

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

PROPAN QAZINDAN KARBON NANOBORULARININ SİNTEZİ VƏ ONLARIN KARBOHİDROGENLƏRİN KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏ PROSESLƏRİNDƏ TƏDQIQI

İxtisas: 2316.01 – “Kimyəvi kinetika və kataliz”

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nərmin Ələsgər qızı Mustafayeva**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2026

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi
"Kimya İnstitutu" PHŞ-nin "Nanokatalizatorların iştirakı ilə
oksidləşmə prosesləri" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmlər doktoru, professor
Eldar Bahadır oğlu Zeynalov

Rəsmi opponətlər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmlər doktoru, professor
Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev

kimya elmlər doktoru, dosent
Aygün Zabit qızı Əliyeva

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Sima Məmməd qızı Zülfüqarova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya
Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi
"Kimya İnstitutu" PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.15
Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmlər doktoru, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Dissertasiya şurasının
elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmlər doktoru, professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

İŞİN ÜMUMİ XAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hazırda kimya sənayesində istifadə olunan katalitik sistemlərin əksəriyyəti metal və metal oksid tərkibli heterogen katalizatorlara əsaslanır. Bu tip katalizatorlar yüksək sabitliyə malik olsalar da, reaksiyaların aparılması üçün tələb olunan yüksək temperatur və təzyiq, çox miqdarda bahalı və nadir metalların istifadəsi, həmçinin ətraf mühitin çirklənməsi kimi problemlərlə səciyyələnir¹. Homogen katalizatorlar isə daha yüksək aktivlik və seçicilik nümayiş etdirsələr də, reaksiya mühitindən ayrılma və təkrar istifadə çətinliyi onların sənaye tətbiqini məhdudlaşdırır². Bu səbəbdən son onilliklərdə nanoölçülü katalizatorların, xüsusilə karbon əsaslı nanomateriallərin katalitik sistemlərdə tətbiqi sahəsində tədqiqatlar intensiv inkişaf etmişdir. Nanokatalizatorlar homogen və heterogen kataliz sistemlərinin üstünlüklərini birləşdirərək, həm yüksək aktivlik və seçicilik, həm də asan bərpa olunma və uzunmüddətli sabitlik təmin edir³. Nanoquruluşlu materialların böyük səth/həcm nisbəti, aktiv mərkəzlərin yüksək sıxlığı və elektron quruluşun idarə edilə bilməsi reaksiyaların daha səmərəli və enerji baxımından qənaətcil şəkildə aparılmasına şərait yaradır. Buna görə də nanoölçülü karbon əsaslı materialların katalitik reaksiyalarda istifadəsi böyük elmi maraq doğurur. Karbon nanoborular (KNB) yüksək elektrik keçiriciliyi, termiki sabitliyi və böyük spesifik səth sahəsi sayəsində metal hissəciklərin səthdə bərabər paylanması və reaktivlərin adsorbsiyası üçün effektiv daşıyıcı, həm də birbaşa katalizator kimi istifadəsini

¹ Akhtar, M.S., Ali, S., Zaman, W. Recent advancements in catalysts for petroleum refining // Catalysts, – 2024, 14 (12), - p. 1-22.

² Zhao, Y. A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion / Y.Zhao, K.Lu, H.Xu [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews, - 2021. v. 139, - p. 1-27.

³ Baruwa, A., Gbadeyan, O. J., Permaul, K. Revolutionizing biotechnology: the impact of nanocatalysts and nanomaterials—a comprehensive review // Discover Mater., – 2025, 5 (89), - p. 1-19.

təmin edir⁴. Xüsusilə dəmir tərkibli karbon nanoboru katalizatorları dəmirin dəyişkən valentlikli redoks xüsusiyyətləri və KNB-lərin nanoölçülü struktur sabitliyi hesabına karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında yüksək aktivlik və sabitlik nümayiş etdirə bilər. Fe tərkibli KNB katalizatorlarında səthdə formalaşan aktiv mərkəzləri həm oksigenin, həm də karbohidrogenin adsorbsiyasını və aktivləşməsinə asanlaşdırır, nəticədə reaksiyanın aşağı temperatur və təzyiq şəraitində səmərəli getməsinə təmin edir. İqtisadi baxımdan bu tədqiqatın aktuallığı ondan ibarətdir ki, Azərbaycanda geniş hasil edilən və çoxtonnajlı istehsalı mümkün olan propan qazı kimi ucuz və yerli xammaldan karbon nanoboruların sintezi həyata keçirilə bilər. Bu, yerli resurslardan istifadə etməklə nanomaterialların istehsalını, idxaldan asılılığın azaldılmasını və ekoloji cəhətdən təhlükəsiz katalitik texnologiyaların inkişafını təmin edir. Beləliklə, Fe-tərkibli karbon nanoboru katalizatorlarının karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyinin tədqiqi həm müasir katalizdə mövcud elmi problemlərin (aktivlik - struktur əlaqəsinin araşdırılması, yüksək aktivliyə malik katalizatorların işlənilib hazırlanması, enerji səmərəliliyi və ekoloji dayanıqlığın təmin edilməsi) həllinə yönəlmiş, həm də Azərbaycan üçün iqtisadi baxımdan səmərəli və sənaye tətbiqinə uyğun yeni nəsil katalizator sistemlərinin hazırlanmasını təmin edən aktual və strateji elmi istiqamət hesab olunur.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Tədqiqatın obyektı propan qazından sintez edilən çoxdivarlı karbon nanoborular (ÇDKNB) və onların katalitik xüsusiyyətləridir. Tədqiqatın predmeti isə karbon nanoboruların buxar fazada kimyəvi çökdürmə (CVD) metodu ilə sintez olunması və onların müxtəlif sinif karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyinin tədqiqidir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Tədqiqatın əsas məqsədi propan qazından karbon nanoborularının sintezi, alınmış KNB-lərin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin və karbohidrogenlərin oksidləşmə

⁴ Esteves, L.M., Oliveira, H.A., Passos, F.B. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, – 2018, 65 (1), - p. 1–15.

reaksiyalarında katalitik aktivliyinin öyrənilməsi, quruluş - aktivlik əlaqəsinin araşdırılmasından ibarətdir.

Tədqiqatın məqsədinə nail olmaq üçün qarşıya qoyulan vəzifələr aşağıdakı kimi planlaşdırılmışdır:

- Karbon xammalından (propan qazından) buxar fazada kimyəvi çökdürmə metodu ilə KNB-lərin sintez edilməsi, optimal sintez şərtlərinin (temperatur, qaz axınının sürəti, reaksiyanın müddəti) müəyyən edilməsi;
- Müasir tədqiqat üsulları vasitəsilə sintez olunmuş və seçilmiş KNB-lərin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin hərtərəfli öyrənilməsi;
- Karbon nanoboruların həm birbaşa katalizator, həm də daşıyıcı kimi istifadə olunması və hazırlanmış sistemlərin karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyinin, sabilliyinin tədqiqi;
- Sintez olunmuş metal (Fe) tərkibli karbon nanoboru əsaslı katalizatorlar üzərində kumolun oksidləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi;
- Katalizatorların quruluşu ilə katalitik aktivliyi arasındakı əlaqənin müəyyən edilməsi və reaksiyanın ehtimal olunan mexanizminin irəli sürülməsi.

Bu vəzifələr sintez prosesindən tutmuş katalitik tədqiqatlara qədər bütün mərhələlərdə sistemli və əhatəli tədqiqat aparılmasını təmin edir, nəticədə propan qazından alınan KNB-lərin yeni nəsil katalizator kimi istifadəsi üçün elmi əsaslar yaradılır.

Tədqiqat metodları. Sintez olunmuş ÇDKNB katalizator nümunələrinin kristal quruluşu X-ray difraksiya analizi (XRD), morfoloji xüsusiyyətləri isə Skanedic Elektron Mikroskopu (SEM) və Transmissiya Elektron Mikroskopu (TEM) üsulları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Bundan əlavə, katalizatorların iştirakı ilə baş verən oksidləşmə reaksiyalarının məhsul tərkibi qaz xromatoqrafiya - kütlə spektrometriya (GC–MS) analiz metodu ilə təhlil edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar aşağıdakılardır:

- Respublikamızda böyük miqyaslı istehsalı mümkün olan propan qaz xammalından ÇDKNB katalizator nümunələrinin sintezi;
- Sintez edilmiş katalizatorların müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə strukturunun araşdırılması;

- Tərkibində müxtəlif miqdarda Fe nanoklasterləri olan katalizator nümunələrinin müxtəlif sinif karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliyinin tədqiqi;

- Metal tərkibli karbon nanoboruların kataliz etdiyi reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Bu tədqiqat işində karbon nanoboru əsasında hibrid quruluşlu KNB - metal katalitik sistem sintez edilmişdir. Sintez prosesi zamanı KNB birbaşa metal səthində böyümüş, nəticədə metal hissəciklər KNB matrisi daxilində sabitləşərək ayrılmaz hibrid quruluş əmələ gətirmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu materialda metal və KNB bir-birindən asılı olmayan fazalar kimi deyil, vahid kompleks, katalitik mərkəz kimi fəaliyyət göstərir. Bu xüsusiyyət KNB-nin katalitik proseslərdə yalnız daşıyıcı deyil, həm də birbaşa aktiv komponent kimi çıxış etdiyini göstərir və KNB-nin katalitik mexanizminin elmi əsasda ilk izahı kimi təqdim olunur. Təklif edilən mexanizmə görə, KNB və metal arasında baş verən elektron qarşılıqlı təsir və yük ötürülməsi nəticəsində reaksiyada enerji baryeri azalır, aktivlik və sürət yüksəlir. Beləliklə, tədqiqat nəticəsində metalların səthdən yuyulmasına qarşı davamlı, sabit və effektiv işləyən yeni nəsil KNB-metal hibrid katalizatorların yaradılması üçün elmi baza formalaşdırılmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Son illərdə nanomateriallar və heterogen kataliz sahəsində aparılan tədqiqatlar enerji səmərəliliyinin artırılması və ekoloji təmiz texnologiyaların yaradılmasına yönəlmişdir. Bu iş propan qazı kimi ucuz xammaldan karbon nanoborularının sintezi və onların katalitik xüsusiyyətlərinin öyrənilməsini əhatə edir. Tədqiqatda sintez parametrlərinin KNB-lərin quruluşuna və katalitik aktivliyinə təsiri müəyyən edilmiş, onların idarə olunan sintezi üçün nəzəri baza yaradılmışdır. Eyni zamanda, KNB-lərin təmizliyinin, quruluşunun və tərkibindəki metal miqdarının katalitik aktivliyə və reaksiya sürətinə təsiri müəyyən edilərək quruluş - aktivlik əlaqəsi araşdırılmışdır. Bu nəticələr heterogen kataliz elminin inkişafına və yeni nəsil səmərəli katalizator sistemlərinin hazırlanmasına mühüm töhfə verir.

Praktiki baxımdan, propan qazının ilkin xammal kimi istifadəsi karbon nanoborularının sintezini iqtisadi və texnoloji cəhətdən daha

səmərəli edir. Ucuz və əlçatan resursların tətbiqi istehsal xərclərini azaldaraq, KNB-lərin sənaye miqyasında geniş istehsalına və istifadəsinə şərait yaradır. Əldə edilən KNB əsaslı katalizatorlar müxtəlif sinif karbohidrogenlərin mülayim reaksiya şəraitində oksidləşməsi, oksigenli birləşmələrin sintezi və s. kimi mühüm kimyəvi proseslərdə yüksək aktivlik və sabitlik nümayiş etdirir. Bu xüsusiyyətlər sənaye proseslərinin enerji səmərəliliyini artırmaqla yanaşı, ekoloji yüklənməni də azalda bilər. Eyni zamanda KNB əsaslı katalizatorlar sənaye və nəqliyyat emissiyalarında mövcud olan zərərli karbohidrogenlərin oksidləşdirilməsi yolu ilə atmosfer çirklənməsinin azaldılmasında perspektivli materiallar hesab olunur. Belə texnologiyalar enerji sektorunda və tullantıların zərərsizləşdirilməsində ekoloji dayanıqlığın artırılmasına mühüm töhfə verir. Beləliklə, aparılmış tədqiqat həm nəzəri səviyyədə KNB-lərin formalaşma və kataliz qanunauyğunluqlarını aydınlaşdırır, həm də praktiki səviyyədə ucuz, ekoloji baxımdan təmiz və səmərəli texnologiyaların işlənməsi üçün elmi əsas yaradır. Əldə olunan nəticələr nanomateriallar və heterogen kataliz sahəsində perspektivli katalitik proseslərin inkişafına töhfə verir.

Dissertasiya işinin aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda göstərilən beynəlxalq və respublika səviyyəli elmi konfranslarda təqdim olunmuş və geniş elmi müzakirəyə çıxarılmışdır: Abstracts of scientific conference “Nagiyev Readings” dedicated to the 110th anniversary of academician M.Nagiyev, (Baku, 2018); International scientific and practical conference "Innovative prospects for the development of oil refining and petrochemistry", dedicated to the 110th anniversary of academician V.S. Aliyev, (Baku, 2018); International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry, (Baku, 2019); Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” Beynəlxalq Elmi Konfransı, (Bakı, 2019); X International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, (Lviv, 2020).

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin, Yüksək

Texnologiyalar üzrə Tədqiqat Mərkəzində və “Kimya İnstitutu” Publik Hüquqi Şəxsinin “Nanokatalizatorların iştirakı ilə oksidləşmə prosesləri” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi giriş (11986 işarə), 4 fəsil (I fəsil – 57993 işarə, II fəsil – 42336 işarə, III fəsil – 19194 işarə, IV fəsil – 78504 işarə), nəticələr (2345 işarə) və istifadə olunan 188 ədəbiyyat siyahısından ibarət olmuşdur. İşin ümumi həcmi, 40 şəkil, 14 cədvəl və 4 sxem daxil olmaqla, 162 kompüter çap vərəqi və 212358 işarədən təşkil etmişdir.

Tədqiqat işinin dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işi çərçivəsində mövzuya dair 14 elmi əsər nəşr olunmuşdur ki, bunlara 9 elmi məqalə, 5 məruzə tezisi daxildir. Nəşr olunan məqalələrdən üçü tək müəllifli olmaqla, yeddisi beynəlxalq referativ bazalara və indeksləmə sistemlərinə daxil olan elmi jurnallarda çap edilmişdir. Məruzə tezislərinin hamısı beynəlxalq elmi konfrans materiallarında dərc olunmuşdur.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin **birinci fəslində** karbon nanoboruların strukturu, fiziki və kimyəvi xüsusiyyətləri, onların müxtəlif sintez metodları, istifadə olunan karbon mənbələri ətraflı şəkildə araşdırılmış, həmçinin karbon nanoboruların heterogen kataliz sahəsində tətbiqi ilə bağlı aparılmış müasir tədqiqatların vəziyyəti təhlil edilmiş, tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır [1, 4].

İkinci fəslində əsas karbon xammalı kimi propan qazından istifadə etməklə $\text{Fe@}\text{CDKNB}(\text{G-CVD-1})$ və $\text{Fe@}\text{CDKNB}(\text{G-CVD-5})$ çoxdivarlı karbon nanoboru nümunələrinin sintez metodikası təqdim edilmişdir. Müqayisəli tədqiqatların aparılması, eləcə də işin ilkin mərhələsində sınaq təcrübələrinin həyata keçirilməsi məqsədilə alternativ karbon mənbəyi kimi maye xammal olan tsikloheksandan istifadə etməklə $\text{Fe@}\text{CDKNB}(\text{CVD-179})$ və $\text{Fe@}\text{CDKNB}(\text{CVD-184})$ nümunələri də sintez edilmişdir. ÇDKNB-ların katalitik sistemlərdə daşıyıcı kimi tətbiq imkanlarının qiymətləndirilməsi və

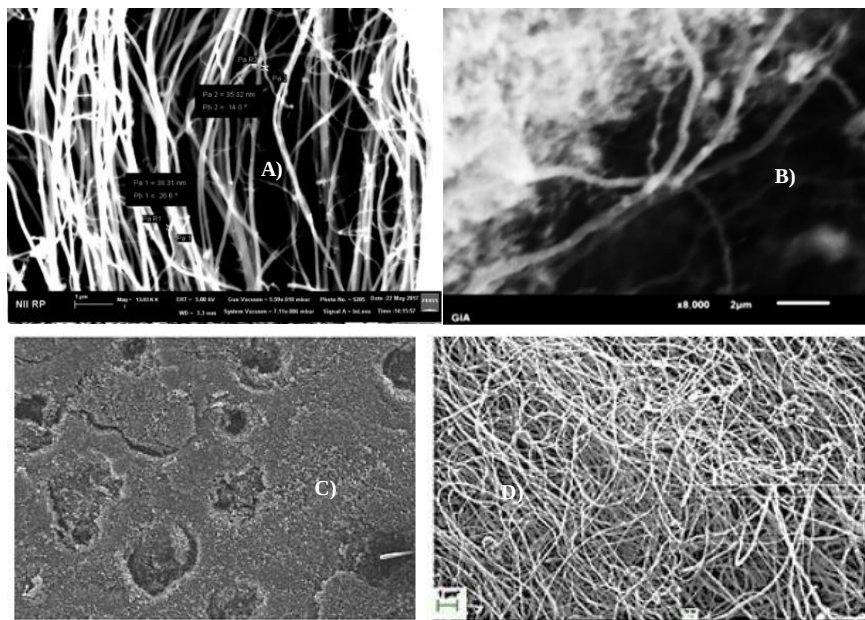
onların katalitik xassələrinin müqayisəli şəkildə öyrənilməsi məqsədilə nano ölçülü TiO_2 hissəciklərinin karbon nanoboruların səthinə modifikasiyası da həyata keçirilmişdir [5, 10].

Tədqiqat çərçivəsində iki müxtəlif karbon mənbəyinə əsaslanan nanotexnoloji sistemlərin müqayisəsi göstərmişdir ki, hər iki sistem tətbiq baxımından əlverişli xüsusiyyətlərə malikdir. Bununla belə, propan əsaslı CVD prosesi daha stabil idarə olunması, yüksək məhsuldarlığı və sənaye miqyasında tətbiq üçün geniş imkanları ilə üstünlük təşkil edir.

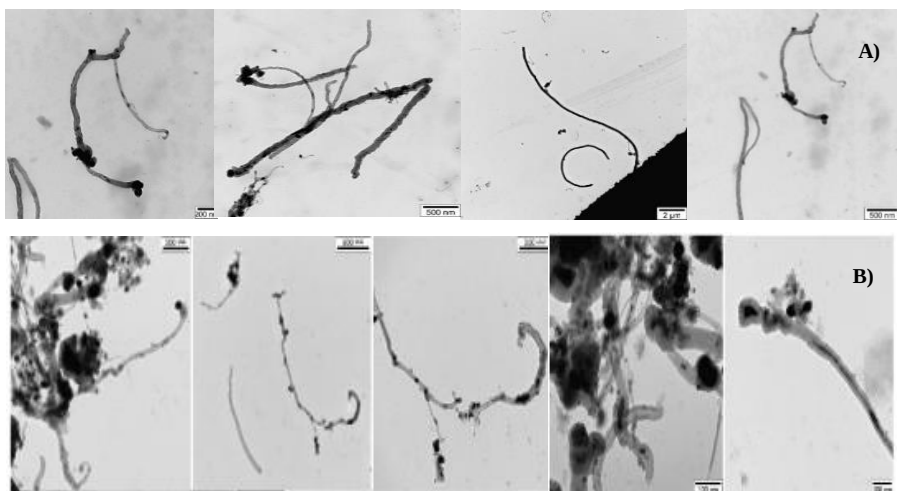
Tədqiqat işində Fe@CDKNB(G-CVD-1) və Fe@CDKNB(G-CVD-5) nümunələri normal atmosfer təzyiqində, buxar fazada kimyəvi çökmə üsulu ilə laboratoriya qurğusunda sintez edilmişdir. Sintez 900°C temperaturda ferrosen prekursorundan istifadə edilməklə aparılmış və əsas proses parametrlərinin alınan CDKNB -lərin morfoloji xüsusiyyətlərinə və məhsuldarlığına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ferrosenin miqdarının və propanın axın sürətinin iki dəfə artırılması məhsuldarlığın təxminən iki dəfə yüksəlməsinə və katalizatorun tərkibində Fe nanoklasterlərinin miqdarının artmasına səbəb olur [8, 13]. Sintez edilmiş karbon nanoboru əsaslı nümunələrin quruluşu, fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müasir analiz üsullarından istifadə etməklə tədqiq edilmişdir [4, 14]. SEM nəticələrinə əsasən, nümunələr əsasən homogen paylanmış boruşəkilli struktur və hamar səth ilə xarakterizə olunur (şəkil 1). Nanoboruların xarici diametri sintez şəraitindən asılı olaraq $\sim 10\text{--}40$ nm təşkil etmiş və minimal əyilmə ilə xarakterizə olunan xətti morfologiyaya malikdir. Görüntüdə nanoboruların sıx şəbəkə formasında bir-biri ilə dolaşdığı müşahidə olunur.

TEM analizləri nanoboruların konsentrik qrafen təbəqələrindən formalaşan çoxqatlı, uzun, boruşəkilli quruluşa malik olduğunu göstərmişdir (şəkil 2). Onların uclarında və səthlərində yerləşmiş qara nöqtələr şəklində görünən Fe nanohissəcikləri katalizatorun aktiv mərkəzlərini təmsil edir. Bəzi sahələrdə onların aqreqasiyası müşahidə olunmuşdur (şəkil 2 B).

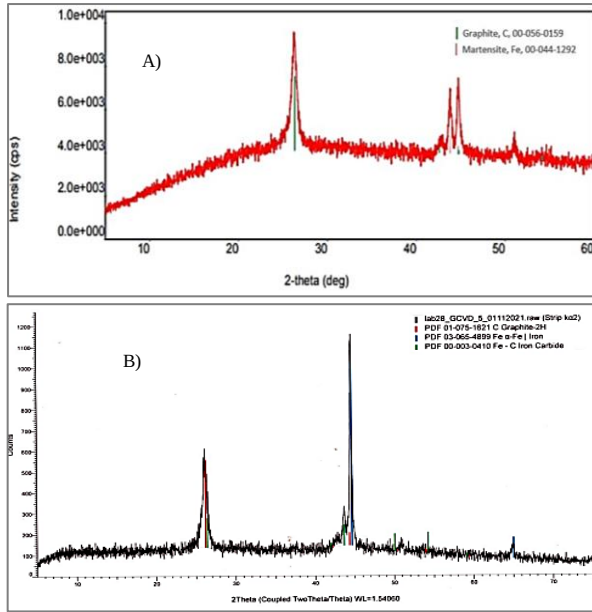
XRD nəticələri nümunədə kristallik qrafit fazasının mövcudluğunu təsdiq etməklə yanaşı, Fe və Fe_3C fazalarının da mövcud olduğunu göstərmişdir (şəkil 3).



Şəkil 1. Fe@ÇDKNB(CVD-179)(A), Fe@ÇDKNB(G-CVD-1)(B) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5)(C,D) nümunələrinin SEM analiz şəkilləri [3, 13, 14].

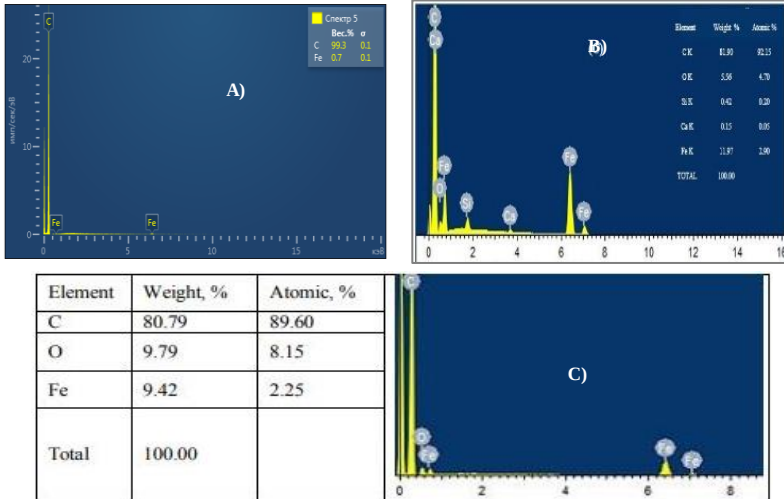


Şəkil 2. Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) (A) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) (B) nümunələrinin TEM analiz şəkilləri [13, 14].



Şəkil 3. Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) (A) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5)(B) nümunələrinin X-ray rentgen analiz şəkilləri [11, 12].

EDX spektrlərinin nəticələri nümunələrin əsasən karbon və dəmir elementlərindən təşkil olduğunu təsdiq etmişdir (şəkil 4).



Şəkil 4. Fe@ÇDKNB(CVD-179) (A), Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) (B) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) (C) nümunələrinin EDX analiz şəkilləri [3, 13, 14].

Ümumilikdə, SEM, TEM, XRD və EDX analizlərinin nəticələri sintez edilmiş Fe-tərkibli nümunələrin yaxşı kristallaşmış çoxdivarlı karbon nanoboru quruluşuna malik olduğunu təsdiq etmişdir.

ÇDKNB katalizator nümunələrinin tərkibindəki dəmirin miqdarını daha dəqiq müəyyən etmək məqsədilə kütlənin təyini metodundan istifadə edilmişdir (cədvəl 1)

Cədvəl 1.

ÇDKNB katalizator nümunələrində dəmirin (Fe) kütlə payı.

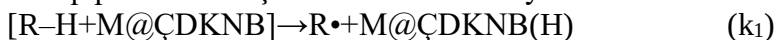
Katalizator nümunələri	Fe-in kütləsi (%)
Fe@ÇDKNB(CVD-184)	3.7
Fe@ÇDKNB(CVD-179)	3.1
Fe@ÇDKNB(G-CVD-1)	9.8
Fe@ÇDKNB(G-CVD-5)	22.8

Üçüncü fəsildə sintez edilmiş ÇDKNB katalizatorlarının müxtəlif karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarında katalitik aktivliklərinin öyrənilməsi üçün aparılan təcrübələrin metodikası verilmişdir. Reaksiya sürətinə təsir edən əsas amillər, o cümlədən temperatur, katalizatorun miqdarı və oksidləşdirici mühitin tərkibi müəyyən edilmişdir. Həmçinin, oksidləşmə proseslərində istifadə olunan qazometrik və qabarcıq tipli laboratoriya qurğularının iş prinsipi təsvir edilmişdir.

Dördüncü fəsildə metal-karbon nanoboru hibrid katalizatorlarının iştirakı ilə maye fazada müxtəlif sinif karbohidrogenlərin aerob oksidləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları araşdırılmışdır. Temperaturun və katalizatorun miqdarının reaksiya sürətinə təsiri öyrənilmiş, prosesin ehtimal olunan mexanizmi irəli sürülmüş və əldə olunan nəticələr müzakirə edilmişdir.

Kumolun Fe@ÇDKNB katalizatoru iştirakı ilə aerob oksidləşməsi ion-radikal mexanizmi üzrə baş verir. Proses həlledicisiz mühidə, hava oksigeninin iştirakı ilə aparılmışdır. Əldə edilmiş təcrübə nəticələrinə əsasən, kumolun Fe@ÇDKNB iştirakı ilə oksidləşməsi aşağıdakı ehtimal olunan mexanizm üzrə baş verir [8, 11].

Zəncirin başlanması mərhələsi (W₀): Təklif olunan mexanizmə əsasən katalitik aktivlik Fe nanohissəcikləri ilə ÇDKNB səthi arasında yaranan elektron qarşılıqlı təsiri hesabına formalaşır. Kumolun aromatik halqası KNB-nun səthi ilə π–π qarşılıqlı təsirə daxil olur, Fe mərkəzləri isə izopropil qrupunun üçlü C–H rabitəsinin zəifləməsinə səbəb olur. Bu mərhələdə ən zəif rabitə olan üçlü karbondan hidrogenin qopması asanlaşır və kumil radikalı yaranır.



Burada RH – kumol molekulu, R• - kumil radikalı, M - isə metaldır. Müəyyən edilmişdir ki, Fe@ÇDKNB katalizatorunun aktiv səthində kumol molekulunun adsorbsiya və aktivləşməsi nəticəsində yaranan R• radikalları sonrakı zəncirvari oksidləşmə mərhələlərinin davamı üçün əsas aktiv hissəciklər rolunu oynayır. Bundan əlavə, reaksiya mühitində karbohidrogen molekulalarının molekulyar oksigenlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində həm karbon mərkəzli R• radikalları, həm də hidroperoksid tipli HO₂• radikalları əmələ gəlir. Yaranan bu aktiv radikal hissəcikləri zəncirvari mexanizmin davam etməsinə və oksidləşmə prosesinin inkişafına səbəb olur.

Zəncirin davamı və inkişafı mərhələsi: Başlanma mərhələsində yaranmış karbon mərkəzli radikal kinetik cəhətdən qeyri-sabit olub dərhal havanın adsorbsiya olunmuş oksigeni ilə reaksiyaya girir. Oksigen bu mərhələdə radikallarla reaksiyaya girərək peroksi radikallarının əmələ gəlməsini təmin edir və zəncirin inkişafını davam etdirir. Eksperimental şəraitə əsasən, təklif olunan mexanizmdə oksigenin katalizator səthində adsorbsiya olunaraq qismən aktivləşmiş vəziyyətdə iştirak etdiyi qəbul edilmişdir:

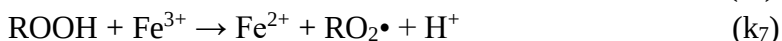
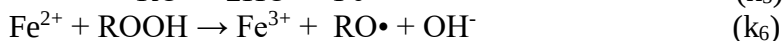


Əmələ gəlmiş peroksil radikal daha sonra başqa bir kumol molekulundan hidrogen atomunu qopararaq kumol hidroperoksidinin yaranmasına və yeni karbon mərkəzli radikalın formalaşmasına səbəb olur.



Bu mərhələlər zəncirin böyüməsi üçün əsasdır və kumol hidroperoksidinin əmələ gəlməsini izah edir.

Hidroperoksidin katalitik çevrilməsi və degenerativ şaxələnmə:
 Zəncirvari oksidləşmə prosesinin növbəti mərhələsində əmələ gəlmiş hidroperoksidlərin katalitik parçalanması Fe@ÇDKNB iştirakında baş verir. Zəncirvari oksidləşmə prosesinin inkişafı mərhələsində əmələ gələn kumol hidroperoksid Fe@ÇDKNB səthində ardıcıl redoks çevrilmələrinə məruz qalır. Bu mərhələdə katalitik mərkəz Fe^{2+}/Fe^{3+} redoks cütü vasitəsilə degenerativ şaxələnmə funksiyasını həyata keçirərək radikal zəncirin fasiləsiz davam etməsini təmin edir. ÇDKNB matrisi Fe^{2+}/Fe^{3+} redoks çevrilməsində elektron keçidini sürətləndirən keçirici kanal funksiyasını yerinə yetirir. Katalizator bu mərhələdə hidroperoksidlərin parçalanma sürətini artırır və induksiya dövrünün kəskin azalmasına səbəb olur.

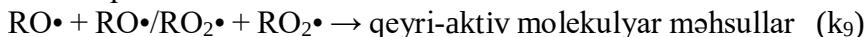


Bu qarşılıqlı çevrilmələr radikalların davamlı regenerasiyasını təmin edərək zəncirvari reaksiyanın intensivliyini saxlayır. Fe@ÇDKNB katalizatorunun sinergetik quruluşu - yəni keçid metal mərkəzləri ilə karbon nanoborularının elektron keçirici karkasının qarşılıqlı təsiri - hidroperoksidlərin sürətli və effektiv parçalanmasına şərait yaradır. Nəticədə sistemdə həm kumol hidroperoksidinin əmələ gəlməsi, həm də onun paralel şəkildə parçalanması baş vermiş və katalitik oksidləşmə prosesi katalizatorsuz şəraitdə aparılan analoji reaksiyalarla müqayisədə daha yüksək sürətlə həyata keçirilmişdir. Təklif olunan mexanizmə əsasən, bu iki proses arasında dinamik tarazlıq formalaşır və kumol hidroperoksid reaksiya mühitində müəyyən aşağı stasionar qatılıqda sabitləşərək aralıq məhsul kimi toplanır.

Ekspperimental nəticələrdə asetofenonun təxminən 47.1% selektivliklə əmələ gəlməsi hidroperoksidin Fe^{2+} ilə çevrilməsi nəticəsində yaranan alkoksi radikalının daxili β -parçalanması ilə izah edilir. Bu proses xüsusilə yüksək temperaturda (80°C) daha intensiv xarakter daşıyır:



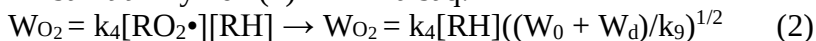
Zəncirin qırılma mərhələsi: Bu mərhələdə reaksiya mühitində yaranmış aktiv radikallar qarşılıqlı rekombinasiya reaksiyalarına daxil olaraq qeyri-aktiv molekulyar məhsullara çevrilir və nəticədə zəncirvari proses tədricən sönür.



Təklif olunan mexanizmə əsasən oksigenin sərf olunma sürəti sistemdə radikalların yaranması və onların rekombinasiyası arasındakı tarazlıqdan asılıdır. Stasionar vəziyyət qəbul edildikdə, radikalların yaranma sürəti onların terminasiya mərhələsində sərf olunma sürətinə bərabər olur. Bu halda peroksil radikalının qatılığı (1) ifadəsinin kvadrat kökü ilə müəyyən edilir.

$$[\text{RO}_2\cdot] = ((W_0 + W_d)/k_9)^{1/2} \quad (1)$$

Alınan ifadənin peroksil radikalının kumolla qarşılıqlı təsirini göstərən sürət tənliyində (2) nəzərə alsaq:



Nəticədə klassik radikal-zəncirvari mexanizmə uyğun olaraq oksidləşmə prosesinin sürəti aşağıdakı (3) tənliyi ilə ifadə edilə bilər:

$$W_{O_2} = (W_0 + W_d)^{1/2} k_4 k_9^{-1/2} [\text{RH}] \quad (3)$$

Burada W_0 – katalizatorun səthində kumulun aktivləşməsi nəticəsində ilkin radikalların əmələgəlmə sürətini, W_d – hidroperoksidin katalitik parçalanması nəticəsində əlavə radikalların əmələgəlmə sürətini, k_4 və k_9 – sürət sabitlərini, $[\text{RH}]$ – kumulun qatılığını xarakterizə edir [8, 14]. Tənlik (3)-dən göründüyü kimi, katalizatorun aktivliyi radikalların əmələgəlməsini sürətləndirməsi və bunun nəticəsində oksigenin sərf olunma sürətinin artması ilə əlaqələndirilə bilər. Digər tərəfdən, k_9 -un qiymətinin böyük olması radikalların rekombinasiya prosesinin sürətlənməsinə səbəb olur. Bu halda zəncirvari reaksiyaların davam etmə ehtimalı azalır və oksigenin sərf olunma sürəti aşağı düşür. Bu, radikal zəncirvari mexanizmi üçün xarakterik olan klassik kinetik qanunauyğunluqları əks etdirir.

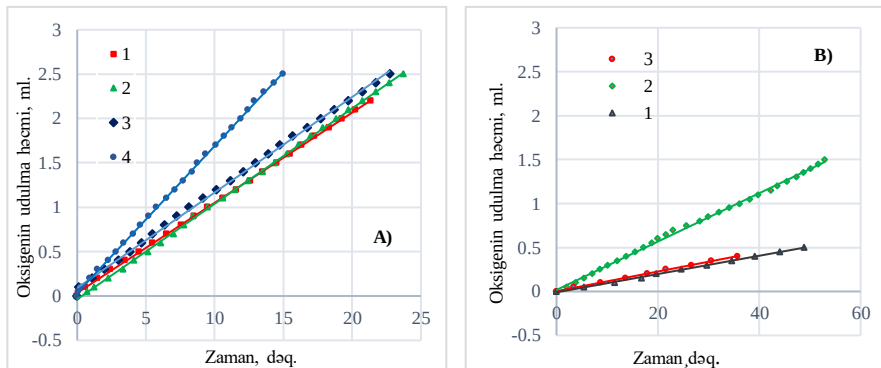
Karbon nanoboruların yüksək elektrik keçiriciliyi və inkişaf etmiş π -elektron sistemi onların yalnız daşıyıcı deyil, həm də elektron ötürülməsində iştirak edən aktiv komponent kimi çıxış etdiyini göstərir. Bu səbəbdən Fe@ÇDKNB sisteminin katalitik təsirini yalnız $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ valentlik keçidləri ilə izah etmək kifayət deyil. Fe

nanohissəcikləri ilə karbon nanoboruların səthi arasında baş verən elektron qarşılıqlı təsirlər aktiv mərkəzlərin elektron vəziyyətinə təsir etməklə oksigen və karbohidrogen molekullarının aktivləşməsini asanlaşdırır. Eyni zamanda, nanoboruların daxili kanalları və səth quruluşu metal hissəciklərinin aqreqasiyasının qarşısını alaraq onların yüksək dispersliyini təmin edir. Beləliklə, Fe@ÇDKNB sistemində katalitik aktivliyin formalaşması metal və karbon fazaları arasında elektron mübadiləsi, interfasial yük ötürülməsi və nanoməhdudlaşdırma effektlərinin birgə təsiri ilə əlaqələndirilə bilər.

Reaksiyanın əsasən kinetik nəzarətli şəraitində getdiyi ehtimal olunur. Buna induksiya dövrünün qısalması, hidroperoksidin sürətlə parçalanması və katalizator əlavə edildikdən sonra reaksiyanın sürətinin dərhal artması əsas verir. Reaksiya qarışdırılma şəraitində aparılmış və proses boyu reaksiya mühiti intensiv çalxalanmışdır. Qarışdırma katalizator hissəcikləri ilə reaksiya mühiti arasında kütlə və istilik ötürülməsini yaxşılaşdırmış, həmçinin oksigenin maye fazada daha bərabər paylanmasını təmin etmişdir. Buna görə də xarici diffuziyanın prosesə təsirinin minimal olduğu və reaksiyanın əsasən kinetik oblasda getdiyi qəbul edilmişdir.

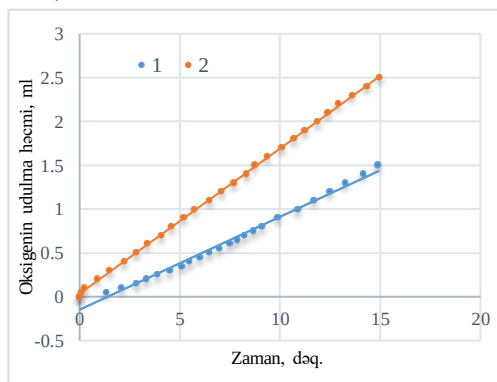
Tədqiqat çərçivəsində aparılmış sınaq eksperimentlərdə məqsəd, tərkibində 3.1% (Fe@ÇDKNB(CVD-179)) və 3.7% (Fe@ÇDKNB(CVD-184)) dəmir nanoklasterləri olan katalizator nümunələrinin oksidləşmə reaksiyalarında ilkin katalitik aktivliyinin mövcudluğunu tədqiq etmək olmuşdur. Reaksiya üçün əvvəlcə oksidləşdirilən maddə kimi, tərkibində $\sim 300 \text{ kC} \times \text{mol}^{-1}$ səviyyəsində rabitə enerjisinə malik, üçlü və ikili C-C rabitəsi olan, alkilaromatik karbohidrogenlərin nümayəndəsi kimi – müvafiq olaraq kumol və etilbenzol seçilmişdir. Alınmış nəticələrdən aydın olur ki, sabit temperaturda CVD-179 katalizatorunun miqdarlarının artırılması ilə reaksiyanın sürətinin yüksəldiyi müşahidə olunur (şəkil 5). 60°C temperaturda katalizatorsuz reaksiyanın sürəti aşağı olmuşdur ki, bu da prosesin müəyyən dərəcədə termiki aktivləşmə ilə getdiyini göstərir. CVD-179 katalizatorunun əlavə edilməsi reaksiyanın sürətini artırmış və onun kinetikasına təsir göstərmişdir (şəkil 5 A).

Katalizatorun bu aktivliyi etilbenzolun oksidləşməsi zamanı da müşahidə edilmişdir (şəkil 5 B) [2, 3].



Şəkil 5. Kumolun (A:0 mq (1), 5 mq (2), 10 mq (3), 20 mq (4)) və etilbenzolun (B:0 mq (1), 10 mq (2), 20 mq (3)) Fe@ÇDKNB(CVD-179) katalizatoru iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları (inisiator – AİBN, T= 60°C, P_{O₂(hava)} = 20 kPa).

Kumolun oksidləşməsi CVD-184 nümunəsi ilə də aparılmışdır. CVD-184, CVD-179-un təmizlənməmiş ilkin nümunəsidir. Eyni miqdarda katalizator istifadə edildikdə CVD-179 daha yüksək aktivlik göstərmişdir (şəkil 6).

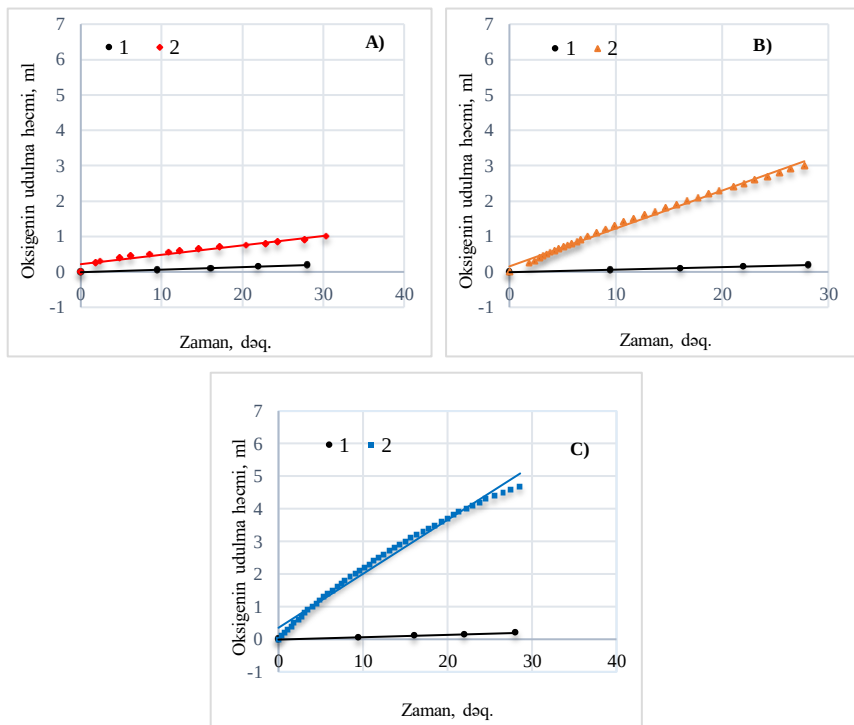


Şəkil 6. Kumolun Fe@ÇDKNB(CVD-179) (1) və Fe@ÇDKNB(CVD-184) (2) katalizatorları iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları (T= 60°C, inisiator – AİBN, P_{O₂(hava)} = 20 kPa, ÇDKNB: 20 mq).

Bu fərq katalitik aktivliyin yalnız dəmirin miqdarı ilə deyil, nümunənin səthinin təmizliyi ilə də bağlı olduğunu göstərir. CVD-184-ün aşağı aktivliyi sintezdən sonra səthdə qalan qətranvari maddələr, politsiklik aromatik birləşmələr və digər yan məhsullarla əlaqələndirilir. Bu maddələrin aktiv mərkəzləri örtməsi katalitik aktivliyin azalmasına səbəb olmuşdur.

ÇDKNB-ların daşıyıcı kimi xüsusiyyətlərini qiymətləndirmək və müqayisəli tədqiqat aparmaq məqsədilə laboratoriyada hazırlanmış $\text{TiO}_2@\text{ÇDKNB}$ katalizatorunun kumolun oksidləşməsi və kumol hidroperoksidin parçalanması reaksiyalarındakı katalitik aktivliyi öyrənilmişdir [6, 7]. Təcrübi nəticələrə əsasən, kumolun aerob oksidləşməsi üçün 100°C -dən yuxarı temperatur, ən azı 2 saat reaksiya müddəti və 1 kütl.% katalizator miqdarı əlverişli hesab edilmişdir. Bu şərtlərdə barbotaj tipli qurğuda 6 saat ərzində aparılan təcrübələrdə kumolun maksimum konversiyası 76,38% olmuş və katalizator dörd ardıcıl istifadə dövründə aktivliyini əsasən saxlamışdır. Sonrakı dövrlərdə isə aktivliyin azalması müşahidə edilmişdir. Alınmış nəticələr $\text{TiO}_2@\text{ÇDKNB}$ kompozitinin 100°C -dən yuxarı temperaturda kumolun aerob oksidləşməsi zamanı əmələ gələn hidroperoksidlərin parçalanmasını sürətləndirdiyini göstərir. Bu nəticələr kumolun inisiator iştirakı ilə oksidləşməsi zamanı oksigenin udulmasının kinetik tədqiqindən alınmış məlumatlarla uyğunluq təşkil edir.

Sınaq təcrübələrindən əldə olunan müsbət nəticələrə əsasən, tədqiqatın əsas mərhələsində propandan buxar fazada kimyəvi çökmə üsulu ilə sintez edilmiş $\text{Fe}@\text{ÇDKNB}(\text{G-CVD-1})$ və $\text{Fe}@\text{ÇDKNB}(\text{G-CVD-5})$ nümunələrinin müxtəlif karbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarındakı katalitik aktivliyi tədqiq edilmişdir [6]. Kumolun model oksidləşmə reaksiyasında hər iki katalizator üçün temperaturun və katalizator miqdarının artırılması katalitik aktivliyin yüksəlməsi ilə müşayiət olunmuşdur. Şəkil 7-də G-CVD-1 katalizatorunun 60°C -də müxtəlif miqdarlarda istifadə edilməsinin kumolun oksidləşmə reaksiyasının sürətinə təsiri göstərilmişdir.

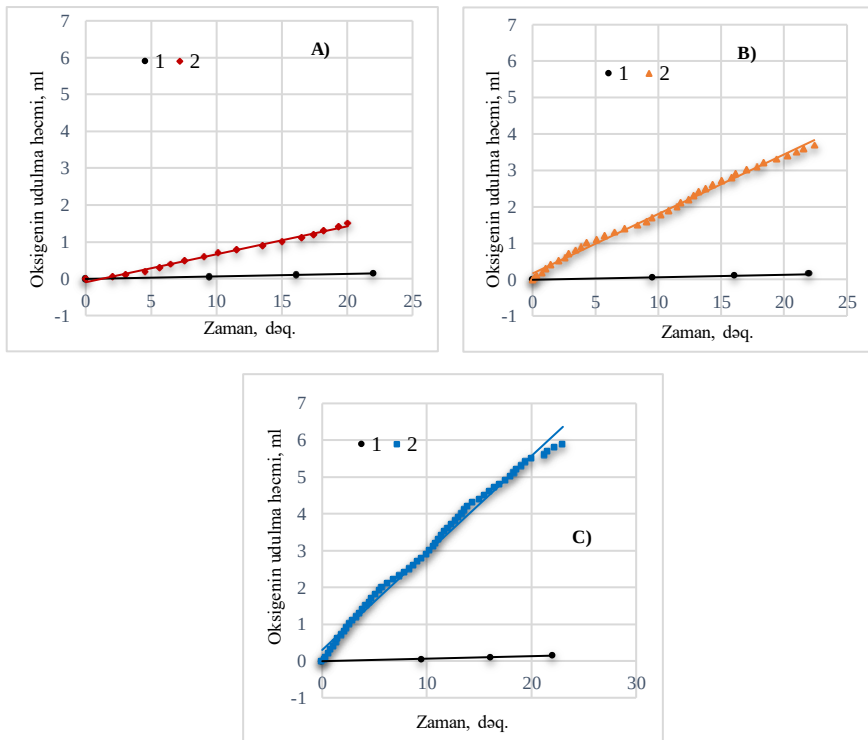


Şəkil 7. Kumulun Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatoru iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2(\text{hava})} = 20 \text{ kPa}$, (A): 0 mq (1), 5 mq (2(A)); 10 mq (2(B)); 20 mq (2(C))).

Katalizatorsuz şəraitdə reaksiya sürəti çox aşağı olmuşdur ($7,2 \text{ mm}^3 \times \text{dəq}^{-1}$). G-CVD-1 əlavə edildikdə isə reaksiya sürəti nəzərəcarpacaq dərəcədə artmış və katalizatorun miqdarının yüksəldilməsi ilə mütənasib dəyişmişdir. Bu nəticələr G-CVD-1 nümunəsinin kumulun oksidləşməsində yüksək katalitik aktivliyə malik olduğunu göstərir.

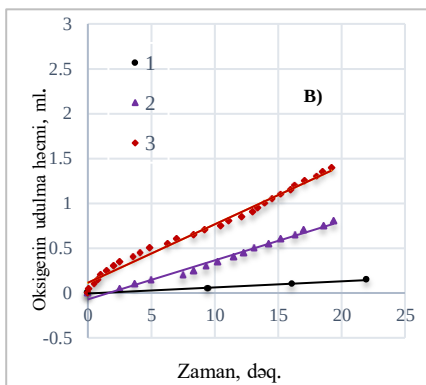
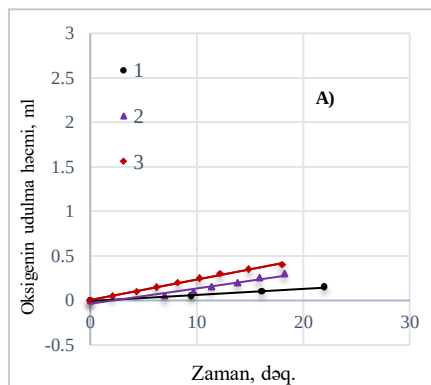
Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatoru iştirakında kumulun oksidləşdirilməsi eyni zamanda 80°C -də tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr şəkil 8-də əks olunmuşdur. Nəticələrə əsasən 20 mq G-CVD-1 katalizatorunun iştirakı ilə aparılan reaksiyada müşahidə olunan sürət bütün digər eksperimentlərlə müqayisədə ən yüksək olmuşdur. Bu fakt, heterogen katalizatorların kinetikaya təsirini izah edən səthi

adsorbsiya və aktiv mərkəzlər nəzəriyyəsinə tam uyğun gəlir. Katalizator miqdarının artırılması reaksiya sistemində daha çox aktiv mərkəzlərin yaranmasına şərait yaradır və nəticədə, reaksiyanın ümumi sürəti yüksəlir. Həmçinin katalizatorun iştirakı induksiya periodunu aradan qaldırdığını və reaksiyanın ilk andan başlayaraq daha sürətli getdiyi müşahidə edilmişdir.



Şəkil 8. Kumulun Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatoru iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2(\text{hava})} = 20 \text{ kPa}$, 0 mq (1), 5 mq (2(A)), 10 mq (2(B)) 20 mq (2(C))).

Oxşar nəticələr Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatorunun iştirakı ilə kumulun aerob oksidləşməsi zamanı da əldə olunmuşdur. Ən yüksək reaksiya sürəti 80°C temperaturda 20 mq katalizator istifadə edildikdə müşahidə olunmuşdur (şəkil 9).



Şəkil 9. Kumulun Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatoru iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları ($T_A = 60^\circ\text{C}$, $T_B = 80^\circ\text{C}$, $P_{O_2(\text{hava})} = 20 \text{ kPa}$, ÇDKNB: 0 mq (1), 10 mq (2), 20 mq (3)).

Cədvəl 2-də kumulun Fe@ÇDKNB(CVD-1) və Fe@ÇDKNB(CVD-5) katalizatorlarının iştirakı ilə aerob oksidləşməsi zamanı volyumetrik üsul ilə hesablanmış reaksiya sürətləri verilmişdir. Hesablamalar Excel proqramında aparılmışdır. Bütün tədqiq olunan şəraitlərdə CVD-1 katalizatoru CVD-5 ilə müqayisədə daha yüksək katalitik aktivlik göstərmişdir.

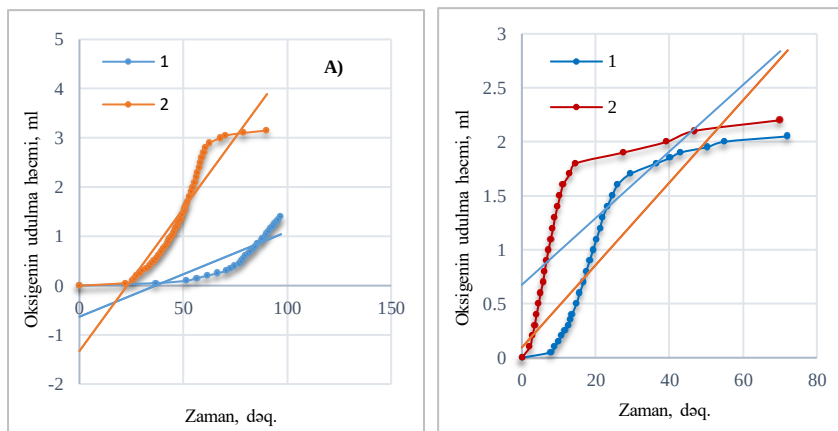
Cədvəl 2.

Kumulun Fe@ÇDKNB(CVD-1) və Fe@ÇDKNB(CVD-5) katalizatorları iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı hesablanmış ümumi reaksiya sürətləri.

№	T, °C	$m_{\text{kat.}}, \text{mq}$	$W, \text{mm}^3 \cdot \text{dəq}^{-1}$	
			CVD-1	CVD-5
1	60	5	26.5	8
	80		45.3	19.8
2	60	10	107.1	34.6
	80		132.2	71.9
3	60	20	165.5	98.5
	80		190.9	158.1

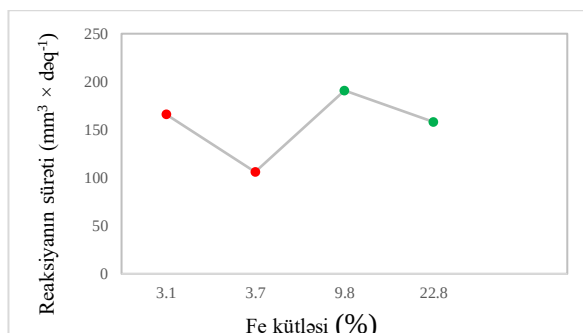
Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatorunun katalitik aktivliyi alitsiklik və alifatik karbohidrogenlərin nümayəndələri olan dekalın və tetradekanın oksidləşmə reaksiyalarında da öyrənilmişdir. Nəticələrə əsasən, hər iki karbohidrogenin oksidləşməsində

Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatorunun daha yüksək katalitik aktivliyi 140°C temperaturda müşahidə edilmişdir (şəkil 10).



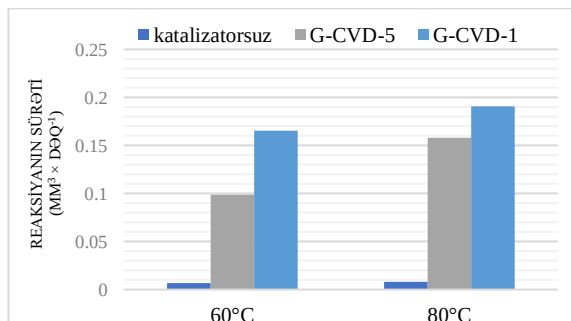
Şəkil 10. Dekalinin (A) və tetradekanın (B) Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatoru iştirakında aerob oksidləşməsi zamanı oksigen udulmasının kinetik asılılıqları ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2(\text{hava})} = 20 \text{ kPa}$, 0 mq (1), 20 mq (2)) [12].

Katalizatorun aktivliyi birbaşa onun strukturundakı aktiv metal nanoklasterləri ilə bağlıdır. Şəkil 11-də sabit şəraitlərdə tədqiq olunan 4 katalizator nümunəsinin metal nanoklasterlərinin miqdarından asılı olaraq katalitik aktivliyin necə dəyişdiyi göstərilmişdir. Nəticələrə görə, 3,1% metal tərkibli CVD-179 nümunəsinin aktivliyi 9,8% metal tərkibli G-CVD-1 nümunəsindən aşağı olmuşdur. Metalın kütlə payının 22,8%-ə qədər artırılması (G-CVD-5) da katalitik aktivliyin yüksəlməsinə səbəb olmamış, əksinə onun azalması müşahidə edilmişdir. Metal yükünün həddindən artıq artırılması nanohissəciklərin aqreqasiyasına, iri klasterlərin əmələ gəlməsinə, aktiv səth sahəsinin azalmasına və məsələlərin qismən blokklanmasına səbəb ola bilər. Bu baxımdan G-CVD-1 nümunəsinin yüksək aktivliyi metalın ümumi miqdarı ilə yanaşı, onun katalizator səthində yüksək dispersliyi və aktiv mərkəzlərin daha əlçatan olması ilə əlaqələndirilmişdir.



Şəkil 11. Sabit şəraitdə metalın (Fe) miqdarının kimyəvi reaksiyanın sürətinə təsiri (3,1 % və 3,7 % Fe tərkibli nümunələr üçün AİBN istifadə edilmişdir).

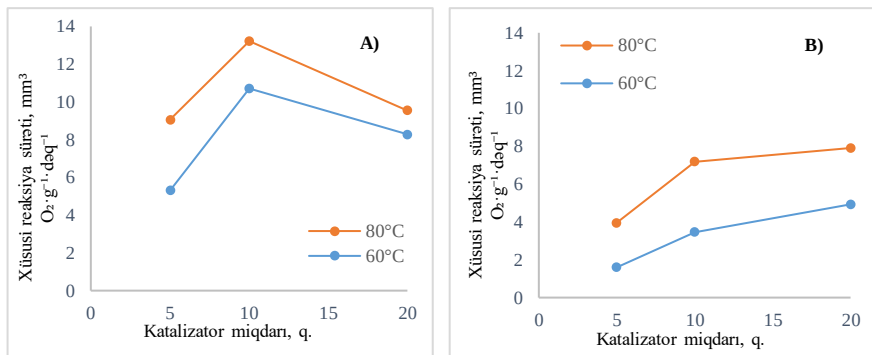
Eksperimental nəticələr bütün katalizatorların iştirakında temperaturun artması ilə reaksiya sürətinin yüksəldiyini göstərmişdir. Şəkil 12-də verilən məlumatlara əsasən, G-CVD-1 və G-CVD-5 nümunələrinin müqayisəsində temperatur artdıqca daha yüksək katalitik aktivlik G-CVD-1 katalizatorunda müşahidə olunmuşdur.



Şəkil 12. İstifadə edilmiş Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizator nümunələrinin katalitik aktivliklərinin müqayisəsi.

Tədqiqatların nəticələrinə əsasən, katalizatorun miqdarının 20 mq-a qədər artırılması ümumi reaksiya sürətinin maksimuma çatmasına səbəb olmuşdur (cədvəl 2). Lakin vahid katalizator kütləsinə düşən reaksiya sürəti (xüsusi reaksiya sürəti) nəzərə alındıqda, optimal miqdar 10 mq müəyyən edilmişdir (şəkil 13). Katalizator miqdarının 10 mq-dan artıq artırılması ümumi reaksiya

sürətinə cüzi təsir göstərmişdir. Bu hal əlavə aktiv mərkəzlərin tam istifadə olunmaması ilə əlaqələndirilə bilər. Buna görə, prosesin səmərəliliyi baxımından optimal katalizator miqdarı 10 mq qəbul edilmişdir.



Şəkil 13. Müxtəlif temperaturalarda katalizator miqdarından asılı olaraq 1 qram katalizatora düşən reaksiya sürətinin (xüsusi reaksiya sürəti) dəyişməsi. (A) - Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) və (B) - Fe@ÇDKNB(G-CVD-5).

Katalizatorun iştirakı kumolun çevrilmə dərəcəsinə və oksidləşmə məhsullarının paylanmasına əhəmiyyətli təsir göstərmişdir. G-CVD-1 katalizatoru iştirakında qarbarcıq tipli qurğuda aparılmış eksperimentdə məhsulların tərkibi GC–MS üsulu ilə müəyyən edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3.

Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun iştirakı ilə kumolun çevrilmə dərəcəsi və reaksiya məhsullarının selektiv paylanması.

Katalizator	Çevrilmə, %	Məhsul paylanması, %						
		AsF	PP	KHP	AMS	BA	Fenol	Digər
G-CVD-1	91.5	47.1	34.3	7.3	4.2	3.5	1.9	1.7

Katalizator – 20 mq; kumol – 25 ml; T = 80°C; reaksiya müddəti 6 saat; AsF – asetofenon, PP – 2-fenil-2-propanol, KHP – kumolhidroperoksid, AMS - α-metil stiol, BA – benzaldehid.

Cədvəl 3-də təqdim olunan nəticələrə əsasən, Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun iştirakı ilə kumolun oksidləşməsi zamanı 91.5% çevrilmə dərəcəsinin əldə olunması katalizatorun yüksək aktivliyini nümayiş etdirir. Məhsul paylanmasında asetofenonun (47.1%) və 2-fenil-2-propanolun (34.%) üstünlük təşkil etməsi reaksiyanın əsasən izopropil qrupundakı üçlü karbon üzərindən selektiv oksidləşmə yolu ilə getdiyini göstərir.

Kumol hidroperoksidin nisbətən aşağı miqdarda (7.3%) aşkarlanması onun aralıq məhsul kimi əmələ gəldikdən sonra son məhsullara çevrildiyini təsdiqləyir.

Tədqiqatımızda Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatorlarının müxtəlif temperatur və miqdarlarda katalitik aktivliyi nəzərə alınaraq, aktivləşmə enerjisi Arrhenius tənliyi ilə hesablanmışdır. Reaksiyanın aktivləşmə enerjisi, volyumetrik üsulla oksigenin udulma sürətlərindən hesablandığından, effektiv aktivləşmə enerjisi olaraq qəbul edilmişdir. Bütün eksperimentlərdə reaksiya şəraiti eyni olduğuna görə, sürət ifadəsindəki qatılıqdan asılı olan termin sabit qalır və buna görə də sürət sabitləri yerinə reaksiya sürətlərindən istifadə edilməsi aktivləşmə enerjisinin hesablanmasına təsir göstərmir. G-CVD-1 və G-CVD-5 katalizatorları üçün hesablanmış aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4.

Kumolun Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) və Fe@ÇDKNB(G-CVD-5) katalizatoru iştirakında oksidləşmə reaksiyasının kinetik parametrləri.

Katalizatorlar	$m_{\text{kab}}, \text{mq}$	$W_2/W_1, \text{mm}^3 \times \text{dəq}^{-1}$	Aktivləşmə enerjisi, $\text{kkal} \times \text{mol}^{-1}$	
G-CVD-1	5	1.709	E_1	6.26
	10	1.234	E_2	2.46
	20	1.154	E_3	1.67
G-CVD-5	5	2.475	E_1	10.6
	10	2.078	E_2	8.56
	20	1.605	E_3	5.52

Cədvəl 4-də verilmiş aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri G-CVD-1 katalizatorunun daha yüksək effektivliyə malik olduğunu bir daha

göstərir. Əldə edilmiş nəticələr heterogen katalitik sistemlər üçün məqbul hesab olunur.

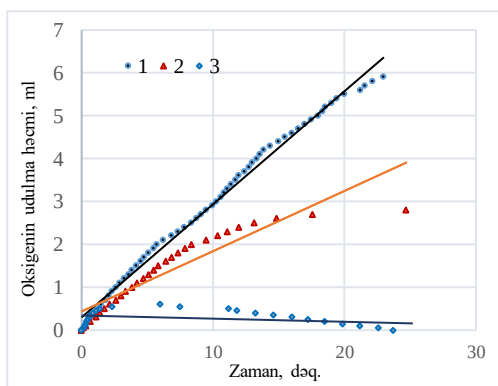
Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatoru istifadədən sonra sadə filtrlənmə yolu ilə sistemdən ayrılmış və daha sonra katalizator, aktivliyində nəzərəcarpacaq dəyişiklik olmadan bir neçə dəfə təkrar istifadə edilmişdir. Cədvəl 5 göstərir ki, katalizator iştirakında reaksiyada ardıcıl 7 tsikl ərzində konversiyanın cüzi dəyişməsi qeydə alınmışdır. Təkrar sınaqlar zamanı reaksiya sürətində ciddi azalmanın müşahidə olunmaması, dəmir nanoklasterlərinin karbon karkası daxilində sızmaya məruz qalmadığını və katalitik mərkəzlərin yüksək kimyəvi/struktur sabilliyini göstərmişdir.

Cədvəl 5.

Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun təkrar istifadə oluna bilərliyi üzrə tədqiqatlar.

Reaksiya tsikli	I	II	III	IV	V	VI	VII
Reaksiyanın sürəti (mm ³ × dəq ⁻¹)	190.9	190.1	189.5	189.5	188.7	188.5	187.9
Kumul çevrilməsi (%)	91.5	90.9	90.4	89.2	88.7	88.5	88.1

Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) və homogen Co(CH₃COO)₂ katalizatorlarının kumulun aerob oksidləşməsində katalitik davranışı eyni eksperimental şəraitdə müqayisə edilmişdir. Şəkil 14-də verilmiş oksigenin udulmasının zamandan asılılıq kinetik əyrilərindən görüldüyü kimi, Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) iştirakı ilə proses daha yüksək sürətlə və davamlı şəkildə gedir. Belə ki, reaksiya sürəti G-CVD-1 üçün 190,9 mm³·dəq⁻¹, Co(CH₃COO)₂ üçün isə 14,6 mm³·dəq⁻¹ olmuşdur. Bu göstəricilər heterogen Fe@ÇDKNB katalizatorunun seçilmiş şəraitdə kobalt (II) asetatla müqayisədə daha yüksək katalitik aktivliyə malik olduğunu göstərir. Co(CH₃COO)₂ iştirakı ilə oksigenin udulmasının əsasən reaksiyanın ilk 3–5 dəqiqəsində baş verməsi və sonrakı mərhələdə kəskin azalması prosesin davamlılığının aşağı olduğunu göstərir.



Şəkil 14. Fe@ÇDKNB(G-CVD-1)(1), TiO₂@ÇDKNB(2) və Co(CH₃COO)₂(3) katalizatorları üçün kumolun aerob oksidləşmə reaksiyasında oksigenin udulma sürətlərinin müqayisəsi (kumol =10 ml, katalizator = 20 mq, T=80°C).

Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun katalitik aktivliyi tərəfimizdən sintez edilmiş TiO₂@ÇDKNB sistemi ilə də müqayisə edilmişdir. Eyni reaksiya şəraitində hər iki katalizatorla oksigenin udulması müşahidə olunsada, G-CVD-1 nümunəsində prosesin sürəti daha yüksək olmuşdur (şəkil 14). Bu nəticə seçilmiş şəraitdə Fe-tərkibli aktiv mərkəzlərin oksigen və kumolun aktivləşdirilməsində TiO₂ əsaslı sistemdən daha səmərəli olduğunu göstərir. Əvvəlki nəticələrə əsasən, TiO₂@ÇDKNB daha yüksək temperaturda, əsasən 120°C-dən yuxarı şəraitdə yüksək aktivlik göstərmiş və maksimum kumol çevrilməsi 76,38% olmuşdur. Katalizator dörd ardıcıl tsikl ərzində aktivliyini saxlamış, sonrakı tsikllərdə isə azalma müşahidə edilmişdir. Bunun əksinə, Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) daha aşağı temperaturda yüksək aktivlik göstərmiş və yeddi ardıcıl tsikl ərzində katalitik xüsusiyyətlərini qorumuşdur. Beləliklə, G-CVD-1 katalizatoru həm temperatur baxımından daha əlverişli şəraitdə işləməsi, həm də təkrar istifadə zamanı daha yüksək sabitlik göstərməsi ilə TiO₂@ÇDKNB sistemindən üstün aktivlik göstərmişdir.

Ümumilikdə əldə edilmiş nəticələr göstərir ki, Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalitik sistemində karbon nanoboruları yalnız daşıyıcı rolunda çıxış etməyərək, metal nanohissəcikləri ilə birlikdə vahid

aktiv katalitik sistem formalaşdıraraq müxtəlif sinif karbohidrogenlərin aerob oksidləşmə reaksiyalarında yüksək katalitik aktivlik göstərmişdir. Bu xüsusiyyət Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun mürəkkəb karbohidrogen qarışıqlarının aerob oksidləşməsi proseslərində perspektivli katalizator kimi qiymətləndirməyə imkan verir.

NƏTİCƏLƏR

1. Buxar fazasında kimyəvi çökdürülmə üsulu ilə Fe@ÇDKNB katalizator nümunələri sintez edilmişdir. Katalizator nümunələrinin tərkibi, quruluşu və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müasir analitik üsullarla öyrənilmişdir. Analizlərlə sintez zamanı Fe nanoklasterləri ferrosenin termiki parçalanması nəticəsində əmələ gələrək karbon nanoboruları matrisinin həm daxili kanallarında, həm də səthində immobilizə olunmuş vəziyyətdə paylandığı müəyyən edilmişdir [7, 11, 13, 14].

2. Müqayisəli təhlil əsasında müəyyən edilmişdir ki, propan əsaslı qaz-faza CVD üsulu tsikloheksan əsaslı aerosol CVD üsulu ilə müqayisədə karbon nanoborularının sintezi zamanı Fe yükünün 3,7%-dən 22,8%-ə qədər artırılması, 30 dəqiqə ərzində 0,55–1,6 q daha yüksək məhsuldarlığın əldə olunması və daha az yan karbon fazalarının əmələ gəlməsi ilə səciyyələnmişdir [3, 13, 14].

3. Propan qazından sintez olunmuş Fe@ÇDKNB katalizatorları arasında maksimum katalitik aktivlik 9,8% Fe tərkibli Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) nümunəsində müəyyən edilmiş və kumolun maye fazada oksidləşməsində 91,5% konversiya əldə olunmuşdur. Fe miqdarının artırılması katalitik aktivliyin azalması ilə müşayiət edilmişdir [14].

4. Tədqiqat nəticələri göstərmişdir ki, reaksiya temperaturunun optimal olaraq 80°C, katalizatorun miqdarının isə 10 mq seçilməsi Fe@ÇDKNB katalizatorunun maksimum katalitik aktivliyini təmin edir. G-CVD-1 nümunəsində müşahidə olunan yüksək aktivlik metal nanohissəcikləri ilə karbon nanoboruları arasında yaranan sinergetik qarşılıqlı təsirin katalitik prosesi gücləndirməsi ilə əlaqələndirilmişdir [14].

5. Fe@ÇDKNB katalizatorlarında struktur-aktivlik əlaqəsi müəyyən edilmişdir: metal nanohissəciklərinin ölçüsünün, ÇDKNB daxilində miqdarının azalması və ÇDKNB səthində homogen paylanması katalitik aktivliyin artmasına səbəb olmuşdur ki, bu da ÇDKNB-nin daxilində immobolizə olunmuş metal nanoklasterlərinin katalitik prosesdə mühüm rol oynadığını göstərir [13].

6. Kumolun oksidləşmə reaksiyasında Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatoru $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ və $\text{TiO}_2@\text{ÇDKNB}$ katalizatorları ilə müqayisədə daha yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirmişdir. Eyni reaksiya şəraitində maksimum reaksiya sürəti G-CVD-1 üçün $190,9 \text{ mm}^3 \times \text{dəq}^{-1}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ və $\text{TiO}_2@\text{ÇDKNB}$ katalizatorları üçün isə müvafiq olaraq $14,6$ və $150,5 \text{ mm}^3 \times \text{dəq}^{-1}$ olmuşdur [9, 10, 12].

7. Fe@ÇDKNB(G-CVD-1) katalizatorunun metalsız ÇDKNB sistemi ilə müqayisəsi göstərmişdir ki, karbon nanoborular yüksək elektron keçiricilik xüsusiyyəti hesabına bu katalitik sistemdə aktiv daşıyıcı rolunu oynayaraq, Fe nanohissəcikləri ilə birlikdə katalitik aktivliyin formalaşmasında birgə, hibrid katalitik sistem kimi iştirak edir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi nəşrlərdə dərc edilmişdir:

1. Zeynalov, E.B., Huseynov, A. B., Magerramova, M. Y., Salmanova, N. I., Abdurehmanova, N. A. Impact of as-prepared carbon nanotubes on the chain oxidation reactions of hydrocarbons // International scientific and practical conference "Innovative prospects for the development of oil refining and petrochemistry", dedicated to the 110th anniversary of academician V.S. Aliyev – Baku: – 2018, – p. 133.
2. Zeynalov, E.B., Huseynov, A.B., Friedrich, J.F., Magerramova, M.Y., Abdurehmanova, N. A. Testing of carbon nanotubes as possible active constituents in a model oxidation environment // Abstracts of scientific conference “Nagiyev Readings” dedicated to the 110th anniversary of academician M.Nagiyev-Baku: - 2018, - p. 145.

3. Abdurahmanova, N.Ə., Zeynalov, E.B., Hüseynov, Ə.B., Əhmədova, L.İ., Nadiri, M.İ., Nağıyev, Y.M. Tsikloheksandan termokatalitik piroliz yolu ilə alınan çoxlaylı karbon nanoborularının alkil aromatik karbohidrogenlərin oksidləşmə proseslərinə təsiri // Azərbaycan Texniki Universitetinin Elmi Əsərləri, – Bakı: – 2018, – № 3, – s. 78-85.
4. Zeynalov, E. B., Friedrich, J. F., Tagiyev, D. B., Huseynov, A. B., Magerramova, M. Y., N.A.Abdurahmanova. Review on nanostructures from catalytic pyrolysis of gas and liquid carbon sources // Materials Testing, – Germany: – 2018, – № 7–8, – p. 783–793.
5. Abdurəhmanova, N.Ə., Abdullayeva, S. Q., Hüseynov, Ə. B., Zeynalov, E. B. TiO_2 @CNTs metal saxlayan karbon nanoborularının sintezi və onların karbohidrogenlərin oksidləşmə proseslərində katalitik aktivliyinin tədqiqi // Beynəlxalq elmi konfrans “Müasir Kimyanın Aktual Problemləri”, – Bakı: – 2019, – s. 325.
6. Zeynalov, E. B., Akhmedova, L. İ., Abdurahmanova, N. A., Nagiyev, Y. M., Nadiri, M. İ. Catalytic effect of TiO_2 -modified carbon nanotubes on cumene hydroperoxide decomposition reaction // International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, – Baku: – 2019, – p. 357.
7. Abdurahmanova, N.Ə. TiO_2 @ÇLKNB katalizatorunun iştirakı ilə kumilhidroperoksidin parçalanması // Gənc Tədqiqatçı Elmi-praktiki jurnal, – Bakı: – 2019, – № 2, – s. 78–83.
8. Zeynalov, E., Huseynov, A., Abdurehmanova, N., Esedzadeh, G. Target synthesis of an oxidation nanocatalyst // X International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, – Lviv, Ukraine: – 2020, – p. 95–97.
9. Zeynalov, E. B., Huseynov, E. R., Salmanova, N. I., Abdurahmanova N.A. Nano-grade titanium dioxide on the nanocarbon carrier as catalyst in aerobic oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons // Chemical Problems, – Baku: – 2020, – № 3, – p. 351–360.

10. Abdurahmanova, N.A. Study of catalytic activity of the modified multi-walled carbon nanotubes in the aerobic oxidation of cumene // Processes of Petrochemistry and Oil Refining (PPOR), – Baku: – 2020, – № 2, – p. 268–275.
11. Zeynalov, E., Huseynov, A., Huseynov, E., Salmanova, N., Nagiyev, Y., Abdurakhmanova, N. Impact of as-prepared and purified multi-walled carbon nanotubes on the liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons // Chemistry & Chemical Technology, – Ukraine: – 2021, – № 4, – p. 479–485.
12. Mustafayeva, N.A. Fe-containing carbon nanotubes as catalysts in the aerobic oxidation reactions of decalin and tetradecane // Azerbaijan Chemical Journal, – Baku: – 2022, – № 3, – p. 87–92.
13. Zeynalov, E., Friedrich, J., Huseynov, A., Mustafayeva, N., Qasimov, E. Oxidation kinetics of a commercial diesel fuel and its fraction in the presence of metal-containing multi-walled carbon nanotube admixtures // Chemistry & Chemical Technology, – Ukraine: – 2025, – № 2, – p. 385–394.
14. Mustafayeva, N.A., Zeynalov, E. B., Huseynov, A. B., Nagiyev, Y., Nadiri, M. İ., Magerremova, M. Study of catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes synthesized from propane gas in the model oxidation reaction of cumene // Serbian Chemical Journal, – Serbia: – 2025, – № 10, – p. 1189–1201.



Dissertasiyanın müdafiəsi 30 Oktyabr 2026-cı il tarixində saat 11⁰⁰-da AR ETN “Kimya İnstitutu” PHŞ-də fəaliyyət göstərən FD 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1073, Bakı, H.Cavid pr., 113.

E-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə AR ETN “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası AR ETN “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin rəsmi internet saytında (www.kqki.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 29 Sentyabr 2026-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 25.09.2026

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 37 663

Tiraj: 100