

тиофена, которые представляют собой пятичленный гетероциклический ряд, и выявить пути практического применения полученных соединений.

## SYNTHESIS AND STUDY OF 1-FUNCTIONAL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF PYRAZOLE AND PYRROLE

*Kurbanov Kulu Baba, Namazova Zeynab Namaddin, Kurbanova Edilya Kulu,  
Hesnova Rasifa Baba*  
*Summary*

Study of electrophilic coupling reactions of chloroanhydrides of carbonic acids with allyl halides and extraction of general laws, obtaining various saturated and unsaturated haloketones and their subsequent chemical transformations, synthesis of derivatives of five-membered heterocyclic compounds with one or two heteroatoms with the help of these transformations, determining the main factors affecting heterocyclization, containing two Synthesis of furan, pyrrole and thiophene, which are five-membered heterocycle series, and to discover ways of practical application of obtained compounds.

*Rəyçi: dos. A.T.Məmmədova*

*Kimya kafedrasının 14 fevral 2023-cü il tarixli iclasın 11 sayılı protokolu*

*Daxil olma tarixi: 28 fevral 2023-cü il.*

UOT:54.

## FİŞER-TROPS ÜSULU İLƏ KARBOHİDROGENLƏRİN SİNTEZİ ÜÇÜN DƏMİR TƏRKİBLİ KATALİZATORLARIN TƏDQIQI

*k.ü.f.d. Abdullayeva Kəmalə Sədrəddin qızı  
Nəbiyev Həbil Zakir oğlu  
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti  
[abdullayeva-1974@inbox.ru](mailto:abdullayeva-1974@inbox.ru)  
[habilnebi@gmail.com](mailto:habilnebi@gmail.com)*

**Xulasə:** *Fişer-Trops sintezinə lazım olan katalizatorlara modifikasiyaedici əlavələrin (Mg və Ca) xassələrinin təsiri ilə bağlı tədqiqat aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, Mg və Ca-un katalitik dispersiyanın tərkibinə daxil edilməsi oksigen tərkibli məhsulların yenidən paylanmasına kömək edir: bu, əsas yan birləşmənin, CO<sub>2</sub>-nin məhsuldarlığını azaltmağa və spirtlərin məhsuldarlığını artırmağa imkan verir, suda həll olunur.*

**Açar sözlər:** *Fişer-Trops sintezi, katalizator, modifikator, Fe katalizatorları, reaktor*

**Keywords:** *Fischer-Tropsch synthesis, catalyst, modifier, Fe catalysts, reactor*

**Ключевые слова:** *синтез Фишера-Тропша, катализатор, модификатор, Fe-катализаторы, реактор.*

### Giriş

Xam neft, qiymət dinamikasından asılı olmayaraq, motor yanacaqlarının və neft-kimya

məhsullarının istehsalı üçün əsas xammal mənbəyidir və elə də qalacaq, lakin yaxın gələcəkdə kimya və yanacaq sənayesində neftə alternativ xammalın rolunun artacağı gözlənilir. 20-ci əsrin sonu - 21-ci əsrin əvvəllərində bərpa olunan xammal, ilk növbədə biokütlə (sürətlə böyüyən bitkilər və müxtəlif tullantılar) əsasında yanacaq istehsalı texnologiyalarının fəal inkişafı başladı.

Fişer-Tropsş sintezi hər hansı karbon tərkibli xammalın sintetik maye karbohidrogenlərə çevrilməsinin ikinci mərhələsidir ki, bu da motor yanacağı və neft-kimya məhsullarının istehsalını həyata keçirməyə imkan edir. Fişer-Tropsş sintezi katalitik prosesdir və bütün prosesin texnoloji sxemini təyin edən katalizatorun xüsusiyyətləridir. Fişer-Tropsş sintezi üçün ən çox istifadə olunan VIII qrup metallarıdır ki, ən çox üstünlük də Fe və ya yüksək məsələli dayağın (dəmir və ya) səthində yayılmış kobalt metalıdır.) Dəmir və ya kobalt adətən katalizator kimi istifadə olunur [1-3]. Reaksiyanın effektivliyini artırmaq üçün katalizatorun strukturunu təkmilləşdirmək üçün tədqiqatlar aparılır, reaktorların müxtəlif modifikasiyalarından istifadə edilir, sintez üçün optimal şərait seçilir və s. Son illərdə GTL texnologiyasının dördüncü nəslinə keçidi müşahidə etdi, prosesin daha yüksək intensivləşməsi və monoməhsul adlanan məhsulun (sintetik yağ və/və ya onun bir neçə fraksiyasının) istehsalı ilə xarakterizə olunur. Təqdim edilən işin məqsədi ultra dispers katalizatorlardan istifadə edərək Fişer-Tropsş sintezinin elmi əsaslarını inkişaf etdirməkdir. Bunun üçün də katalizatorların seçimi əsasdır [3-5].

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Fişer-Tropsş üsulu ilə karbohidrogenlərin sintezi üçün dəmir tərkibli dispers sistemlər dəmir prekursorlarının məhsullarının termik parçalanması (termoliz) üsullarından istifadə etməklə hazırlanmışdır. Dəmir nitratın hesablanmış miqdarı 40% sulu məhluldan inert qaz axınında qarışdırılmaqla 280°C-də ərimiş dispersiya mühitinə (C<sub>19</sub>–C<sub>32</sub> fraksiyasının bərk parafinlərinin qarışığı) daxil edilmişdir. Dəmir tərkibli bir sıra nümunələr kalsium və maqneziumun tərkibində 4,5-12,0 kütlə payı % aralığında sintez edilmişdir. Dəmir, maqnezium və kalsiumun prekursorları onların nitratları idi. Prekursorların çəkisi komponentin sıfır valentli forması üçün hesablanmışdır, halbuki dispers sistemin tərkibində dəmirin miqdarı bütün hallarda 1 kütlə payı % -lə təşkil etmişdir. % və dəyişdirici agentin miqdarı Fe tərkibinin faizi kimi hesablanmışdır.

Sintez edilmiş nümunələrin hissəcik ölçüsü Malvern Zetasizer Nano ZS alətində dinamik işığın səpilməsi ilə müəyyən edilmişdir. Nümunə hazırlamaq 0,01 q suspenziya nümunəsini 10 ml n-heksanda 5 kütlə payı əlavə etməklə həll etməklə həyata keçirilmişdir, səthi aktiv maddə % (natrium dioktilsulfosuksinat).

Nümunələrin rentgen şüaları difraksiyası fırlanan mis anodlu RigakuRotaFlex D/MAX-RC rentgen qurğusunda aparılmışdır. xarakterik dalğa uzunluğu  $K_{\alpha}$  radiasiya  $\lambda = 0,1542nm$ . İkinci dərəcəli monoxromatorun istifadəsi ilə qrafit monokristal - dəmir atomlarının flüoresan şüalanmasının eksperimental difraksiya nümunələrinə töhfəsi minimuma endirildi.

Rentgen tədqiqatı həndəsəsində  $\theta - 2\theta$  Bragg-Brentano sxeminə uyğun olaraq üfüqi geniş bucaqlı qoniometrdən istifadə etməklə aparılmışdır. Skanlama 1°/dəq sürətlə və 0,04° addımla 10°–70° bucaq diapazonunda  $2\theta$  aparıldı. Dispersiya nümunələrinin katalitik aktivliyi şlam reaktoru olan qaz axını qurğusunda qiymətləndirilmişdir. Katalitik sistemlər ilkin olaraq 360°C temperaturda 12 saat ərzində karbon monoksit (2 MPa) təzyiqi altında aktivləşdirilib. Karbohidrogenlərin sintezi 260-320°C temperatur diapazonunda 2 MPa təzyiq altında CO: H<sub>2</sub> = 1: 1 molyar nisbəti ilə 10 l/saat axını ilə sintez qazı axınında hər 12 saatdan bir temperaturun 20°C artması ilə aparılmışdır.

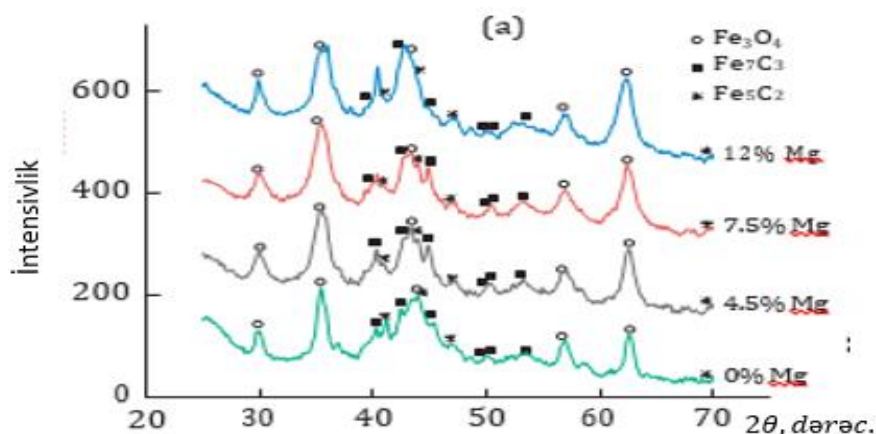
Təhlil üçün qaz və maye nümunəsi temperaturun yüksəlməsindən 8-12 saat sonra hər bir temperatur rejimi üçün aparılmışdır. İlkin sintez qazı və qazlı sintez məhsulları Kristalluks-4000 xromatoqrafında (detektor, katarometr, daşıyıcı qaz, helium) GAC tərəfindən təhlil edilmişdir. CO, CH<sub>4</sub> və N<sub>2</sub>-ni ayırmaq üçün CaA molekulyar ələkləri ilə

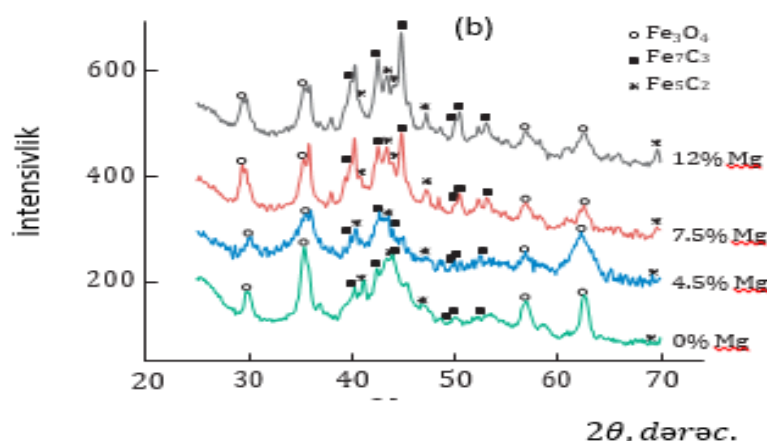
doldurulmuş sütun ( $3\text{m} \times 3\text{ mm}$ ) istifadə edilmişdir; HayeSept ilə doldurulmuş sütun  $\text{CO}_2$  və  $\text{HC C}_2\text{-C}_4$ -ü ayırmaq üçün istifadə edilmişdir. Maye karbohidrogenlərin təhlili PID detektoru və OV-351 kapilyar sütunu ( $50\text{m} \times 0,32\text{ mm}$ ) ilə təchiz olunmuş Kristallux-4000M xromatoqrafında temperatur proqramlaşdırılmış rejimdə (helium verilməsi  $30\text{ ml/dəq}$ , hidrogen –  $25\text{ml/dəq}$  hava -  $250\text{ ml/dəq}$  aparılmışdır). Sulu faza Kristallux-4000M xromatoqrafında qaz-adsorbsiya xromatoqrafiyası ilə təhlil edilmişdir. Detektor alov ionlaşmasıdır. Qaz verilmə sürəti: helium -  $20\text{ ml/dəq}$ , hidrogen -  $25\text{ ml/dəq}$ , hava -  $250\text{ ml/dəq}$ . Təhlil üçün HP-FFAP (nitrotrefalilik turşu ilə dəyişdirilmiş polietilen qlitol) kapilyar sütundan ( $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.50\text{ mkm}$ ) istifadə edilmişdir. Nümunənin həcmi  $0,3\text{ ml}$  idi. Temperaturun tənzimlənməsi -  $70^\circ\text{C}$  ( $8\text{ dəq}$ ),  $10^\circ\text{C/dəq}$  sürətlə  $70^\circ\text{C}$ -dən  $110^\circ\text{C}$ -ə qədər proqramlaşdırılmış temperatur,  $15^\circ\text{C/dəq}$   $110^\circ\text{C}$ -dən  $220^\circ\text{C}$ -dək proqramlaşdırılmış istilik /dəq və  $220^\circ\text{C}$ -də  $10\text{ dəq}$  müddətində tənzimlənilir.

Katalizatorun aktivliyini qiymətləndirmək üçün aşağıdakı göstəricilər seçilmişdir:  $\text{XCO}$ , %—CO çevrilməsi (reaksiyaya məruz qalmış CO kütləsinin reaksiya zonasına daxil olan CO kütləsinə nisbəti);  $\text{Y}_\text{N}$  məhsullarının çıxımı,  $\text{q/m}^3$  -  $1\text{ m}^3$  sintez qazının katalizatordan keçirilməsi ilə alınan, normal vəziyyətə gətirilən N məhsulunun qramının sayı;  $\text{S}_\text{N}$  məhsulları üçün seçicilik; % - məhsulu yaratmaq üçün istifadə olunan karbonun reaksiyaya girən karbonun ümumi miqdarına nisbəti.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONUN MÜZAKİRƏSİ

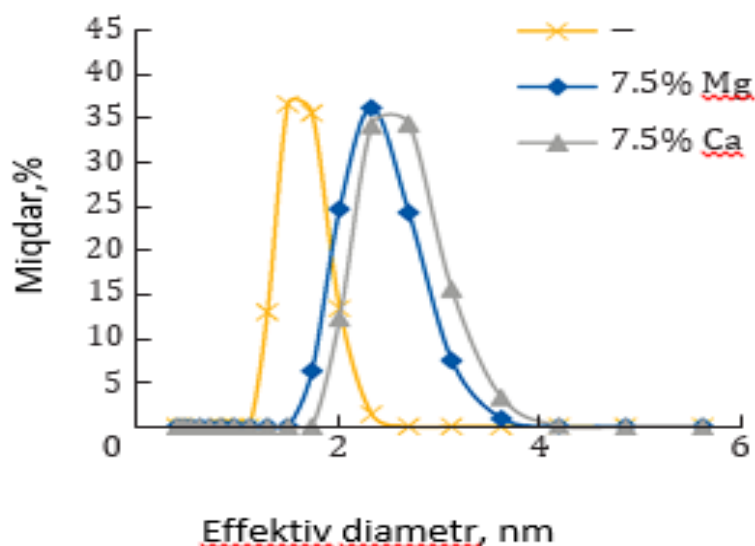
Katalitik süspansiyonların nümunələri karbonmonoksit cərəyanında ilkin aktivləşdirmədən və aktiv kontaktın faza tərkibini təyin etmək üçün  $260\text{-}320^\circ\text{C}$  temperatur diapazonunda Fişer-Tropsş üsulu ilə karbohidrogenlərin sintezində tədqiqatdan sonra XPA tərəfindən tədqiq edilmişdir. səthi birbaşa CO hidrogenləşmə reaksiyası zamanı əmələ gəlir. Göstərilmişdir ki, kalsium və maqnezium əlavələrinin tətbiqi  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  və  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  dəmir karbidlərinin daha intensiv formalaşmasına kömək edir (şək. 1a, 1b), katalitik səthin tərkibində olması su qazının sıxılmasına səbəb olur. məhlulda aktiv olan maqnetit fazasının tərkibinin azalması ilə əlaqədar reaksiya su qazının payları [6, 7].





**Şəkil 1. Tərkib nümunələrinin rentgen faza analiz spektrləri: a) Fe–(0–12%) Mg  
b) Fe–(0–12%) Ca.**

Müəyyən edilmişdir ki, maqnezium əlavəsi olduqda, tərkibində dəmir tərkibli fazanın 7,5% -dən çox artması dəmir karbid fazasının nisbətini azalmasına səbəb olur, onun konsentrasiyalarının bütün diapazonu maqneziumun daxil edilməsinin təsiri ilə saxlanılır.



**Şəkil 2. Müxtəlif təbiətli modifikasiyaedici əlavələri olan Fe-sistemlər üçün dispers fazanın hissəcik ölçüsünün paylanması.**

Katalitik dispersiyalar damcı termoliz yolu ilə əmələ gəldikdən sonra dinamik işıqın səpilməsi ilə təhlil edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bütün hallarda maqnezium və kalsium əlavələrinin tətbiqi 0,7-dən 2,1-3,3 nm-ə qədər təşviq olunmamış katalizatorla müqayisədə dispers fazanın hissəcik diametrinin artmasına səbəb olmuşdur (Şəkil 2). Bununla birlikdə, modifikatorların iştirakı ilə, Fischer-Tropsch sintezi zamanı, müşahidə olunan metal tərkibli hissəciklərin diametrinin dörd dəfə (3 nm-ə qədər) artmasına qarşı dispers fazanın hissəciklərinin cüzi bir şəkildə 15-20% qabalaşması baş verdi.

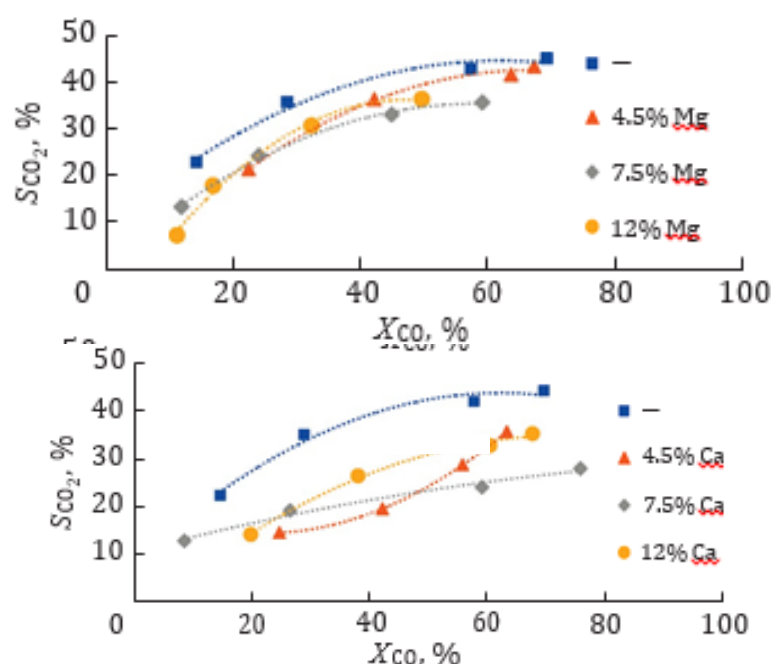
Modifikasiya edilmiş Fe-katalizatorları su qazının ikincil reaksiyasında azalmış aktivlik göstərmişdir. Beləliklə, Mg və Ca varlığında karbon dioksid üçün seçicilik bütün hallarda oksigenin suya və sulu fazada həll olunan oksigenatlara (əsasən C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> spirtləri) utilizasiyası səbəbindən azalmışdır (Cədvəl 1, Şəkil 3).

Müxtəlif konsentrasiyalarda dəyişdirici maddələrin əlavə edilməsi ilə dispers dəmir tərkibli sistemlərin iştirakı ilə əldə edilən spirtlərin nisbi tərkibi (ümumi kütlənin %-lə)

**Cədvəl 1.**

*Fişer-Trops üsulu ilə karbohidrogenlərin sintezində katalitik süspenziyaların aktivliyinə dəyişdirici əlavənin təsiri ( $T = 300\text{--}320^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{CO}} = 60\%$ )*

| Modifikator | Çıxım, q/m <sup>3</sup> |                                |                  |     |     |                  | P, q/kq, Me |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----|-----|------------------|-------------|
|             | C <sub>1</sub>          | C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> + | CO  | Oxy | H <sub>2</sub> O |             |
| —           | 20                      | 28                             | 47               | 216 | 4   | 34               | 471         |
| 4.5% Mg     | 13                      | 18                             | 42               | 128 | 6   | 40               | 415         |
| 4.5% Ca     | 18                      | 25                             | 66               | 142 | 8   | 83               | 656         |
| 7.5% Mg     | 30                      | 30                             | 48               | 191 | 13  | 62               | 478         |
| 7.5% Ca     | 13                      | 18                             | 85               | 127 | 22  | 108              | 847         |
| 12% Mg      | 20                      | 26                             | 37               | 154 | 13  | 44               | 373         |
| 12% Ca      | 25                      | 29                             | 45               | 169 | 23  | 67               | 454         |



Şəkil 3. İlk xammalın çevrilmə dərəcəsinin müxtəlif təbii dəyişdirici əlavələr olan katalitik süspansiyonların mövcudluğunda karbon qazının əmələ gəlməsi ilə bağlı seçiciliyə təsiri.

Müxtəlif konsentrasiyalarda dəyişdirici maddələrin əlavə edilməsi ilə dispers dəmir tərkibli sistemlərin iştirakı ilə əldə edilən spirtlərin nisbi tərkibi (ümumi kütlənin % ilə) şəkl 3-də göstərilmişdir. Az miqdarda modifikatorların (4,5% Ca və Mg) tətbiqi C<sub>4</sub>+ spirtlərinin tərkibinin artmasına kömək etdi, əlavənin konsentrasiyasının artması isə C<sub>2</sub>+ spirtlərinin əmələ gəlməsinin intensivləşməsinə səbəb oldu: onların nisbəti oksigen tərkibli məhsulların tərkibi əlavə artım olmadan nümunə üçün 75%-dən 80-82%-ə qədər artmışdır.

### NƏTİCƏLƏR

Bu işdə maqnezium və kalsium əlavələri ilə damcı termoliz üsulu ilə hazırlanmış dəmir tərkibli nanoölçülü süspenziyaların bir sıra nümunələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 4,5-12,0 wt miqdarında dəyişdirici əlavələrin tətbiqi, dəmir tərkibinin % azalmasına səbəb olmuşdur.

Xammalın çevrilmə dərəcəsi ilə əlaqədar katalitik sistemin aktivliyini qoruyarkən CO<sub>2</sub> 20-40% məhsuldarlığı, maqnezium və kalsium əlavələrinin tətbiqi ilə HC benzin fraksiyasının tərkibi 63% -dən 70% -ə qədər artdı, bütün hallarda doymamış məhsulların nisbəti 26-dan 30-44% -ə qədər artdı. Modifikator kimi maqnezium və kalsiumun tətbiqi C<sub>2</sub>+

spirtlərinin nisbətini 75-dən 80-82 %-ə qədər artırmağa imkan verdi. Göstərilmişdir ki, bütün hallarda aşqarların tətbiqi dispers fazanın hissəcik diametrinin təşviq olunmamış katalizatorla müqayisədə 0,7 nm-dən 2,1-3,3 nm-ə qədər artmasına səbəb olmuşdur; modifikatorların əlavə edilməsi 20% -dən çox olmamışdır. Rentgen faza analizi ilə müəyyən edilmişdir ki, maqnezium və kalsiumun modifikasiya edici əlavələri olduqda, dəm qazı ilə təmasların ilkin aktivləşdirilməsi (karbidləşmə) və sintez qazı ilə təsiri zamanı yüksək karbon tərkibli dəmir tərkibli faza baş verir ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$  və dəyişdirilməmiş nümunəsi üçün  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  əmələ gəlmişdir).

### **Ədəbiyyat**

1. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М.. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al катализаторе с помощью кванто –химических методов расчетов // Известия Томского политехнического университета. - 2011.-№ 3. - С. 67.
2. Ma F.F., Ma S.H., Jiao Z.Y., Dai X.Q. Adsorption and decomposition of  $\text{H}_2\text{O}$  on cobalt surfaces: A DFT study. - 2016. - №4. - С. 1-8.
3. Криницына З.В., Видяев И.Г. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2014. – С. 73
4. Jun Cheng, P. Hu, Peter Ellis, Sam French, Gordon Kelly, and C. Martin Lok. Chain Growth Mechanism in Fischer - Tropsch Synthesis: A DFT Study of C-C Coupling over Ru, Fe, and Re Surfaces. - 2008. - №112. – С. 1-5.
5. Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С. Конверсия природного газа в синтез газ. - 2003. - №15. - С. 56-74.
6. Subramanian V.A. Nanoreactors: An efficient tool to control the chain-lengthdistribution in Fischer-Tropsch synthesis // ACS Catalysis. - 2016. - №13. - С. 12-14.
7. Dry M.S., Steynberg A.M. Fischer - Tropsch Technology. Studies in SurfaceScience and Catalysis. Ed // By Amsterdam: Elsevier. - 2004. - №14. - С. 35.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ФИШЕРА-ТРОПША**

***к.х.н. Абдуллаева Кямаля Садрадин, Набиев Хабил Закир***  
***Резюме***

Проведено исследование влияния свойств модифицирующих добавок (Mg и Ca) на катализаторы, необходимые для синтеза Фишера-Тропша. Установлено, что включение Mg и Ca в состав каталитической дисперсии способствует перераспределению кислородсодержащих продуктов: позволяет снизить выход основного побочного соединения,  $\text{CO}_2$ , и увеличить выход спиртов, что растворимы в воде.

## **STUDY OF IRON-CONTAINING CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF CARBOHYDROGENS USING THE FISCHER-TROPSCH METHOD**

***Phd. Abdullayeva Kamala Sadraddin, Nabiye Habil Zakir***  
***Summary***

A study was conducted on the effect of the properties of modifying additives (Mg and Ca) on the catalysts needed for the Fischer-Tropsch synthesis. It was found that the inclusion of Mg and Ca in the composition of the catalytic dispersion contributes to the redistribution of oxygen-containing products: it allows to reduce the productivity of the main side compound,  $\text{CO}_2$ , and to increase the productivity of alcohols, which are soluble in water.

***Rəyçi k.e.n., dos. Məmmədova R.İ***  
***16 mart 2023 tarixli iclasın 10 sayılı protokolu***