

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akad. M.NAĞIYEV adına KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ**  
**KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazma hüququnda*

**MAHIRƏ İOSAF QIZI ƏLİYEVA**

**VANADIUM TƏRKİBLİ BINAR OKSİD**  
**KATALİZATORLAR ÜZƏRİNDƏ PROPİLENİN**  
**OKSİDLƏŞMƏSİ**

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş  
dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

Bakı –2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

**k.e.d., professor**

**V.L. Bağiyev**

**Rəsmi opponətlər:**

**k.e.d., professor**

**k.e.d., b.e.i.**

**A.C.Əfəndi**

**Ö.Ə.Sadiqov**

**Aparıcı təşkilat:**

**Bakı Dövlət Universiteti,  
«Fiziki və kolloid kimya» kafedrası**

Dissertasiya işinin müdafiəsi “\_\_\_\_\_” may 2017-cı ildə saat “\_\_\_\_\_”-də AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına “Kataliz və qeyri üzvi kimya” institutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.021 Dissertasiya Şurasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 113,  
e-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına “Kataliz və qeyri üzvi kimya” institutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017-ci ildə paylanmışdır.

**D.01.021 Dissertasiya**

**Şurasının elmi katibi:**

**Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, b.e.i.**

**S.Ə.Əliyeva**

## **İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI**

**İşin aktuallığı.** Sənayedə geniş tətbiq sahəsi olan kimyəvi birləşmələrdən biri də sirkə turşusudur. Sirkə turşusu xeyli miqdarda aseton, asetilsellüloza, sintetik boyalar və müxtəlif mürəkkəb efirlərin istehsalında tətbiq edilir. Sirkə turşusu həmçinin dərman və ətir maddələrin alınması üçün və həlledici kimi istifadə olunur. Sirkə turşusu həmçinin boyama zamanı, kitab çapında və qida sənayesində istifadə olunur. Sirkə turşusunun bir neçə geniş yayılmış alınma üsulları vardır. Oksid katalizatorların üzərində propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyası digərlərinə nisbətən daha çox maraqlıdır. Propilenin katalitik oksidləşməsi üzvi sintezin və aralıq məhsullarının əsas alınma üsullarından biri hesab edilir. Aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları və xüsusilə sirkə turşusu kimi mühüm birləşmələrə olan tələbatın artması onların istehsalının yeni, daha iqtisadi əlverişli üsullarının işlənilməsinə zəruri edir.

Propilenin oksidləşməsi reaksiyası üçün aktiv və yüksək selektivli katalizatorların seçilməsi mühüm məsələlərdəndir. Bu reaksiya üçün tərkibində qalay, vanadium, molibden, volfram, titan, xrom, dəmir və s. oksidləri olan müxtəlif sadə və mürəkkəb katalizatorlar təklif edilmişdir.

Propilenin seçici oksidləşməsi üçün mürəkkəb oksid katalizatorları içərisində tərkibində vanadium olan katalizatorlar geniş yayılmışdır. Yuxarıda göstərilənlərlə əlaqədar olaraq, propilenin oksigen tərkibli birləşmələrə, xüsusilə, sirkə turşusuna parsial oksidləşməsi reaksiyası üçün aktiv və selektiv katalizatorların yaradılması olduqca aktual problemdir.

**Dissertasiyanın məqsədi** propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında müxtəlif binar vanadium tərkibli katalizatorların aktivliyinin öyrənilməsi və fiziki-kimyəvi parametrlərin onların katalitik xassələrinə təsirinin qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsidir. Bu məsələlərin həll edilməsi üçün aşağıdakı tədqiqatların aparılması nəzərdə tutulur:

- müxtəlif tərkibli qalay-vanadium oksid katalizatorlarının sintezi və propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında aktivliyinin tədqiqi;

- müxtəlif tərkibli vanadium-molibden oksid katalizatorlarının sintezi və propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında aktivliyinin öyrənilməsi;
- müxtəlif tərkibli vanadium-volfram oksid katalizatorlarının sintezi və propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında aktivliyinin öyrənilməsi;
- propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesində propilenin parsial təzyiqinin təsirinin öyrənilməsi;
- propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesində oksigenin parsial təzyiqinin təsirinin öyrənilməsi;
- propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesində su buxarının parsial təzyiqinin təsirinin öyrənilməsi;
- propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesində kontakt müddətinin reaksiyanın gedişinə təsirinin öyrənilməsi;
- sintez edilmiş vanadium tərkibli katalizatorların rentgenoqrafik tədqiqi;
- sintez edilmiş vanadium tərkibli katalizatorların UB-spektroskopik tədqiqi.

**İşin elmi yeniliyi.** Qalay, molibden və volfram əlavəsi ilə müxtəlif tərkibli binar vanadium oksid katalizatorları sintez edilərək müəyyən edilmişdir ki, Sn-V-O katalizatorları nümunələri içərisində sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında qalay ilə zəngin katalizatorlar yüksək aktivlik nümayiş etdirir, eyni zamanda, asetonun əmələ gəlməsində isə vanadium ilə zəngin katalizatorlar daha aktivdir. Qeyd edək ki, V-Mo-O katalizatorlarının aktivliyi vanadiumun molibdenə nisbətindən asılıdır. Sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında Mo:V=5:5 tərkibli katalizator yüksək aktivlik göstərir. Göstərilmişdir ki, V-W-O katalizatorları nümunələri içərisində sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında vanadiumla zəngin katalizatorlar yüksək aktivlik göstərir, burada volframla zəngin katalizatorlar asetonun əmələ gəlməsi reaksiyasında aktivdirlər.

Diffuziya əksətmə elektron spektrləri ilə aparılmış tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, qarışıq Sn-V, Mo-V və W-V oksid sistemlərinin katalitik aktivliyi bu kationların katalizatorada müxtəlif valent və koordinasiya vəziyyəti, onların nisbətləri aktiv komponent ionlarının mövcudluğu ilə əlaqədardır.

Sn-V, Mo-V və W-V oksid sistemlərinin rentgenoqrafik tədqiqatları göstərmişdir ki, binar katalizatorlar həm ilkin oksidlərdən, həm də kimyəvi birləşmələrdən ibarətdir ki, bu da nəticədə propilenin oksidləşməsi reaksiyasında onların kristallikliyinə və öz növbəsində aktivliyinin dəyişməsinə gətirib çıxarır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinə propilenin, oksigenin və su buxarının parsial təzyiqinin, həmçinin kontakt müddətinin təsiri öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, propilenin qatılığının artması propilenin konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır. Oksigen və su buxarının parsial təzyiqinin artması ilə sirkə turşusunun çıxımı maksimumdan keçir. Kontakt müddətinin artması da sirkə turşusunun çıxımının artmasına gətirib çıxarır. Sirkə turşusunun əmələ gəlməsi prosesinin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Bu şəraitdə propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında. Sn-V-O katalizatorunun geniş sınaqları aparılmışdır. Katalizatorun məhsuldarlığı bir saat ərzində

bir litr katalizatora  $137 \frac{g}{L \cdot kat \cdot saat}$  sirkə turşusu təşkil edir.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə və müzakirə edilmişdir: 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012, «МЕНДЕЛЕЕВ-2013», VII всероссийская конференция молодых учёных (Санкт-Петербург, 2013), I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı (Bakı, 2013), “Azərbaycan 2020: neft-qaz sənayesinin inkişaf perspektivləri” adlı elmi praktiki konfransı (ADNA, Bakı, 2013), Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2013), Gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» (Санкт-Петербург, 2014), Республиканская научная конференция посвященной академику Т.Н.Шахтахтинскому (Баку, 2015). IV Всероссийская конференция по органической химии, Москва, 2015, XX

Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016,

**Nəşrlər.** Dissertasiya mövzusu üzrə 18 elmi iş, o cümlədən, 6 məqalə, 12 tezis məruzə dərc edilmişdir.

**Dissertasiyanın həcmi və strukturu.** İş 143 səhifəsində şərh edilmişdir, tərkibində 36 cədvəl və 31 şəkil var. Dissertasiya girişdən, beş fəsildən, nəticələr və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

**Birinci fəsil** etanın, etilenin, etanolun və propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi, həmçinin vanadium tərkibli katalizatorlar üzərində oksidləşmə reaksiyaları daxil olmaqla sirkə turşusunun alınması üsulları barədə ədəbiyyat məlumatlarına həsr edilmişdir.

**İkinci fəsildə** katalizatorların hazırlanması metodikası təsvir edilmiş, katalizatorun aktivliyinin öyrənilməsi üçün qurğunun təsviri, xammal və reaksiya məhsullarının analiz üsulları, katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi üsulları göstərilmişdir.

**Üçüncü fəsil** binar vanadium tərkibli katalizatorların sintezi və onların müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiqinə həsr edilmişdir.

**Dördüncü fəsildə** sintez edilmiş katalizatorların propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında aktivliyinin nəticələri göstərilmişdir.

**Beşinci fəsildə** işdə alınan təcrübi məlumatların nəticələri müzakirə edilmişdir. Vanadium tərkibli katalizatorların faza tərkibi və onların katalitik aktivliyi arasında qarşılıqlı əlaqə nəzərdən keçirilmişdir.

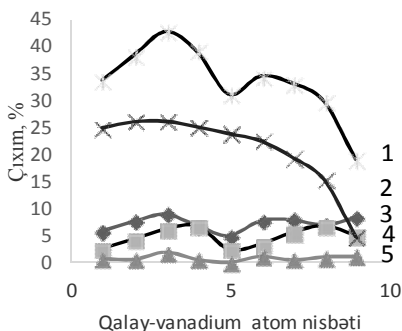
## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Vanadium tərkibli binar oksid katalizatorlarının propilenin sirkə turşusuna oksidləşmə reaksiyasında aktivliyi.** Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorları birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Beləliklə, hər üç katalitik sistem üçün elementlərin atom nisbəti 9:1-dən 1:9-dək olaraq aşağıdakı şərtlərə cavab verən 27 katalizator nümunəsi hazırlanmışdır:

$mA/nB$ , burada A – Sn, Mo, W; B - V ;  $m, n = 1 \div 9$ ,  $m+n = 10$

Tərəfimizdən əvvəldə göstərilidiyi kimi, Sn-V-O katalizatorları üzərində propilen yüksək sürətlə oksidləşir. Bununla əlaqədar olaraq, tərəfimizdən katalizatorun tərkibinin Sn-V-O katalizatorunun

aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Şəkil 1-də qalayın vanadiuma nisbətindən  $250^{\circ}\text{C}$ -də reaksiya məhsullarının çıxımına təsiri göstərilmişdir. Görünür ki, binar katalizatorun tərkibində vanadiumun miqdarının artması ilə propilenin konversiyası üçün iki maksimum ilə əyri müşahidə olunur. Birinci maksimum  $\text{Sn}:\text{V}=3:7$  tərkibli nümunəyə, ikincisi isə  $\text{Sn}:\text{V}=6:4$  katalizatoruna aiddir. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, katalizatorun tərkibində vanadiumun miqdarının artması ilə sirkə turşusunun çıxımı  $\text{Sn}:\text{V}=3:7$  katalizatorunda asanlıqla 26,2%-ə qədər artır, sonra isə tərkibində yüksək miqdarda vanadium olan katalizatorlar  $\text{Sn}:\text{V}=9:1$  nümunəsində 4,8%-ə qədər kəskin azalır.



Şəkil 1. Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında qalay-vanadium oksid katalizatorlarının aktivliyinin katalizatorların tərkibindən asılılığı.  
 1 - konversiya  
 2 – sirkə turşusu  
 3 – karbon qazı  
 4 - aseton

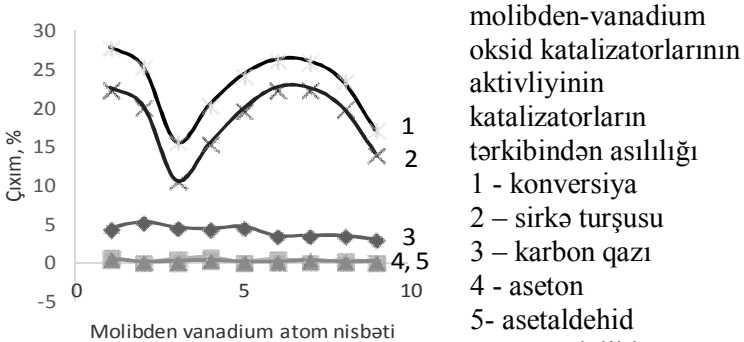
### 5-asetaldehyd

Şəkil 1-dən həmçinin görünür ki, katalizatorun tərkibində vanadiumun miqdarının artması ilə asetonun çıxımı  $\text{Sn}:\text{V}=1:9$  katalizatorunda 2,4%-dən  $\text{Sn}:\text{V}=6:4$  katalizatorunda 6,4%-dək dəyişir. Asetonda olduğu kimi, katalizatorun tərkibinin dəyişməsi ilə karbon qazının çıxımı praktiki olaraq dəyişir. Belə ki, propilenin karbon qazına çevrilmə dərəcəsi  $\text{Sn}:\text{V}=5:5$  katalizatorunda 4,8%-dən  $\text{Sn}:\text{V}=9:1$  katalizatorunda 8,3%-dək dəyişir. Katalizatorun tərkibində vanadiumun miqdarının artması ilə sirkə turşusuna görə selektivlik  $\text{Sn}:\text{V}=1:9$  katalizatorunda 75,6%-dən  $\text{Sn}:\text{V}=9:1$  katalizatorunda 22,3%-dək azalır.

Alınmış nəticələr əsasında söyləmək olar ki, propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında vanadium oksid üstünlük təşkil edən katalizatorlar yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirir.

Şəkil 2-də 400°C-də müxtəlif tərkibli Mo:V-O katalizatorlarının aktivliyi göstərilmişdir. Görünür ki, binar katalizatorun tərkibində molibdenin miqdarının artması ilə propilenin konversiyası və sirkə turşusunun çıxımı simbat dəyişir və Mo:V=1:9 və Mo:V=6:4 katalizatorlarında iki maksimum ilə müşayiət olunur. Propilenin konversiyası və sirkə turşusunun çıxımı, uyğun olaraq, 30% və 22.6%-ə çatır. Şəkil 2-dən həmçinin görünür ki, katalizatorun tərkibində molibdenin miqdarının artması ilə asetaldehid və asetonun çıxımı az dəyişir və 0.4%-dən çox olmur. Karbon qazının çıxımı isə katalizatorun tərkibində molibdenin miqdarının artması ilə tədricən azalır.

Şəkil 2. Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında



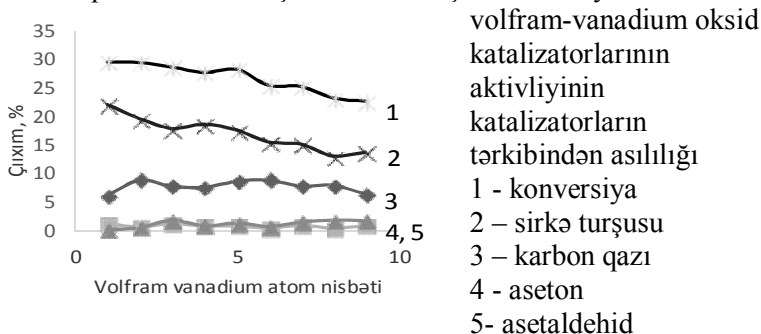
Beləliklə, yuxarıda qeyd olunanları cəmləşdirərək söyləmək olar ki, tərkibində vanadium və ya molibden üstünlük təşkil edən katalizatorlar propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirirlər.

Tərəfimizdən aparıldığı tədqiqatlar göstərir ki W-V-O katalizatorları üzərində propilenin oksidləşməsi zamanı tədqiq edilən nümunələrin aktivliyi də katalizatorun tərkibinə daxil olan elementlərin nisbətindən asılıdır. Nisbətən yüksək temperaturalarda sirkə turşusunun çıxımının katalizatorun tərkibindən başqa asılılığı da müşahidə edilir. Belə ki, şəkil 3-də 350°C-də W-V-O katalizatorunun aktivliyinin onların tərkibindən asılılığından



göründüyü kimi, 350°C-də propilenin konversiyası və sirkə turşusunun çıxımı binar W-V-O katalizatorunun tərkibində volframın miqdarının artması ilə azalır. Karbon qazı, aseton və sirkə aldehidinin çıxımı üçün aşağı reaksiya temperaturlarında eyni asılılıq müşahidə edilir.

Şəkil 3. Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında



Aparılmış tədqiqatların nəticələrindən söyləmək olar ki, aşağı temperaturlarda sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında tərkibində volfram atomları üstünlük təşkil edən volfram-vanadium oksid katalizatorları yüksək aktivlik göstərir, eyni zamanda yüksək temperaturlarda tərkibində vanadium atomlarının miqdarı yüksək olan nümunələr aktivdirlər.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar göstərir ki, propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında komponentlərdən biri üstünlük təşkil edən binar katalizatorlar yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Görünür ki, propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında oksidlərdən biri üstünlük təşkil edən katalizatorların nisbətən daha yüksək aktivliyi binar vanadium tərkibli oksid katalizatorlarda bərk məhlulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır ki, bu da həmin katalizatorların faza tərkibinin tədqiqini tələb edir.

**Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorlarının xüsusi səthinin təyini.** Binar vanadium tərkibli katalizatorların təşkil olunduğu fərdi oksidlərin xüsusi səthinin ölçülməsi göstərir ki, vanadium oksidin xüsusi səthi 8,2m<sup>2</sup>/q, qalay oksidin 3,3m<sup>2</sup>/q, molibden oksidin 1,9m<sup>2</sup>/q və volfram oksidin 6,6m<sup>2</sup>/q-a bərabərdir. Cədvəl 1-də azotun istilik desorbsiyası üsulu ilə Sn-V-O, Mo-V-O və

W-V-O katalizatorlarının xüsusi səthinin tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, qalay-vanadium üçün katalizatorun tərkibində qalayın miqdarının artması ilə xüsusi səth  $\text{Sn}:\text{V}=6:4$  tərkibli nümunəyə qədər praktiki olaraq dəyişmir, sonra  $\text{Sn}:\text{V}=8:2$  tərkibli nümunədə  $35\text{m}^2/\text{q}$ -a qədər kəskin artır və bundan sonra  $\text{Sn}:\text{V}=9:1$  tərkibli nümunədə  $10,3\text{m}^2/\text{q}$ -a qədər azalır.

Əvvəlki katalitik sistemlərdən fərqli olaraq, molibden-vanadium oksid katalizatorlarında xüsusi səth katalizatorun tərkibində molibdenin miqdarının artması ilə qismən artır. Bu katalitik sistemdə maksimal xüsusi səth həmçinin  $\text{Mo}:\text{V}=8:2$  nisbətli nümunədə müşahidə edilir. Bu nümunədə xüsusi səth  $3,7\text{m}^2/\text{q}$ -a bərabərdir.

Cədvəl 1

$\text{Sn-V-O}$ ,  $\text{Mo-V-O}$  və  $\text{W-V-O}$  katalizatorlarının xüsusi səthi ( $\text{m}^2/\text{q}$ )

Katalizatorun tərkibi	Katalitik sistem		
	$\text{Sn-V-O}$	$\text{Mo-V-O}$	$\text{W-V-O}$
$\text{V}_2\text{O}_5$	8.2	8.2	8.2
1-9	1.4	1.2	3.9
2-8	11,0	1.3	4.2
3-7	10.1	1.5	3.6
4-6	10.5	2.1	2.8
5-5	10.4	2.7	4,0
6-4	11.3	2,0	3.5
7-3	13.4	3.2	6.1
8-2	35,0	3.7	3.5
9-1	10.3	2.5	2.2
$\text{SnO}_2, \text{MoO}_3, \text{WO}_3$	3.3	1.9	6.6

Cədvəldən görüldüyü kimi, volfram-vanadium oksid katalizatorları üçün iki maksimum ilə xüsusi səthin volframın tərkibindən asılılığı müşahidə olunur. Birinci maksimum  $\text{W}:\text{V}=2:8$  ( $4.2\text{m}^2/\text{q}$ ) katalizatorunda, ikincisi isə  $\text{W}:\text{V}=7:3$  ( $6.1\text{m}^2/\text{q}$ ) katalizatorunda müşahidə edilir. Şəkildən həmçinin görünür ki, xüsusi səthin qiyməti  $\text{W}:\text{V}=9:1$  katalizatorunda  $2,2\text{m}^2/\text{q}$ -dan  $\text{W}:\text{V}=7:3$  katalizatorunda  $6,1\text{m}^2/\text{q}$ -dək dəyişir. Beləliklə, yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək demək olar ki, binar vanadium tərkibli katalizatorların xüsusi səthi aşağıdakı ardıcılıq üzrə azalır:

$$\text{Sn-V-O} > \text{W-V-O} > \text{Mo-V-O}$$

**UB-spektroskopiya üsulu ilə Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorlarının tədqiqi.** Yeni və daha effektiv katalitik sistemlərin yaradılması onların fiziki-kimyəvi xassələrinin və xüsusilə aktiv komponentlərin ionlarının energetik vəziyyətinin ətraflı tədqiqi olmadan həll edilə bilməz. Bununla əlaqədar tərəfimizdən sintez olunmuş binar oksid sistemlərinin tərkibində vanadium, molibden, qalay və volfram ionlarının valent və koordinasiya vəziyyətinin spektral tədqiqatı aparılmışdır.

Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorlarının diffuziya əksölmə elektron spektrlərinin aparılmış tədqiqatları əsasında aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

1.  $V_2O_5$  oksidində qarışıq ion şəklində  $V^{3+}(O_h)$  iştirak edir, daha doğrusu, sistemdə  $V^{5+}$  və  $V^{3+}(O_h)$  ionları mövcuddur.
2. Sn-V-O binar oksid sistemində  $SnO_2$  və  $V_2O_5$  fazaları iştirak edir ( $V^{3+}(O_h)$  ionları vardır).
3. Mo-V-O oksid sistemində  $MoO_3$  və  $V_2O_5$  fazaları uyğun olaraq  $Mo^{3+}(O_h)$  və  $V^{3+}(O_h)$  ionlarının qarışığı şəklində olur. Bu sistemdə  $Mo^{6+}$ ,  $Mo^{3+}(O_h)$ ,  $V^{5+}$  və  $V^{3+}(O_h)$  ionlarının mövcudluğunu təsdiq etmək olar.
4. W-V-O oksid sistemi tərkibində  $V^{3+}(O_h)$  ionları olan  $WO_3$  və  $V_2O_5$  fazalarından ibarətdir, daha doğrusu, katalizatorunda  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$  və  $V^{3+}(O_h)$  ionlarının dəsti müşahidə edilir.

**Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorlarının rentgenoqrafik tədqiqi.** Rentgenoqrafik tədqiqatlar “Bruker” şirkətinin “D2 Phaser” avtomatik toz difraktometrində ( $CuK_{\alpha}$ -şüalanma, Ni-süzgəc) aparılmışdır.

Rentgenoqrafik tədqiqatların nəticələri göstərir ki, W-V-O sistemində üç faza əmələ gəlir: iki  $WO_3$  və bir  $V_2O_5$  modifikasiyası.  $WO_3(I)$   $WO_3(II)$ -dən onunla fərqlənir ki, onlar müxtəlif simmetriyaya malikdir və elementar nüvənin parametrlərindən biri digərindən iki dəfə böyükdür, daha doğrusu,  $C_{II}=C_I$ . Bunun nəticəsi modifikasiyaların difraksiya mənzərələrinin müxtəlifliyi kimi hesab edilir.

Sn-V-O sistemində difraksiya mənzərəsinin analizi və təyini göstərir ki, bütün nisbətlərdə ( $mSn/nV$ ) nümunələr iki fazadan:  $SnO_2$

və  $V_2O_5$ -dən ibarətdir. Bütün nümunələrdə komponentlərin faiz nisbəti saxlanılır. Difraksiya mənzərəsində reflekslərin intensivliyinin dəyişməsinin qanunauyğun dəyişməsi bunu göstərir.

Mo-V-O sisteminin rentgenoqrafik tədqiqatları göstərir ki,  $MoO_3$  və  $V_2O_5$  oksidlərindən başqa, həmçinin  $Mo_mV_nO_p$  ümumi formulu ilə (Mo-V-O) əsasında müxtəlif üçlü birləşmələr əmələ gəlir.

Alınmış nəticələrin izahı göstərir ki, 1Mo/9V, 2Mo/8V, 3Mo/7V, 8Mo/2V və 9Mo/1V nisbətlərində üç faza əmələ gəlir:  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  və  $Mo_{2,4}V_{3,6}O_{16}$ . Komponentlərin 4Mo/6V, 5Mo/5V və 6Mo/4V nisbətində Mo və V oksidlərindən başqa, həmçinin Mo-V-O sisteminin müxtəlif tərkibli digər fazaları əmələ gəlir.

Tərəfimizdən həmçinin “D2 Phaser” cihazında DIFFRAC.EVA proqramında bütün əmələ gələn fazaların kristalliklik dərəcəsi hesablanmış və nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, W-V-O və Mo-V-O sistemlərinin kristallikliyi tərkibin dəyişməsi ilə praktiki olaraq dəyişmir, eyni zamanda Sn-V-O sistemi üçün kristalliklik 1Sn-9V nümunəsində 79,2%-dən 9Sn-1V nümunəsində 62%-dək azalır.

Cədvəl 2

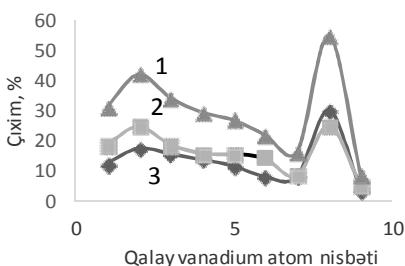
W-V-O, Sn-V-O və Mo-V-O sistemlərində nümunələrin kristallikliyi

W-V-O sistemi	Kristalliklik, %	Sn-V-O sistemi	Kristalliklik, %	Mo-V-O sistemi	Kristalliklik, %
1W-9V	77,7	1Sn-9V	79,2	1Mo-9V	82,6
2W-8V	78,9	2Sn-8V	74,5	2Mo-8V	78,3
3W-7V	80,0	3Sn-7V	76,5	3Mo-7V	79,6
4W-6V	80,2	4Sn-6V	74,9	4Mo-6V	75,7
5W-5V	79,8	5Sn-5V	73,8	5Mo-5V	80,5
6W-4V	80,5	6Sn-4V	72,1	6Mo-4V	77,5
7W-3V	79,2	7Sn-3V	70,4	7Mo-3V	81,0
8W-2V	80,9	8Sn-2V	63,5	8Mo-2V	77,6
9W-1V	80,6	9Sn-1V	62,0	9Mo-1V	77,9

Beləliklə aparılmış rentgenfaza tədqiqatlar əsasında demək olar ki, W-V-O sistemində üç faza əmələ gəlir: iki  $WO_3$  modifikasiyası və bir  $V_2O_5$ , Mo-V-O sistemində  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  fazası və müxtəlif polimolibdatlar əmələ gəlir və Sn-V-O oksid sistemi isə iki fazadan ibarətdir ( $SnO_2$  və  $V_2O_5$ ).

**Vanadium tərkibli katalizatorların buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında aktivliyinin tədqiqi.** Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyası xammalın verilməsinin 1200 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətində, 150-400°C temperatur intervalında aparılmışdır. Reaktora dənələrinin ölçüsü 1-2 mm olan 5 ml katalizator doldurulur, buten-1 və azotdan ibarət reaksiya qarışığı verilir. Buten-1-in azota nisbəti 1:9 təşkil edir.

Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında qalay-vanadium oksid katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi göstərir ki, buten-2-nin çıxımının katalizatorun tərkibindən asılılığı 2 maksimum ilə müşahidə edilir. Şəkil 4-dən görüldüyü kimi birinci maksimum Sn-V=2-8 katalizatorunda, ikincisi isə Sn-V=8-2 katalizatorunda müşahidə edilir. Bu katalizatorlar onlarda bərk məhlulların əmələ gəlməsinə görə izomerləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirir.



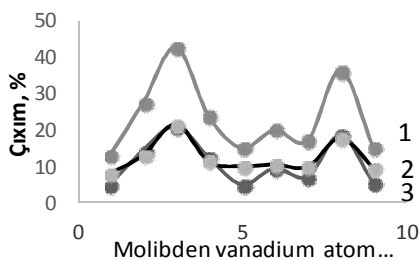
Şəkil 4. Qalayın vanadiuma nisbətindən buten-1-in izomerləşmə məhsullarının çıxımına təsiri  
 1 – Σ(t+s) buten-2  
 2 – t-buten-2  
 3 – s-buten-2

Beləliklə, demək olar ki, reaksiya temperaturu və katalizatorun tərkibi cis- və trans-izomerlərin çıxımına, həmçinin onların nisbətinə güclü təsir göstərir.

Müxtəlif tərkibli molibden-vanadium oksid katalizatorlarının buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında tədqiqi göstərir ki əvvəlki seriya katalizatorlarda olduğu kimi, bütün tədqiq edilmiş molibden-vanadium oksid katalizatorları üzərində də buten-1-in izomerləşməsi 150°C-də başlayır (şəkil 5).

Alınmış nəticələr göstərir ki molibden-vanadium katalizatorlarında buten-2-lərin çıxımının katalizatorun tərkibindən

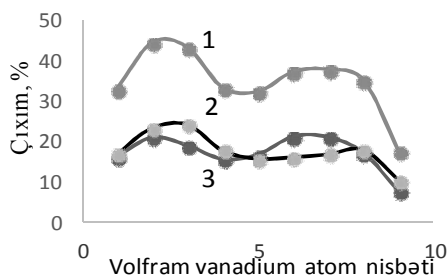
asilılığı həmçinin iki maksimum ilə müşahidə edilir. Birinci maksimum Mo-V=3-7 katalizatorunda, ikincisi isə Mo-V=8-2 katalizatorunda müşahidə edilir. Bu katalizatorlar onlarda bərk məhlulların əmələ gəlməsinə görə izomerləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirir.



Şəkil 5. Molibdenin vanadiuma nisbətinin buten-1-in izomerləşmə məhsullarının çıxımına təsiri  
1 –  $\Sigma(t+s)$  buten-2  
2 – t-buten-2  
3 – s-buten-2

Beləliklə, demək olar ki, bu seriya katalizatorlarda reaksiya temperaturu və katalizatorun tərkibi *sis-* və *trans*-izomerlərin çıxımına, həmçinin onların nisbətinə güclü təsir göstərir.

Buten-1-in buten-2-yə izomerləşmə reaksiyasında volfram-vanadium oksid katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi göstərir ki, bütün tədqiq edilmiş volfram-vanadium oksid katalizatorları üzərində buten-1-in izomerləşməsi 150°C temperaturda başlayır (şəkil 6).



Şəkil 6. Volframın vanadiuma nisbətinin buten-1-in izomerləşmə məhsullarının çıxımına təsiri  
1 –  $\Sigma(t+s)$  buten-2  
2 – t-buten-2  
3 – s-buten-2

*Trans-* və *sis*-buten-2 izomerlərinin çıxımının və onların nisbətinin volfram-vanadium oksid katalizatorlarının tərkibindən asılılığı göstərir ki, volfram-vanadium katalizatorlarında buten-2-lərin çıxımının katalizatorun tərkibindən asılılığı həmçinin iki

maksimum ilə müşahidə edilir. Birinci maksimum  $W-V=2-8$  və  $W-V=3-7$  katalizatorlarında, ikincisi isə  $W-V=6-4$  və  $W-V=7-3$  tərkibli katalizatorlarında müşahidə edilir. Görünür ki, bu katalizatorlar bərk məhlullar hesab edirlər.

Beləliklə, demək olar ki, bu volfram-vanadium oksid katalizatorlarında həm reaksiya temperaturu, həm də katalizatorun tərkibi *sis-* və *trans-*izomerlərin çıxımına, həmçinin onların nisbətində güclü təsir göstərir.

**İntegral reaktorda propilenin sirkə turşusuna katalitik oksidləşməsinin tədqiqi.** Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinin optimal şəraitinin müəyyən edilməsi üçün tərəfimizdən propilen, oksigen, su buxarının parsial təzyiqi və kontakt müddətinin propilenin oksidləşməsi prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Texnoloji parametrlərin propilenin oksidləşməsi prosesinə təsiri  $Sn:V=1:9$  katalizatoru üzərində öyrənilmişdir.

Propilenin parsial təzyiqinin propilenin oksidləşməsinə təsiri göstərir ki, propilenin parsial təzyiqinin artması ilə alınan məhsullarının çıxımı azalır, eyni zamanda propilenin sirkə turşusuna oksidləşmə reaksiyasının selektivliyi artır. Həmçinin propilenin parsial təzyiqinin artması propilenin konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır.

Propilenin oksidləşməsi prosesinə oksigenin təsirinin tədqiqindən alınan nəticələrdən görmək olar ki oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə sirkə turşusunun və sirkə aldehidin çıxımları maksimumdan keçir, asetonun çıxımı azalır və karbon qazın çıxımı artır. Beləliklə, oksigenin parsial təzyiqinin artması propilenin sirkə turşusuna və karbon qazına destruktiv oksidləşməsinə səbəb olur ki bu da sirkə turşusunun alınma reaksiyasının selektivliyinin azalmasına səbəb olur.

Su buxarının propilenin oksidləşmə reaksiyasında qarışığının  $1200 \text{ saat}^{-1}$  həcmi sürətində təsiri öyrənilmişdir. Su buxarı olmadıqda yalnız propilenin sirkə turşusu və karbon qazına dərin oksidləşməsi müşahidə olunur. Su buxarının təsiri yüksək temperaturlarda daha güclü müşahidə edilir. Su buxarının miqdarının artması ilə propilenin sirkə turşusuna və asetaldehidə çevrilmə dərəcəsi maksimumdan keçir, karbon qazı və asetonun çıxımları isə azalır. Yuxarıda

deyilənləri ümumiləşdirsək, söyləmək olar ki, su buxarı propilenin ümumi konversiyasını artırır və eyni zamanda tam oksidləşmə reaksiyasının qarşısını alır, başqa sözlə, su buxarı propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsinə müsbət təsir göstərir.

Kontakt müddətinin artması ilə propilenin sirkə turşusuna, asetaldehidə və karbon qazına çevrilmə dərəcəsi artır, asetonun isə çıxımı azalır.

Təcrübə dəlillərinin cəmi göstərir ki, su buxarı və oksigenin parsial təzyiqinin müəyyən həddə qədər artması propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinə müsbət təsir göstərir. Lakin propilenin parsial təzyiqinin artması propilenin sirkə turşusuna çevrilmə dərəcəsinə azaldır.

Aparılmış tədqiqatlar əsasında propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsinin aşağıdakı optimal şəraitini təklif etmək olar:

- propilenin həcmi sürəti 100-150 saat<sup>-1</sup>;
- propilen : hava : su = 1:8:4 mol nisbəti;
- kontakt müddəti 1,5-2,5 san;
- temperatur 250-350°C.

Bu şəraitdə qalay-vanadium oksid katalizatoru üzərində propilenin oksidləşməsi prosesinin tədqiqatları aparılmışdır ki, nəticələr cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3.

Stend qurğusunda propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi

Temperatur, °C	220	320
Təzyiq	atmosfer	atmosfer
Reaksiya qarışığının həcmi sürəti, saat <sup>-1</sup>	1500	1500
Propilen:hava:su buxarının mol nisbəti	1:8:4	1:8:4
Propilenin konversiyası %	40,6	61,9
Propilenin oksidləşmə məhsullarına çevrilmə dərəcəsi: (%)		
Sirkə turşusu	29,0	42,7
Karbon qazı	8,4	14,2
Sirkə aldehidi	1,0	0
Aseton	2,0	0
Sirkə turşusuna oksidləşmə selektivliyi, %	71,4	69
1 litr katalizator üzərində bir saatda sirkə turşusunun qramla yığılması	96,4	137,3



Cədvəldə göstərilən nəticələrə əsasən söyləmək olar ki, Sn:V=1:9 tərkibli katalizator propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirir və pilot qurğuda gələcək tədqiqatlar üçün tövsiyə edilə bilər.

### NƏTİCƏLƏR

1. Qalay, molibden və volfram əlavəsi ilə müxtəlif tərkibli üç seriya binar vanadium tərkibli oksid katalizatorları sintez edilərək müəyyən edilmişdir ki, Sn-V-O katalizatorları içərisində vanadiumla zəngin katalizatorlar propilendən sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Aşkar edilmişdir ki, Mo:V=5:5 tərkibli katalizator da sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirir. Göstərilmişdir ki, V-W-O katalizatorları içərisində vanadium ilə zəngin nümunələr propilendən sirkə turşusunun əmələ gəlməsi reaksiyasında aktivlik nümayiş etdirirlər. Volfram ilə zəngin nümunələr isə asetonun əmələ gəlməsi reaksiyasında aktivdirlər.
2. Sn-V-O, Mo-V-O və W-V-O katalizatorlarının diffuziya əksolunma elektron spektrlərinin tədqiqi aparılaraq, müəyyən edilmişdir ki, binar Sn-V-O oksid sistemində SnO<sub>2</sub> və V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazaları vardır. Mo-V-O oksid sistemində qarışıq şəkildə Mo<sup>3+</sup> və V<sup>3+</sup> ionları, W-V-O oksid sistemində isə W<sup>6+</sup>, V<sup>5+</sup> və V<sup>3+</sup> ionları mövcuddur. Ehtimala görə, qarışıq Sn-V, Mo-V və W-V oksid sistemlərinin katalitik aktivliyi katalizator da müxtəlif valent və koordinasiya vəziyyəti ilə əlaqədardır.
3. Binar vanadium tərkibli katalizatorların faza tərkibinin sisteməlik tədqiqatları aparılaraq, müəyyən edilmişdir ki, W-V-O sistemində üç faza əmələ gəlir: bunlarda ikisi WO<sub>3</sub> modifikasiyası və bir V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sn-V-O oksid sistemlərinin difraksiya mənzərəsinin analizi göstərir ki, bütün nümunələr iki fazadan, SnO<sub>2</sub> və V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ibarətdir. Mo-V-O sistemində MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fazası və müxtəlif polimolibdatlar əmələ gəlir.
4. Sintez edilmiş katalizatorların buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında onların aktivliyinin ölçülməsi üsulu ilə səthin turşu-əsasi xassələrinin tədqiqi aparılaraq, müəyyən edilmişdir ki, Sn-V=2-8 və Sn-V=8-2 nümunələri izomerləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik göstərir.

Molibden-vanadium, volfram-vanadium katalizatorlarında həmçinin komponentlərdən biri üstünlük təşkil edən nümunələr daha yüksək aktivliyə malikdir. Görünür ki, onlar katalizatorlarda bərk məhlulların əmələ gəlməsi hesabına izomerləşmə reaksiyasında aktivdirlər.

5. Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi reaksiyası inteqral reaktorda öyrənilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, propilenin qatılığının artması propilenin konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır. Oksigenin və su buxarının parsial təzyiqinin artması ilə sirkə turşusunun çıxımı maksimumdan keçir. Kontakt müddətinin artması sirkə turşusunun çıxımının artmasına gətirib çıxarır. Aparılmış tədqiqatlar əsasında propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Bu şəraitdə katalizatorun məhsuldarlığı saatda bir litr katalizatora 130 q sirkə turşusu təşkil edir.
6. Katalizatorun kristalliklik dərəcəsinin propilenin oksidləşməsi reaksiyasında onların aktivliyinə təsiri öyrənilərək aşkar edilmişdir ki, nümunələrin kristalliklik dərəcəsi vanadium tərkibli katalizatorların aktivliyinə müxtəlif cür təsir göstərir. Sn-V-O və W-V-O katalizatorları üçün sirkə turşusunun çıxımı bir maksimum ilə əyri müşahidə olunur, eyni zamanda Mo-V-O katalizatorlarında iki maksimum ilə əyri müşahidə edilir. Bütün üç seriya katalizatorlar üzərində karbon qazının əmələ gəlməsi reaksiyası katalizatorların kristalliklik dərəcəsindən zəif asılıdır.
7. Müəyyən edilmişdir ki, binar vanadium tərkibli katalizatorların səthinin ölçüsü propilenin oksidləşməsi reaksiyası prosesinə müxtəlif cür təsir göstərir. Sn-V-O katalizatorunda səthin artması propilenin konversiyası, sirkə turşusunun və hidrogenin çıxımının azalmasına gətirib çıxarır, eyni zamanda Mo-V-O katalizatorlarında həm propilenin konversiyasının, həm də sirkə turşusunun çıxımının artmasına səbəb olur. W-V-O katalizatorları üçün səthin qiymətinin dəyişməsinə propilenin konversiyasına, nə də karbon qazı və sirkə turşusunun çıxımına heç bir təsir göstərmir.

**Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:**

1. Aliyeva M.I., Baghiyev V.L., Propylene oxidation over tin-vanadium oxide catalysts, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012, Poster 2.05\_8063
2. Алиева М.И., Багиев В.Л., Влияние фазового состава V-Mo-O катализаторов на их активность в реакции окисления пропилена. «МЕНДЕЛЕЕВ-2013», VII всероссийская конференция молодых учёных, тезисы докладов, секция 5 физическая химия, Санкт-Петербург, 2013, с. 101-103
3. Алиева М.И., Багиев В.Л., Мирзаи Д.И., Ванадий-молибден оксидные системы, как катализаторы окисления пропилена в уксусную кислоту. I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, Tezislər və məqalələr, Bakı, 2013, s.1035-1036
4. Алиева М.И., Багиев В.Л., Изучение реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 на ванадий-молибден оксидной системе, Akademik M.F.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları, 2013, II cild, s.153-154.
5. Алиева М.И., Окисление пропилена на V-W-O катализаторах“ Azərbaycan 2020: neft-qaz sənayesinin inkişaf perspektivləri” adlı elmi praktiki konfransının materialları, ADNA, Bakı, 2013, s. 80-82
6. Алиева М.И., Исследование бинарных ванадий содержащих оксидных систем методом уф-спектроскопии, Gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı. Materiallar, Bakı, 2014, s.117
7. Алиева М.И., Багиев В.Л., Ахвердиев Р.Б., Д.И.Мирзаи Спектрофотометрическое исследование Sn-V, Mo-V и W-V оксидных систем, Известия высших учебных заведений Азербайджана, 2014, N3, с. 38
8. Алиева М.И., Багиев В.Л., Окисление пропилена в уксусную кислоту на бинарных V-W-O катализаторах, II Российский конгресс по катализу, «РОСКАТАЛИЗ», 2 - 5 октября 2014, Сборник тезисов, Том II, с. 239
9. Алиева М.И., Багиев В.Л., Изучение оптимальных условий протекания реакции окисления пропилена в уксусную кислоту на Sn-V оксидных катализаторах, Всероссийская молодежная конференция-школа с международным

участием «Достижения и проблемы современной химии» Санкт-Петербург, 10–13 ноября 2014 с.176

10. Алиева М.И., Багиев В.Л., Окисление пропилена на бинарных ванадий содержащих оксидных катализаторах различного состава, IV всероссийская конференция по Органической химии. Сборник тезисов. Москва, 2015, с. 102
11. Алиева М.И., Исследование окисления пропилена в уксусную кислоту в интегральном реакторе, Тезисы докладов республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею академика Тогрула Шахтагинского, Баку, 2015, с. 58
12. Алиева М.И., Исмаилова Э.Ф.. Рентгенографическое исследование ванадий-молибден оксидных систем, Тезисы докладов республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею академика Тогрула Шахтагинского, Баку, 2015, с. 69
13. Алиева М.И., Багиев В.Л., Активность ванадий вольфрам оксидных катализаторов в реакции окисления пропилена, Журнал «Химические Проблемы», №3, 2015, с. 278-282
14. Алиева М.И. Багиев В.Л., Окисление пропилена в уксусную кислоту на молибден-ванадий оксидных катализаторах, Азербайджанский химический журнал, 2016, №2 с.39-41.
15. Aliyeva M.I., Baghiyev V.L. Activity dependence of the binary vanadium oxide catalysts from specific surface area, European Journal of Analytical and Applied Chemistry, 2016, № 2, p.18-21. [https://ew-a.org/upload/iblock/de5/Chemistry-2\\_2016.pdf](https://ew-a.org/upload/iblock/de5/Chemistry-2_2016.pdf).
16. Алиева М.И., Багиев В.Л., Исследование активности ванадий содержащих катализаторов в реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2. Проблемы современной науки и образования, Россия, 2016, № 17 (59), с. 26-30, <http://ipi1.ru/homepage/arkhiv-zhurnala.html>.
17. Aliyeva M.I., Baghiyev V.L. Influence of the crystallinity degree of vanadium containing catalysts on their activity in the propylene oxidation reaction, Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2016, May–June, № 5–6, p.35-37 [https://ew-a.org/upload/iblock/59f/AJT\\_5-6\\_2016.pdf](https://ew-a.org/upload/iblock/59f/AJT_5-6_2016.pdf).

18. Алиева М.И., Багиев В.Л., Активность молибден-ванадий-оксидных катализаторов в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту, XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Том 4, тезисы докладов, 26–30 сентября, Екатеринбург, 2016, с.93.

## **МАХИРА ИОСАФ КЫЗЫ АЛИЕВА**

### **ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА НА БИНАРНЫХ ВАНАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

#### **Резюме**

Синтезированы три серии бинарных ванадий содержащих оксидных катализаторов различного состава с добавками олова, молибдена и вольфрама. Изучение активности синтезированных катализаторов в реакции окисления пропилена показало, что основным продуктом реакции является уксусная кислота.

Для выявления роли отдельных компонентов в повышении активности бинарные катализаторы изучены различными физико-химическими методами. Исследование бинарных ванадий содержащих катализаторов методами УФ-спектроскопии и рентгенографии показало, что в системе W-V-O образуются три фазы: две модификации  $WO_3$  и одна  $V_2O_5$ . в Sn-V-O оксидной системе присутствуют фазы  $SnO_2$  и  $V_2O_5$ , а в системе Mo-V-O образуются фазы  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  и различные полимолибдаты. На основании исследования реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 на синтезированных катализаторах найдено, что кислотными свойствами обладают образцы с преобладанием одного из компонентов.

Изучение влияния физико-химических свойств ванадий содержащих катализаторов на их активности показало, что кислотность, удельная поверхность и степень кристалличности образцов по-разному влияет на активность ванадий содержащих

катализаторов в зависимости от второго добавляемого компонента.

На основании изучения реакции окисления пропилена в интегральном реакторе найдены оптимальные условия проведения процесса. В этих условиях производительность катализатора составляет 137 г уксусной кислоты с литра катализатора в час.

**MAHIRA IOSAF ALIYEVA**

## **OXIDATION OF PROPYLENE OVER BINARY VANADIUM CONTAINING OXIDE CATALYSTS**

### **Abstract**

Three series of binary vanadium containing oxide catalysts of various compositions with additions of tin, molybdenum and tungsten have been synthesized. The study of the activity of synthesized catalysts in the reaction of propylene oxidation shown that the main product of the reaction is acetic acid.

To identify the role of individual components in increasing of activity binary catalysts have been studied by various physico-chemical methods. The study of binary vanadium-containing catalysts by UV spectroscopy and X-ray diffraction methods showed that three phases are formed in the W-V-O system: two modifications of  $WO_3$  and one  $V_2O_5$ . Phases of  $SnO_2$  and  $V_2O_5$  are present in the Sn-V-O oxide system, and  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  and various polymolybdates are formed in the Mo-V-O system. Based on a study of the isomerization reaction of butene-1 into butenes-2 over synthesized catalysts, it was found that samples with predominance of one of the components possess acid properties.

A study of the effect of the physico-chemical properties of vanadium-containing catalysts on their activity showed that the acidity, specific surface area and degree of crystallinity of the samples affect the activity of vanadium-containing catalysts differently depending on the added second component.

Based on the study of the reaction of propylene oxidation in an integral reactor, optimal conditions for the process were found. Under these conditions, the productivity of the catalyst is 137 g of acetic acid per liter of catalyst per hour.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ ИМЕНИ АКАД. М.Ф.НАГИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**МАХИРА ИОСАФ КЫЗЫ АЛИЕВА**

**ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА НА БИНАРНЫХ  
ВАНАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность: 2316.01 – Химическая кинетика и катализ

## **АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой  
степени доктора философии по  
химическим наукам

**Баку - 2017**