

N.Ə.Cəfərova, Ə.Z.Məmmədov

AR Elm və Təhsil Nazirliyi

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (ADNSU)

Bakı ş., Azadlıq pr., 20

E-mail: ashraf.mamedov.99@gmail.com

SİRKONIUM-DİOKSİD ƏSASLI MODİFİKASIYA OLUNMUŞ KATALİTİK SİSTEMLƏRİN SİNTEZİ VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Həyata keçirilən tədqiqat işinin əsas obyekti çökdürmə və yaşıq hopdurma üsulları ilə sintez edilmiş beş müxtəlif modifikasiyalı sirkoniumdioksidi əsaslı (ZrO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , α -ZrP, $HPMo/ZrO_2$ və HPW/ZrO_2) kompleks katalitik sistemlərdir. Nümunələrin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri XRD, FTIR-ATR, TGA/DTG və SEM üsulları tətbiq etməklə həyata keçirilmiş, səth turşuluğu Hammett indikatorları vasitəsilə müəyyən olunmuşdur. XRD analizi nəticəsində sulfat ionlarının sirkonium qəfəsində tetraqonal fazanı stabilləşdirdiyi, α -ZrP-nin isə 7,56 Å laylararası məsafə ilə klassik laylı quruluşa malik olduğu müəyyən edilmişdir. FTIR-piridin adsorbsiyası və Hammett sınaqları SO_4^{2-}/ZrO_2 və HPW/ZrO_2 nümunələrinin güclü bifunksional mərkəzlərə və $H_0 \leq -13$ qiymətinə malik superturşu xüsusiyyəti daşdığını sübut etmişdir. Termiki analizlər heteropoliturşu tərkibli sistemlərin 450-600°C temperatur intervalında yüksək stabilliyini, xüsusilə HPW/ZrO_2 katalizatorunun turşuluq və termiki davamlılıq baxımından ən optimal balans təmin etdiyini müəyyən etmişdir. Alınan nəticələr neft-kimya sənayesində efirləşmə, izomerləşmə və biokütlənin çevrilməsi proseslərinin səmərəliliyini artırmaq üçün optimallaşdırılmış katalitik sistemlərin hazırlanmasında mühüm elmi əhəmiyyət kəsb edir.

Açar sözlər: sirkonium-dioksidi, heterogen kataliz, modifikasiya olunmuş katalitik sistemlər, Hammett turşuluğu, fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlər

Giriş

Müasir heterogen kataliz elminin ən dinamik inkişaf edən istiqamətlərindən biri sirkonium-dioksidi (ZrO_2) əsaslı katalitik komplekslərin hazırlanması və onların struktur-aktivlik əlaqələrinin tədqiq edilməsidir. Sirkoniumdioksidi yüksək ərimə temperaturu (2715°C), kimyəvi davamlılıq və mexaniki möhkəmlik kimi unikal xassələrə malikdir. Bu oksid eyni zamanda həm Lyuis, həm də Brensted tipli turşu-əsas mərkəzlərinin varlığı ilə kataliz və yanacaq elementləri üçün perspektivli nümunə hesab olunur. Son illərin, xüsusilə 2020-2025-ci illərin elmi araşdırmalarının nəticələri sirkonium əsaslı katalitik sistemlər üzrə aparılan tədqiqatların həcmində sürətlə artdığını göstərir[3]. ZrO_2 -nin katalitik funksionallığını əsaslı şəkildə artırmaq məqsədilə müxtəlif modifikasiya yanaşmaları istifadə olunur. Birləşmənin sulfat ionları ilə modifikasiyası (SO_4^{2-}/ZrO_2) onu "bərk superturşu"ya çevirir. Belə sistemlərin Hammett funksiyası $H_0 \leq -13$ qiymətinə çatır ki, bu da 100%-li H_2SO_4 -dən daha güclü turşuluğa uyğundur[1]. Digər tərəfdən, laylı sirkonium hidrogen fosfat (α -ZrP) yüksək ion mübadilə tutumu və proton turşuluğu ilə səciyyələnən mühüm bərk turşu birləşməsidir. Keggin quruluşlu heteropoliturşularla, məsələn, fosfomolibden ($HPMo$) və fosforvolfram (HPW) turşuları ilə yüklənmiş ZrO_2 kompleksləri də böyük elmi maraq kəsb edir. Bu növ sistemlər bifunksional turşu-oksidləşdirici katalizatorlar kimi müasir neft-kimya proseslərində diqqəti cəlb edir. Alınan katalizatorların tətbiq sahələrinə efirləşmə,

izomerləşmə və biokütlənin çevrilməsi kimi mühüm sənaye reaksiyaları daxildir[1]. Azərbaycanın enerji sektorunun şaxələndirilməsi çərçivəsində yerli laboratoriya bazasında belə tədqiqatların aparılması aktual elmi əhəmiyyət daşıyır. Yerli şəraitdə sirkonium əsaslı sistemlərin sistemli sintezi və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri əsas istiqamətlərdən biridir. Təqdim olunan bu tədqiqat işində beş müxtəlif ZrO_2 əsaslı katalizatorun çökdürmə və hopdurma üsulları ilə sintezi həyata keçirilmişdir. Nümunələrin quruluş və faza tərkibi XRD, FTIR və SEM kimi müasir analiz üsulları vasitəsilə dəqiq şəkildə öyrənilmişdir. Bundan əlavə, katalizatorların termiki sabitlik hədləri TGA/DTG analizi ilə kəmiyyətcə müəyyən edilmişdir. Tədqiqatın əsas məqsədlərindən biri sintez olunmuş sistemlərin səth turşuluğunu Hammett indikatorları vasitəsilə qiymətləndirməkdir. İşin yekun məqsədi kompleks katalizatorlarda turşuluq xassələri və termiki sabitlik arasındakı sistemli əlaqəni müqayisəli şəkildə müəyyənləşdirməkdən ibarətdir.

Təcrübi hissə

Tədqiqat işində beş müxtəlif sirkonium-dioksit əsaslı katalizatorun (Z-500, SZ-550, ZP-100, HMo-20 və HPW-20) sintezi həyata keçirilmişdir. Təmiz ZrO_2 nümunəsi çökdürmə üsulu ilə sirkonil-xlorid xammalından istifadə etməklə hazırlanmışdır. Alınan çöküntü xlor ionlarından təmizlənməyə qədər yuyulmuş və 500 °C temperaturda kalsinasiya edilmişdir.

Sulfatlanmış nümunə (SZ-550) üçün hazırlanmış bu daşıyıcı ammonium-sulfat məhlulu ilə yaş hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuşdur. Bu nümunənin kalsinasiyası 550 °C-də 3 saat müddətində yerinə yetirilmişdir.

Sirkonium hidrogen fosfat (α -ZrP) nümunəsi isə 10 M H_3PO_4 məhlulu ilə reflüks (qaynadılma) şəraitində 24 saatlıq reaksiya əsasında sintez edilmişdir.

Heteropoliturşu tərkibli HMo-20 və HPW-20 kompleksləri müvafiq turşuların ZrO_2 səthinə yaş hopdurulması ilə əldə olunmuşdur. Bu sistemlərin Kegginq quruluşunu qorumaq üçün onlar 350 °C-də termiki emal edilmişdir. Nümunələrin Rentgen faza analizi (XRD) Shimadzu XRD-6100 cihazında 10-80° bucaq intervalında aparılmışdır. Kristallit ölçülərinin hesablanması üçün Şerrer tənliyindən istifadə edilmişdir. Nümunələrin funksional qrupları və piridin adsorbsiyası ilə turşuluğu FTIR-ATR üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Termiki analizlər (TGA/DTG) Netzsch cihazında 25–800°C temperatur intervalında həyata keçirilmişdir[7]. Katalizatorların səth morfolojiyası JEOL markalı skan edən elektron mikroskopu vasitəsilə tədqiq olunmuşdur. Səth turşuluğunun gücü p-nitroanilin və 2,4-dinitroanilin kimi Hammett indikatorları ilə vizual olaraq qiymətləndirilmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Sintez olunmuş katalizatorların faza tərkibi və kristal strukturu XRD analizi vasitəsilə dərinlən öyrənilmişdir. Bu analiz nümunələrin həm faza bütövlüyünü, həm də modifikatorların sirkonium qəfəsinə təsirini qiymətləndirməyə imkan vermişdir. Alınan nəticələr cədvəl 1-də ümumiləşdirilmişdir.

Cədvəl 1

XRD analizi nəticələri: faza tərkibi və kristallit ölçüsü

Katalizator	Əsas faza	2 θ piki (°)	Kristallit D (nm)	Qeydlər
ZrO_2 (təmiz)	tetraqonal+ monoklin	30,2; 28,2	$11,4 \pm 0,6$	t:m $\approx$ 70:30
SO_4^{2-}/ZrO_2	tetraqonal (üstünlük)	30,2	$9,8 \pm 0,5$	Sulfat t-fazanı stabilizirir
α -ZrP	kristallin α -ZrP	11,7 (d_{002})	$18,6 \pm 0,8$	$d_{002} = 7,56 \text{ Å}$
HPMo/ ZrO_2	tetraqonal+Kegginq	30,2; 26,1	$10,3 \pm 0,7$	PMo ₁₂ piki zəif
HPW/ ZrO_2	tetraqonal+Kegginq	30,2; 23,1	$10,1 \pm 0,6$	PW ₁₂ piki orta

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, təmiz ZrO_2 nümunəsində həm monoklin ($2\theta=28,2^\circ$), həm də tetraqonal ($2\theta=30,2^\circ$) fazaların qarışığı müşahidə olunur. Lakin sirkonium-dioksidin sulfat ionları ilə modifikasiyası (SZ-550) faza tərkibində əsaslı dəyişikliyə səbəb olur: monoklin fazanın intensivliyi azalır və tetraqonal faza üstünlük təşkil edir. Bu hadisə sulfat ionlarının səthi koordinasiyası nəticəsində tetraqonal fazanın termodinamik cəhətdən stabilləşməsi ilə izah olunur[5].

Ən mühüm nəticələrdən biri α -ZrP (ZP-100) nümunəsində müşahidə edilmişdir. $2\theta=11,7^\circ$ bucağında müşahidə olunan kəskin pik, birləşmənin yüksək kristallik dərəcəsinə və $d_{002}=7,56 \text{ \AA}$ laylararası məsafəyə malik olduğunu təsdiqləyir ki, bu da Klirfild-Stayns klassik elmi məlumatları ilə tam uyğundur. Kegginqin quruluşu heteropoliturşularla (HPMo və HPW) yüklənmiş nümunələrdə isə həm ZrO_2 daşıyıcısının, həm də modifikatorun özünəməxsus piklərinin varlığı heteropoliturşuların səthdə homogen paylanması sübut edir.

FTIR-ATR spektroskopiyası vasitəsilə nümunələrin səthindəki aktiv mərkəzlər və rabitələr təyin edilmişdir. Saf ZrO_2 -nin spektrində $500-750 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Zr-O-Zr rabitələrinə aid udma zolaqları üstünlük təşkil edir (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Katalizatorların FTIR-ATR spektroskopiyası və aktiv mərkəzlərin təhlili

Katalizator/üsul	Udma zolaqları (cm^{-1})	Rabitə tipi və ya struktur mərkəzi
Saf ZrO_2 (Z-500)	3670-3770	Səthi Zr-OH hidroksil qrupları
	500-750	Zr-O-Zr metal-oksid rabitələri
SO_4^{2-}/ZrO_2 (SZ-550)	1380	S=O asimmetrik valentlik (sulfat ionları)
	1190, 1060, 1000	S-O valentlik (bidentat sulfat koordinasiyası)
α -ZrP (ZP-100)	3600-2500	Geniş P-OH zolağı (proton mərkəzləri)
Piridin adsorbsiyası	1545	brensted (B) turşu mərkəzləri
	1450	Lyuis (L) turşu mərkəzləri

SO_4^{2-}/ZrO_2 nümunəsində 1380 cm^{-1} (S=O asimmetrik valentlik) və $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ (S-O) zolaqlarının mövcudluğu sulfat qruplarının səthdə körpü şəklində koordinasiya olduğunu göstərir. Piridin adsorbsiyasından sonra aparılan FTIR analizləri brensted (1545 cm^{-1}) və lyuis (1450 cm^{-1}) turşu mərkəzlərini eyni vaxtda aşkar etmişdir. Xüsusilə HPMo/ ZrO_2 nümunəsində brensted zolağının intensivliyinin digərlərinə nisbətən daha yüksək olması, bu katalizatorun proton turşuluğunun üstünlüyünü sübut edir.

Katalizatorların turşuluq gücünün (H_0) təyini üçün aparılan Hammett sınaqları onların müasir neft-kimya prosesləri üçün potensialını müəyyənləşdirməyə imkan vermişdir. Bu analizlərin nəticələri cədvəl 3-də əks olunmuşdur.

Cədvəl 3

Hammett indikatorları ilə turşuluq qiymətləndirilməsi

Katalizator	Rənglənən indikator	H_0	Turşuluq tipi
ZrO_2 (təmiz)	p-nitroanilin ($pK_a = +1.0$)	$H_0 \leq +1.0$	zəif lyuis
SO_4^{2-}/ZrO_2	2,4-dinitroanilin ($pK_a = -4.15$)	$H_0 \leq -13$	superturşu (lyuis+brensted)
α -ZrP	4-nitroanilin ($pK_a = +0.99$)	$H_0 \leq +0.99$	orta güclü brensted
HPMo/ ZrO_2	4-nitroanilin ($pK_a = +0.99$)	$H_0 \leq -2.5$	güclü brensted+lyuis
HPW/ ZrO_2	2,4-dinitroanilin ($pK_a = -4.15$)	$H_0 \leq -13$	ən güclü brensted

Cədvəl 3-dən məlum olur ki, SO_4^{2-}/ZrO_2 və HPMo/ ZrO_2 nümunələri $H_0 \leq -13$ qiyməti ilə superturşu xarakteri göstərir [2]. Bu, o deməkdir ki, sözügedən katalizatorların turşuluq gücü

100%-li sulfat turşusunun gücünü üstələyir. Təmiz ZrO_2 isə cəmi $H_0 \leq +1,0$ dəyəri ilə yalnız zəif lyuis turşu mərkəzlərinə malikdir. α -ZrP nümunəsinin orta güclü proton turşuluğu göstərməsi onun laylı strukturundakı P-OH qrupları ilə birbaşa əlaqəlidir.

Aparılan tədqiqatın son mərhələsində bütün fiziki-kimyəvi parametrlər sistemli şəkildə müqayisə edilmişdir. Bu təhlil turşuluq gücü ilə termiki sabitlik arasındakı asılılığı müəyyən edir (cədvəl 4).

Cədvəl 4

Beş katalizatorun kompleks fiziki-kimyəvi xarakteristikası

Katalizator	D (nm)	Faza	H_0	Termiki sərhəd (°C)	Morfologiya
ZrO_2 (təmiz)	11,4	t+m (70:30)	$\leq +1.0$	800+	sferik
SO_4^{2-}/ZrO_2	9,8	tetraqonal	≤ -13	500	kiçik sferik
α -ZrP	18,6	kristallın α	$\leq +0.99$	300	laylı lövhə
HPMo/ ZrO_2	10,3	t + Keggin	≤ -2.5	350-500	sferik + homogen
HPW/ ZrO_2	10,1	t + Keggin	≤ -13	450-600	sferik + homogen

Cədvəl 4-ün təhlili zamanı məlum olur ki, turşuluq ardıcılığı aşağıdakı kimidir: $ZrO_2 < \alpha$ -ZrP < HPMo/ ZrO_2 < $SO_4^{2-}/ZrO_2 \approx$ HPW/ ZrO_2 . Bununla belə, termiki sabitlik baxımından əhəmiyyətli fərqlər mövcuddur. Məsələn, α -ZrP laylı quruluşu 300 °C-dən sonra dağılmağa başladığı halda, HPW/ ZrO_2 sistemi 450–600 °C intervalına qədər Keggin strukturunu və aktivliyini qoruyur. Nəticə etibarilə, HPW/ ZrO_2 katalizatoru həm yüksək turşuluq gücü ($H_0 \leq -13$), həm də üstün termiki davamlılıq baxımından ən optimal balansı təmin edən sistem kimi seçilir[6]. Bu kompleks xüsusiyyətlər onun efirləşmə və biokütlənin çevrilməsi kimi yüksək temperaturlu turşu kataliz reaksiyalarında tətbiqi üçün geniş tətbiq imkanları yaradır.

Yekun nəticə

1. XRD analizi vasitəsilə SO_4^{2-}/ZrO_2 nümunəsində tetraqonal fazanın stabilləşdiyi ($D=9,8$ nm), α -ZrP birləşməsində laylı kristal quruluşun ($d_{002}=7,56\text{\AA}$) formalaşdığı, heteropoliturşu tərkibli sistemlərdə isə Keggin strukturunun oksid daşıyıcısı üzərində homogen paylandığı sübut edilmişdir.
2. FTIR-piridin adsorbsiyası üsulu ilə SO_4^{2-}/ZrO_2 nümunəsinin bifunksional (lyuis+brensted) turşu xarakteri, HPW/ ZrO_2 katalizatorunun isə bütün tədqiq olunan nümunələr arasında ən güclü brensted turşu mərkəzlərinə malik olduğu müəyyən edilmişdir.
3. TGA analizi heteropoliturşu tərkibli sistemlərin yüksək termiki davamlılığını göstərmişdir; xüsusilə HPW/ ZrO_2 nümunəsinin Keggin strukturu 450-600°C intervalına qədər sabitliyini qoruyur ki, bu da HPMo/ ZrO_2 ilə müqayisədə daha üstün göstəricidir.
4. Hammett sınaqları SO_4^{2-}/ZrO_2 və HPW/ ZrO_2 nümunələrinin superturşu xarakteri daşdığını ($H_0 \leq -13$) təsdiqləmişdir.
5. SEM morfologiya analizi XRD nəticələri ilə tam uyğunluq təşkil edərək, α -ZrP-nin laylı lövhəvari quruluşunu və modifikasiya olunmuş digər sistemlərin sferik hissəciklərdən ibarət aqreqatlarını üzə çıxarmışdır.
6. Ümumi müqayisəli qiymətləndirmə nəticəsində HPW/ ZrO_2 katalizatoru həm turşuluq gücü, həm də termiki sabitlik balansını baxımından ən optimal sistem kimi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Donnadio A., Pica M., Nocchetti M., Piermatti O. Zirconium Phosphates and Phosphonates: Applications in Catalysis // Catalysts. 2024. Vol. 14, № 10, p. 733.

2. Hino M., Kobayashi S., Arata K. Reactions of butane and isobutylene catalyzed by superacid from zirconium oxide treated with sulfate ion // Journal of the American Chemical Society. 1979. Vol. 101, № 21, p. 6439-6441.
3. Akkuş-Dağdeviren Z., Gümüş Z.P., Sayın S. Synthesis optimization of ZrO_2 nanostructures for photocatalytic applications // Environmental Science and Pollution Research. 2023. Vol. 30, p. 92580-92595.
4. Alasmari A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Solid acid catalysts comprising heteropoly acids supported on SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 // Catalysis Communications. 2023. Vol. 180, p. 106710.
5. Zhang X. et al. SO_4^{2-}/ZrO_2 as a Solid Acid for the Esterification of Palmitic Acid with Methanol // ACS Omega. 2021. Vol. 6, p. 1972-1981.
6. Wang S. et al. Tailoring the Synergistic Brønsted-Lewis acidic effects in Heteropolyacid catalysts // Molecular Catalysis. 2023. Vol. 547, p. 113362.
7. Tran T.V. et al. Green synthesis of ZrO_2 nanoparticles and nanocomposites // Environmental Chemistry Letters. 2022. Vol. 20, p. 1309-1331.

УДК 666.232.52

*Н.А.Джафарова, А.З.Мамедов
Министерство Науки и Образования АР
Азербайджанский Государственный Университет
Нефти и Промышленности (АГУНП)*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
РЕЗЮМЕ**

Ключевые слова: диоксид циркония, гетерогенный катализ, модифицированные каталитические системы, кислотность по Гаммету, физико-химическая характеристика

Объектом исследования являются пять типов модифицированных каталитических систем на основе диоксида циркония (ZrO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , α - ZrP , $HPMo/ZrO_2$ и HPW/ZrO_2), синтезированных методами соосаждения и влажной пропитки. Физико-химическая характеристика образцов проведена с использованием методов РФА, ИК-Фурье спектроскопии (FTIR-ATR), ТГА/ДТГ и СЭМ; кислотные свойства поверхности оценены с помощью индикаторов Гаммета. Методом РФА установлено, что сульфат-ионы стабилизируют тетрагональную фазу в решетке циркония, а α - ZrP обладает классической слоистой структурой с межплоскостным расстоянием $d_{002}=7,56$ Å. Адсорбция пиридина и испытания Гаммета подтвердили, что образцы SO_4^{2-}/ZrO_2 и HPW/ZrO_2 обладают сильными бифункциональными центрами и свойствами суперкислот со значением $H_0 \leq -13$. Термический анализ показал высокую стабильность систем с гетерополиокислотами в интервале 450-600°C, при этом катализатор HPW/ZrO_2 обеспечивает оптимальный баланс между кислотностью и термостабильностью. Полученные результаты имеют важное значение для разработки оптимизированных каталитических систем для процессов этерификации, изомеризации и конверсии биомассы в нефтехимической промышленности.

*N.A.Jafarova, A.Z.Mammadov
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
Azerbaijan State University of Oil and Industry (ASUOI)*

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF
MODIFIED CATALYTIC SYSTEMS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE
SUMMARY

Keywords: zirconium dioxide, heterogeneous catalysis, modified catalytic systems, Hammett acidity, physico-chemical characterization

The study focuses on five types of modified zirconium dioxide-based catalytic systems (ZrO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\alpha\text{-ZrP}$, HPMo/ZrO_2 , and HPW/ZrO_2) synthesized via co-precipitation and incipient wetness impregnation methods. Physico-chemical characterization of the samples was performed using XRD, FTIR-ATR, TGA/DTG, and SEM, while surface acidity was evaluated using Hammett indicators. XRD analysis revealed that sulfate ions stabilize the tetragonal phase within the zirconia lattice, whereas $\alpha\text{-ZrP}$ exhibits a classic layered structure with an interlayer spacing of $d_{002}=7.56 \text{ \AA}$. Pyridine adsorption (FTIR) and Hammett tests confirmed that $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and HPW/ZrO_2 samples possess strong bifunctional acid sites and superacidic properties with $H_0 \leq -13$. Thermal analysis demonstrated the high stability of heteropolyacid-containing systems in the 450-600°C range, with the HPW/ZrO_2 catalyst providing the most optimal balance between acidity and thermal durability. These findings are of significant scientific importance for developing optimized catalytic systems to enhance the efficiency of esterification, isomerization, and biomass conversion processes in the petrochemical industry.

Daxil oldu: 31.03.2026-cı il