**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

# QRAFİT TİPLİ KARBON NİTRİD KOMPOZİTLƏRİN HAZIRLANMASI VƏ ONLARIN KATALİTİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

İxtisas: 2316.01–Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Vüsal Musa oğlu Əhmədov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2024**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Nanokompozit katalizatorlar" laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:** kimya elmləri doktoru, professor
**Vaqif Məlik oğlu Əhmədov**

**Rəsmi opponentlər:** kimya elmləri doktoru, akademik
**Əjdər Əkbər oğlu Məcidov**

kimya elmləri doktoru, professor
**Vaqif Laçın oğlu Bağıyev**

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
**Kazım İslam oğlu Mətiyev**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri–üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya şurası

Dissertasiya şurasının sədri: kimya elmləri doktoru, akademik
**Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev**

Dissertasiya şurasının elmi katibi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
**Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

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

# İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Kimya sənayesində hazırda istifadə edilən katalitik proseslərin əksəriyyəti tərkibində metal və ya metal oksidləri daşıyan heterogen tipli katalizatorlar üzərində aparılır. Bu sistemlərin iştirakı ilə gedən proseslər yüksək enerji tutumu və çox miqdarda qiymətli metalların sərfiyyatı ilə xarakterizə olunur və ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur.

Son 100 il ərzində kataliz sahəsində inkişaf etdirilən tədqiqat işləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun mikrostrukturu (o cümlədən həndəsi strukturu və elektron quruluşu) onun katalitik aktivliyi üçün çox vacib olan adsorbsiya xassələrini birbaşa dəyişə bilər[1]. Bu baxımdan, tsiklik triazin molekulaları əsasında formalaşan, tərkibində metal olmayan yeni heterogen katalizator kimi təklif olunan qrafit tipli polimer karbon-nitridlərin (g-$C_3N_4$) hazırlanması və tədqiqi mühüm nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Təbiətdə bol olan karbon və azot elementlərinin birləşməsi nəticəsində formalaşan, təbəqəli quruluşlu qrafit tipli karbon nitrid karbon və azot atomları arasında yaranan güclü kovalent əlaqələr sayəsində yüksək kimyəvi və termiki stabilliyə malik bir materialdır[2]. Karbon nitridlər nanoölçülü quruluşa malik səthində -NH-, $NH_2$- və N-C=N kimi funksional qrupların qarşılıqlı təsiri nəticəsində əsasi və π-donor-akseptor xassələri kəsb edir ki, bu da onları metal iştirakı olmadan bir sıra elektrofil və nukleofil mexanizmə malik reaksiyalarda üzvi mənşəli effektiv heterogen katalizator kimi istifadə etməyə imkan verir. İlk olaraq g-$C_3N_4$–in Fridel–Krafts tipli

---

[1] Xie, C. Defect chemistry in heterogeneous catalysis: Recognition, understanding, and utilization / Xie, C., Yan, D.F., Li, H., // ACS Catal., - 2020, v. 10, - p. 11082-11098.

[2] Mohammed I. A review on graphitic carbon nitride (g-$C_3N_4$) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis // Journal of Alloys and Compounds, – 2020, v. 846, – p. 156446.

qeyri-adi aromatik əvəzetmə reaksiyalarını təmin edən metalsız katalizator olduğu göstərilmişdir[3].

Karbon nitrid suyun parçalanması, tullantı sularının təmizlənməsi, günəş batareyalarının hazırlanması, $CO_2$-nin reduksiyası, $H_2O_2$-nin sintezi kimi bir çox praktiki əhəmiyyətli fotokatalitik proseslərdə intensiv tədqiq olunur[4].

Qrafit tipli polimer karbon nitridlərin heç bir metal iştirakı olmadan hidrogen molekulunu katalitik aktivləşdirmə xassəsi Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda ‖Nanokompozit katalizatorlar‖ laboratoriyasında kəşf edilmişdir. Bu fenomen tərəfimizdən ilk dəfə olaraq fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi prosesində müvəffəqiyyətlə tətbiq edilmişdir. Dissertasiya işində tərkibində metal olmayan karbon-nitrid əsaslı katalizatorların eyni dərəcədə yüksək selektivliklə asetileni etilenə və fenolu tsikloheksanona hidrogenləşdirməyə qadir olduğu göstərilmişdir.

Karbamid, melamin və disiandiamid kimi ucuz xammallar əsasında metal iştirakı olmadan -C=C- və -CΞC- əlaqəli qruplara malik üzvi birləşmələri selektiv hidrogenləşdirməyə qadir olan nanoölçülü karbon-nitrid əsaslı materialların katalitik xassələrinin öyrənilməsi böyük perspektiv vəd edir. Həm də yeni katalizatorların Respublikada sənaye miqyasında istehsal olunan karbamid əsasında hazırlanması imkanı və onların katalitik xassələrinin öyrənilməsi bu xammalın tətbiq sahələrinin genişləndirilməsi baxımından aktual məsələdir.

**Tədqiqatın obyekti və predmeti.** Hidrogen molekulu və tərkibində ikiqat və üçqat karbon-karbon əlaqələri olan karbohidrogenlər qrupu tədqiqatın obyektidir. Tədqiqatın predmeti isə, hidrogen molekulunu yeni proqressiv metodla aktivləşdirməklə

---

[3] Thomas, A., Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / Arne Thomas, Anna Fischer, Frederic Goettmann [et al.] // Journal of Materials Chemistry – 2008, v. 18, – p. 4893–4908.

[4] Tian, Y. Hierarchical acro-mesoporous g-$C_3N_4$ with an inverse opal structure and vacancies for high-efficiency solar energy conversion and environmental remediation / Tian, Y., Zhou, L., Zhu, Q. [et al.] // Nanoscale, – 2019, v. 43, –p. 20638-20647.

bu obyektə aid olan proseslərin səmərəli həyata keçirilməsidir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri.** Tədqiqatın əsas məqsədi fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi reaksiyası üçün tərkibində metal olmayan qrafit tipli karbon-nitridlərin və onların müxtəlif modifikasiyalarının sintezi və seçilməsindən, aktiv katalizator üzərində bu reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqlarının təcrübi yolla tədqiq olunmasından, reaksiyanın ehtimal olunan getmə mexanizmi sxeminin seçilməsindən və bu prosesin nəzəri əsaslarla əsaslandırılmış kinetik modelinin işlənib hazırlanmasından ibarətdir. Həmçinin, tərkibində metal olmayan yeni karbon-nitrid əsaslı katalizatorların $H_2$ molekulunu aktivləşdirəbilmə xassəsini təsdiq etmək və unikal effektin daha geniş miqyasda tətbiq olunabilmə imkanlarını əks etdirmək məqsədilə bu katalizatorlar üzərində asetilenin etilenə və fenolun tsikloheksanona selektiv hidrogenləşməsinin də mümkünlüyü göstərilmişdir.

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

- müxtəlif ilkin maddələrin (melamin, karbamid və disiandiamid) termolizi üsulu ilə karbon nitrid nümunələrinin sintezi;
- sintez olunmuş karbon nitrid nümunələrinin fenilasetilenin, asetilenin və fenolun hidrogenləşmə reaksiyalarında katalitik effektliyinin müəyyənləşdirilməsi;
- metalın qrafit tipli karbon-nitridin katalitik xassələrinə təsirini öyrənmək məqsədilə Pt/mpg-$C_3N_4$ tərkibli kompozitlərin hazırlaması və onların üzərində fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə reaksiyasının tədqiqi;
- müasir tədqiqat üsulları ilə seçilmiş katalizator nümunələrinin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi;
- optimal qrafit tipli karbon-nitrid katalizatoru üzərində fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi;
- fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə reaksiyasının ehtimal olunan mexanizmi əsasında prosesin kinetik modelinin işlənib hazırlaması.

**Tədqiqat metodları.** Sintez olunmuş və modifikasiya edilmiş karbon-nitrid katalizatoru nümunələrinin tərkibi, həmçinin bu katalizatorların fiziki–kimyəvi xüsusiyyətləri Rentgen Faza Analizi

(RFA), Skanedici Elektron Mikroskopu (SEM), Termoqravimetriya (TGA), Agilent 5110 ICP-OES Atom Emissiya Spektrometri, Brunauer-Emmett-Teller (BET) və ‒Fourier Transorm‖ İnfraqırmızı Spektroskpiya (FTIR) üsulları ilə tədqiq edilmiş, hidrogenləşmə prosesi üçün götürülmüş xammal və reaksiya məhsulları alov keçirici detektorlu Agilent 7820A qaz xromatoqrafı vasitəsilə analiz edilmişdir.

**Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar** aşağıda qeyd olunanlardan ibarətdir:

- Melamin, disiandiamid, o cümlədən Resbublikada istehsal olunan karbamid əsasında katalizatorların hazırlanması və onların fenilasetilenin, asetilenin və fenolun hidrogenləşmə proseslərində katalitik xassələrinin tədqiqi;
- Karbon nitridləri modifikasiya etməklə məqsədyönlü katalizatorların hazırlanması;
- Sintez olunmuş katalizatorların müasir tədqiqat üsulları ilə fiziki-kimyəvi xassələrinin araşdırılması;
- Tərkibində metal olmayan və metal tərkibli mezoməsaməli karbon-nitrid nümunələrinin fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi reaksiyasında aktivliklərinin öyrənilməsi;
- Mezoməsaməli qrafit quruluşlu karbon-nitrid katalizatoru üzərində fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi, ehtimal olunan mexanizmə görə prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modelinin sabitlərinin ədədi qiymətlərinin hesablanması.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Qrafit tipli polimer quruluşlu karbon nitridlərin heç bir metal iştirakı olmadan hidrogen molekulunu katalitik aktivləşdirmə xassəsi kəşf edilmiş və bu fenomen ilk dəfə olaraq fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi prosesində təcrübi yolla təsdiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yeni katalizatorlar eyni dərəcədə yüksək selektivliklə asetileni etilenə və fenolu tsikloheksanona hidrogenləşdirmə xassəsinə malikdir. Tərkibində metal olmayan mezoməsaməli karbon-nitrid üzərində fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi prosesinin ehtimal olunan mexanizmi təklif edilmiş və kinetik modelin parametrlərinin qiymətləri hesablanmışdır.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Son illər kimyəvi və foto-katalizdə tərkibində metal olmayan qrafit tipli karbon-nitridlər üzərində $O_2$, $CO_2$ və $H_2O$ kimi kiçik molekulaları mülayim şəraitdə aktivlədirmək yolu ilə yeni perspektivli ekoloji təmiz texnologiyaların yaradılması istiqamətində intensiv tədqiqat işləri aparılır. Karbon nitridlərin metal iştirakı olmadan $H_2$ molekulunu katalitik aktivləşdirmə faktı mülayim şəraitdə çətin aktivləşə bilən kiçik molekullar sırasını genişləndirir və praktiki əhəmiyyətli hidrogenləşmə proseslərinin yaradılması üçün yeni imkanlar açır. Fenilasetilenin, asetilenin və fenolun metalsız karbon nitridlər üzərində selektiv hidrogenləşməsi stirol, etilen və tsikloheksanon kimi qiymətli monomerlərin ekoloji baxımdan səmərəli sintezinə imkan verir. Tərkibində metal olmayan karbon nitrid tipli böyük potensiala malik üzvi mənşəli heterogen katalzatorların karbamid əsasında sintezi Resbublikamızda istehsal olunan materialın istifadə imkanlarını genişləndirir.

**Aprobasiyası və tətbiqi.**

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıda qeyd olunmuş beynəlxalq və respublika elmi-konfranslarında məruzə edilmiş və geniş müzakirə olunmuşdur:

- XII European Congress on Catalysis –Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources», (Kazan 2015);
- Akademik Toğrul Şahtaxtinskinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, (Bakı, 2015);
- IX Бакинская Международная Конференция по Нефтехимии, ИНХП, (Баку 2016);
- AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnsti-tutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, (Bakı, 2016);
- The 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017), august 27 to 31, 2017, Florence, Italy;
- The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), 2018, (Yokohama, Yaponiya);
- AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90-illik yubileyinə həsr olunmuş "Müasir kimyanın aktual problemləri" mövzusunda

Beynəlxalq Elmi Konfrans, (Bakı, 2019).

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun ‒Nanokompozit katalizatorlar‖ laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Dissertasiya işinin strukturu və həcmi.** Dissertasiya işi giriş (12391 işarə), 4 fəsil (I fəsil – 45092 işarə, II fəsil – 36414 işarə, III fəsil – 48360 işarə, IV fəsil – 21168 işarə), nəticələr (1660 işarə) və istifadə olunmuş 196 ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. 30 şəkil, 12 cədvəl və 7 sxem də daxil olmaqla işin ümumi həcmi 130 kompyuter çap vərəqi, 165085 işarədən ibarətdir.

**Tədqiqatın dərc olunma dərəcəsi.** Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 20 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 9 məqalə (onlardan 4-ü beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə daxil olan), 9 məruzənin tezisi və 2 Azərbaycan Respublikasının patentidir. Tezislərdən altısı beynəlxalq, üçü isə respubika elmi konfrans materiallarında dərc olunmuşdur.

**Müəllifin şəxsi töhfəsi** dissertasiya işinin məqsədinin tərtib edilməsi, onun həlli üçün metodoloji yanaşmanın işlənməsi, təcrübi araşdırmaların böyük hissəsinin yerinə yetirilməsi və onların ümumiləşdirilməsi məsələlərini əhatə edir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Giriş** hissədə tədqiqat mövzusunun aktuallığı, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar müəyyənləşdirilmişdir.

**Birinci fəsildə** qrafit tipli karbon nitridlərin quruluş özəlliyi, izomerləri və fiziki-kimyəvi xassələri haqqında məlumat verilmiş və onların müxtəlif modifikasiyalarının katalizdə istifadə olunması sahəsində aparılmış tədqiqat işlərinin müasir vəziyyəti analiz edilmişdir [17].

**İkinci fəsildə** tədqiqat işində istifadə olunan qrafit tipli karbon-nitrid əsaslı katalizatorların və onların müxtəlif modifikasiyalarının hazırlanması üsulları verilmiş, katalizator nümunələrinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin, reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizinin

nəticələri müzakirə edilmiş, həmçinin hidrogenləşmə prosesinin tədqiq olunduğu axın tipli laboratoriya təcrübə qurğusu təsvir edilmişdir.

## Karbon nitrid katalizatorlarının sintezi.

Müxtəlif morfologiyalı qrafitə tipli karbon nitrid nümunələrinin sintezi üçün melamin, disiandiamid, həmçinin Respublikamızda istehsal olunan karbamid kimi ucuz maddələrin termolizi üsulu ilə yerinə yetirilmişdir **:**

1) Sıx morfologiyalı karbon nitrid nümunələrini hazırlamaq üçün müyəyyən miqdarda melamin (yaxud karbamid və ya disiandiamid) alüminium oksiddən hazırlanmış ağzı yarım bağlı qabda bir başa və proqramlaşdırılmış rejimdə 500-550°C-yə qədər qızdırılır. Sintez edilmiş karbon nitrid nümunələri eksikatorda saxlanılır və katalizator kimi istifadə olunur [1].

2) Mezoməsaməli qrafit tipli karbon nitrid melaminin (yaxud karbamid və ya disiandiamid) syanur turşusu ilə öncədən hazırlanmış kompleksini 500-550°C temperatura qədər qızdırmaqla sintez olunur [14, 19].

3) Katalitik aktivliyi müqayisə etmək üçün karbon nitrid səthində kütlə payı 0,46-2.86 % miqdarında olan Pt/mpg-$C_3N_4$ tərkibli kompozitlər və onların trifenilfosfin, trifenil fosfit və 2,2`-bipiridinlə modifiksiya edilmiş analoqları sintez olunmuşdur [15].

4) Mezoməsaməli karbon nitridlərin səthinin əsasi funksiyasını gücləndirmək üçün onlar KOH və NaOH kimi güclü qələvi maddələrlə modifikasiya edilmişdir [20].

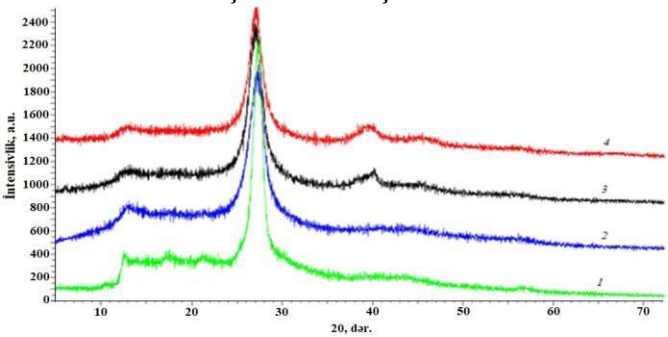
## Karbon nitrid katalizatorlarının fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi.

Şəkil 1-də sintez olunmuş mpg-$C_3N_4$ və Pt/mpg-$C_3N_4$ tərkibli kompozitlərin Rengen diffraksiya spektrləri gostərilir [14, 18].

Mezoməsaməli karbon nitrid və nanokompozit nümunələri iki pik nümayiş etdirirlər: (100) müstəvidə indekslənmiş 13,1°-də zəif diffraksiya piki, 6,91 Å dövrlü tri-s-triazin həlqələrinin müstəvidaxili quruluş yığılmasına uyğun gəlir; (002) müstəvidə indekslənmiş 27,4°-də güclü əks olunma isə, d = 3,26 Å təbəqələrarası məsafəyə malik qoşulmuş aromatik sistemlərin təbəqələrarası yığılmasına

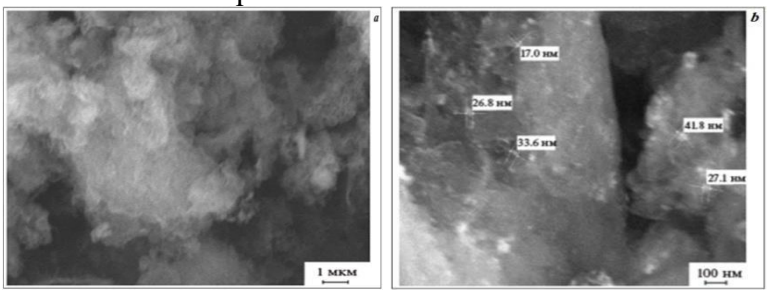
uyğun gəlir. Bu parametrlər, qrafit tipli quruluşlar üçün qəbul edilmiş standartlarla tam uyğunluq təşkil edir[5].

Mezoməsaməli qrafit tipli karbon nitridin sərbəst və kompozitin tərkib hissəsində olmasından asılı olaraq nümunənin BET səth sahəsi 54-60 $m^2q^{-1}$ və məsamə həcmi 0,44-0,55 $sm^3q^{-1}$ intervalında dəyişir. Mezoməsamələrin əksər hissəsi 22-35 nm diametrli məsamələrdən təşkil olunmuşdur.




**Şəkil 1. mpg-$C_3N_4$ (1) və Pt/mpg-$C_3N_4$ nanokompozitləri: Pt/mpg-$C_3N_4$-0,46 (2); Pt/mpg-$C_3N_4$-0,91 (3); Pt/mpg-$C_3N_4$-2,86 (4) üçün Rengen diffraksiyası xətləri [14, 18].**

Qatqısız mezoməsaməli karbon nitridin və Pt/mpg-$C_3N_4$ nanokompozitin səthlərinin SEM (Skanedici Elektron Mikroskopu) şəkillərindən (Şəkil 2. (a və b**)**) göründiyi kimi, metal hissəcikləri karbon nitrid nanotəbəqələri üzərində əlavə kürəciklər formasında

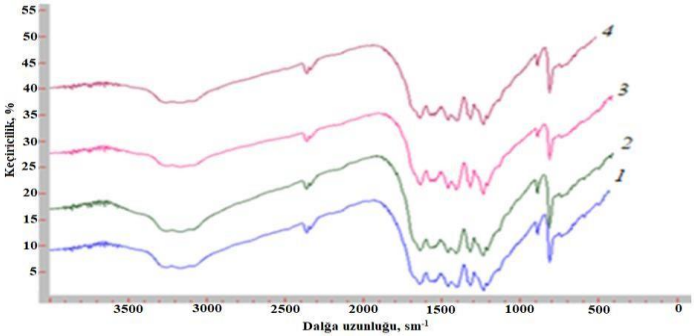



**Şəkil 2. mpg-$C_3N_4$ (a) və Pt/mpg-$C_3N_4$ -2.86 (b) SEM analizinin şəkilləri [18].**

düzülmüşdür. Nanohissəcik forması demək olar ki, kürəşəkillidir və $Pt^0$ hissəciklərinin ölçüsü 17-42 nm aralığında dəyişir [18].

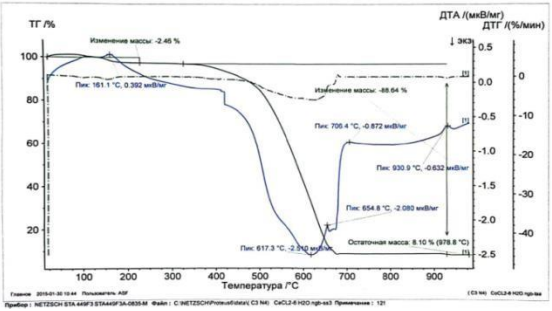
[5] Teter, D. M., Hemley, R. J. Low-Compressibility Carbon Nitrides // Science, – 1996, v. 271, – p. 53-55.

Şəkil 3-də qatqısız mpg-$C_3N_4$ birləşməsinin və metal tərkibli kompozitlərin FTIR spektrləri verilmişdir [18]. Bütün spektrlər qatqısız karbon nitridə xas zolaqlar nümayiş etdirirlər. Spektrlər 1637, 1570, 1541 və 1458 $sm^{-1}$-də heterotsikldəki qoşulmuş C-N rabitələrinə uyğun gəlir. Pt/mpg-$C_3N_4$-0.46, Pt/mpg-$C_3N_4$-0.91 və Pt/mpg-$C_3N_4$-2.86 nanokompozitlərinin spektrlərindəki bu zolaqların yeri, onların qatqısız karbon nitridə xas olan zolaqlarla demək olar ki, tam üst-üstə düşür. Bu da mezoməsaməli hibridlərin formalaşması zamanı karbon nitridin morfologiyasının dəyişməz qaldığını göstərir.




**Şəkil 3. mpg-$C_3N_4$ (1) və Pt/mpg-$C_3N_4$-0.46 (2), Pt/mpg-$C_3N_4$-0.91 (3), Pt/mpg-$C_3N_4$-2.86 (4) nanokompozit katalizatorlarının FTİR spektrləri [18].**

Karbon nitridin termoqravimetrik üsulla analizinin nəticələri təsvir olunan Şəkil 4-də göründüyü kimi, tədqiqat işində fenil-asetilenin stirola, asetilenin etilenə, fenolun tsikloheksanona hidrogenləşməsi reaksiyalarının aparıldığı 150-250°C temperatur intervalında katalizator termiki parçalanmaya uğramır.




**Şəkil 4. Karbon nitridin termoqravimetrik üsulla analizinin spektri.**

**Üçüncü fəsildə** qrafit tipli polimer karbon nitridlərin metal iştirakı olmadan hidrogen molekulunu katalitik aktivləşdirə bilməsi

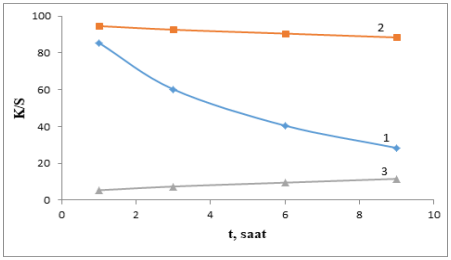
effektinin fenilasetilenin stirola, asetilenin etilenə və fenolun tsikloheksanona selektiv hidrogenləşmə reaksiyalarında təsdiqini əks etdirən sınaq təcrübələrin nəticələri verilmişdir. Karbon nitridlərin metal iştirakı olmadan fenilasetilenin stirola, asetilenin etilenə və fenolun tsikloheksanona selektiv şəkildə hidrogenləşdirilməsi üçün üzvi mənşəli heterogen katalizatorlar kimi uğurla istifadə oluna biləcəyi ilk dəfə olaraq bu tədqiqat işində müəyyən edilmişdir. Bu fəsildə həmçinin, platinlə modifikasiya edilmiş karbon nitridin kompozitləri üzərində fenilasetilenin hidrogenləşmə reaksiyası araşdırılmışdır.

**Fenilasetilenin tərkibində metal olmayan karbon nitridlər üzərində katalitik hidrogenləşməsi.**

Bu bölümdə reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi və tərkibində metal olmayan karbon nitrid əsaslı katalizator nümunələri üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsi prosesinin ilkin sınaq təcrübələrinin nəticələri əks olunmuşdur.

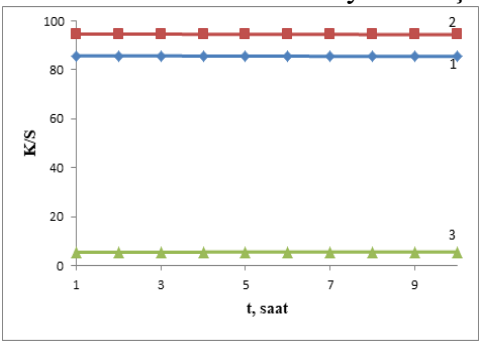
Təcrübələr axın tipli mikroreaktorda 150-250°C temperatur intervalında və $C_8H_6$:$H_2$=1:(1.2-3.0) mol nisbətində qaz fazasında fenilasetilenin 20-50%-li heksan məhlulunu şpris nasosu vasitəsilə mpg-$C_3N_4$ üzərinə ötürülməsi yolu ilə yerinə yetirilmişdir. Bütün reaksiya məhsulları və reaksiyaya daxil olmayan xammal və həlledici 30 m uzunluqlu 0.53 mm daxili diametrli HP-5 və HP Plot Q kapilyar kolonka ilə təchiz olunmuş FİD detektorlu Agilent 7820A markalı qaz xromatoqrafı vasitəsilə analiz olunmuşdur.

Tərkibində metal olmayan karbon nitrid nümunələri üzərində fenilasetilenin 85-86% katalitik çevrilməsi və 89-94% selektivliklə stirola hidrogenləşməsi müəyyən edilmişdir. Şəkil 5-də göstərildiyi kimi, sıx morfologiyalı g-$C_3N_4$ nümunələri üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsi zamanı başlanğıc yüksək katalitik aktivlik qısa müddətdə kəskin azalır [11].



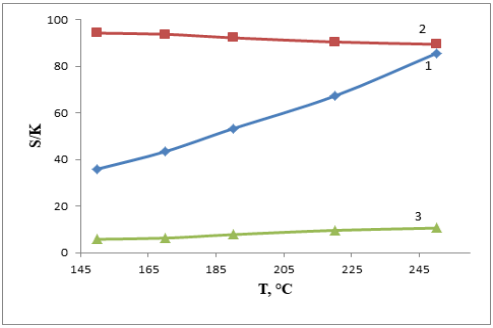

**Şəkil 5. g-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin 250°C-də hidrogenləşməsi [11]**
**Kat - 0.4 q, $H_2$: PhA = 2:1, V= 2240 $s^{-1}$. Həlledici – n-heksan.**
**(1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

g-$C_3N_4$ – dən fərqli olaraq böyük səth sahəsinə malik məsaməli mpg-$C_3N_4$ katalitik aktivliyini uzun müddət stabil saxlayır və reaksiya mühitində hidrogenin yüksək qatılığı şəraitində belə stirolun selektivliyi 90%-dən yuxarı olur (Şəkil 6). Bu nəticələrə əsaslanaraq, fenilasetilenin stirola hidrogenləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları mpg-$C_3N_4$ katalizator nümunəsi üzərində öyrənilmişdir [11, 18].




**Şəkil 6. mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin 250°C-də hidrogenləşməsi [11, 18]**
**Kat – 0.4 q., $H_2$: PhA = 2:1, V= 2240 $s^{-1}$. Həlledici – n-heksan.**
**(1-Fenilasetilenin çevrilməsi;2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

Reaksiyanın temperaturunu 150˚C-dən 250˚C-yə qədər artırdıqda fenilasetilenin konversiyası kəskin artaraq 35.9%-dən 85.5 %-ə yüksəlir, stirola görə selektivlikdə isə bir qədər azalma müşahidə olunur (Şəkil 7) [11].




**Şəkil 7. mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin 250°C-də hidrogenləşməsi [11] Kat - 0,4 q., $H_2$: PhA = 2:1, V= 2240 $s^{-1}$. Həlledici – n-heksan. (1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

## Asetilenin tərkibində metal olmayan karbon nitridlər üzərində katalitik hidrogenləşməsi.

Asetilenin qrafit tipli karbon nitridlər üzərində maye fazada və otaq temperaturunda metal iştirakı olmadan etilenə selektiv hidrogenləşməsinin mümkünlüyü ilk dəfə olaraq tərəfimizdən müəyyən edilmişdir. Bu bölümdə, qatqısız və qələvi ilə modifikasiya edilmiş qrafit tipli karbon nitridlər əsasında ekoloji baxımdan təmiz katalizatorlar üzərində asetilenin maye fazada selektiv hidrogenləşmə prosesinin tədqiqi zamanı alınan nəticələr müzakirə olunur.

Hazırda sənayedə asetilenin selektiv hidrogenləşməsi üçün tərkibində Pd və digər qiymətli metallar olan qeyri-üzvi mənşəli heterogen katalizatorlardan istifadə olunur. Proses asetilenin etilenə hidrogenləşməsi ilə yanaşı, etilenin etana qədər hidrogenləşməsi, asetilenin yaşıl yağa və karbon çöküntüsünə konversiyası kimi arzu olunmaz kənar reaksiyalarla müşayət olunur. Dissertasiya işində qrafit tipli karbon nitridlərin fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsi reaksiyasında olduğu kimi, asetilenin də parsial hidrogenləşməsi üçün effektiv katalizator olduğu göstərilmişdir. Asetilenin hidrogenləşməsi prosesi mpg-$C_3N_4$ və NaOH və KOH ilə modifikasiya olunmuş mpg-$C_3N_4$ kompozitlərdən katalizator kimi istifadə etməklə dimetilformamid (DMF), dimetil sulfooksid (DMSO) və ya n-metil-2-pirolidon (NMP) kimi polyar xassəli maddələrdən istifadə etməklə maye fazada tədqiq edilmişdir. Cədvəl

1-də sintez olunmuş katalizator nümunələrinin asetilenin polyar həlledici iştirakı ilə maye fazada hidrogenləşmə prosesində katalitik göstəriciləri verilmişdir. Nəticələrdən göründüyü kimi, asetilenin hidrogenləşməsi prosesi polyar xassəli həlledicilərdə maye fazada -20 - (+ 50°C) temperaturda və 10-15 atm təzyiq altında və $H_2/C_2H_2$=1-3 molyar nisbətlərində reallaşır. Hidrogenləşmə prosesində asetilenin konversiyası 81-91%, etilenə görə selektivlik 83-90% və etanın çıxımı 10-15% təşkil edir [20].

**Cədvəl 1**

**mpg-$C_3N_4$ və mpg-$C_3N_4$/X (X= KOH, və ya NaOH) nümunələrin asetilenin maye fazada hidrogenləşmə prosesində effektliyi [20]**

| Katalizator | Həlledici | Temperatur /Təzyiq,°C/ atm | Konver-siya,% | Selektivlik, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Etilen | Etan |
| **mpg-$C_3N_4$** | DMF | 25/10 | 85.0 | 84.7 | 15.3 |
| **mpg-$C_3N_4$** | DMSO | 25/10 | 81.0 | 86.4 | 13.6 |
| **mpg-$C_3N_4$/ KOH** | DMF | 25/10 | 90.5 | 90.2 | 9.8 |
| **mpg-$C_3N_4$/ KOH** | DMSO | 25/15 | 95.7 | 81.4 | 18.6 |
| **mpg-$C_3N_4$/ KOH** | DMF | 50/10 | 97.3 | 80.2 | 19.8 |
| **mpg-$C_3N_4$/ KOH** | NMP | 25/15 | 91.5 | 80.7 | 19.3 |
| **mpg-$C_3N_4$/ NaOH** | DMF | -10/15 | 86.6 | 90.3 | 9.7 |
| **mpg-$C_3N_4$/ NaOH** | NMP | -5/15 | 88.3 | 90.1 | 9.9 |
| **mpg-$C_3N_4$ / KOH** | DMF | -20/15 | 82.6 | 90.2 | 9.8 |

**60 mmol asetilen; 100 ml həlledici; Kat.-0.4q, Reaksiya müddəti– 60 dəq.**

Cədvəl 1-də şərh olunan şəraitdə asetilenin $C_3N_4$/KOH kompoziti üzərində hidrogenləşmə prosesi 10 gün müddətində davamlı olaraq sınaqdan keçirilmiş və bu müddət ərzində katalizatorun öz stabil aktivliyini və selektivliyini saxladığı müəyyən edilmişdir.

## Fenolun tərkibində metal olmayan karbon nitridlər üzərində katalitik hidrogenləşməsi.

Qrafit tipli karbon nitridlərin metal iştirakı olmadan hidrogen molekulunu aktivləşdirə bilməsi effekti həmçinin fenolun tsikloheksanona selektiv hidrogenləşmə reaksiyalarında da öz təsdiqini tapmışdır. Karbon nitridlərin fenolun metal iştirakı olmadan qaz fazada tsikloheksanona hidrogenləşdirilməsi üçün effektiv üzvi mənşəli heterogen katalizatorlar kimi istifadə oluna biləcəyi ilk dəfə olaraq bu tədqiqat işində müəyyən edilmişdir. Bu bölmədə,

qrafitəbənzər karbon nitrid nümunələri üzərində fenolun tsikloheksanona hidrogenləşdirilməsi üzrə apardığımız tədqiqatın təcrübi nəticələri müzakirə edilir. Fenolun tsikloheksanona metal iştirakı olmadan hidrogenləşməsi reaksiyasının tədqiqi üçün əvvəlki bölmələrdə müzakirə olunan karbon nitrid nümunələri istifadə olunmuşdur. Fenolun hidrogenləşdirilməsi 190-250°C temperatur intervalında qaz fazada öyrənilmişdir. Reagent kimi fenolun heksanda 5%-li məhlulundan istifadə edilmişdir. Cədvəl 2 hazırlanmış nümunələrin nisbi aktivliklərini nümayiş etdirir [4, 9].

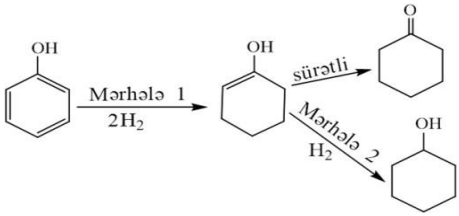
**Cədvəl 2**

**Qrafit tipli karbon nitridlər üzərində fenolun hidrogenləşməsi [4, 9]**

| Katalizator | Temperatur, °C | Çevrilmə, % | Məhsul paylanması, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Tsikloheksanon | Tsikloheksanol |
| DCA | 190 | 10.4 | 83.4 | 16.6 |
| | 200 | 25.7 | 80.1 | 19.9 |
| | 220 | 50.4 | 74.6 | 25.4 |
| | 250 | 71.3 | 66.3 | 33.7 |
| M | 190 | 16.8 | 74.8 | 25.2 |
| | 200 | 23.6 | 70.4 | 29.6 |
| | 220 | 41.8 | 67.3 | 32.7 |
| | 250 | 68.4 | 59.6 | 40.4 |
| M+K | 190 | 33.3 | 87.5 | 12.5 |
| | 200 | 55.3 | 75.8 | 24.2 |
| | 220 | 76.9 | 71.1 | 28.9 |
| | 250 | 97.4 | 48.6 | 51.4 |

**DSA – disiandiamid,M–melamin,K-karbamid,Katalizator – 0,5 q; $H_2$: F = 2: 1**

Fenilasetilenin parsial hidrogenləşməsi prosesində olduğu kimi, mezoməsaməli mpg-$C_3N_4$ katalizator nümunələri g-$C_3N_4$ ilə müqayisədə daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərirlər. Reaksiya temperaturun yüksəlməsi ilə fenolun konversiyasının artması və tsikloheksanona görə selektivliyin kəskin azalması ilə nəticələnir. mpg-$C_3N_4$ üzərində fenolun hidrogenləşməsi prosesinin Şəkil 8-də göstərilən marşurut üzrə getməsi ehtimal olunur [9].

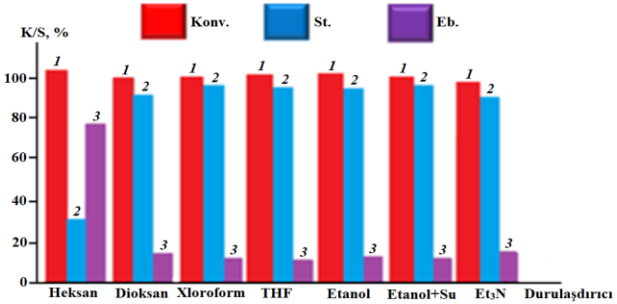



**Şəkil 8. Fenolun hidrogenləşməsi reaksiyasının ehtimal olunan sxemi [9].**

## Fenilasetilenin qrafit tipli Pt/ mpg-$C_3N_4$ kompozitləri üzərində katalitik hidrogenləşməsi.

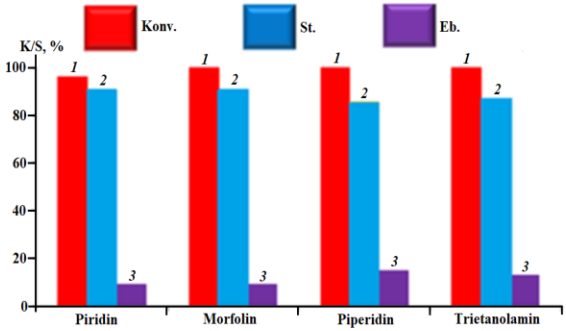
Unikal kimyəvi, fiziki və elektron xassələrinə rəğmən səthində azotla zəngin üçlü və aromatik aminlər sayəsində yaranan Luis əsası funksiya g-$C_3N_4$-i metalsız katalizdə çoxsaylı aktiv mərkəzlərlə təmin etməklə yanaşı onu həm də metal nanohissəciklərin immoblizasiyası üçün effektiv platformaya çevirir. Bu tədqiqat işində fenilasetilenin parsial hidrogenləşməsi reaksiyasında metal iştirakı olmadan yüksək selektivlik göstərən karbon nitrid əsaslı katalizatorları onların metal tərkibli analoqları ilə müqayisə etmək məsədilə qrafit tipli Pt/mpg- $C_3N_4$ kompozitlər sintez edilmiş və eyni reaksiyada tədqiq edilmişdir. Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, 150˚C-də, FA:$H_2$=1:2 və FA-nin axın sürəti 0,02 mol saat$^{-1}$ olduğu şəraitdə, kütlə payı 0.46-2.86 % Pt tərkibli nümunələr üzərində fenilasetilenin tam çevrilməsi müşahidə edilir. Pt/ mpq-$C_3N_4$-0,46 katalizatoru üzərində hidrogenin fenilasetilenə 2:1 mol nisbətində və fenilasetilenin heksanda məhlulunun 0,005-0,02mol•s$^{-1}$aralığında dəyişən axın sürətində 1q platin əsasında hidrogenləşmə sürəti 43,4 mol•s$^{-1}$ çatır. Bu zaman stirola görə selektivlik 1,7%-dən 25,8%-ə qədər artır.

Şəkil 9-da durulaşdırıcının təbiətinin Pt/ mpq-$C_3N_4$-0,46 katalizatoru üzərində fenilasetilenin hidrogenləşmə reaksiyasına təsiri əks olunur. Heksan tetrahidrofuran, etanol, trietilamin, dioksan və ya xloroformla əvəzləndikdə stirola görə selektivlik kəskin şəkildə artır. Etanol, tetrahidrofuran və xloroformda təcrübələrdə stirola görə selektivlik uyğun olaraq 91,1%, 91,5% və 91,7% olmuşdur. Durulaşdırıcı kimi etanol və su qarışığından istifadə edildiyi halda stirolun 92,2% selektivliyi müşahidə olunur [15, 18].




**Şəkil 9. Pt/mpq-$C_3N_4$-0,46 katalizatoru üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsi reaksiyasına müxtəlif durulaşdırıcıların təsiri [15, 18]. (150°C, $H_2$/Ph = 2 mol /mol; V=2240 $s^{-1}$).**
**(1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

Bu tədqiqatda, həmçinin fenilasetilenin qaz fazada hidrogenləşdirilməsi zamanı Pt/mpg-$C_3N_4$ kompozitlərin katalitik xassələrinə azot tərkibli üzvi mənşəli liqandların əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilməsi ilk dəfə olaraq tərəfimizdən müəyyən edilmişdir. Şəkil 10-da göstərildiyi kimi, fenilasetilenin heksanda məhluluna az miqdarda piridin (0,3-0,4 ml) əlavə edildikdə hidrogenləşmə 100%-ə yaxın konversiya və stirola görə 90-91% selektivliklə baş verir. Morfolin, piperidin və trietilamin əlavə olunması, Pt/mpq-$C_3N_4$ katalizatorunun selektivliyinə eyni xarakterli təsir göstərir [15, 18].




**Şəkil 10. Pt/mpq-$C_3N_4$-0,46 katalizatoru üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsi reaksiyasına müxtəlif azot tərkibli üzvi mənşəli liqandların təsiri [15, 18]. (150°C, $H_2$/Ph = 2 mol /mol; V=2240 $s^{-1}$).**
**(1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

Pt/mpg-$C_3N_4$–in katalitik xassələrinə donor-akseptor təbiətli liqandların təsirini öyrənmək məqsədilə tərəfimizdən yeni $P(C_6H_5)_3$• Pt/mpq-$C_3N_4$, $P(O\ C_6H_5)_3$• Pt/mpq-$C_3N_4$ və Bipiridil• Pt/mpq-$C_3N_4$ kompozitləri sintez olunmuş və fenilasetilenin qaz faza hidrogenləşdirilməsi prosesində katalizator qismində tədqiq edilmişdir. Nəticələr göstərir ki, L/Pt = 1 nisbətində $P(C_6H_5)_3$ və $P(OC_6H_5)_3$-in vasitəsilə alınmış katalizator nümunələri üzərində hidrogenləşmə 100%-ə yaxın konversiya və stirola görə selektivlik uyğun olaraq 74% və 72,4% müşahidə olunur. Analoji reaksiya şəraitində bipiridin tərkibli kompozit üzərində fenilasetilenin konversiyası 97%, stirola görə selektivlik 81% olmuşdur. Pt/L = 2 nisbətində yoxlanılmış nümunələr aşağı katalitik aktivlik nümayiş etdirmişdir [15].

Əldə edilmiş nəticələrdən aydın olur ki, üzvi modifikasiyaedicilərin Pt/mpg-$C_3N_4$–in katalitik effektivliyinə təsiri, onların maye fazada Pd tərkibli katalizatorlar üçün müşahidə edilmiş məlum təsirindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənmir. Ehtimal etmək olar ki, etanol, tetrahidrofuran, xloroform və digərləri kimi geniş çeşidlilikdə polyar durulaşdırıcılar Pt/mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin hidrogenləşdirilməsi zamanı birbaşa olaraq iştirak etmirlər. Onlar Pt səthi üzərində sıx təbəqə əmələ gətirirlər ki, bu da stirolun aktiv mərkəz üzərində adsorbsiya etməsinin və katalizator səthi üzərində $H_2$ qatılığının artmasının qarşısını alır. Beləliklə, dərin hidrogenləşmənin qarşısı alınmış olur. Azot tərkibli birləşmələr tərəfindən fenilasetilenin hidrogenləşmə selektivliyindəki artım, bu birləşmələrin aktiv metalın elektron xassələrini dəyişdirmək qabiliyyəti ilə izah edilə bilər. Piridin, piperidin və morfolin molekulları σ-donor kimi çıxış edərək Pt ilə zəif koordinasiya rabitələri əmələ gətirirlər ki, bu da stirolun aktiv mərkəz üzərində adsorbsiyasının qarşısını alır. Çox ehtimal ki, katalizator səthinin elektron-donor, elektron-akseptor və ya xelatlaşdırıcı xassələrə malik liqandlar vasitəsilə modifikasiya olunması güclü elektron və sterik təsirlər vasitəsilə Pt hissəcikləri üzərində stirolun uzunmüddətli qalması səbəbindən etilbenzolun çıxımı artır.

Pt/mpq-$C_3N_4$ katalizatorun aktivliyinin $8 \cdot 10^3$•(məhsulun mol miqdarı)•(Pt-in mol miqdarı)$^{-1}$•$s^{-1}$ həddində olduğu müəyyən

edilmişdir. Yeni katalizatorun metal itkisinə qarşı dözümlülüyü 10 saat ərzində axın prosesində (150°C, atmosfer təzyiqi, durulaşdırıcı kimi tetrahidrofuran) yoxlanılmış, bu müddət ərzində katalizatorun aktivliyində və selektivliyində dəyişiklik müşahidə edilməmişdir.

Sintez olunmuş Pt/mpg-$C_3N_4$ kompozitlərin həmçinin maye fazada daha aşağı temperaturda (50-70°C) fenilasetilenin hidrogenləşdirilməsi üçün effektiv katalitik aktivliyə malik olduqğu müəyyən edilmişdir [16].

**Dördüncü fəsildə** fenilasetilenin qaz fazada üzvi mənşəli mezoməsaməli qrafit tipli karbon-nitrid üzərində metal iştirakı olmadan stirola katalitik hidrogenləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə, ehtimal olunan mexanizmi və prosesin kinetik modelinin tərtibinə aid yerinə yetirilmiş tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Fenilasetilenin hidrogenləşməsi prosesinin kinetik parametrləri temperaturdan, fenilasetilenin və hidrogenin parsial təzyiqlərindən asılı olan başlanğıc reaksiya sürətlərində müşahidə olunmuş dəyişikliklər əsasında müəyyən edilmişdir. Müxtəlif $H_2$/FA molyar nisbətlərində yerinə yetirilən təcrübələrin Cədvəl 3-də göstərilən nəticələrindən aydın olur ki, mpg-$C_3N_4$ fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsini 150-250˚C temperatur aralığında və atmosfer təzyiqində effektiv şəkildə təmin edir [11]. Fenilasetilenin çevrilməsi və hidrogenləşmə məhsullarının çıxımı, reaksiya zonasındakı mpg-$C_3N_4$ maddəsinin kütləsinin artması ilə mütənasib olaraq artır.

**Cədvəl 3**

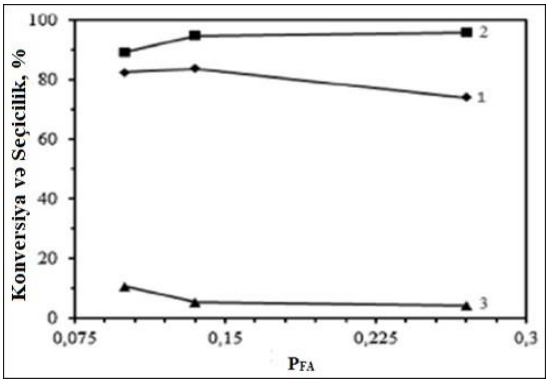
**mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsi [11]**

| № | T, °C | $N_1^0$, mol/s (FA) | $N_2^0$, mol/s ($H_2$) | $G_{cat}$/ $N_1^0$, g /mol | Konversiya, FA, % | Çıxım % (St) | Çıxım % (Eb) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 150 | 0.0135 | 0.027 | 14.8 | 17.4 | 16.4 | 1.0 |
| **2** | 170 | 0.0135 | 0.027 | 14.8 | 22.4 | 20.8 | 1.6 |
| **3** | 190 | 0.0135 | 0.027 | 14.8 | 25.6 | 23.5 | 2.1 |
| **4** | 220 | 0.0135 | 0.027 | 14.8 | 31.7 | 28.6 | 3.1 |
| **5** | 250 | 0.0135 | 0.027 | 14.8 | 39.5 | 35.2 | 4.3 |
| **6** | 150 | 0.0135 | 0.027 | 22.2 | 26.7 | 25.2 | 1.5 |
| **7** | 170 | 0.0135 | 0.027 | 22.2 | 32.2 | 30.1 | 2.1 |
| **8** | 190 | 0.0135 | 0.027 | 22.2 | 38.4 | 35.5 | 2.9 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **9** | 220 | 0.0135 | 0.027 | 22.2 | 48.3 | 43.7 | 4.6 |
| **10** | 250 | 0.0135 | 0.027 | 22.2 | 57.9 | 51.8 | 6.3 |
| **11** | 150 | 0.0135 | 0.027 | 29.6 | 35.9 | 33.8 | 2.1 |
| **12** | 170 | 0.0135 | 0.027 | 29.6 | 42.6 | 39.9 | 2.7 |
| **13** | 190 | 0.0135 | 0.027 | 29.6 | 53.7 | 49.5 | 4.2 |
| **14** | 220 | 0.0135 | 0.027 | 29.6 | 66.7 | 60.3 | 6.4 |
| **15** | 250 | 0.0135 | 0.027 | 29.6 | 85.5 | 76.4 | 9.1 |
| **16** | 150 | 0.018 | 0.04 | 16.6 | 22.4 | 21.1 | 1.3 |
| **17** | 170 | 0.018 | 0.04 | 16.6 | 25.8 | 24.1 | 1.7 |
| **18** | 190 | 0.018 | 0.04 | 16.6 | 30.5 | 28.1 | 2.4 |
| **19** | 220 | 0.018 | 0.04 | 16.6 | 38.4 | 35.1 | 3.2 |
| **20** | 250 | 0.018 | 0.04 | 16.6 | 47.2 | 42.3 | 4.9 |
| **21** | 150 | 0.027 | 0.054 | 11.1 | 14.9 | 14.1 | 0.8 |
| **22** | 170 | 0.027 | 0.054 | 11.1 | 19.3 | 18.1 | 1.2 |
| **23** | 190 | 0.027 | 0.054 | 11.1 | 23.2 | 21.6 | 1.6 |
| **24** | 220 | 0.027 | 0.054 | 11.1 | 26.1 | 24.1 | 2.0 |
| **25** | 250 | 0.027 | 0.054 | 11.1 | 30.5 | 27.9 | 2.6 |

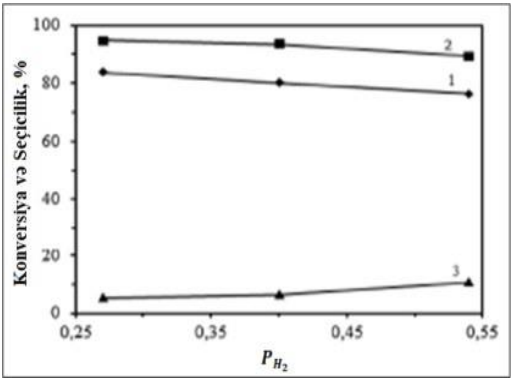
**FA-fenilasetilen; St-stirol; Eb-ethilbenzol, $N_1^0$ - fenilasetilenin mol miqdarı, $N_2^0$ - hidrogenin mol miqdarı, V=2240s$^{-1}$**

Fenilasetilenin həcmi verilmə sürətindəki artımla onun çevrilmə və stirolun formalaşma sürəti artır. Hidrogenə nəzərən fenilasetilenin parsial təzyiqində artımla birlikdə, çevrilmədə və hidrogenləşmə reaksiyası məhsullarının çıxımlarında eyni dəyişikliklər müşahidə olunur **(**Şəkil 11**)** [11].




**Şəkil 11. Fenilasetilenin parsial təzyiqinin 250°C-də fenilasetilenin mpg-$C_3N_4$ üzərində hidrogenləşməsi reaksiyasının sürətinə təsiri (V = 2240s$^{-1}$) [11]. (1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

Fenilasetilenə nəzərən hidrogenin parsial təzyiqinin artırılması $H_2$/PhA>2 reaksiyanın sürətinə və selektivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir (Şəkil 12) [11].




**Şəkil 12. Hidrogenin parsial təzyiqinin 250°C-də fenilasetilenin mpg-$C_3N_4$ üzərində hidrogenləşməsi reaksiyasının sürətinə təsiri (V = 2240 s−1) [11]. (1-Fenilasetilenin çevrilməsi; 2-Stirol üçün selektivlik; 3-Etilbenzol üçün selektivlik).**

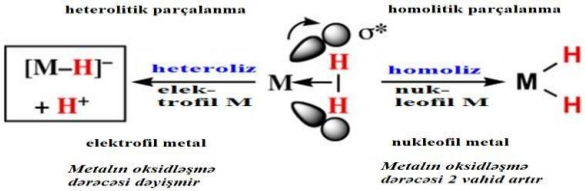
Yerinə yetirilən təcrübələrin nəticələri mezoməsaməli karbon nitridlər üzərində fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşməsinin kinetik modelinin hazırlanmasında istifadə olunmuşdur.

## Qrafit tipli karbon-nitrid üzərində $H_2$ molekulunun aktivləşməsinin ehtimal olunan mexanizmi

-C=C- və -CΞC- əlaqəli qruplara malik kimyəvi maddələrin selektiv hidrogenləşməsi üzvi kimyəvi sintezdə geniş tətbiq olunan ən vacib praktiki əhəmiyyətli proseslərdən biridir [1]. Odur ki, molekulyar hidrogenin aktivləşməsi problemi nəzəri və praktiki baxımdan böyük maraq doğurur və intensiv tədqiq edilmişdir. Tədqiqat obyektindən asılı olmayaraq, hidrogenləşmə prosesi hidrogen molekulunun katalizatorun səthində hidrogen atomlarına dissosiasiyası və onların -C=C- və -C Ξ C- qruplara birləşməsi mərhələləri ilə müşayət olunur. İstifadə olunan katalizatorun tərkibindən və quruluşundan asılı olaraq hidrogen molekulunun aktivləşməsi mexanizmi fərqlidir.

Elmi ədəbiyyatda, tərkibində keçid metalları olan heterogen katalizatorlar üzərində $H_2$ molekulunun kimyəvi aktivləşdirilməsinə aid dərc olunmuş tədqiqat işlərinin gəldiyi ümumi nəticəni Sxem 2-

də götərildiyi kimi təsvir etmək olar[6]: $H_2$ molekulu katalizatorun səthində metalın elektron quruluşundan asılı olaraq elektrofil, yaxud nukleofil tipli heteroliz və ya homoliz marşurutları üzrə dissosiativ adsorbsiyaya məruz qalır və metalın səthində fərdi hidrogen atomları yaranır. Növbəti mərhələdə, formalaşan aktiv metal-hidrogen kompleksi katalizator səthində adsorbsiya olunmuş -C=C- və -CΞC- əlaqəli qruplara malik substrat (məsələn alkin və ya alken) molekuluna birləşməsilə katalitik tsikl reallaşır. Ehtimal olunur ki, asetilenin palladium üzərindı hidrogenləşmə reaksiyasında, $H_2$ molekulu katalizatorun səthində xemisorbsiya olunaraq dissosiativ adsorbsiyaya uğrayır və Pd-la aktiv kompleks əmələ gətirir[7].




**Sxem 2. Hidrogen molekulunun keçid metalları üzərində aktivləşməsi[6].**

Prosesin 1-ci və 2-ci mərhələsi üzrə aktivləşmə enerjisi müvafiq olaraq 7 və 28 kkal/mol təşkil edir, yəni asetilen Pd üzərində etilendən daha asan adsorbsiya olunur. Bu səbəbdən, asetilenin etilenə tam çevrilməsinə qədər etilenin hidrogenləşməsi müşahidə olunmur və etana qədər hidrogenləşmə çətinləşir.

Keçid metallarla yanaşı, $H_2$ molekulunun bir çox donor və akseptor xassəli birləşmələrlərin təsirilə də aktivləşməsi mümkündür. Misal üçün, $H_2$ molekulu $SbF_5$ superturşunun $SO_2$, $SO_2ClF$ məhlulunda aprotik mühitdə yumşaq şəraitdə aktivləşir[8]. Bu zaman aktivləşdirilmiş $H_2$ molekulunun ionlaşma enerjisi normal molekul ilə müqayisədə (436.4kC/mol) xeyli azalaraq 259.2kC/mol təşkil

---

[6] Kubas, G. J. Activation of dihydrogen and coordination of molecular $H_2$ on transition metals // Journal of Organometallic Chemistry, - 2014, v. 751, - p. 33-49.

[7] Nakatsuji, H., Hada, M. and Yonezawa, T. Theoretical study on the catalytic activity of palladium for the hydrogenation of acetylene // Surface Science, - 1987, v. 185, - p. 319- 342.

[8] Темкин, О. Н. Химия молекулярного водорода // изд. Химия, Москва, - 2000; http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/1090.html

edir. Hidrogenin aktivləşdirilməsi həmçinin əsasi xassələrə malik (OH-, $KNH_2$, K) birləşmələr üzərində də baş verir. Bu zaman, Molekulyar Orbit nəzəriyyəsinin izah etdiyi kimi, elektronun hidrogenin boş orbitalına yerləşməsi həlledici aktivləşmə faktoru kimi H-H əlaqənin dissosiasiya enerjisini 17.14 kC/mola qədər kiçildir[9]. Göründüyü kimi, hər iki halda $H_2$ molekulunun kimyəvi çevrilmələrdə daha yumşaq şəraitdə iştirakına imkan yaranır.

Son illər elmi ədəbiyyatda geniş müzakirə edildiyi kimi, izolə olunmuş Luis turşusu və Luis əsası cütlüyündən ibarət üzvi birləşmələr homogen mühitdə metal iştirakı olmadan $H_2$ molekulunu heterolitik parçalanmasını mümkün edir[10]. Ehtimal olunur ki, Luis tipli müsbət və mənfi yüklü izolə olunmuş qruplar heterogen katalizatorların səthində də müxtəlif fiziki və kimyəvi təbiətli deffektlər sayəsində formalaşa bilər[1]. Bu baxımdan, karbon nitridin metalsız katalitik sistemlərin yaradılması üçün perspektivli platforma ola biləcəyi qənaətinə gəlmək olar. Karbon nitridlər səthində çox sayda azot tərkibli funksional qrupların donor-akseptor qarşılıqlı əlaqəsi vasitəsilə yumşaq şəraitdə müxtəlif substratları ($CO_2$, $O_2$, $H_2O$) aktivləşdirməyə qadirdir[3]. Ehtimal etmək olar ki, fenilasetilenin hidrogenləşməsi $H_2$ molekulunun karbon nitridin səth deffektləri hesabına formalaşan donor-akseptor tipli mərkəzlərdə dissosiativ adsorbsiyaya uğraması və sonrakı mərhələdə səthdə adsorbsiya olunmuş alkinlə reaksiyaya girməsi yolu ilə reallaşır.

### Fenilasetilenin karbon nitrid üzərində qaz fazada stirola katalitik hidrogenləşmə reaksiyasının kinetik modelinin tərtibi.

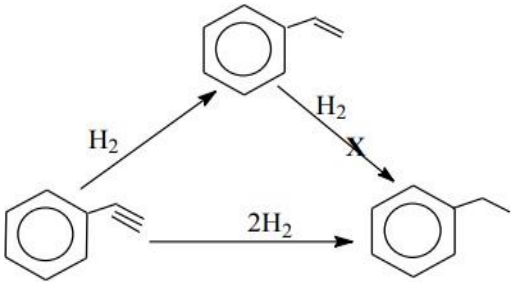
Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, tərkibində metal olmayan mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin qaz fazada 150-250°C temperatur intervalında və normal təzyiqdə yüksək selektivliklə stirola katalitik

---

[9] Витковская, Н. М. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Соросовский Образовательный Журнал, - 1996, v. 6, - ст. 58-64.

[10] Stephan, D. W. Frustrated Lewis pairs: a new strategy to small molecule activation and hydrogenation catalysis.// Dalton Trans., - 2009, v. 17, - p. 3129–3136.

çevrilməsi müşahidə olunur. mpg-$C_3N_4$ stirolun etilbenzola hidrogenləşməsi prosesində çox zəif katalitik aktivlik nümayiş etdirir və proses zamanı az miqdarda etilbenzolun katalizator üzərində fenilasetilenin birbaşa $2H_2$ molekulu ilə hidrogenləşməsi nəticəsində əmələ gəldiyi güman edilir **(**Sxem 3**)** [11].




**Sxem 3. mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin hidrogenləşməsinin sxemi [11].**

Bu təcrübi nəticələrə əsaslanaraq, mpg-$C_3N_4$ katalizatoru səthində fenilasetilenin stirola və etilbenzola hidrogenləşməsi reaksiyasının mərhələli mexanizminin sxemi aşağıdakı kimi təsvir oluna bilər :

$$H_2 + 2Z \longrightarrow 2HZ \qquad (k1)$$

$$PhA + 2HZ \longrightarrow PhA(2HZ) \qquad (k2)$$

$$PhA(2HZ) \longrightarrow St + 2Z \qquad (k3)$$

$$PhA + 2(2HZ) \longrightarrow PhA2[(2HZ)] \qquad (k4)$$

$$PhA2[(2HZ)] \longrightarrow Eb + 4Z \qquad (k5)$$

Burada, PhA, St və Eb uyğun olaraq fenilasertileni, stirolu və etilbenzolu təmsil edir. –Z‖ aktiv mərkəzdir; PhA(2HZ) adsorbsiya olunmuş fenilasetilenin dissosiasiya ilə müşayiət olunacaq adsorbsiya olunmuş hidrogen molekulu saxlayan aktiv mərkəzli aralıq məhsuludur, PhA2[(2HZ)] isə adsorbsiya olunmuş fenilasetilenin iki (2HZ) aralıq məhsulu ilə olan aralıq birləşməsidir. Fenilasetilenin ($N_1^0$) və hidrogenin ($N_2^0$) başlanğıc molyar miqdarlarından, həmçinin stirolun ($A_1$) və etilbenzolun ($A_2$) reaksiya məhsullarının çıxımlarından istifadə etməklə, axındakı reaksiyaya daxil olan maddələrin mövcud molyar sürətləri müəyyən oluna bilər.

Stirolun formalaşması üçün sadələşdirilmiş mərhələli sxem aşağıdakı kimi təsvir oluna bilər:

$$H_2 + 2Z \xrightarrow{k_1} 2ZH \qquad 1$$

$$2ZH + PhA \xrightarrow{k_2} (2ZH)PhA \qquad 1$$

$$(2ZH)PhA \xrightarrow{k_3} St + 2Z \qquad 1$$

$$H_2 + PhA = St$$

Onların elementarlığını fərz edərək, stirolun formalaşmasının bütün mərhələlərinin sürətləri üçün aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$$r_1 = k_1 P_2 \theta_1^2,\ r_2 = k_2 P_1 \theta_2^2,\ r_3 = k_3 \theta_3 \qquad \textbf{(1)}$$

burada, $\theta_1^2$, $\theta_2^2$, $\theta_3$ atomar hidrogen, fenilasetilen molekulları və səthi aralıq birləşmə ilə örtülmüş katalizatorun sərbəst sahələrinin hissələridir; $k_1$, $k_2$, $k_3$ uyğun mərhələlərin sürət sabitləridir; $P_1$, $P_2$ fenilasetilen və hidrogenin parsial təzyiqləridir; $r_1$, $r_2$, $r_3$ uyğun mərhələlərin sürətləridir.

Stasionar şəraitdə

$$r_1 = r_2 = r_3 = r_{St} \qquad \textbf{(2)}$$

burada, $r_{st}$ stirol formalaşmasının ümumi sürətidir. Bu bərabərliklərdən və əmələgəlmələrin səth bölgələrinin ümumi sayının sabitliyindən irəliləyərək, ümumi reaksiya sürətini $\theta_i$ reagent qatılıqlarının bir funksiyası kimi təsvir edilə bilər:

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1 \qquad \textbf{(3)}$$

$$\theta_2 = \sqrt{\frac{k_1 P_2}{k_2 P_1} \cdot \theta_1} \qquad \theta_3 = \frac{k_1 P_2}{k_3} \cdot \theta_1^2$$

$$\frac{k_1 P_2}{k_3} \cdot \theta_1^2 + \theta_1 + \sqrt{\frac{k_1 P_2}{k_2 P_1} \cdot \theta_1} - 1 = 0 \qquad \textbf{(4)}$$

$\theta_2$, $\theta_3$ ifadələrini **(4)** bərabərliyinin daxilinə əvəzləməklə, alırıq:

$$\frac{k_1 P_2}{k_3} \cdot \theta_1^2 + \left(1 + \sqrt{\frac{k_1 P_2}{k_2 P_1}}\right) \cdot \theta_1 - 1 = 0 \qquad \textbf{(5)}$$

**(5)** bərabərliyini həll etməklə, $\theta_1$ üçün aşağıdakı ifadə alınır :

$$\theta_1 = \frac{-\left(1+\sqrt{\frac{k_1P_2}{k_2P_1}}\right) + \sqrt{\left[-\left(1+\sqrt{\frac{k_1P_2}{k_2P_1}}\right)\right]^2 - 4\cdot\frac{k_1P_2}{k_3}(-1)}}{2\frac{k_1P_2}{k_3}} \qquad \textbf{(6)}$$

Beləliklə, stirolun formalaşmasının sürət tənliyini aşağıdakı tənliklə ifadə emək olar:

$$r_{St} = \frac{dA_1}{d\left(\frac{G_{cat}}{N_1^0}\right)} = k_2 P_1 \theta_1^2 \qquad \textbf{(7)}$$

Təklif olunmuş mexanizmə əsasən, fenilasetilenin etilbenzola birbaşa hidrogenləşməsi, dissosiasiya ilə nəticələnəcək adsorbsiya olunmuş iki hidrogen molekulu saxlayan iki aktiv aralıq birləşmə üzərində adsorbsiya olunmuş fenilasetilen molekulu vasitəsilə baş verir. Müvafiq olaraq, etilbenzolun formalaşmasının sadələşdirilmiş mərhələli sxemi aşağıdakı kimi verilə bilər:

$$\begin{array}{l|l}
H_2 + 2Z \xrightarrow{k_1} 2ZH & 2 \\
2\{(2ZH)\} + PhA \xrightarrow{k_4} 2\{(2ZH)\}\ PhA & 1 \\
2\{(2ZH)\}\ PhA \xrightarrow{k_5} Eb + 4Z & 1 \\
\hline
2H_2 + PhA = Eb &
\end{array}$$

Göstərilən mexanizmə uyğun gələn kinetik tənlik aşağıdakı formaya malikdir:

$$r_1 = k_1 P_2 \theta_1^2, r_4 = k_4 P_1 \theta_2^2, r_5 = k_1 \theta_4 \qquad \textbf{(8)}$$

$$r_1 = r_4 = r_5 = r_{Eb}$$

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_4 = 1 \qquad \textbf{(9)}$$

$$\theta_2 = \frac{k_1 P_2 \theta_1}{k_4 P_1}, \ \theta_4 = \frac{k_1 P_2 \theta_1^2}{k_5}$$

$\theta_2$, $\theta_4$ ifadələrini **(9)** bərabərliyinin daxilinə əvəzləməklə, aşağıdakı tənlik alınır:

$$\theta_1 + \frac{k_1 P_2 \theta_1}{k_4 P_1} + \frac{k_1 P_2 \theta_1^2}{k_5} = 1$$

$$\frac{k_1 P_2 \theta_1^2}{k_5} + \left(\frac{k_1 P_2 \theta_1}{k_4 P_1} + 1\right)\ \theta_1 - 1 = 0 \qquad \textbf{(10)}$$

**(10)** bərabərliyinin həll edilməsindən sonra, $\theta_1$ üçün aşağıdakı ifadəni əldə etmək olar:

$$\theta_1 = \frac{-\left(\sqrt{\frac{k_1 P_2}{k_4 P_1}} + 1\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_1 P_2}{k_4 P_1}} + 1\right)^2 - 4\,\frac{k_1 P_2}{k_5} \cdot (-1)}}{2\frac{k_1 P_2}{k_5}} \qquad \textbf{(11)}$$

Etilbenzolun formalaşmasının sürəti üçün tənliyi aşağıdakı formada vermək olar:

$$r_{Eb} = k_4 \cdot P_1 \cdot \theta_1^2 \qquad \textbf{(12)}$$

$k_i$ sabitlərini hesablamaq məqsədilə, $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ düsturundan istifadə edilmişdir. Beləliklə, yuxarıda göstərilmiş hidrogenləşmə reaksiyasının mexanizminə, reaksiya məhsullarının çıxımlarına və fenilasetilen $N_1^0$ və hidrogenin $N_2^0$ başlanğıc molyar miqdarlarına görə, reaksiya komponentlərinin axındakı, uyğun olaraq fenilasetilen, $H_2$, St və Eb üçün $n_1$-$n_4$ mövcud molyar miqdarlarını aşağıdakı tənliklər əsasında müəyyən etmək mümkündür:

$$n_1 = N_1^0 - (A_1 N_1^0 + A_2 N_1^0) = N_1^0 - N_1^0(A_1 + A_2)$$
$$n_2 = N_2^0 - (A_1 N_1^0 + A_2 N_1^0) = N_2^0 - N_1^0(A_1 + A_2)$$
$$n_3 = N_1^0 A_1,\ n_4 = N_1^0 A_2,\ n_{hek} = n_{hek}^0,\ n_{N_2} = n_{N_2}^0$$

burada, $A_1$ və $A_2$ uyğun olaraq St və Eb-un çıxımlarıdır.

Maddələrin ümumi mol sayı:

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_{hek}^0 + n_{N_2}^0$$

Maddələrin parsial təzyiqi:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P;\ \text{ümumi təzyiq } P = 1\ atm$$

**(7)** və **(12)** tənlikləri mpg-$C_3N_4$ üzərində fenilasetilenin selektiv hidrogenləşmə prosesinin kinetik modelini formalaşdırır. Reaksiyanın inkişaf etdirilmiş kinetik modeli kinetik məlumatlar əsaslanaraq statistik analiz əsasında hesablanmışdır. Reaksiya sabitlərinin pre-eksponensial vuruqlarının $\ln k_1^0$ və aktivləşmə

enerjilərinin ($E_1^0$) hesablanması ‒Search‖ proqram təminatı sistemindən istifadə edərək ‒sürüşmə tolerantlığı‖ və Powell metodlarından istifadə etməklə aşağıdakı formula əsasında aparılmışdır:

$$F = \min \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{A_{ji}^{exp} - A_{ji}^{cal}}{A_{ji}^{exp}} \right)^2 ,$$

burada $A_{ji}^{exp}$, $A_{ji}^{cal}$ j təcrübəsində i komponentinin çıxımının təcrübi və hesablanmış qiymətləridir, m-təcrübələrin sayı, n-komponentlərin sayı.

Prosesin kinetik modelinin parametrlərinin (pre-eksponensial vuruq və aktivləşmə enerjisi) ədədi qiymətləri cədvəl 4-də təqdim olunmuşdur [11].

**Cədvəl 4.**

**Fenilasetilenin parsial hidrogenləşmə modelinin kinetik parametrləri [11]**

| Pre-eksponensial faktorlar | | Aktivləşmə enerjiləri, kkal/mol | |
|---|---|---|---|
| $\ln k_1^0$ | 2.427 x $10^{-2}$ | $E_1$ | 3.396 |
| $\ln k_2^0$ | 16.143 | $E_2$ | 3.967 |
| $\ln k_3^0$ | 28.728 | $E_3$ | 3.044 |
| $\ln k_4^0$ | 19.850 | $E_4$ | 3.082 |
| $\ln k_5^0$ | 0.840 | $E_5$ | 6.545 |

## NƏTİCƏLƏR

1. Melamin və disiandiamid, həmçinin Respublikamızda istehsal olunan karbamid kimi ucuz maddələr əsasında müxtəlif morfologiyalı qrafit tipli karbon nitrid nümunələri sinez olunmuş və onların metal iştirakı olmadan hidrogen molekulunu aktivləşdirə bilmək xassəsi kəşf edilmişdir. Bu fenomen ilk dəfə olaraq fenilasetilenin hidrogenləşmə reaksiyasında təcrübi yolla təsdiq edilmiş və 94-95% selektivliklə stirol sintez edilmişdir [19].
2. İlk dəfə olaraq tərkibində metal olmayan və ya qələvi ilə (KOH və ya NaOH) modifikasiya olunmuş qrafit tipli nanoölçülü karbon-nitrid əsaslı katalizatorların maye fazada, -20-(+50°C) temperaturda, asetileni 90-91% selektivliklə etilenə hidogenləşdirmə xassəsi müəyyən edilmişdir [20].

3. İlk dəfə olaraq tərkibində metal olmayan qrafit tipli nanoölçülü karbon-nitrid əsaslı katalizatorların yüksək selektivliklə fenolu tsikloheksanona hidrogenləşdirməyə qadir olduğu göstərilmişdir [4].
4. Metalın qrafit tipli karbon-nitridin katalitik xassələrinə təsirini öyrənmək məqsədilə Pt/mpg-$C_3N_4$ tərkibli kompozitlər hazırlanmış və onların üzərində fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə prosesinə müxtəlif donor-akseptor tipli liqandların təsiri öyrənilmişdir [16].
5. Optimal katalizator nümunələrinin tərkibi, quruluşu və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müasir tədqiqat üsulları ilə müəyyən edilmişdir [1, 4, 9, 11, 14, 15, 16, 18].
6. Mezoməsaməli qrafit tipli karbon-nitrid üzərində fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə reaksiysının kinetik qanunauyğunluqları geniş temperatur intervalında (150-250°C), reagentlərin 2000-2500 $s^{-1}$ həcmi sürətlərində və müxtəlif mol nisbətlərində öyrənilmlşdir [11, 19].
7. Müəyyən edilən kinetik qanunauyğunluqlar əsasında fenilasetilenin stirola hidrogenləşmə reaksiyasının mümkün mexanizmi təklif olunmuş, bu mexanizmə görə prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır [11].

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

**1.** Ahmadov, Vs. M. / Metal-Free Heterogeneous Catalyst for Selective Hydrogenation of Phenylacetylene / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] //Azərbaycan Kimya Jurnalı, Bakı, – 2014, №4, – səh. 116-118.
**2.** Ahmadov, Vs. M. Metal-Free Polymer Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // XII European Congress on Catalysis –Catalysis: Balan-cing the use of fossiland renewable resources». Kazan, Russia, – 30th August–4th September, – 2015, – p. 1359-1360.
**3.** Ahmadov, Vs. M. Metal-Free polymer catalyst for selective partial hydrogenation of phenylacetylene / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // Akademik Toğrul

Şahtaxtinskinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı/ Bakı, – 2015 oktyabr, – səh 211.
**4.** Ahmadov, Vs. M. Metal-free graphitic carbon nitrides as a catalysts for hydrogenation of phenol / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // Azərbaycan Kimya Jurnalı №2, Bakı, – 2016, – səh 21-25.
**5.** Ahmadov, Vs. M. Metal-free graphitic carbon nitrides as a catalysts for hydrogenation of phenol / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // IX Бакинская Международная Конференция По Нефтехимии. ИНХП НАНА, Баку, – 4-5 октября, – 2016, – ст. 54.
**6.** Ahmadov, Vs. M. New Metal-Free Catalyst For The Hydrogenation of Multible Bonds Based on Graphitic Carbon Nitrides / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // IX Бакинская Международная Конференция По Нефтехимии, ИНХП НАНА. Баку, – 4-5 октября, – 2016, – ст. 57.
**7.** Ahmadov, Vs. M. New Metal-Free Catalyst For The Hydrogenation of Multible Bonds Based on Graphitic Carbon Nitrides / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı, – 2016, – səh. 218.
**8.** Ahmadov, Vs. M. Metal-Free Organic Catalyst for selective partial hydrogenation of phenylacetylene / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı, – 2016, – səh. 220.
**9.** Ahmadov, Vs. M. New Metal-Free Catalyst For The Hydrogenation of Multible Bonds in Aromatic Hdrocarbons Based on Graphitic Carbon Nitrides / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // Azərbaycan Kimya Jurnalı №4, Bakı, – 2016, – səh. 75-79.
**10.** Ahmadov, Vs. M. New metal-free catalysts for the hydrogenation of multiple bonds based on graphitic carbon nitrides / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, İ.D. Ahmadov [et al.] // 13th

European Congress on Catalysts (EUROPACAT 2017), – August 27-31, – 2017, Florence, Italy, – P 1.93.
**11.** Ahmadov, Vs. M. Kinetics of phenylacetylene selective hydrogenation to styrene over metal-free polymeric carbon nitrides / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, A.M. Aliyev [et al.] // Applied Catalysis A: General Vol. 565, – 2018, – p. 13-19.
**12.** Ahmadov, Vs. M. Mezoporous polymericcarbon nitride and its composites as metal-free catalysts for the selective hydrogenation of phenylacetylene to styrene / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, H.G. Nurullayev [et al.] // The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8). Yokohama, Japan, – P 2033, – August 5-10, – 2018.
**13.** Ahmadov, Vs. M. Single stage synthesis of catalytically active carbon nitride / Ahmadov, Vs. M., Akhmedov, V.M., Melnikova, N.E. [et al.] // AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş ″Müasir kimyanın aktual problemləri″ mövzusunda Beynəlxalq Elmi Konfrans, Bakı, – 2 – 4 oktyabr, – 2019, – p. 315.
**14.** Ахмедов, Вс. М. Нанокомпозиты платины с мезопористым нитридом углерода: синтез и оценка гидрогенизационной активности / Вс. М. Ахмедов, В. М. Ахмедов, Н. Е. Мельникова [и др.] // Известия Академии наук России, Серия химическая, – 2021, № 4, – ст. 677-684.
**15.** Ахмедов, Вс. М. Настройка селективности газофазного гидрирования фенилацетилена на композитах платина—мезопористый нитрид углерода с помощью органических модификаторов / Вс. М. Ахмедов, В. М. Ахмедов, Н. Е. Мельникова [и др.] // Известия Академии наук России, Серия химическая, – 2022, № 2, – ст. 276-282.
**16.** Ahmadov Vusal M. Polymeric carbon nitride supported Pt catalysts for selective Hydrogenation of phenylacetylene / Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2022, vol 23, №1, – p. 148-154.
**17.** Əhmədov Vüsal M. Polimer karbon nitrid əsasında tərkibində metal olmayan heterogen katalizatorlar / Gənc Tədqiqatçı Jurnalı, – 2022, VIII cild, №1, – səh. 32-45.

**18.** Ahmadov, Vs. M. Platinum – mesoporous carbon nitride nanocomposites: synthesis, characterization and catalytic performance in phenylacetylene hydrogenation / Vs. M. Ahmadov, V.M. Akhmedov, N.E. Melnikova [et al.] //. Azərbaijan Chemical Journal №1, Baku, – 2023, p. 6-21.
**19.** Əhmədov, Vs. M. Fenilasetilenin stirola selektiv hidrogenləşmə üsulu, İxtira № İ 2016 0115, Azərbaycan Respublikası / Əhmədov, V. M., Melnikova, N. E., Əhmədov, İ. D., Nurullayev, H. Q. // Bakı, – 2016.
**20.** Əhmədov, Vs. M. Asetilenin etilenə selektiv hidrogenləşmə üsulu, İxtira № İ 2023 0019, Azərbaycan Respublikası / Əhmədov, V. M., Nurullayev, H. Q., Tağıyev, D. B. // Bakı, – 2023.

Dissertasiyanın müdafiəsi 04 aprel 2024-cü il tarixində saat $10^{00}$–da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1143, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında (www.kqkiamea.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 01 mart 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 25.01.2024
Kağızın formatı: 60x84$^{1/16}$
Həcm: 38 688 simvol
Tiraj: 100