

**YÜKSƏK AKTİVLİYƏ MALİK YENİ NANOTƏRKİBLİ
KATALİZATORLARIN SİNTEZİ, TƏTBİQİ VƏ ONLARIN ƏSASINDA
NANOÖLÇÜLÜ KARBONLARIN ALINMASI**

**AMEA-nın Rəyasət Heyətinin iclasında akademik N.M.Seyidovun
etdiyi məruzənin qısa mətni**

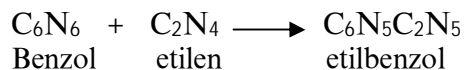
Kimya sənayesində, xüsusilə neft-kimya sənayesində istifadə olunan katalizatorların əhəmiyyəti çox böyükdür. Zaman-zaman effektiv katalizatorların yaradılması və onların tətbiqi kimya elminə, xüsusilə onun sənayesinin inkişafına qüvvətli təsirini göstərmişdir, bəzən isə demək olar ki, elmdə inqilabi bir dönüş yaratmışdır. Bu baxımdan 1947-ci ildə alman alimi K.Tsiqlerin yaratdığı metal-üzvü birləşmələr yeni növ polimerlərin alınması, həm elmi-nəzəri baxımdan eləcə də praktiki əhəmiyyətinə görə mübaligəsiz desək, inqilabi bir əhəmiyyət kəsb etmiş oldu, eləcə də bu birləşmələr əsasında məşhur italyan alimi C.Nattanın yaratdığı katalizatorlar əsasında polimerlər kimyası misli görünməmiş bir inkişaf mərhələsinə qədəm qoymuş oldu. Kimya proseslərinin aparılmasında katalizatorların rolu əvəzəilməzdir, nəzəri baxımdan onlar alınmış maddələrin kimyəvi quruluşuna təsir etməklə proseslərin iqtisadi səmərəliliyini xeyli artırır, yan məhsulların azalmasına, ekoloji təmizliyin yaxşılaşmasına güclü təsir edir. Belə katalizatorlardan biri də neft-kimya proseslərində (alkilləşmə, polimerləşmə, oliqomerləşmə və s.) geniş istifadə edilən alüminium xloriddir. Məruzədə söhbət, alüminium xlorid tipli, lakin aktivliyi, effektivliyi ondan qat-qat yüksək olan, quruluş etibarilə yeni olan katalizatorların alınmasından, onların bir sıra sənaye proseslərində tətbiqindən, onların quruluşlarının nano quruluşa malik olmasından, eləcə də onların əsasında yeni üsulla nanokarbon hissəciklərinin alınmasından və istifadə sahələrinin genişləndirilməsindən danışacağıq.

Qısa olaraq bu katalizatorların alınma tarixçəsindən söz açmaq istərdim. Məşhur italyan alimi C.Natta tərəfindən 1957-ci ildə etilen və propilen əsasında yüksək keyfiyyətli yeni növ sintetik kauçukun (etilen-propilen SK) alınması, demək olar ki, dünyanın bir çox ölkələrində hədsiz marağa səbəb oldu və bu sahədə elmi-tədqiqat işlərinin genişləndirilməsinə səbəb oldu. Keçmiş Sovetlər İttifaqında neft-emalı və neft-kimya nazirliyinin göstərişilə bu işlə məşğul olmaq Azərbaycanda olan Olefinlər institutuna tapşırıldı (çünki o vaxt

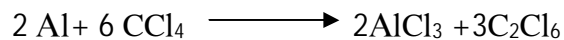
yüksək təmizliyə malik olan etilen və propilen yalnız bu institutda mövcud idi).

Beləliklə, 1960-cı ildə «Elastomerlər» laboratoriyası yaradıldı və bu işlərlə məşğul olmağı mənə tapşırıldı. Əlbəttə bu çıxışda məqsədim etilen-propilen sintetik kauçukunun alınmasından getməyəcək. Yeri gəlmişkən qeyd etmək istəyirəm ki, etilen-propilen SK alınması sahəsində geniş işlər aparıldı, nəticədə bu kauçukun yeni üsulla alınma texnologiyası hazırlandı, proses iri təcrübə qurğusunda öyrənilədi və sənaye prosesinin əsası qoyuldu. Məhz etilen-propilen SK tədqiqi prosesində adı çəkilən katalizatorlar barəsində yeni fikir formalaşdı və bu bizim nəzərimizi cəlb etmiş oldu. Beləliklə, tədqiqatları eyni zamanda bu istiqamətə də yönəlmiş olduq.

Müşahidələrdən məlum oldu ki, tədqiqatlar zamanı reaksiya zonasında etilen, benzol və metallik alüminiumla dördxlorlu metan olduqda yüksək çıxımla etilbenzol əmələ gəlir.



İlk baxışda bu o qədər də təəcüblü görünmürdü. Çünki etilbenzolun benzol və etilendən alınması sənayedə geniş tətbiq tapmış proseslərdən biridir və bu proses alüminium-3-xloridin iştirakı ilə həyata keçirilir. AlCl_3 -alınma üsullarından biri də metallik alüminiumla karbon 4-xloridin qarşılıqlı təsiri nəticəsidir:



Əlbəttə, bu halda da reaksiyanı aparmaq sərfəli ola bilərdi, çünki, katalizat kimi istifadə olunan AlCl_3 artıq kənardə yox (bu sərbəst bir prosesdir), məhz reaksiya zonasında (in situ) əmələ gəlir. Beləliklə, həm reaksiyaya lazım olan katalizator və reaksiyanın məqsədli məhsulu olan etilbenzol eyni reaktorda alınmasına imkan verir və proses sadələşmiş olur.

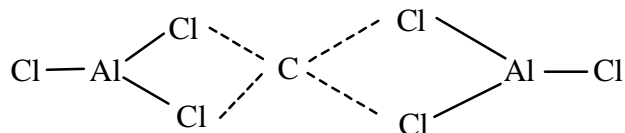
Digər tərəfdən proses zamanı bir sıra müsbət hallar, o cümlədən katalizatorun az miqdarda sərfi, yan məhsulların çıxımının azalması, alınmış etilbenzolun təmizliyi və s. müşahidə edilmişdir.

Katalizatorun belə müsbət keyfiyyətlərə malik olması nəzər diqqəti cəlb etmiş oldu və biz bu reaksiyanı dəqiq öyrənməyə başladıq.

Nəticələrimiz reaksiyanın məlum sxem üzrə ədəbiyyatda olduğu kimi deyil, məhz aşağıdakı kimi getməsini təsdiqlədi:



Daha doğrusu, bu reaksiya nəticəsində metallik alüminium 4-xlorlu metanı sərbəst karbona qədər reduksiya edir və reaksiya zonasında yaranmış C atomları əmələ gəlmiş AlCl_3 -lə təsiri nəticəsində göstərilən şəkildə :



birləşmə yaranır. Daha doğrusu, yaranmış karbon atomları ilə AlCl_3 arasında birləşmə imkan vermir ki, AlCl_3 -ün molekulları öz aralarında klasterlər şəklində birləşsinsinlər. Onlar sərbəst molekullar şəklində kataliz rolunu yerinə yetirir və nəticədə qeyd etdiyimiz yüksək katalitik aktivliyi təmin etmiş olur. Karbon atomunun rolu AlCl_3 molekullarının bir-biri ilə birləşməsinə mane olmaqdan ibarət olur. Əlbəttə reaksiyanın belə getməsi fikri yeni yanaşma yollarından biri kimi izah etmək olardı, sonralar bu fikrin tam doğru olması bizim tərəfimizdən sübuta yetirildi.

Deyilən bu müddəə hələ keçən əsrin 80-ci illərinin əvvəlində bizim tərəfimizdən irəli sürülmüşdür, təbii ki, o vaxtlar elmdə nanohissəciklər məhfumu işlədilmirdi. Bu illər ərzində tədqiqatlar genişləndirilərək (VN-18, VN-20, VN-22, VN-24 və s.) digər növ katalizatorlar hazırlandı. Sonrakı etap bu katalizatorların sənaye miqyasında tətbiqi ilə əlaqədardır. Bu katalizatorlardan VN-18 bir sıra proseslərdə, o cümlədən alkiləşmə, polimerləşmə, oliqomerləşmə proseslərində sınaqdan keçirildikdən sonra, müxtəlif sənaye proseslərində, o cümlədən, etilbenzol, butilkauçuk, müxtəlif oliqomerlərin istehsalında tətbiq edilməyə başlandı. İnstitutda iri təcrübə qurğusu inşa edildi və sənaye qurğularında sınaqdan keçirmək üçün iri həcmdə katalizator alınmağa başlandı. Sınaqlar aşağıdakı proseslərdə həyata keçirildi:

- Etilbenzol istehsalı (Sumqayıt)
- Butilkauçuk istehsalı (Nijnekamsk)
- Butilkauçuk istehsalı (Tolyatti)
- Poliizobutilen istehsalı (Sumqayıt)
- Poliizobutilen istehsalı

Sınaqların nəticələri göstərdi ki, bu katalizatorların həmin proseslərdə istifadəsi məlum katalizatorla müqayisədə (istifadə edilən) 5-7, butilkauçuk istehsalında isə 28 dəfə daha effektiv olmaqla yanaşı (katalizatorun 1 ton məhsuluna nəzərən çıxımı) həm məhsulun

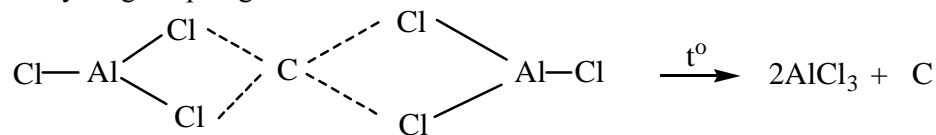
keyfiyyətinə və həm də ekoloji duruma gözəcarpacaq dərəcədə müsbət təsir edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, etilbenzol istehsalı neft-kimya kombinatlarının əsas proseslərindən biri sayılır və özünün istehsal gücünə görə ən iri istehsal hesab olunur (1-1,2 mln. ton ildə). Əlbəttə belə iri proseslərin istehsalını azacıq da olsa müsbət şəkildə müdaxilə etmək çox böyük iqtisadi sərəmə əldə edilməsinə səbəb olar. Sınaq işlərinin nəticəsi istifadə edilən yeni nəsil katalizatorların yüksək effektiv olmasını sübut edir. Burada ancaq bir misal göstərmək kifayətdir. Etilbenzol istehsalında 1940-cı ildən 1990-cı ilə qədər (keçmiş Sovet İttifaqında) 1 ton etilbenzolun alınması üçün katalizatorun sərfini 30kq-dan 4-5 kq-a qədər azaltmaq mümkün olmuşdursa (bu uzun illər boyu aparılmış geniş elmi tədqiqat işlərinin nəticəsi sayəsində əldə edilmişdir), yeni katalizatorun tətbiqi isə katalizatorun sərfini 4-5 dəfə azaltmaq imkanı yaradır. Bu gözəcarpacaq qədər müsbət haldır və bu katalizatorun bir sıra proseslərdə tətbiqi analoqu olmayan katalizator kimi xarakterizə olundu və keçmiş neft emalı və neft kimya nazirliyi bu katalizatorun sənaye istehsalının yaradılması barədə sərəncam verdi.

Butilkauçuk izobutilenin polimeridir, bu strateji əhəmiyyətə malik olan bir məhsuldur, çünki bu yağanə kauçuktur ki, bundan kameralar hazırlamaq üçün istifadə olunur, belə ki ondan hazırlanan rezinlərin havakeçirmə qabiliyyətləri çox azdır, ikinci belə bir polimer olmadığından bunun istehsalı ancaq izobutilen əsasında həyata keçirilir. Proses çətin bir prosesdir, çünki burada polimerləşmə prosesi çox aşağı (-103°C) temperaturda həyata keçirilir.

Bizim təklif etdiyimiz katalizator butil kauçukunun alınmasının daha böyük effektivlə yerinə yetirilməsinə imkan yaratdı, belə ki, katalizatorun sərfi 27-30 dəfə azalmaqla prosesin aparılması mənfə 75-80 $^{\circ}\text{C}$ yüksəldi, alınmış kauçukun keyfiyyəti isə yaxşılaşdı,

beləliklə temperaturun 25-30°C qaldırılması dərin soyutmaq üçün (-103°C) lazım olan enerji sərfini xeyli azaltmış oldu. Bütün bunları nəzərə alaraq neft emalı və neft-kimya nazirliyinin qərarına əsasən bu katalizatorların geniş istifadəsi üçün onun iri miqyaslı istehsalı barəsində qərar qəbul edildi (1985 il) və bu katalizatorun sənaye miqyasında istehsalının layihələşdirilməsinə başlandı, lakin Sovetlər İttifaqının dağılması bu işin tam həyata keçirilməsinə mane oldu. Bu katalizatorların alınması və onların müxtəlif proseslərdə istifadəsinə aid bizim tərəfimizdən 35 müəlliflik şəhadətnaməsi, eləcə də 18 xarici ölkələrdən (o cümlədən: ABŞ, Yaponiya, İtaliya, Almaniya, Hindistan, Bolqarıstan Rumıniya və s.) patentlər alınmışdır. Bu katalizatorların yeniliyi, eləcə də praktiki əhəmiyyəti göz qabağında idi.



və katalizatora məxsus olan yüksək aktivlik artıq yox olur. Daha doğrusu, katalizator AlCl_3 səviyyəsində işləyir. Reaksiya nəticəsində alınmış AlCl_3 -lə karbonu təzədən birləşdirib, yenidən aktiv katalizator almaq cəhdləri heç bir nəticə vermədi. Beləliklə, AlCl_3 -lə karbonun əmələ gətirdiyi birləşmə katalizatorun yüksək aktivliyinə səbəb olur. Bu necə birləşmədir, hansı təbiətə malikdir sualı sonrakı tədqiqatın mövzusunə çevrilmiş oldu. Az sonra (2007-ci ilin axırı) məlum oldu ki, alınmış karbon nanohissəciklərindən ibarətdir. Elektron mikroskopunda çəkilən şəkillər bunun əyani sübutudur. Bu işdə göstərdiyi köməyə görə BDU-nun rektoru akademik A.Məhərrəmovə mən öz minnətdarlığımı bildirmək istəyirəm. Onun respublikamıza gətirdiyi və işə buraxdığı elektron mikroskopunun sayəsində bu iş baş tutdu. Beləliklə, katalizatorların nanoquruluşu olması faktı təsdiqləndi. Digər tərəfdən, bu katalizator əsasında nanokarbon asan üsulla sintez olundu. Bu üsul nanoölçülü karbon materialının yeni, daha asan, ucuz üsulla alınması kimi xarakterizə edilə bilər, belə ki, hal-hazırda məlum metodlarla onun alınması çox yüksək temperaturda (kriogen üsulu) soyutmaqla həyata keçirilir. Bizim tərəfimizdən işlənmiş bu üsul patentləşmə mərhələsindədir. Bir neçə kəlmə nanokarbon barəsində danışmaq istəyirəm.

Əvvəllər karbonun atomlarının iki kristallik modifikasiyası məlum idi. Onlar qrafit və almaz idi. 1985-ci ildə karbonun 3-cü modifikasiyası – fullerenlər kəşf olundu. Unikal

Belə ki, sənayedə artıq mövcud olan proseslərin modernləşdirilməsindən söhbət gedirdi. Daha doğrusu bu proseslərin texnoloji sxemində heç bir dəyişiklik etmədən katalizatoru dəyişməklə, məhsulun keyfiyyətini yüksəltməklə yanaşı prosesin iqtisadi (o cümlədən enerji, ekoloji və s.) səmərəliliyi yaxşılaşdırılmış olurdu. Bununla yanaşı bizi prosesdə baş verən nəzəri məsələlərin aydınlaşdırılması düşündürürdü, lakin katalizatorun belə yüksək effektivə malik olmasının səbəbi nədədir sualına cavab tapa bilmirdik. Son bir ildə bu sahədə apardığım tədqiqatların nəticəsi göstərdi ki, katalizatorun aktiv olmasının səbəbi AlCl_3 -in karbon atomları ilə qarşılıqlı birləşmə əmələ gətirməsidir. Belə ki, həmin aktiv katalizator müəyyən temperaturda parçalanaraq, AlCl_3 və karbon əmələ gətirir

xassələrə malik olan karbonun allotrop modifikasiyası olan fullerenin kəşfi bu sahədə misli görünməmiş elmi-tədqiqatların genişləndirilməsinə səbəb oldu. Karbonun modifikasiyaları biri-birindən yalnız quruluşları ilə fərqlənirlər. Qrafitin quruluşu kovalent rabitələrlə birləşmiş 6 həlqəli karbonların bir-birilə zəif Van-der-Vaals qüvvələri ilə lay-lay birləşməsidir. Almaz 3 ölçülü tetraedr quruluşuna malik olub hər bir karbon atomu bir-biri ilə eyni məsafədə olan kovalent rabitələrlə birləşmiş kristallik bir quruluşa malikdir.

Fulleren karkas quruluşuna malik olan 5 və 6 bucaqlı karbon atomlarının birləşməsi olan futbol topuna bənzəyən karbon atomlarından ibarətdir. Əgər belə bir çoxsaylı birləşmələrin başında duran karbon atomlarının sayı 60 olarsa, bu daha stabil fulleren hesab edilir. Hal-hazırda tərkibində müxtəlif sayda (36-540) karbon atomları saxlayan fullerenlər sintez olunmuşdur. Tərkibində 60 karbon saxlayan fulleren nəzər-diqqəti daha çox cəlb edir. Bu digər fulleren molekullarından daha çox simmetrik quruluşa malik olması ilə fərqlənir. Burada 6 həlqəli karbon atomlarının sayı 20-yə bərabərdir və 5 həlqəli karbonlar 6 həlqəli karbonlarla yalnız sərhəddə yerləşirlər, digər tərəfdən 6 həlqəli karbonlar isə özlərinin 3 tərəfi ilə bir-biri ilə, 3 tərəfi ilə isə 5 həlqəli karbonlarla birləşərək «futbol topu»na bənzər quruluşa malik olurlar. Fulleren molekulunun maraqlı cəhəti belə topa bənzər molekulların daxilində kapilyarvari boşluqların olmasından ibarətdir ki, məhz bu kapilyarlara digər maddələrin

nanohissəciklərinin yerləşdirilməsi mümkün olur. Bu hal nanohissəciklərinin stabil şəkildə davamlı qalmasına imkan verir. Bu çox böyük əhəmiyyətə malik olan məsələlərdən biridir. Bu sahədə hal-hazırda geniş tədqiqatlar aparılır. Məsələn polimer-dendrimerləri buna misal ola bilər.

1991-ci ildə Jumio İdzuma karbon atomlarından ibarət olan uzunluğu bir neçə onlarla mikrona çatan, diametri isə nanometrə yaxın olan silindrik borular olduğunu müşahidə etmişdir. Bunlar nanoborular adlandırıldı. Bu böyük bir işin başlanğıcı hesab edilirdi. Belə ki, bu ecazkar nanoborular 100 min dəfə insan tükündən nazik olmaqla yanaşı, möhkəmliyi 50-100 dəfə poladdan möhkəm, sıxlığı isə 6 dəfə az olur. Digər tərəfdən, nano-borular yüksək möhkəmliyi ilə yanaşı elastiklik xassəsinə də malikdirlər. Nanoborulardan ifrat yüngül və möhkəm kompozisiya materialları almaq olur. Belə ki, 1 mm diametrində nanoborudan hazırlanmış sap 20 ton yük götürmək qabiliyyətinə malik olur. Bu onun öz çəkisindən 100 milyardlarla çoxdur. Qeyd etmək lazımdır ki, hal-hazırda nanoboruların ölçüsü 1 mm-a qədərdir. Lakin alimlər artıq sm ölçülərlə nanoborular hazırlamaq ərəfəsindədirlər və heç şübhə yoxdur ki, yaxın gələcəkdə metr və yüz metrə qədər nanoborular hazırlayacaqlar.

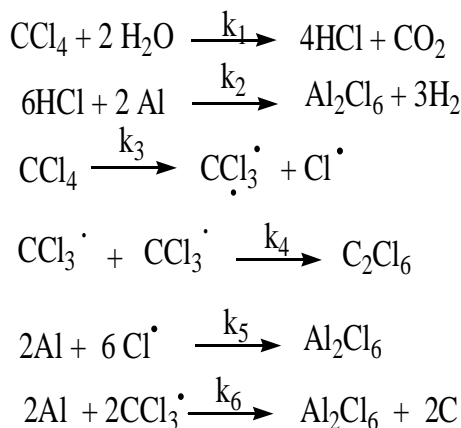
Nanoborularda mövcud olan məsələlər alimlərin nəzər-diqqətini çoxdan cəlb etmişlər. Bunlar qaz tutumları üçün ideal materialdırlar. Bu baxımdan onları hidrogen qazının tutumu kimi istifadə etmək böyük imkanlar yaradır və hidrogen enerjisindən istifadə etmək üçün böyük imkanlar yaradır (avtomobillərdə hər 500 km məsafəni qət etmək üçün sərf olunan hidrogenin sərfi 3 kq olur.) Bütün bunları həyata keçirmək üçün alınmış nanohissəciklərin stabilləşməsi onların nanovəziyyətdə saxlanması əsas məsələlərdən biridir. Məhz nanohissəciklərin daxilində olan məsələlərdən istifadə etmək

böyük sürətlə inkişaf edir.

Qeyd etmək istəyirəm ki, bizim aldığımız nanokarbon materialının sabitliyini yüksək aktivliyi olan sərbəst radikallar saxladığı müşahidə olunub, əlbəttə bunlar ilk müşahidələrin nəticəsidir və hələ geniş tədqiq olunmalıdır. Aldığımız nanokarbon nümunələrindən hidrogenin akkumulyasiyanın tədqiqi məqsədi ilə müəyyən miqdar akademik Əliyev Ağadadaşa, Radiasiya İnstitutuna, Fizika İnstitutuna təqdim etmişik. Əminik ki, aparılacaq tədqiqatlar öz müsbət nəticəsini göstərəcək.

Çıxışımın sonunda bu katalizatorların respublikamızın iqtisadiyyatında rolu barəsində bəzi təklifləri söyləmək istəyirəm. Əlbəttə, o proseslərdə ki, göstərilən katalizatorlar tətbiq edilir, hal-hazırda bizim respublikamızda onların istehsalı yoxdur, daha doğrusu, var idi; lakin bunlar artıq öz fəaliyyətlərini dayandırmışlar. Azərbaycanda olan neft-kimya kompleksi demək olar ki, tam dağılmaq üzrədir, lakin hörmətli ölkə prezidenti, cənab İlham Əliyev bu sahənin yenidən inkişafı üçün müəyyən göstərişlər verib. Bizdə olan bəzi məlumatlara əsasən bu sahədə işlər artıq başlanmışdır. Əlbəttə bu halda Azərbaycanda olan neft-kimya kombinatlarının tərkibində yuxarıda adlarını çəkdiyimiz etilbenzol, butilkauçuk, poliizobutilen, a-olefinlərin alınma proseslərinin bu kompleksdə olması qaçılmazdır və bu proseslərin daha progressiv texnologiyalar əsasında yerinə yetirilməsi onun ümdə vəzifəsi kimi öndəmə gələcəkdir.

Yuxarıda qeyd etdiyim, metallik alüminiumla 4-xlorlu karbon arasında reaksiyanın bəsit formasını sizin nəzərinizə çatdırmışam, lakin bu reaksiya özünün mürəkkəbliyi, çoxmərhləli olması ilə fərqlənir. Reaksiya zamanı müxtəlif aktiv, sərbəst radikallar əmələ gəlir.



Sonrakı tədqiqatlarda biz bu reaksiya nəticəsində radikalların «in situ» əmələ gəlməsini nəzərə alaraq reaksiyanı digər metalların (molibden, mis, dəmir, nikel və s.) iştirakı ilə apardıq və həmin aktiv radikallardan istifadə etməklə onların metallara təsirini müəyyənləşdirmək istədik. Alınmış nəticələri

müsbət qiymətləndirmək olar. Belə ki, həmin metallar reaksiya zamanı radikalların təsiri nəticəsində nanohissəciklərə çevrilir. Bu yeni növ nanoquruluşlu katalizatorun alınması və onların müxtəlif katalitik proseslərdə istifadə olunmasına imkan yaradır.