olan sellüloza və sellobiozadan istifadə olunacaqdır. Sellüloza qalıqlarından benzin əvəzləyicisi və ya benzinə əlavə kimi istifadə ediləcək etanolun istehsalı böyük bioetanol ehtiyatını generasiya edəcəkdir.

Gələcəkdə bioetanolun geniş miqyaslı istifadəsini nəzərə alaraq, kimya sənayesi üçün xammal kimi, etanolun istifadəsi çox aktual hesab edilir.

Dövri ədəbiyyatdan etanolun çevrilməsinin müxtəlif üsulları məlumdur:

- Etilen və dietil efirinin əmələ gəlməsi ilə etanolun dehidratlaşması reaksiyası. Etilen kimya sənayesində istifadə olunan əsas monomerlərdən biri hesab edildiyindən, etanolun dehidratlaşması reaksiyası perspektivli əhəmiyyətə malikdir. Dietil efiri isə yaxşı həlledici olmaqla bərabər, tibb sahəsində də geniş tətbiq olunmaqdadır.
- Etanolun sirkə turşusu və karbon qazına parsial oksidləşməsi reaksiyası. Sirkə turşusu həm həlledici, həm də müxtəlif mürəkkəb efirlərin alınması üçün ilkin xammal kimi geniş tətbiq olunur.
- Sirkə aldehidi, etilasetat, asetonun əmələ gəlməsi ilə etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyası. Sirkə aldehidi kimya sənayesi üçün müxtəlif monomerlərin alınması üçün ilkin xammal hesab edilir. Etanolun etilasetata çevrilməsi reaksiyası isə həm elmi, həm də praktiki maraq doğurur. Etilasetat boya, örtük, mürəkkəb və yapışdırıcılar üçün həlledici kimi, geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Həlledici kimi o, həm insanlara, həm də ətraf mühitə ciddi ziyan vuran aromatik birləşmələri əvəz edir.

Tərəfimizdən dissertasiya işində xrom, sink və serium oksidli tərkibində mis olan binar oksid katalizatorlar üzərində etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmişdir. Mis əsasında katalizatorlar metanol sintezi, sirkə aldehidinin alınması, Fişer-Tropsş prosesində və s. çoxsaylı sənaye kimyəvi proseslərdə geniş tətbiq tapmışdır. Ona görə də tərkibində mis olan binar katalizatorlar üzərində etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının öyrənilməsi olduqca aktual hesab edilir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti.

Tədqiqat obyektləri etanol və onun çevrilmə məhsulları (etilen, sirkə aldehidi, dietil efiri, etilasetat, aseton və s.), xrom, sink

və serium əlavələri ilə modifikasiya olunmuş tərkibində mis olan binar oksid katalizatorlardır.

Tədqiqatın predmeti xrom, sink və serium ilə modifikasiya olunmuş tərkibində mis olan binar oksid katalizatorları üzərində etanolun katalitik dehidrogenləşdirilməsi yolu ilə etilen, sirkə aldehidi, etilasetat, aseton və.s. kimi qiymətli məhsulların alınmasıdır.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Tədqiqatın məqsədi xrom, sink və serium oksidli tərkibində mis olan binar oksid katalizatorlar üzərində etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyalarının öyrənilməsi, onların katalitik aktivliyi, fiziki-kimyəvi xassələri və katalizatorun təbiəti arasında qarşılıqlı əlaqənin aşkar edilməsidir. Tədqiqat işinin məqsədinə nail olmaq üçün, aşağıdakı vəzifələr planlaşdırılmışdır:

- müxtəlif tərkibli binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının sintezi və etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında onların katalitik aktivliyinin öyrənilməsi;
- tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların faza tərkibinin öyrənilməsi;
- tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların səthinin turşu-əsassı xassələrinin qiymətləndirilməsi məqsədilə buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasının öyrənilməsi;
- sintez edilmiş katalizatorların xüsusi səthinin və digər fiziki-kimyəvi xassələrinin müəyyən edilməsi;
- sintez edilmiş katalizatorların aktivliyinin və fiziki-kimyəvi xassələri arasında əlaqələrin müəyyən edilməsi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində aşağıdakı üsullardan istifadə edilmişdir: qaz xromatoqrafiyası, rentgenfaza analizi, azotun istilik desorbsiyası üsulu ilə xüsusi səthin təyini və katalizatorların aktivliyini təyin etmək üçün axın qurğusu.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar. Dissertasiya işində həll olunan məsələlər aşağıdakılardan ibarətdir:

- Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının termodinamiki analizinin aparılması;

- Müxtəlif tərkibli binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorların sintezi və onların aktivliyinin etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında tədqiqi;
- Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının rentgenoqrafik analizinin tədqiqi;
- Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının buten-1-in izomerləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyinin öyrənilməsi və turşu-əsassı xassələrinin tədqiqi;
- Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının kristalliklik dərəcəsinin onların etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında aktivliyinə təsirinin öyrənilməsi;
- Tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların səthinin turşuluğunun onların etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında aktivliyinə təsirinin tədqiqi;
- Tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların səthinin sahəsinin etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında aktivliyinə təsirinin tədqiqi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. İşdə, müxtəlif tərkibli sink-mis, serium-mis və xrom-mis oksid katalizatorları sintez edilmişdir. Termodinamiki tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, sirkə aldehidi və etilasetatın əmələ gəlməsilə etanolun dehidrogenləşmə reaksiyasını 250-350°C temperatur intervalında aparmaq məqsəduyğundur. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi prosesində sintez edilmiş binar birləşmələrin aktivliyinin öyrənilməsi nəticəsində etilasetatın və sirkə aldehidinin əmələ gəlməsi reaksiyasında binar serium-mis və xrom -mis oksid, asetonun sintezində isə serium-mis ilə yanaşı sink-mis oksid katalizatorlarının aktiv olması müəyyən edilmişdir.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar əsasında sink-mis oksid sistemində ZnO və CuO fazalarının əmələ gəlməsi, xrom-mis oksid sisteminin isə üç fazadan:Cr₂O₃, CuO və CuCr₂O₄ ibarət olması müəyyənləşdirilmişdir. Serium-mis oksid sistemində serium və mis oksidləri ilə yanaşı, metallik Cu fazasının əmələ gəlməsi müşahidə

edilmişdir. Həmçinin, müəyyən edilmişdir ki, tərkibin dəyişməsi ilə Zn-Cu-O sistemlərin kristallik dərəcəsi 42,9%-dən 93,8%-ə, Cr-Cu-O sistemləri üçün kristalliklik 41,6%-dən 73,3%-ə və Ce-Cu-O katalitik sistemində isə 52,7%-dən 71,2%-ə qədər intervalında dəyişir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.

Sintez edilmiş sink-mis, serium-mis və xrom-mis oksid katalizatorları etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Sirkə aldehidinin ən yüksək çıxımı 82,5% Cr-Cu=6-4 nümunəsində, eyni zamanda asetonun nisbətən yüksək çıxımı 43,2% Ce-Cr=6-4 nisbətində, etilasetatın maksimal çıxımı isə Ce-Cu=2-8 katalizatorunda 26,1% müşahidə edilir.

Aparılmış təcrübələr göstərir ki, tərkibində mis olan binar oksid katalizatorlar bütün tədqiqat dövrü ərzində öz aktivliklərini itirmirlər ki, bu da sonrakı pilot sınaqları üçün əsas kimi qəbul edilə bilər.

Aprobasiyası və tətbiqi Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı respublika və beynəlxalq konfranslarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur:

1. IV Всероссийская конференция по органической химии (Москва, 2015),
2. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016),
3. Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, Россия, 2017),
4. XX Молодежная школа-конференция по органической химии (Казань, Россия, 2017),
5. Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” XII BeynəlxalqElmi Konfransı (Bakı, 2018),
6. XXI Всероссийская конференция молодых учёных химиков с международным участием (Нижний Новгород, Россия, 2018),

7. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, Russia, 2018),
8. III Всероссийская научная конференция международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018),
9. Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева (Баку, 2018).
10. Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, BDU (Bakı, 2019).
11. The International Conference on Actual Problems of Chemical Engineering-APCE 2020. (Baku, Azerbaijan).

Sintez edilmiş katalizatorlar sənaye miqyasında etanolün sirkə aldehidinə dehidrogenləşməsi prosesində tətbiq edilə bilər. Həmçinin, katalizatorun aktivliyi ilə onun fiziki-kimyəvi xassələri arasındakı asılılıqların müəyyən edilməsi sintez edilmiş katalizatorları modifikasiya etməyə imkan verir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı: Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin “Kimya və qeyri üzvi maddələrin texnologiyası” kafedrasında bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar elmi-tədqiqat iş planı üzrə yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 21 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 10 məqalə, 11 məruzə və konfrans materialıdır. Məqalələrdən dördü tək müəllif, dördü də beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan dövrü elmi nəşrlərdə çap olunmuşdur.

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Müəllif dissertasiyanın məqsədinin, qarşıya qoyulan məsələlərin müəyyənləşdirilməsi, katalizatorların hazırlanması, onların reaksiya şəraitində sınaqdan keçirilməsi,

təcrübələrin aparılması müstəqil olaraq şəxsən yerinə yetirmişdir. Alınmış nəticələrin işlənməsi, onların məruzələr şəklində şərh edilməsi, elmi məqalələr şəklində çapa hazırlanması və təqdim olunması birbaşa müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir.

Dissertasiya işinin strukturu və həcmi. Dissertasiya işi giriş(10050 iş), beş fəsildən(I fəsil - 90153iş., II fəsil - 7543 iş., III fəsil - 19837 iş., IV fəsil - 47325 iş., V fəsil-20964 iş.) və ümumi nəticələrdən ibarətdir. Dissertasiya işinin həcmi kompyuter çapı ilə 160 səhifədən ibarətdir. İşdə 45 cədvəl, 33 şəkil və 161 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı olmaqla 235362 işarədən ibarətdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Giriş hissədə tədqiqat mövzusunun aktuallığı, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar və ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmunu öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsildə etanolun müxtəlif çevrilmə reaksiyalarına həsr edilmiş dövrü ədəbiyyat icmalı göstərilmişdir. Etanolun dehidrogenləşdirilməsilə sirkə aldehidi, etilasetat, asetonun alınması reaksiyalarına aid olan məsələlərin müasir vəziyyəti ətraflı şərh olunmuşdur. Müxtəlif reaksiyalarda tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların aktivliyinin tədqiqat nəticələri göstərilmişdir.

İkinci fəsildə katalizatorların hazırlanma metodikası, onların katalitik aktivliyinin öyrənilməsi üçün qurğunun təsviri, xammal və reaksiya məhsullarının analiz qaydaları, həmçinin, fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi üsulları göstərilmişdir.

Üçüncü fəsildə tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların sintezinə və müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla onların səth və həcm xassələrinin tədqiqinə həsr edilmişdir.

Binar xrom-mis, sink-mis və serium-mis oksid katalizatorların sintezi

Xrom-mis oksid katalizatorları xrom(III) nitrat və mis(II) nitratın sulu məhlullarının birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Alınmış qarışıq 95-100°C-də buxarlandırılmış, sonra

əmələ gələn çöküntü 100-120°C-də qurudularaq, azot oksidləri tam ayrılana qədər 250-300°C temperaturda parçalanmışdır. Alınmış bərk kütlə 550°C-də 10 saat ərzində közərdilmişdir. Beləliklə, elementlərin atom nisbəti Cr:Cu = 9:1-dən Cr:Cu = 1:9-dək olan 9 katalizator sintez edilmişdir.

Sink-mis oksid katalizatorları sink karbonat və mis(II) nitratın sulu məhlullarının birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Alınmış qarışıq 95-100°C-də buxaralandırılmış, sonra əmələ gələn çöküntü 100-120°C-də qurudularaq, azot və karbon oksidləri tam ayrılana qədər 250-300°C temperaturda parçalanmışdır. Alınmış bərk kütlə 550°C-də 10 saat ərzində közərdilmişdir. Beləliklə, elementlərin atom nisbəti Zn:Cu = 9:1-dən Zn:Cu = 1:9-dək olan 9 katalizator sintez edilmişdir.

Serium-mis oksid katalizatorları serium(III) nitrat və mis(II) nitratın sulu məhlullarının birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Alınmış qarışıq 95-100°C-də buxarandırılmış, sonra əmələ gələn çöküntü 100-120°C-də qurudularaq azot oksidləri tam ayrılana qədər 250 -300°C temperaturda parçalanmışdır. Alınmış bərk kütlə 550°C-də 10 saat ərzində közərdilmişdir. Beləliklə, elementlərin atom nisbəti Ce:Cu = 9:1-dən Ce:Cu = 1:9-dək olan 9 katalizator sintez edilmişdir.

Aparılmış sintezlər nəticəsində tərəfimizdən aşağıdakı şərtlərə cavab verən 27 katalizator hazırlanmışdır:

mA/nB , burada A – Cr, Zn, Ce; B – Cu,; $m, n = 1 \div 9$, $m+n = 10$

Heterogen katalitik reaksiyalar, ilkin qaz maddələrin bərk katalizatorun səthi ilə qarşılıqlı təsirini əhatə edən mürəkkəb bir prosesdir. Məlumdur ki, reaksiya sürətinə təsir edən əsas parametrlərdən biri aktiv mərkəzlərin sayı hesab edilir. Katalizatorların aktivliyini artırmaq üçün onun səthində aktiv mərkəzlərin sayının artırılması vacib bir məsələdir. Bu da katalizatorun xüsusi səthini artırmaqla əldə edilə bilər. Dissertasiya işində sintez edilmiş katalizatorların xüsusi səthini təyin etmək üçün azotun istilik desorbsiyası üsulundan istifadə edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, Zn-Cu-O katalitik sistemin xüsusi səthi 3.5 – 8.0 m²/q, Cr-Cu-O katalitik

sistemin 9.1 – 14.1 m²/q və Ce-Cu-O katalitik sistemin 5.0 – 17.0 m²/q intervalında dəyişir.

Cr-Cu, Zn-Cu və Ce-Cu oksid katalizatorların rentgenoqrafik tədqiqi

Tərəfimizdən aparılmış tədqiqatlar əsasında məlum olmuşdur ki, tərkibində mis olan binar birləşmələrin etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında katalitik aktivliyi katalizatorun tərkibindən asılı olaraq dəyişir.

Cədvəl 1.

Zn-Cu-O, Cr-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının xüsusi səthi, m²/q

Katalitik sistem					
Zn-Cu-O		Cr-Cu-O		Ce-Cu-O	
Zn/Cu atom nisbəti	S, m ² /q	Cr/Cu atom nisbəti	S, m ² /q	Ce/Cu atom nisbəti	S, m ² /q
CuO	0.6	CuO	0,6	CuO	0.6
1-9	8,0	1-9	12,5	1-9	9,0
2-8	3,5	2-8	9,1	2-8	7,5
3-7	4,3	3-7	9,9	3-7	6,1
4-6	5,6	4-6	11,4	4-6	5,6
5-5	6,5	5-5	12,5	5-5	5,0
6-4	6,0	6-4	12,5	6-4	8,0
7-3	4,7	7-3	13,7	7-3	6,7
8-2	5,5	8-2	14,1	8-2	10,5
9-1	4,7	9-1	13,3	9-1	17,0
ZnO	4.0	Cr2O3	2,4	CeO	6.3

Aşkar olunmuş asılılıqlar katalizatorların faza tərkiblərinin dəyişməsi ilə əlaqədar olduğunu demək olar. Rentgenoqrafiya üsulu ilə tərkibində mis olan binar oksid katalizatorlar tədqiq olunmuşdur. Rentgenoqrafik tədqiqat Bruker şirkətinin avtomatik D2 Phaser toz difraktometrində həyata keçirilmişdir (CuK-şüalanma, Ni-süzgəc).

Rentgenoqrafik tədqiqatlar əsasında Zn-Cu-O, Cr-Cu-O və Ce-Cu-O sistemlərində ilkin oksidlər müəyyən edilmişdir. Əlavə

olaraq qeyd etmək olar ki, Cr-Cu-O sistemində iki ilkin oksidlərin fazalarından başqa CuCr_2O_4 kimyəvi birləşmə fazası əmələ gəlir.

Zn-Cu-O sisteminin bütün 9 nisbət üçün difraksiya əyrilərinin analizi göstərir ki, bütün nümunələrdə 2 faza var və difraksiya reflekslərin intensivliyi qanunauyğun dəyişir və bütün komponentlərin faza nisbəti saxlanılır.

Cr-Cu-O sistemində difraksiya əyrilərinin analizi ($m\text{Cr}/n\text{Cu}$) bütün nisbətlərdə 3 fazanın Cr_2O_3 , CuO və CuCr_2O_4 əmələ gəlməsini göstərir. Difraksiya refleksləri intensivliyinin qanunauyğun dəyişikliyi bütün komponentlərin faza nisbətini saxlanılmasını göstərir.

Ce-Cu-O sisteminin tədqiqi göstərmişdir ki, $\text{Ce}/\text{Cu}=1/9$ nisbətindən başqa qalan bütün nisbətlərdə CeO_2 və CuO əmələ gəlir. $\text{Ce}/\text{Cu}=1/9$ nisbətində CeO_2 və elementar mis əmələ gəlir.

Tərəfimizdən, həmçinin, D2 Phaser cihazında DIFFRAC.EVA proqramı ilə bütün əmələ gələn fazaların kristallik dərəcələri hesablanmışdır. Alınmış nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, bütün tədqiq olunan katalitik sistemlərdə tərkibində misin miqdarının azalması ilə kristallik dərəcəsi artır.

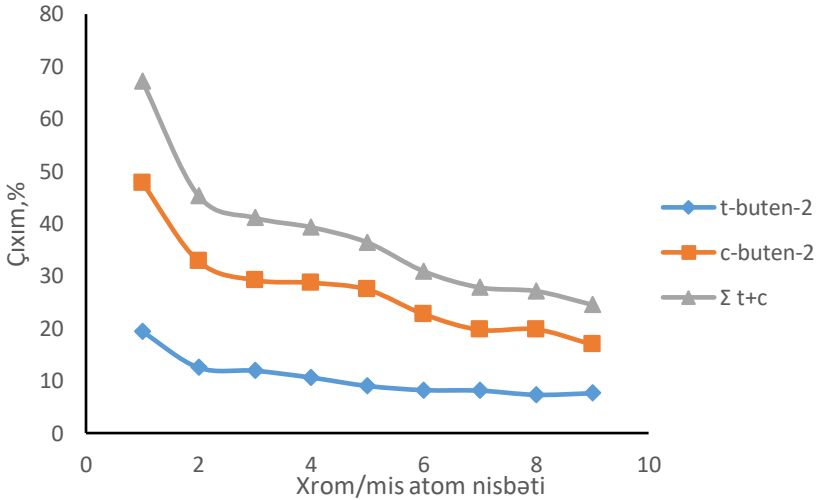
Cədvəl 2.

Zn-Cu-O, Cr-Cu-O və Ce-Cu-O sistemlərində nümunələrin kristallik dərəcəsi

Zn-Cu-O sistemi, %		Cr-Cu-O sistemi, %		Ce-Cu-O sistemi, %	
Zn:Cu nisbəti	Kristallik	Cr:Cu nisbəti	Kristallik	Ce:Cu nisbəti	Kristallik
1:9	42.9	1:9	41.6	1:9	66.7
2:8	43.9	2:8	41.9	2:8	59.1
3:7	54.9	3:7	50.2	3:7	63.00
4:6	44.2	4:6	57.3	4:6	52.7
5:5	71.3	5:5	64.4	5:5	62.5
6:4	75.3	6:4	67.1	6:4	70.4
7:3	78.1	7:3	69.7	7:3	67.9
8:2	81.3	8:2	73.3	8:2	64.6
9:1	93.8	9:1	71.2	9:1	71.2

Tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyinin tədqiqi

Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyası 150-400°C temperatur intervalında aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən katalizatorlarda trans- və sis- buten-2-nin çıxımlarının nisbəti 0,31-0,48 intervalında dəyişir. Bu onu göstərir ki, katalizatorların səthində həm Lyuis , həm də Brensted turşu mərkəzləri vardır. Sis- buten-2-nin çıxımı bütün Cr-Cu-un bütün nisbətində və temperaturlarda trans- buten-2-dən təqribən 2 dəfədən artıqdır. Belə olan halda demək olar ki, katalizatorların səthində Brensted turşu mərkəzlərinə nisbətən Lyuis turşu mərkəzləri təqribən iki dəfə çoxdur. Şəkil 1-də 250°C temperaturda trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Cr-Cu-O katalizatorların tərkibindən asılılığı verilmişdir.



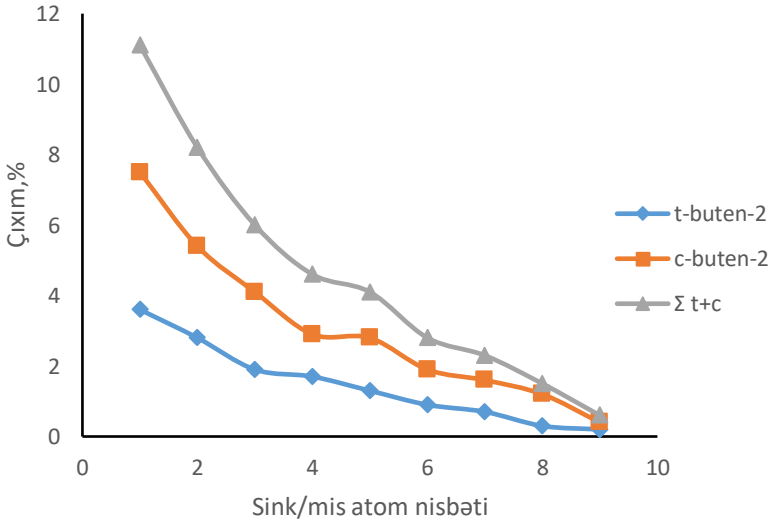
Şəkil 1. Cr-Cu-O katalizatorlar üzərində trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Cr/Cu atom nisbətindən asılılığı. T=250°C.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, katalizatorun tərkibində xromun miqdarının artması ilə trans- və sis- buten-2-nin çıxımı Cr-Cu=9-1

nümunəsində 67,2%-dən Cr-Cu=1-9 katalizatoru iştirakında 24,5%-ə qədər azalır.

Zn-Cu-O katalizatorunda buten-1-in izomerləşməsi 200°C temperaturdan başlayır. Reaksiya temperaturunun artırılması ilə buten-2-nin çıxımı da uyğun olaraq artır. Tədqiq olunan katalizatorlarda trans- və sis- buten-2-nin izomerlərinin nisbəti 0,33-0,72 intervalında dəyişir. Aparılmış tədqiqatlara əsasən demək olar ki, izomerləşmə prosesinin sürəti əsasən katalizatorların tərkibində olan sinkin mis atomlarına nisbətindən kəskin şəkildə asılıdır.

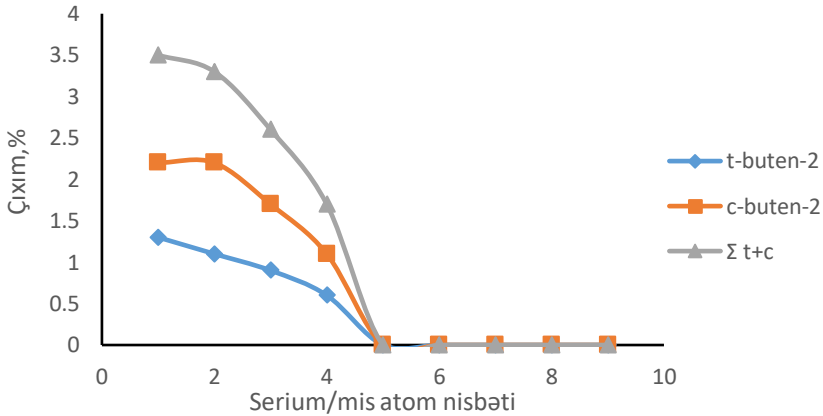
Şəkil 2-də 250°C temperaturda trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Zn-Cu-O katalizatorların tərkibindən asılılığı verilmişdir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, katalizatorların tərkibində sinkin miqdarının artması trans- və sis- buten-2-nin çıxımının azalmasına səbəb olur. Belə ki, Zn-Cu=1-9 nümunəsində buten-2-in çıxımı 11,1%, Zn-Cu=9-1 katalizatorunda isə 0,6 % təşkil edir.



Şəkil 2. Zn-Cu-O katalizatorlar üzərində trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Zn/Cu atom nisbətindən asılılığı. T=250°C.

Aparılmış tədqiqatlardan görünür ki, buten-1-in trans- və sis- buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında serium-mis oksid

katalizatorları çox kiçik aktiviyə malikdirlər. Tədqiq olunan katalizatorlarda buten-1-in izomerləşməsi 200°C temperaturda başlayır və bu zaman 0,8% trans- buten-2, 1,3% isə sis- buten-2 əmələ gəlir. Reaksiyanın temperaturu artdıqca buten-2-nin çıxımı da artır və 300°C maksimum həddə çatır. Bu temperaturda buten-2-nin çıxımının cəmi (sis- və trans-) 5,2% təşkil edir. Belə asılılıqlar təqribən digər nümunələrdə də alınır. Seriumla zəngin olan nümunələrdə buten-1-in izomerləşmə reaksiyası 300°C temperaturda başlayır və buten-2-nin çıxımı (sis- və trans-) cəmi 9%- dən artıq olmur. Ce-Cu-O katalizatorlarında trans- və sis- izomerlərinin nisbəti 0,16-0,59 aralığında dəyişir. Şəkil 3-də 250°C temperaturda trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Ce-Cu-O katalizatorların tərkibindən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 3. Ce-Cu-O katalizatorlar üzərində trans- və sis- buten-2-nin çıxımının Ce/Cu atom nisbətindən asılılığı. T=250°C

Şəkildən görüldüyü kimi, katalizatorun tərkibində seriumun miqdarı artdıqca trans- və sis- buten-2-nin çıxımı azalır, belə ki Ce-Cu=1-9 nümunəsində 3,5% olur, və Ce-Cu=5-5 katalizatorundan başlayaraq buten-1-in izomerləşmə prosesi baş vermir. Alınan nəticələrdən demək olar ki 250°C temperaturda buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında, tərkibində misin miqdarı çox olan

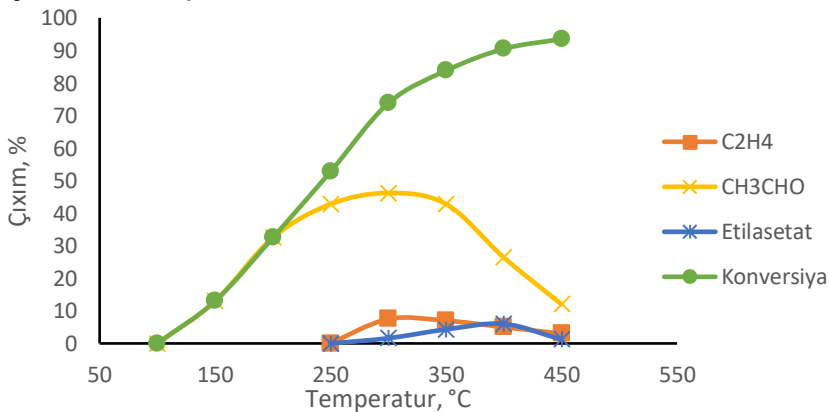
nümunələr aktivdir, eyni zamanda yüksək temperaturda tərkibi seriumla zəngin olan nümunələr də aktivlik göstərirlər.

Dördüncü fəsildə etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyalarını termodinamiki hesablaması aparılmışdır və sintez edilmiş tərkibində mis olan binar katalizatorların aktivliyinin öyrənilməsi üzrə nəticələr verilmişdir.

Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyası həm elmi, həm də praktiki cəhətdən çox maraq kəsb edir. Çünki bu reaksiya zamanı alınan məhsullar kimya və neft-kimya sənayesində geniş tətbiq edilir.

Dissertasiya işində bizim tərəfimizdən xrom, sink və serium oksidləri əlavə edilməklə, tərkibində mis olan binar katalizatorların iştirakında etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyası öyrənilmişdir.

Binar xrom-mis oksid katalizatorları üzərində etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının məhsulları kimi, sirkə aldehidi, etilasetat, etilen, karbon oksidləri və aseton alınır. Cr-Cu=1-9 katalizatoru üzərində etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasına temperaturun təsiri şəkil 4-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, reaksiya temperaturunun artması ilə sirkə aldehidinin, etilasetatın və etilenin çıxımları maksimumdan keçir. Reaksiya temperaturunun artması ilə etanolun konversiyası öyrənilən interval boyu yüksəlir və 450°C temperaturda maksimal qiymətə 93,5%-ə çatır. Analoji asılılıq xrom-mis oksid katalizatorların digər nisbətləri üçün də alınmışdır.



Şəkil. 4. Cr-Cu=1-9 katalizatorunda etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımına temperaturun təsiri.

Binar xrom-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinə onların tərkibi də təsir göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, aşağı temperaturlarda bütün katalizatorlarda əsas məhsul kimi sirkə aldehid alınır. Mis(II) oksidlə zəngin olan katalizatorlarda, həmçinin, etilasetat və başqa məhsullar əmələ gəlir. Alınan nəticələrdən görünür ki, Cr-Cu=4-6 nümunəsindən başlayaraq, etanol praktiki olaraq 100% selektivliklə sirkə aldehidinə çevrilir. Eyni zamanda etilen və etilasetatın çıxımı xrom-mis oksid katalizatorların tərkibindən az asılıdır və 7,5%-dən artıq deyildir.

Nisbətən yüksək temperaturlarda reaksiya məhsulları çıxımının xrom və mis atomları nisbətindən asılılığında bir qədər fərqli mənzərə müşahidə olunur. Cədvəl 3-də etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında xrom-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin onların tərkibindən asılılığı 350°C temperaturda verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, katalizatorun tərkibində xromun miqdarının artması ilə etanolun konversiyası Cr-Cu=3-7 nümunəsində əvvəlcə 74,3%-ə qədər aşağı düşür. Katalizatorun tərkibində xromun miqdarının sonrakı artımı sayəsində etanolun konversiyası Cr-Cu=6-4 nümunəsində maksimuma çatır (88,9%). Bu nümunədə sirkə aldehidinin yüksək miqdarda çıxımı da müşahidə olunur.

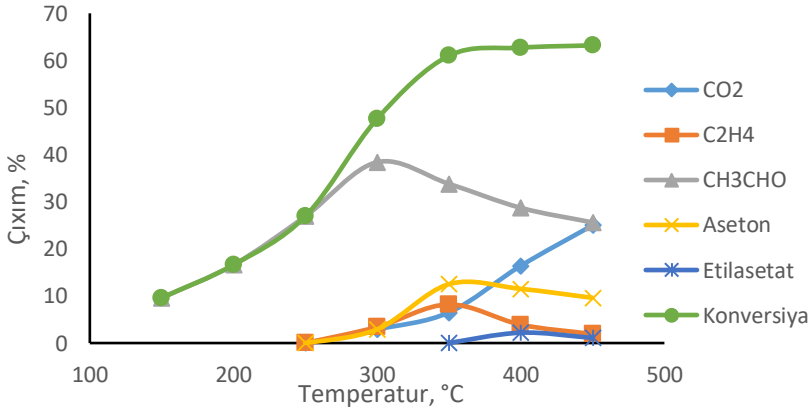
Cədvəl 3.

Etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyasında xrom-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin Cr/Cu atom nisbətindən asılılığı. T=350°C.

Cr/Cu atom nisbəti	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
Alınan maddələr	Çıxımlar, %								
C ₂ H ₄	7	0	2	6,2	7,5	5,1	5	3,8	0
CH ₃ CHO	42,8	30,5	29,7	43,5	67,5	69,6	68,7	64,3	62,7
CH ₃ COOC ₂ H ₅	4,3	5,8	1,8	0	6	3,1	3,1	0	2,3
Selektivlik, % (CH ₃ CHO)	51,1	40,5	40	55	78,9	78,3	80,7	82,9	86,6
Konversiya	83,8	75,2	74,3	79,1	85,6	88,9	85,1	77,6	72,4

Qeyd etmək lazımdır ki, etanol xrom-mis oksid katalizatorlarında yüksək çıxımla və selektivliklə sirkə aldehidinə çevrilir. Aşağı temperaturda xrom(III) oksidi ilə zəngin olan nümunələrdə etanolun çevrildiyi yeganə məhsul sirkə aldehididir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, 350°C temperaturda etanolun sirkə aldehidinə çevrilmə selektivliyi 250°C temperatur ilə müqayisədə müəyyən qədər aşağıdır və 86,6%-dən artıq deyildir.

Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında Zn-Cu=1-9 katalizatorun aktivliyinə temperaturun təsiri şəkil 5-də verilmişdir. Şəkildən görünür ki, temperaturun artması ilə sirkə aldehidi, aseton, etilasetat və etilenin çıxımı maksimumdan keçir. Reaksiyanın temperaturu artdıqca karbon qazının çıxımı artır və 450°C temperaturda 25%-ə çatır. Reaksiya temperaturunun artması ilə etanolun konversiyası 350°C temperatúra qədər artır və sonra praktiki olaraq dəyişmir. Etanolun konversiyasının maksimum qiyməti 450°C temperaturda 63,2% təşkil edir. Analoji asılılıqlar qalan bütün sink-mis oksid katalizatorları üçün də alınmışdır.



Şəkil.5. Zn-Cu=1-9 katalizatorunda etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyası məhsullarının çıxımına temperaturun təsiri.

Aparılan ilkin tədqiqatlar göstərmişdir ki, binar sink-mis oksid katalizatorların aktivliyi, binar katalizatorun tərkibində sinkin misə atom nisbətindən asılıdır. Cədvəl 4-də 350°C temperaturda

etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sink-mis oksid katalizatorlarının onların tərkibindən asılılığı verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, katalizatorun tərkibində sinkin miqdarının artması ilə etanolun dehidrogenləşdirilməsi məhsullarının çıxımı məhz sirkə aldehidi və asetonun çıxımı, Zn-Cu=5-5 nümunəsində minimuma çatır. Katalizatorun tərkibində sinkin miqdarının sonrakı artımı isə sirkə aldehidinin və asetonun çıxımlarını artırır.

Bu nümunədə etilenin də minimal çıxımı müşahidə edilir. Alınan nəticələrdən demək olar ki, bütün katalizatorlarda reaksiyasının əsas məhsulu sirkə aldehididir. Zn-Cu=5-5 katalizatorunda ən çox karbon qazının çıxımı müşahidə olunur. Katalizatorun tərkibində sinkin miqdarının sonrakı artması ilə etanolun konversiyası Zn-Cu=3-7 nümunəsində əvvəlcə 33,3%-ə qədər azalır, sonra isə artır və Zn-Cu=7-3 nümunəsində maksimum qiymətə çatır (59%). Analoji asılılıqlar digər temperaturlarda da müşahidə edilir.

Cədvəl 4.

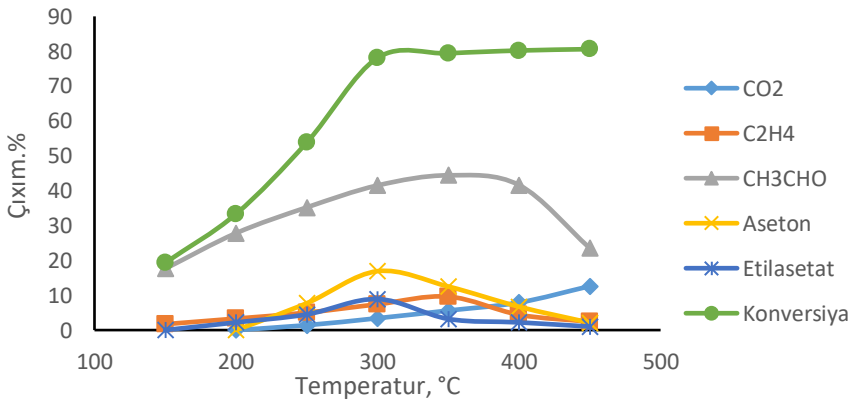
Etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyasında sink-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin Zn/Cu atom nisbətindən asılılığı. T =350°C.

Zn/Cu atom nisbəti	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
Alınan maddələr	Çıxımlar, %								
C ₂ H ₄	8,2	0,9	0	0	1,9	0	1,9	3,8	6,5
CH ₃ CHO	33,8	23	14,8	11,5	3,8	15,4	19,9	23	18,6
CH ₃ COCH ₃	12,5	2,8	0	0	0	4,8	6,7	6,9	6,9
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	6,5	8,5	18,5	25,1	44	34,9	30,5	17,6	13,9
Selektivlik, % (CH ₃ CHO)	55,4	65,3	44,4	31,4	7,6	24,9	33,7	44,8	41,9
Konversiya	61	35,2	33,3	36,6	49,7	55,1	59,0	51,3	44,4

İlkin oksidlə zəngin olan nümunələrdə sirkə aldehidi, aseton və etilenin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Zn-Cu=4-6, Zn-Cu=5-5 və Zn-Cu=6-4 tam oksidləşmə prosesində aktivlik numayiş etdirirlər və bu nümunələrdə də oksigen tərkibli digər üzvi birləşmələr alınmır.

Sink və misin miqdarı təqribən bərabər olan nümunələrdə etanol tamamilə karbon qazına çevrilir. Sink-mis oksidli katalitik sistemdə, 400-450°C temperaturda çox az miqdarda (2,2%) etilasetat alınır.

Etanolun serium-mis oksid katalizatorlarında dehidrogenləşmə məhsulları kimi də sirkə aldehidi, etilasetat, aseton, etilen və karbon oksidiləri alınır. Şəkil 6-da etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında Ce-Cu=1-9 katalizatorun aktivliyinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, reaksiya temperaturunun yüksəlməsi ilə sirkə aldehidi, aseton, etilasetat və etilenin çıxımları maksimuma çatır və sonra azalır, karbon qazının çıxımı isə bir qədər artır və 450°C temperaturda 12,5%-ə çatır. Temperaturun yüksəlməsi zamanı etanolun konversiyası 300°C-də 78,1%-ə kimi yüksəlir və bundan sonra praktiki olaraq dəyişməz qalır.



Şəkil 6. Ce-Cu=1-9 katalizatorunda etanolun dehidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının çıxımına temperaturun təsiri.

Analoji asılılıqlar digər serium-mis katalizatorları üçün də müşahidə olunur. Binar serium-mis oksid katalizatorlarının aktivliyi binar katalizator tərkibində seriumun misə atom nisbətindən asılıdır. 300°C temperaturda etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında serium-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin onların tərkibindən asılılığı cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5.

Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında serium-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin Ce/Cu atom nisbətindən asılılığı. T=300°C.

Ce/Cu atom nisbəti	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
Alınan maddələr	Çıxımlar, %								
CO ₂	3,4	4,1	6,8	7,5	56	7,7	8,5	13,3	20,8
C ₂ H ₄	7,4	0	6,4	0	0	3,4	4,8	0,5	0
CH ₃ CHO	41,5	34,4	33,8	23,6	1,3	3,8	10,7	38,2	19,8
CH ₃ COCH ₃	16,9	10,5	16,2	20,4	0	24,4	14,4	9,7	19,2
CH ₃ COOC ₂ H ₅	8,9	23,5	13,7	11,2	0	13,4	15,7	5,6	2,8
Selektivlik, % (CH ₃ CHO)	53,1	46,8	43,9	37,6	2,3	6,5	19,8	56,8	31,6
Konversiya	78,1	72,5	76,9	62,7	57,3	52,7	54,1	67,3	62,6

Cədvəldən görünür ki, katalizatorun tərkibində seriumun miqdarının artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı Ce-Cu=5-5 nümunəsində minimuma enir. Bu nümunədə etanolun dehidrogenləşdirilməsi məhsulu olan etilenin çıxımı da həmçinin, minimum səviyyədə müşahidə olunur. 300°C-də sirkə aldehidinin maksimum çıxımı Ce-Cu=1-9 (41.5%) və Ce-Cu=9-1 (38.2%) nümunələrdə müşahidə edilir.

Etanolun dehidrogenləşdirilməsi zamanı digər məhsulların çıxımlarının məhz aseton və etilasetatın, serium-mis oksid katalizatorların tərkibindən asılılığı maksimum əyri ilə ifadə olunur.

Etilasetatın maksimal çıxımı 300°C temperaturda Ce-Cu=2-8 (23,8%) nümunəsində müşahidə olunur. Cədvəl 5-dən görünür ki, Ce-Cu=5-5 katalizatorunda yüksək miqdarda karbon qazı alınır və çıxım 56%-ə bərabər olur. Bu nümunədə karbon qazı ilə yanaşı digər məhsulların əmələ gəlməsi praktiki olaraq qeyd edilmir. Katalizatorun tərkibindən asılı olaraq etanolun konversiyası 52,7% -dən (nümunə Ce-Cu=6-4) 78,1%-ə qədər (nümunə Ce-Cu=1-9) dəyişir.

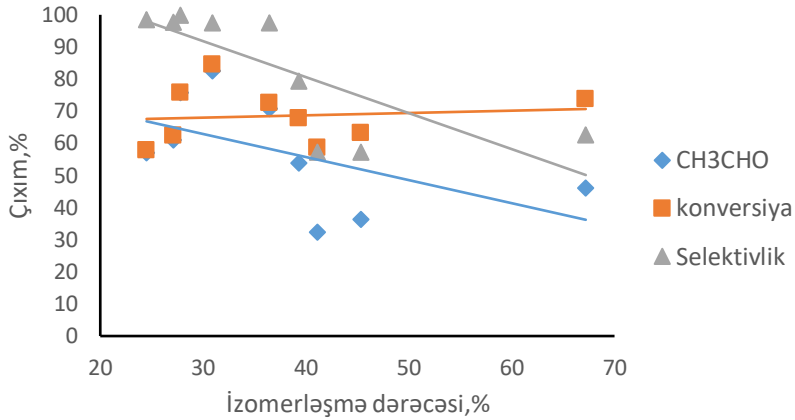
Binar serium-mis oksid katalizatorlarında reaksiyanın aşağı temperaturdan fərqli olaraq, yüksək temperaturda etanolun dehidrogenləşdirilməsi zamanı əsasən asetonun alınması müşahidə olunur və onun çıxımı 43,2%-dən çox olmur.

Beləliklə, tərkibində mis olan katalizatorların etanolun dehidrogenləşməsi reaksiyasında aktivliyin tədqiqi əsasında aşağıdakı nəticələri almış oluruq:

- Xromla zəngin olan binar xrom-mis oksid katalizatorları etanolun sirkə aldehidinə dehidrogenləşməsi reaksiyasında yüksək aktivliyə və selektivliyə malikdirlər.
- Sirkə aldehidi sink-mis oksid katalizatorları iştirakında etanolun dehidrogenləşmə reaksiyasının əsas məhsuludur, lakin onun çıxımı və selektivliyi xrom-mis oksid katalizatorlarına nisbətən müəyyən qədər aşağıdır.
- 300°C temperatura kimi, etanol əsasən serium-mis oksid katalizatorlarında etilasetat və sirkə aldehidinə çevrilir, daha yüksək temperaturlarda reaksiyanın əsas məhsulu aseton və sirkə aldehidi hesab edilir.

Beşinci fəsilə işdə alınmış təcrübi dəlillər müzakirə edilmişdir. Tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların katalitik aktivliyi və onların səth xassələri, həmçinin, faza tərkibi arasında qarşılıqlı əlaqələr nəzərdən keçirilmişdir.

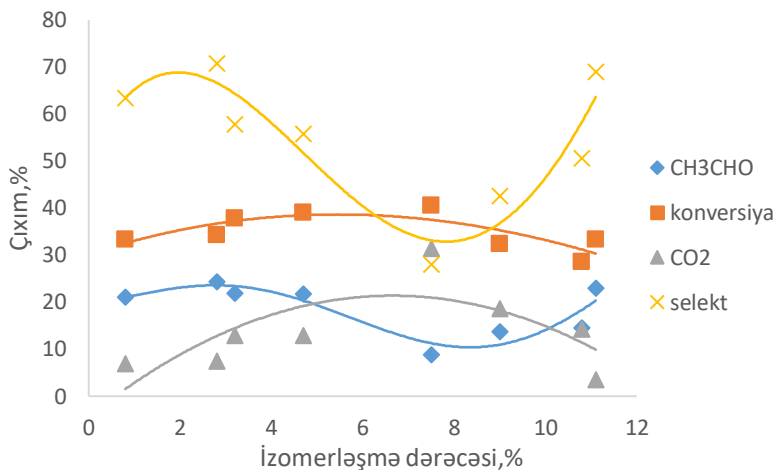
Heterogen katalizatorların səthinin turşu-əsas xassəsi, çox tez-tez onların katalitik xassələri ilə korrelyasiya olunur. Bununla əlaqədar olaraq, tərəfimizdən etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında tərkibində mis olan katalizatorların aktivliyinin onların turşuluğundan asılılığı öyrənilmişdir. Şəkil 7-də xrom-mis oksid katalizatorlarının iştirakında sirkə aldehidinin çıxımının, sirkə aldehidinə görə prosesin selektivliyinin və etanolun konversiyasının buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi dərəcəindən asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 7. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında xrom-mis oksid katalizatorunun aktivliyinin buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə dərəcəsi ilə əlaqəsi. T=300°C.

Şəkildən görüldüyü kimi, buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında xrom-mis oksid katalizatorlarının aktivliyinin artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı və sirkə aldehidinə görə prosesin selektivliyi aşağı düşür, bu zaman etanolun konversiyası dəyişmir. Bu onu göstərir ki, səthin turşuluğunun artması reaksiyanın əlavə məhsullarının yaranma sürətini artırır. Buna əsasən demək olar ki, etanolun sirkə aldehidinə dehidrogenləşməsi zəif turş təbiətli mərkəzlərdə baş verir.

Şəkil 8-də sink-mis oksid katalizatorlarında sirkə aldehidi və karbon qazı çıxımlarının, eləcə də etanolun konversiyası və sirkə aldehidinə görə selektivliyinin buten-1-in izomerləşməsi dərəcəsi ilə əlaqəsi göstərilmişdir.

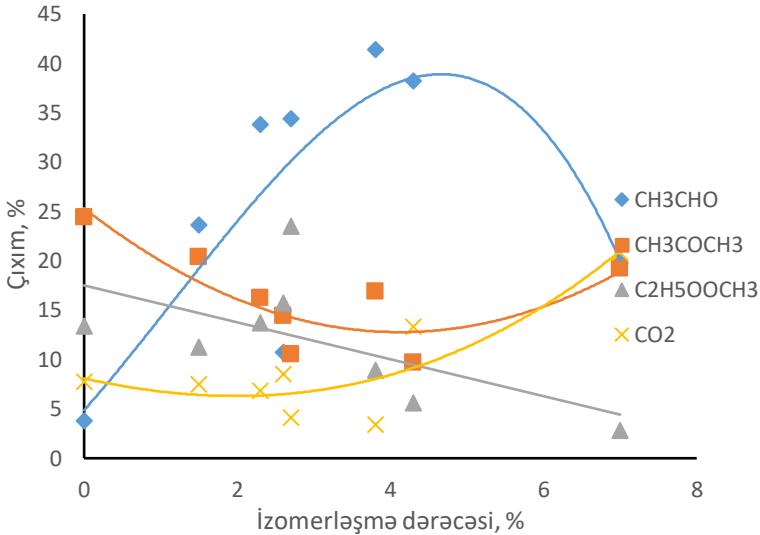


Şəkil 8. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sirkə – mis oksid katalizatorunun aktivliyinin buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə dərəcəsindən asılılığı. T=300°C.

Şəkildən aydın görünür ki, izomerləşmə dərəcəsi dəyişdikcə sirkə aldehidinin çıxımı və sirkə aldehidinə görə selektivlik də simbat sürətdə dəyişir. Buten-1-in izomerləşmə dərəcəsinin yüksəlməsilə sirkə aldehidinin çıxımı və onun selektivliyi əvvəlcə tədricən azalır, lakin sonra artmağa başlayır. Bu zaman karbon qazının çıxımı və etanolun konversiyası da simbat olaraq dəyişir, buten-1-in izomerləşmə dərəcəsinin yüksəlməsi ilə maksimumdan keçir. Alınan nəticələrə əsasən ehtimal etmək olar ki, sirkə aldehidinin əmələ gəlmə reaksiyası orta qüvvətli turşu mərkəzlərdə baş verir.

Tərəfimizdən göstərilmişdir ki, katalizatorun tərkibindən asılı olaraq, sirkə aldehidi, etilasetat, karbon qazı etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyanın əsas məhsullarıdır. Serium-mis oksid katalizatorlarının iştirakı ilə etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sirkə aldehidi, etilasetat, karbon qazı və asetonun çıxımlarının buten-1-in izomerləşmə dərəcəsindən asılılığı şəkil 9-da verilmişdir. Şəkildən görünür ki, izomerləşmə dərəcəsi yüksəldikcə, etilasetatın çıxımı azalır, sirkə aldehidinin çıxımı isə maksimumdan keçir. Bu məlumatlara əsasən ehtimal edə bilərik ki, serium-mis

oksid katalizatorlarının iştirakı ilə etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sirkə aldehydin əmələ gəlməsi orta qüvvətli, etilasetatın əmələgəlməsi isə zəif turşu mərkəzlərdə baş verir.

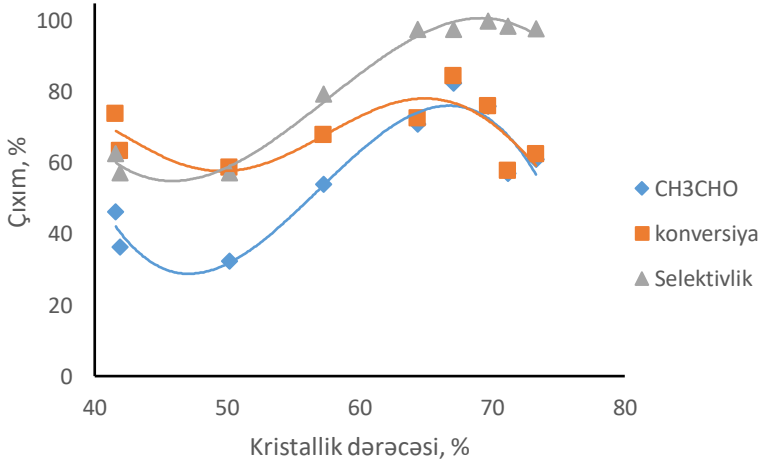


Şəkil 9. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında serium-mis-oksid katalizatorunun aktivliyinin buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə dərəcəsindən asılılığı. T=300°C.

Həmçinin, görünür ki, buten-1-in izomerləşmə dərəcəsinin dəyişməsi ilə aseton və karbon qazının çıxımları da simbat dəyişir, yəni belə ehtimal etmək olar ki, bu məhsullar eyni mərkəzdə əmələ gəlirlər.

Məlumdur ki, katalizatorun faza tərkibi, yəni quruluş xassəsi onun aktivliyinə güclü təsir göstərə bilər. Katalizatorun quruluş xassələrindən biri, həm onu hazırlamaq üçün götürülən əsas birləşmələrdən, həm də onun hazırlanma şəraitindən asılı olan kristallikliyidir. Bu səbəbdən, bizim tərəfimizdən etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında, sintez etdiyimiz katalizatorların aktivliyinin onların kristallik dərəcəsindən asılılığı öyrənilmişdir.

Şəkil 10-da sirkə aldehidinin çıxımının, sirkə aldehidinə görə prosesin selektivliyinin və etanolun konversiyasının binar xrom-mis oksid katalizatorlarının kristallik dərəcəsi ilə asılılığını göstərmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, xrom-mis oksid katalizatorlarının kristallikliyi artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı, sirkə aldehidi üzrə prosesin selektivliyi və etanolun konversiyası simbat olaraq dəyişir.

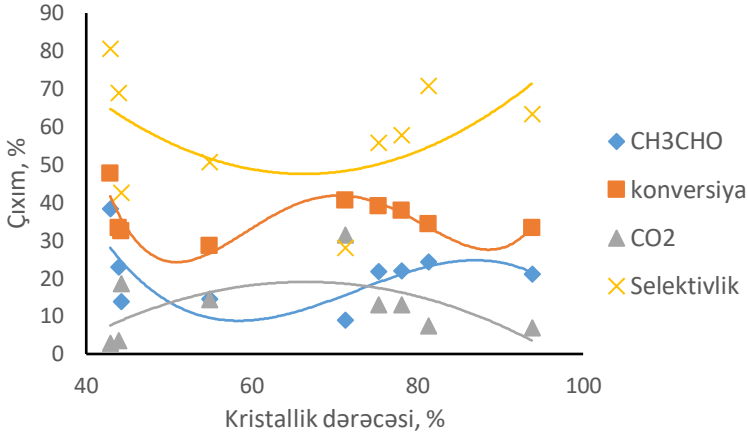


Şəkil 10. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında xrom-mis oksid katalizatorunun aktivliyinin kristallik dərəcəsi ilə asılılığı. T=300°C.

Həmçinin, qeyd etmək lazımdır ki, katalizator yüksək kristallikliyə malik olduğu zaman etanolun 100% sirkə aldehidinə çevrilməsi müşahidə edilir. Bu onu göstərir ki, xrom-mis oksid katalizatorların kristallikliyi artması sirkə aldehidin alınması prosesinin selektivliyini artırır. Buna əsasən demək olar ki, etanolun sirkə aldehidinə çevrilməsinin selektivliyini artırmaq üçün katalizatoru yüksək kristallik dərəcəsi ilə sintez etmək lazımdır.

Sink-mis oksid katalizatorların kristallik dərəcəsinin sirkə aldehidi və karbon qazının çıxımlarına, eləcə də etanolun konversiyasına və sirkə aldehidinə görə selektivliyinə təsiri şəkil 11-

də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, katalizatorun kristallikliyinə artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı və sirkə aldehidinə görə reaksiyanın selektivliyi simbat olaraq dəyişir, eyni zamanda sirkə aldehidinə görə reaksiyanın selektivliyi minimuma enir. Katalizatorun kristallikliyinə dəyişməsi ilə sirkə aldehidinə görə selektivlik minimumdan keçir.

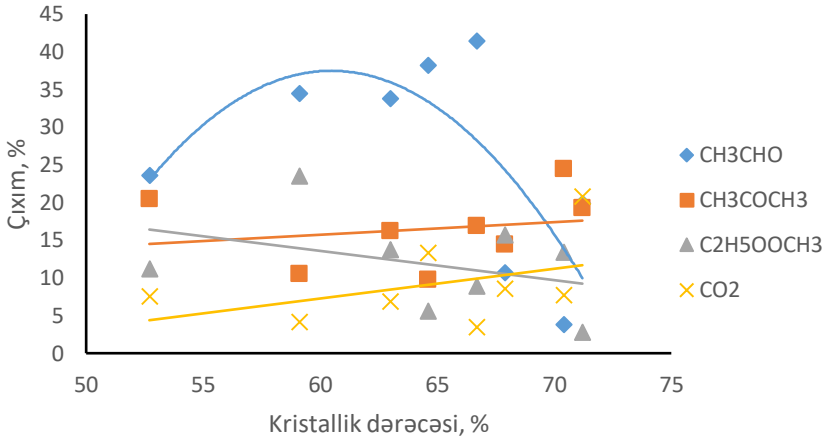


Şəkil 11. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sink-mis oksid katalizatorunun aktivliyinin kristallik dərəcəsi ilə əlaqədar olaraq çıxım, konversiya, CO₂ və selektivlik göstəricilərinin dəyişməsi. T=300°C.

Katalizatorların kristallik dərəcəsinin artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı və etanolun konversiyası simbat olaraq dəyişir, əvvəlcə bir qədər azalır, daha sonra yüksəlməyə başlayır. Alınan məlumatlara əsasən, söyləmək olar ki, sink-mis oksid katalizatorlarında nümunələrin kristallikliyinə artması sirkə aldehidinə görə reaksiyanın selektivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur.

Serium-mis oksid katalizatorlarının iştirakı ilə etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında sirkə aldehidi, etilasetat, aseton və karbon qazı çıxımlarının nümunələrin kristallik dərəcəsi ilə əlaqədar olaraq dəyişməsi şəkil 12-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, kristallik dərəcəsinin artması ilə etilasetatın çıxımı azalır, sirkə aldehidinin çıxımı isə maksimumdan keçir. Bu məlumatlara əsasən biz ehtimal edə bilərik ki, serium-mis oksid katalizatorlarının iştirakı

ilə etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında etilasetat zəif, sirkə aldehidi isə orta kristallik dərəcəsinə malik olan nümunələrdə əmələ gəlirlər.



Şəkil 12. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında serium-mis-oksid katalizatorunun aktivliyinin kristallik dərəcəindən asılılığı. T=300°C.

Şəkildən görünür ki, kristallikliyin artması ilə aseton və karbon qazının çıxımları da artır, yəni simbat olaraq dəyişir. Buna əsasən ehtimal etmək olar ki, aseton və karbon qazı eyni reaksiya məhsullarıdır və onlar eyni mərkəzdə əmələ gəlirlər.

NƏTİCƏLƏR

1. Etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasının termodinamiki analizi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 100°C-dən başlayaraq, sirkə aldehidinin və etilenin alınma reaksiyalarının Hibbs enerjisinin dəyişməsinin qiymətləri mənfidir, yəni bu temperatur rejimində tədqiq olunan reaksiyaların aparılması əlverişlidir. Etilasetatın alınma reaksiyalarının Hibbs enerjisinin dəyişməsinin qiymətləri aşağı temperaturalarda mənfi olsalar da temperaturun artması ilə müsbət olurlar, buna

görə də onların alınması reaksiyalarını 300°C-dən aşağı temperaturlarda aparmaq əlverişlidir.

2. Dissertasiyada müxtəlif tərkibli binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorları sintez edilmiş və onların aktivliyi etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, xrom mis oksid katalizatorları etanolun sirkə aldehidinə dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında, sink-mis və serium-mis katalizatorları isə sirkə aldehidi və etil asetatın alınmasında yüksək aktivliyə malikdirlər.
3. Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının rentgenoqrafik tədqiqatları aparılmışdır və müəyyən edilmişdir ki, Zn-Cu-O sistemində iki, yəni ZnO və CuO fazalarının, Cr-Cu-O sistemində bütün nisbətlərdə 3 fazanın Cr₂O₃, CuO və CuCr₂O₄, Ce-Cu-O sistemində isə CeO₂, CuO və metallik Cu fazalarının əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Bütün tədqiq olunan katalitik sistemlərdə tərkibində misin miqdarının artması ilə kristallik dərəcəsi azalır.
4. Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının buten-1-in izomerləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyinin tədqiqi aparılmış, müəyyən edilmişdir ki, Cr-Cu-O katalizatorunun tərkibində xromun miqdarının artması ilə trans- və sis- buten-2-nin çıxımı azalır. Zn-Cu-O katalizatorunun tərkibində sinkin miqdarının artması ilə, trans- və sis- buten-2-nin çıxımları Zn-Cu=4-6 katalizatorunda maksimumdan keçir və Ce-Cu-O katalizatorunun tərkibində seriumun miqdarının artması ilə, trans- və sis- buten-2-nin çıxımları isə minimumdan keçir. Sintez olunmuş tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların buten-1-in izomerləşmə reaksiyasında aktivliyi aşağıdakı ardıcılıqla dəyişir



5. Binar Cr-Cu-O, Zn-Cu-O və Ce-Cu-O katalizatorlarının kristalliklik dərəcəsinin onların etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, etanolun sirkə

aldehidinə dehidrogenləşdirilməsi reaksiyası yüksək kristallik dərəcəsi olan xrom-mis oksid katalizatoru və orta kristallik dərəcəsinə malik serium-mis oksid nümunələrində baş verir. Sink-mis oksid katalizatorlarında isə nümunələrin kristallikliyinə artması sirkə aldehidinə görə reaksiyanın selektivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur.

6. Tərkibində mis olan binar katalizatorların səthinin turşuluğunun onların etanolun dehidrogenləşmə reaksiyasında aktivliyinə təsirini öyrənmək üçün tərəfimizdən buten-1-in izomerləşməsi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, etanolun sirkə aldehidinə dehidrogenləşdirilməsi xrom-mis oksid katalizatorunda zəif turşu təbiətli mərkəzlərdə, sink-mis və serium-mis oksid katalizatorlarında isə orta qüvvətli turşu mərkəzlərdə baş verir.
7. Tərkibində mis olan binar oksid katalizatorların xüsusi səthinin etanolun dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, xüsusi səth katalizatorun aktivliyinə müxtəlif cür təsir edir. Zn-Cu-O katalitik sistemində səthin artması sirkə aldehidinin minimum çıxımına, Ce-Cu-O katalitik sistemində isə maksimum çıxımına səbəb olur. Cr-Cu-O katalitik sistemi üçün səthin sahəsinin artması ilə sirkə aldehidinin çıxımı artır.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə tezislərdə nəşr edilmişdir

1. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Превращение этанола на медь содержащих оксидных катализаторах, // *IV Всероссийская конференция по органической химии, сборник тезисов*, Москва, 2015, с.103
2. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Надиров П.А., Активность бинарных медь-хром оксидных катализаторов в реакции превращения этанола, // *Менделеевский съезд по общей и*

- прикладной химии, тезисы докладов Екатеринбург, 2016, с.120*
3. S.H.Mammadova, S.A.Gəraybəyli The reaction of ethanol conversion over cerium copper catalyts, // *European Journal of Technical and Natural Sciences* , 2016, № 3, p.101-104
 4. Мамедова С.Г., С.А.Герайбейли., Багиев В.Л. Превращение этанола на хром-медных оксидных катализаторах, // *Проблемы современной науки и образования*, Россия, 2016, № 34 (76), с. 23-25
 5. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Активность бинарных церий медных оксидных катализаторов в реакции превращения этанола, // *Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»* Плес-Иваново, 28 июня – 30 июня 2017 , с. 275-276
 6. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Активность церий медных оксидных катализаторов в реакции превращения этанола // *XX Молодежная школа-конференция по органической химии*, Казань, 18-21 сентября 2017 г, с.165
 7. S.H.Mammadova, S.A.Garaybayli, V.L.Baghiyev. Thermodynamic evaluation of ethanol conversion routes, // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2018, No.1–2, pp.77-79
 8. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Термодинамическая оценка возможных путей превращения этанола, // *Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” XII Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları*, Bakı, 2018, s. 219
 9. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Исследование фазового состава медь оксидных систем, // *XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 15–17 мая 2018 г, с.379*

10. S.H.Mammadova, S.A.Garaybayli, V.L.Baghiyev. A study of the phase composition of copper-cerium oxide system // *Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level, 5th International School-Conference on Catalysis* Moscow, Russia, Abstracts, Novosibirsk, May 20-23, 2018, PP-II-12, pp.188
11. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Об активности бинарных цинк-медь оксидных катализаторов в реакции превращения этанола // *Материалы III всероссийской научной конференции (с международным участие «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» том 2, Синтез, исследование и технология гетерогенных катализаторов*, Иваново, 2018 , с. 187-189
12. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Рентгенографическое исследование Zn -Cu- O катализаторов // *Материалы научной конференции «Нагиевские чтения», посвященной 110-летию академика М.Нагиева*, Баку, 2018, с.194
13. Мамедова С.Г., Влияние кислотности Ce-Cu-O катализаторов на их активность в реакции превращения этанола // *Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XIII Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları*, BDU, Bakı, 2019, s.194
14. Мамедова С.Г. Зависимость активности бинарных Zn-Cu-O катализаторов от их кислотных свойств // *Проблемы современной науки и образования*, Россия ,2019, № 8 (141), с.5-8
15. Мамедова С.Г. Зависимость активности бинарных церий-медь оксидных катализаторов от их кислотных свойств // *Ученые записки, металлургия, АзТУ*, Баку, 2019, №3, с. 83-86
16. Мамедова С.Г., Багиев В.Л. Рентгенографическое исследование бинарных цинк-медь, хром-медь и церий-

- медь оксидных систем // *Научные известия, Сумгаит*, 2019, том 19, № 3, с.22-26
17. S.H.Mammadova, K.X.Aghayeva. Conversion of ethanol over binary copper containing catalysts // *Chemical problems*, Baku, 2020 ,No. 2 (18), pp.199-206
 18. S.H.Mammadova. Activity of Cr-Cu-O Catalysts in the Ethanol Conversion Reaction // *The International Conference on Actual Problems of Chemical Engineering-APCE* Baku, 2020, p.70-72
 19. S.H.Mammadova, A.A.Ahmadova. Dependence of activity Cr-Cu-O catalysts in reaction of dehydrogenation of ethanol from its phase composition // *Chemical problems, Baku*, 2021, No. (19), p.25-31
 20. S.H.Mammadova. Dependence of the activity of binary zinc - copper oxide catalysts on their structural properties // *New Materials, Compounds and Applications*, Baku, 2021, Vol.5, No.2, pp.144-148
 21. Мамедова С.Г. Изучение реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 на бинарных медьсодержащих катализаторах. // *Вестник Высших Технических Учебных Заведений Азербайджана*, Баку, 2021, Том 9, №5, с. 17-26

Dissertasiyanın müdafiəsi 3 fevral 2022-ci il tarixində saat 14.00-da AMEA-nın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə AMEA-nın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında www.kqkiamea.az yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 29 dekabr 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir

Çapa imzalanıb: 23.12.2021

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37351

Tiraj: 100