

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

Əlyazma hüququnda

FƏRİDƏ ZAİD QIZI ABUZƏRLİ

KOBALT TƏRKİBLİ BİNAR OKSİD
KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ ETANOLUN
HİDROGENƏ BUXAR FAZALI
KONVERSİYASI

İxtisas: 2316.01 – Kimyəvi kinetika və kataliz

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı –2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:
k.e.d., professor

V.L. Bağiyev

Rəsmi opponetlər:

k.e.d., b.e.i.
k.ü.f.d., dosent

S.A.Abasov
E.Ə.Hüseynova

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Texniki Universiteti,
«Kimya» kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “_____” noyabr 2017-ci ildə saat “_____”-da AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına “Kataliz və qeyri üzvi kimya” institutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.021 Dissertasiya Şurasında keçiriləcəkdir.

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

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

Avtoreferat “_____” _____ 2017-ci ildə paylanmışdır.

D.01.021 Dissertasiya

Şurasının elmi katibi:

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru, b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Hidrogen gələcəyin yanacağı hesab edilir və zamanla əsas enerji mənbəyi olacaqdır, çünki neft və qaz kimi təbii resursların dünyada enerji daşıyıcılarına olan tələbatı ödəmək üçün kifayət etməyəcəyi güman edilir. Hidrogen kimyəvi enerjinin əsas mənbələrindən biri hesab edilir. Onun bilavasitə elektrik enerjisinə çevrilməsi yanacaqlardan uçucu üzvi birləşmələr, azot və karbon oksidləri kimi zərərli tullantıların alınmasının qarşısını alacaq. Hidrogen istehsalı gələcəkdə stasionar və daşına bilən enerji alınması qurğuları üçün perspektivli alternativ hesab edilir. Hidrogen alınması üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur: suyun elektrolizi, qazlaşdırma, ağır neftin parsial oksidləşməsi və üzvi birləşmələrin buxar riforminqi. Hazırkı dövrdə, sənayedə təxminən hidrogenin 90%-i təbii qazın və ya neftin yüngül fraksiyalarının yüksək temperaturda buxar riforminqi reaksiyası ilə istehsal edilir. Hidrogen alınmasının cəlbedici alternativləri etanolun buxar riforminqi reaksiyası hesab edilir. Etanolun buxar riforminq reaksiyasında bir mol verilən etanola görə altı mol hidrogen istehsal etmək mümkündür. Etanol digər xammal materialları ilə müqayisədə bəzi üstünlüklərə malikdir. Belə ki, onun bərpa olunan xammal mənbələrindən alınması və bunun nəticəsində ətraf mühit tullantılarının azalması hesab edilir. Digər tərəfdən, etanolun buxar riforminqi reaksiyası ilə hidrogen istehsalı təkcə ekoloji təmiz deyil, həmçinin dünyada əlverişli olan bərpa olunan xammal mənbələrinin istifadəsi üçün yeni perspektivlər açır.

Dövrü ədəbiyyatdan məlumdur ki, kobalt və onun oksidləri əsasında katalizatorlar etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Lakin ədəbiyyatda bir və çox komponentli kobalt tərkibli katalizatorlar üçün katalitik və fiziki-kimyəvi xassələrinin qarşılıqlı əlaqəsi barədə tam məlumatlar verilməyib. Həmçinin müxtəlif əlavələrin kobalt tərkibli katalizatorların aktivliyinə modifikasiya edici təsiri barədə tədqiqatlar azdır. Bununla əlaqədar olaraq, kobalt tərkibli katalizatorların sintezi və etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında onların fiziki-kimyəvi xassələri ilə aktivliyinin qarşılıqlı əlaqəsinin əsaslı öyrənilməsi aktual hesab edilir.

İşin məqsədi dəmir, sink və maqnezium əlavələri ilə binar kobalt tərkibli katalizatorların sintezi, etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında aktivliklərinin, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin və faza tərkibindən asılılığının müəyyən edilməsi hesab edilir. Dissertasiyada qoyulan məsələlərin həll edilməsi üçün aşağıdakı tədqiqatların aparılması nəzərdə tutulur:

- müxtəlif tərkibli binar Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O oksid katalizatorların sintezi və etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında onların aktivliyinin öyrənilməsi;
- sintez edilmiş kobalt tərkibli katalizatorların faza tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələrinin katalitik aktivliyi ilə qarşılıqlı əlaqəsinin aşkar edilməsinin müxtəlif üsullarla öyrənilməsi.

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq sisteməlik şəkildə müxtəlif tərkibli dəmir-kobalt, sink-kobalt və maqnezium-kobalt oksid katalizatorları sintez edilmişdir. Aparılmış termodinamiki tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, hidrogenin yüksək çıxımının alınması üçün etanolun buxar konversiyası reaksiyasını 500°C-dən yuxarı temperaturda aparmaq lazımdır.

Termoqrafik və termoqravimetrik tədqiqatların nəticələri göstərir ki, kobalt tərkibli katalizatorların sintezi zamanı fiziki-kimyəvi çevrilmələr və kütlə dəyişikliyi əsasən 400°C-yə qədər sona çatır.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, binar Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O sistemlərində əsasən ilkin oksidlərin yalnız iki fazası müşahidə olunur: Fe₂O₃ və Co₃O₄, ZnO və Co₃O₄, MgO və Co₃O₄.

Müəyyən edilmişdir ki, izomerləşmə reaksiyasında Fe-Co-O katalizatorları içərisində ilkin elementlərin ekvivalent nisbəti ilə alınmış nümunələr aktivdir, eyni zamanda Zn-Co-O və Mg-Co-O katalitik sistemləri içərisində elementlərdən biri üstünlük təşkil edən nümunələr daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərir.

İşin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, sintez edilmiş dəmir-kobalt, sink-kobalt və maqnezium-kobalt oksid katalizatorları etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında yüksək aktivlik göstərərək hidrogenin yüksək çıxımını təmin edirlər. Sintez edilmiş kobalt tərkibli katalizatorlar bütün aparılmış tədqiqatlar ərzində öz aktivliyini itirmədən stabil olaraq qalırlar. Alınmış kobalt tərkibli

katalizatorlar, onların sonrakı modifikasiya edilmiş nümunələri etanolun hidrogenə buxar konversiyası prosesində pilot sınağı üçün təqdim edilmişlər.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və respublika konfranslarında məruzə edilmiş və müzakirə edilmişdir: Gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2014), Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» (Санкт-Петербург, 2014), Республиканская научная конференция посвященной академику Т.Н.Шахтактинскому (Баку, 2015), IV Всероссийская конференция по органической химии (Москва 2015), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016).

Nəşrlər. Dissertasiya işinin mözusu üzrə 12 elmi əsər, o cümlədən, 7 məqalə, 5 məruzə tezisi dərc edilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və strukturu. İş 145 səhifədə şərh edilmiş, tərkibində 39 cədvəl və 33 şəkil vardır. Dissertasiya gırışdən, beş fəsildən, nəticələr və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Birinci fəsil dövrü ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir ki, burada etanolun müxtəlif kimyəvi birləşmələrə çevrilməsi proseslərinə aid olan məsələlərin müasir vəziyyəti ətraflı göstərilmişdir. Müxtəlif katalitik sistemlər o cümlədən kobalt tərkibli katalizatorlar üzərində etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyası, kobalt tərkibli katalizatorlar nəzərdən keçirilmişdir.

İkinci fəsildə katalizatorların hazırlanma metodikasını təsvir edilmiş, katalizatorların aktivliyinin öyrənilməsi üçün qurğu, xammal və reaksiya məhsullarının analiz üsullarının, katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi üsullarının izahı verilmişdir.

Üçüncü fəsil binar kobalt tərkibli katalizatorların sintezinə və müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla onların tədqiqinə həsr edilmişdir.

Dördüncü fəsildə etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında sintez edilmiş binar kobalt tərkibli katalizatorların aktivliyinin öyrənilməsinə dair nəticələr verilmişdir.

Beşinci fəsildə işdə alınmış təcrübi dəlillər müzakirə edilmişdir. Kobalt tərkibli katalizatorların faza tərkibi və onların katalitik aktivliyi arasında qarşılıqlı əlaqə nəzərdən keçirilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Etanolun hidrogenə binar Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O katalizatorları üzərində buxar konversiyası reaksiyasının tədqiqi. Binar kobalt tərkibli katalizatorlar dəmir, sink, maqnezium və kobalt nitratın sulu məhlullarının birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Alınmış qarışıq 95-100°C-də buxarlandırılır, sonra əmələ gələn çöküntü 100-120°C-də qurudulur və daha sonra isə azot oksidləri tam ayrılana qədər 250°C temperaturda parçalanır. Alınmış bərk kütlə 700°C-də 10 saat ərzində közərdilmişdir.

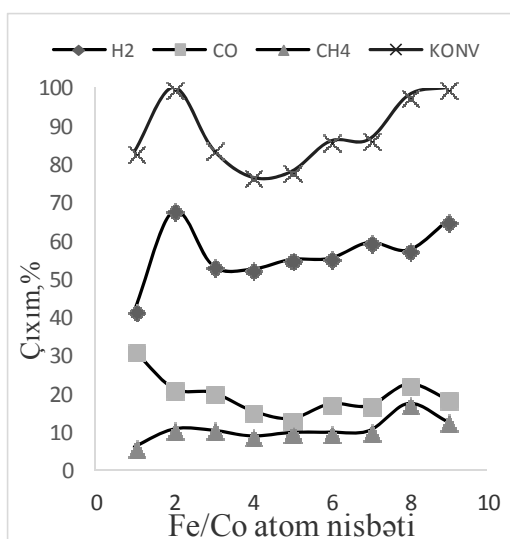
Ümumiyyətlə, tərəfimizdən aşağıdakı şərtlərə cavab verən 27 katalizator nümunəsi hazırlanmışdır:

mA/nB , burada A – Fe, Zn, Mg; B – Co, $m, n = 1 \div 9$, $m+n = 10$

Etanolun buxar konversiyası reaksiyasında kobalt əsasında katalizatorlar yüksək aktivlik nümayiş etdirir. Tərəfimizdən həmçinin etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında maqnezium, sink və dəmir əlavələri ilə kobalt tərkibli katalizatorların aktivliyi tədqiq edilmişdir. Bu tədqiqatların nəticələri dissertasiyanın dördüncü fəslində göstərilmişdir. Bu fəsilə kobalt katalizatorlarının müxtəlif səth və struktur xassələrinin etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında onların aktivliyinə təsirinin nəticələrinin müzakirəsi verilmişdir.

Etanolun buxar konversiyası reaksiyasında Fe-Co-O oksid katalizatorlarının aktivliyinə təbii ki, dəmir və kobaltın atom nisbəti təsir göstərməlidir. Şəkil 1-də dəmirin kobalta atom nisbətinin 650°C-də etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyası məhsullarının çıxımına təsiri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, katalizatorun tərkibində dəmirin miqdarının artması ilə hidrogenin çıxımı əvvəlcə artır və Fe:Co=2:8 katalizatorunda 67.9% təşkil edir. Katalizatorun tərkibində dəmirin sonrakı artımı Fe:Co=4:6 katalizatorunda 52.5%-dək azalmasına gətirib çıxarır və bundan sonra Fe:Co=9:1 katalizatorunda tədricən artır. Analoji mənşərə katalizatorun tərkibinin dəyişməsi ilə konversiyanın dəyişməsi üçün də müşahidə edilir. Karbon monooksidin çıxımı əvvəlcə tədricən azalır, bundan sonra katalizatorun tərkibinin dəyişməsi ilə praktiki olaraq dəyişmir, eyni zamanda katalizatorun tərkibində dəmirin

miqdarının artması ilə metanın çıxımında əsaslı dəyişikliklər hiss olunur.

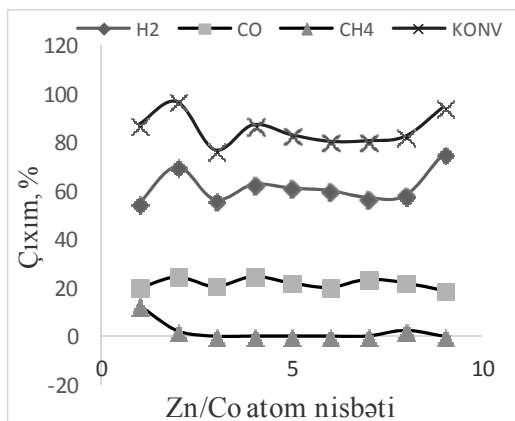


Şəkil 1. Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında dəmir-kobalt katalizatorlarının aktivliyinin onların tərkibindən asılılığı. T = 650°C

Beləliklə, demək olar ki, binar Fe-Co-O katalizatoru etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında kifayət qədər yüksək aktivlik nümayiş etdirərək etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyası üçün yüksək aktiv və selektiv katalizatorun alınması məqsədilə onların sonrakı modifikasiyası üçün əsas ola bilər.

Sinkin kobalta atom nisbətinin 650°C-də etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyası məhsullarının çıxımına təsiri şəkil 2-də göstərilmişdir. Şəkil 2-dən görünür ki, katalizatorun tərkibində sink oksidin miqdarının artması ilə hidrogenin çıxımı Zn-Co=2-8 katalizatorunda 70.4%-dək artır və bundan sonra Zn-Co=3-7 katalizatorunda 56.1%-dək azalır. Katalizatorun tərkibində sinkin miqdarının sonrakı artımı hidrogenin çıxımında hər hansı bir dəyişikliyə gətirib çıxarmır. Analoji asılılıq etanolun konversiyası üçün də müşahidə edilir. Şəkil 2-dən görünür ki, etanolun maksimal konversiyasının qiyməti 97.1%-ə bərabərdir. Şəkildən həmçinin görünür ki, metanın və karbon monooksidin çıxımı sink-kobalt oksid katalizatorlarının tərkibindən praktiki olaraq asılı deyil, baxmayaraq

ki, karbon monooksidin əmələ gəlməsi yalnız Zn-Co=1-9 nümunəsində nisbətən çox müşahidə edilir. Karbon monooksid və metanın maksimal çıxımları həmin temperaturda uyğun olaraq 13.1% və 24.8%-dən çox olmur.

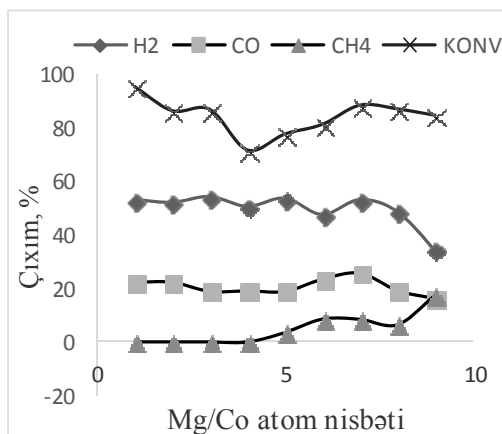


Şəkil 2. Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında sink-kobalt katalizatorlarının aktivliyinin onların tərkibindən asılılığı. T = 650°C

Reaksiya məhsullarının çıxımının maqnezium-kobalt oksid katalizatorlarının tərkibindən asılılığı 650°C temperaturda şəkil 3-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, katalizatorun tərkibində maqnezium oksidin miqdarının artması ilə etanolun konversiyası Mg:Co=4:6 katalizatorunun iştirakı ilə 71.5%-dək azalır və sonra Mg:Co=7:3 katalizatorunda maksimumdan (88.3%) keçir. Hidrogenin çıxımı Mg:Co=7:3 nümunəsinə qədər katalizatorun tərkibindən praktiki olaraq asılı deyil, sonra isə Mg:Co=9:1 katalizatorunda 34.3%-dək azalır. Şəkildən görünür ki, karbon monooksidin çıxımı katalizatorun tərkibində maqneziumun miqdarının dəyişməsi ilə praktiki olaraq dəyişmir, eyni zamanda metanın əmələ gəlməsi Mg:Co=5:5 nümunəsi ilə başlayır (metanın əmələ gəlməsi yalnız maqnezium ilə zəngin katalizatorlarda müşahidə edilir) və katalizatorun tərkibində maqneziumun miqdarının artması ilə artır. Şəkil 3-dən həmçinin görünür ki, 650°C-də metan və karbon monooksidin maksimal çıxımları uyğun olaraq 17.3% və 25.5%-dən çox olmur.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar əsasında söyləmək olar ki, Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O katalizatorları etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər.

Hidrogenin əmələ gəlməsi reaksiyasında Mg:Co=1:9 və Mg:Co=7:3 tərkibli katalizatorlar ən yüksək aktivlik göstərilir. Sink-kobalt və maqnezium-kobalt oksid sistemlərində isə kobaltla zəngin olan katalizator nümunələri hidrogenin əmələ gəlməsində aktivdirlər.



Şəkil 3. Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında maqnezium-kobalt katalizatorlarının aktivliyinin onların tərkibindən asılılığı. T = 650°C

Binar kobalt tərkibli katalizatorlarının termoqravimetrik üsulla tədqiqi. Kobalt tərkibli katalizatorların hazırlanması şəraitinin aşkar edilməsi məqsədilə tərəfimizdən hazırlanmış sink-kobalt oksid katalizatorların termoqravimetrik tədqiqatları aparılmışdır. Nümunələrin termoqravimetrik tədqiqatları TGA Q50 analizatorunda aparılmışdır. Nümunələrin qızdırılması 20-dən 600°C-dək dəqiqədə 20°C sürətlə aparılır. Alınmış nümunələrin termoqrammaları differensial skanlaşdırıcı kalorimetrdə DSC823 öyrənilmişdir. Nümunələrin qızdırılması 50-dən 600°C-dək dəqiqədə 10°C sürətlə aparılır.

Müxtəlif tərkibli sink-kobalt oksid katalizator nümunələrinin termoqrammalarından görünür ki, kobalt ilə zəngin (Zn-Co=1-9) nümunədə 330°C və 380°C-də iki böyük ekzo effekt müşahidə edilir. 330°C-də birinci ekzo effekt kobalt nitratin parçalanmasına uyğun gəlir, eyni zamanda 380°C-də ikinci ekzo effekt CoO-nun Co₃O₄-yə çevrilməsinə aiddir. Zn-Co=5-5 nümunəsinin termoqrammasında bir ekzo və bir endo effekt görünür. Bu effektlərin intensivliyi təxminən bərabərdir.

Zn-Co=9-1 nümunəsinin termogrammasında 250°C-də maksimum ilə bir böyük endo effekt və 330°C-də maksimum ilə bir kiçik ekzo effekt vardır. 250°C-də endo effekt sink karbonatın, 330°C-də ekzo effekt kobalt asetatın parçalanmasına uyğun gəlir. Bütün nümunələrin termogrammalarını müqayisə edərək demək olar ki, nümunələrin tərkibində kobalt oksidin miqdarının artması ilə 250°C-də endo effektin qiyməti azalır, 330°C-də ekzo effekt isə artır. Kobalt ilə zəngin nümunədə CoO-nun Co₃O₄-ə çevrilməsinə uyğun gələn 380°C-də ikinci intensiv ekzo effekt meydana çıxır. Tədqiq edilmiş nümunələrin termogrammalarından bu nəticəyə gəlmək olar ki, közərmə zamanı ilkin nümunələrin fiziki-kimyəvi çevrilmələri əsasən 400°C-yə qədər başa çatır.

Müxtəlif tərkibli sink-kobalt oksid nümunələrinin közərməsi zamanı çəkinin dəyişməsindən görünür ki, bütün nümunələrdə çəkinin azalması artıq 30-40°C-də başlayır və bu proses 100°C-yə qədər davam edir. Bu, əsasən sink karbonatda su itkisi ilə əlaqədardır.

Zn-Co=1-9 nümunəsinin közərdilməsi zamanı kütlə itkisi əyrisi bir çox sınımlarla müşahidə edilir. 100°C-də nümunənin kütlə itkisini suyun ayrılmasına, 140-160°C-də kütlənin azalmasını kristallaşmış suyun ayrılmasına, 250 və 325°C-də başlayan kütlə azalması proseslərini isə uyğun olaraq əsasi sink karbonat və kobalt asetatın parçalanmasına aid etmək olar. İlkin nümunənin tam parçalanması 375°C-də başa çatır. Belə ki, bu nümunə əsasən kobalt asetatdan ibarətdir və ona görə də burada kütlə itkisi ən böyükdür və təxminən 56.4% təşkil edir.

Zn-Co=5-5 nümunəsində həmçinin katalizatorun kütlə itkisi əyrisində 4 sınma müşahidə edilir. Əvvəlki nümunədən fərqli olaraq, Zn-Co=5-5 nümunəsində 150 və 325°C-də kütlə itkisi belə intensiv deyil və nümunənin kütlə itkisi prosesi artıq 350°C-də başa çatır. Əyridə 100°C-də birinci sınma əsasi sink karbonatdan suyun ayrılmasına aiddir. Kütlə itkisi əyrisində 250 və 350°C-də ikinci və üçüncü sınma onu göstərir ki, nümunələrin kütlə itkisində hər iki ilkin maddənin, məhz əsasi sink karbonatın və kobalt asetatın parçalanması aşkar üstünlük təşkil edir. Zn-Co=5-5 nümunəsində ümumi kütlə itkisi əvvəlki nümunələrə nisbətən azdır və 46.4% təşkil edir.

Zn-Co=9-1 nümunəsi üçün kütlə itkisi əyrisində 100°C-də nümunənin birinci kütlə itkisi artıq yuxarıda deyildiyi kimi adsorbsiya olunmuş suyun ayrılmasına uyğun gəlir. Temperaturun artması zamanı nümunələrin kütləsinin növbəti kəskin itkisi təxminən 250°C-də başlayır və 320°C-yə qədər davam edir. Bu, əsasi sink karbonatın sink oksidə qədər parçalanması ilə əlaqədardır. Temperaturun sonrakı artımı praktiki olaraq Zn-Co=9-1 nümunəsinin kütləsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmır. Bu zaman ilkin nümunənin ümumi kütlə itkisi 31% təşkil edir. Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək demək olar ki, binar Zn-Co-O sisteminin tərkibində sinkin miqdarının artması ilə közərmə zamanı itkilər Zn-Co=1-9 nümunəsində 56.4%-dən Zn-Co=9-1 nümunəsində 31%-dək azalır.

Beləliklə, aparılmış termoqrafik və termoqravimetrik analizlər əsasında demək olar ki, nümunələrin közərməsi zamanı kütlə və tərkibin dəyişməsi 400°C-yə qədər başa çatır. Ona görə də gələcəkdə sink-kobalt oksid katalizatorlarının sintezi zamanı onların közərdilməsini 400°C-dən yuxarı temperaturda aparmaq lazımdır.

Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O katalizatorlarının xüsusi səthinin müəyyən edilməsi. Müqayisəli qiymətləndirmə üçün tərəfimizdən həmçinin fərdi kobalt, maqnezium, sink və dəmir oksidlərinin xüsusi səthləri ölçülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, kobalt oksidin xüsusi səthi 9,8 m²/q, dəmir oksidin 38 m²/q, sink oksidin 4,0 m²/q və maqnezium oksidin 15,9 m²/q-dır. Azotun desorbsiyası üsulu ilə Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O katalizatorlarının xüsusi səthinin ölçülməsinin nəticələri cədvəl 3.2-də göstərilmişdir.

Cədvəldən görünür ki, binar Mg-Co-O sistemləri üçün katalizatorun tərkibində maqneziumun miqdarının artması ilə xüsusi səth praktiki olaraq dəyişmir, Mg-Co=4-6 tərkibli katalizatordan başlayaraq artır, Mg-Co=7-3 katalizatorunda maksimuma (14.1 m²/q) çatır və bundan sonra Mg-Co=9-1 tərkibli katalizatorda 7.9 m²/q-dək azalır. Zn-Co-O katalitik sistemi üçün praktiki olaraq analoji mənzərə müşahidə edilir. Yalnız bu halda xüsusi səthin maksimal qiyməti Zn-Co=5-5 və Zn-Co=6-4 nümunələrində müşahidə edilir. Bu katalitik sistem üçün xüsusi səth 3.5 m²/q-dan 12.2 m²/q-dək dəyişir. Əvvəlki iki seriya katalitik sistemlərdən fərqli olaraq Fe-Co-

O sisteminin xüsusi səthi katalizatorun tərkibində dəmir oksidin miqdarının artması ilə artır. Cədvəldən görüldüyü kimi Fe-Co-O sisteminin xüsusi səthi Fe-Co=1-9 katalizatorunda 3.9 m²/q-dan Fe-Co=9-1 katalizatorunda 23.4 m²/q-dək dəyişir.

Cədvəl 1.

Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O katalizatorlarının xüsusi səthinin ölçülməsinin nəticələri

Katalizatorun tərkibi	Katalitik sistem, m ² /q		
	Fe-Co-O	Zn-Co-O	Mg-Co-O
Co ₃ O ₄	9.8	9.8	9.8
1-9	3.9	3.5	3.1
2-8	5.8	3.5	2.9
3-7	7.2	8.3	3.2
4-6	9.4	3.6	4.8
5-5	12.3	12.2	5.2
6-4	12.2	12.1	10.6
7-3	14.9	7.9	14.1
8-2	13.2	11	11.9
9-1	23.4	7.6	7.9
MgO, ZnO, Fe ₃ O ₄	38,0	4.0	15,9

Beləliklə, söyləmək olar ki, binar kobalt tərkibli katalizatorların xüsusi səthi 3-dən 24 m²/q-a qədər hədlərdə dəyişir. Binar katalizatorların xüsusi səthinin ölçüsü həm ikinci əlavə edilən elementdən, həm də onların nisbətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O katalizatorlarının rentgenoqrafik tədqiqi. Hazırlanmış katalizatorların faza tərkibinin rentgenoqrafik tədqiqatları “Bruker” (Almaniya) şirkətinin “D2 Phaser” avtomatik toz difraktometrində (CuK_α-şüalanma, Ni-süzgəc) aparılmışdır.

Mg-Co-O katalizatorların rentgenoqramın analizi göstərir ki, (4Mg - 6Co) və (5Mg - 5Co)-dan başqa bütün nümunələr iki fazadan: MgO və Co₃O₄ ibarətdir və hamısında komponentlərin faiz nisbəti saxlanılır. Difraksiya mənzərəsində reflekslərin intensivliyinin qanunauyğun dəyişikliyi bunu göstərir. (4Mg-6Co) və (5Mg-5Co) nisbətlərinin vəziyyətinin ətraflı analizi üçün “PIP” proqramından istifadə edilmişdir ki, bu da difraksiya mənzərəsinin

istənilən sahəsini böyütməyə imkan verir. Nəticələr göstərir ki, bəzi hallarda bir refleks şəklində görünən əslində bir neçə refleksə parçalanmışdır. Hərtərəfli rentgenfaza analizi göstərir ki, Mg-Co-O sistemində (4Mg-6Co) nisbətində aşağıdakı fazalar əmələ gəlir: MgO, MgO₂, Co₃O₄, CoCo₂O₄ və Co_{2.82}O₄, (5Mg - 5Co) nisbətində isə: MgO, MgO₂, Co_{2.77}O₄, Co_{2.82}O₄ və CoCo₂O₄ fazaları əmələ gəlir.

Zn-Co-O katalizatorunun rentgenoqrafik rentgenoqramların analizi göstərir ki, bütün nümunələrdə komponentlərin Zn/Co faiz nisbəti saxlanılır. Difraksiya mənzərəsində reflekslərin intensivliyinin qanunauyğun dəyişikliyi də bunu göstərir.

Fe-Co-O katalizatorunun rentgenfaza analizi əsasında aşkar edilmişdir ki, Fe-Co-O katalizatoru sistemində iki faza: Fe₂O₃ və Co₃O₄ əmələ gəlir. Qeyd etmək lazımdır ki, iki halda: 6Fe/4Co və 5Fe/5Co nisbətlərində Fe₂O₃ əvəzinə Fe_{1.987}O₃ əmələ gəlir.

Beləliklə, binar kobalt tərkibli sistemlərin rentgenfaza analizi əsasında müəyyən edilmişdir ki, bütün üç sistemdə əsasən ilkin oksidlərin iki fazasının formalaşması müşahidə edilir.

Tərəfimizdən həmçinin "D2 Phaser" cihazında DIFFRAC.EVA proqramı üzrə bütün nümunələrin kristalliklik dərəcəsi hesablanmışdır və nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2

Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O sistemlərində nümunələrin kristallikliyi

Mg-Co-O sistemi		Zn-Co-O sistemi		Fe-Co-O sistemi	
Mg:Co nisbəti	Kristalliklik, %	Zn:Co nisbəti	Kristalliklik, %	Fe:Co nisbəti	Kristalliklik, %
1:9	14.9	1:9	14.7	1:9	16.6
2:8	14.7	2:8	18.1	2:8	21.2
3:7	15.9	3:7	16.6	3:7	16.7
4:6	16.3	4:6	18.3	4:6	17.4
5:5	17.9	5:5	21.4	5:5	23.3
6:4	15.4	6:4	23.0	6:4	28.4
7:3	17.8	7:3	31.1	7:3	26.2
8:2	19.2	8:2	40.5	8:2	36.7
9:1	31.9	9:1	68.5	9:1	37.5

Cədvəldən görünür ki, Mg-Co-O sistemi üçün nümunələrin kristallikliyi onların tərkibində maqneziumun miqdarının Mg:Co=1:9

katalizatorunda 14.9%-dən Mg:Co=9:1 katalizatorunda 31.9%-dək artması ilə artır. Praktiki olaraq analoji asılılıqlar digər sistemlər üçün də alınmışdır. Belə ki, Zn-Co-O sistemi üçün onların tərkibində sinkin miqdarının Zn:Co=1:9 katalizatorunda 14.7%-dən Zn:Co=9:1 katalizatorunda 68.5%-dək artması ilə nümunələrin kristallikliyi artır, Mg-Co-O sistemində isə kristalliklik dərəcəsi Fe:Co=1:9 katalizatorunda 16.6%-dən Fe:Co=9:1 katalizatorunda 31.9%-dək artır.

Mg-Co-O, Zn-Co-O və Fe-Co-O katalizatorlarının İQ-spektroskopik tədqiqi. Kobalt tərkibli katalizatorlar üzərində etanolun buxar konversiyası zamanı əmələ gələn səth kompleksləri stasionar şəraitdə tədqiq edilmişdir. Fe-Co-O, Mg-Co-O və Zn-Co-O oksid sistemlərinin İQ-spektrləri $400-4000\text{ sm}^{-1}$ sahəsində «Nicolet-IS10» İQ-Furye spektrofotometrində çəkilmişdir. Həmçinin müqayisə üçün binar kobalt tərkibli katalizatorların tərkibinə daxil olan ilkin kobalt, dəmir, maqnezium və sink oksidlərin İQ-spektrləri də çəkilmişdir. Bu məqsədlə etanolun buxar konversiyası reaksiyası şəraitində işlənmiş katalizator toz şəklində ovulur, xüsusi küvetə doldurulur və İQ-spektroskopik tədqiqatlar aparılmışdır. Beləliklə, işlənmiş bütün binar kobalt tərkibli katalizatorlar, həmçinin ilkin oksidlər tədqiq edilmişdir.

Aparılmış İQ-spektroskopik tədqiqatlar göstərir ki, bütün tədqiq edilmiş oksidlərin spektrlərində eyni udulma zolaqları: 884, 1054, 1251, 1405, 2900, 2988 və 3666 sm^{-1} görünür. Ən intensiv zolaqlar 1054, 2900 və 2988 sm^{-1} hesab edilir.

1140 sm^{-1} udulma zolağı ən intensiv hesab edilir və ədəbiyyat dəlilləri əsasında onları alkoqolyat tipli aralıq komplekslərə P-CH₂-O aid etmək olar.

$1251 - 1405\text{ sm}^{-1}$ orta intensivlikli udulma zolaqları, ədəbiyyatda da qeyd olunduğu kimi katalizatorların səthində adsorbsiya olunmuş etanolun İQ-spektrlərinə uyğun gəlir. Bu udulma zolaqlarını səthlə zəif əlaqədə olan etanol molekulunda C-H rabitəsinin deformasiyalı titrəməsinə aid etmək olar. İQ-spektrlərin yüksək tezlikli sahəsində 2900 və 2988 sm^{-1} -də intensiv cütləşmiş zolaqlar, həmçinin 3666 sm^{-1} -də az intensivlikli zolaqlar mövcuddur. 2800-dən 3000 sm^{-1} -ə qədər cütləşmiş zolaqlar ədəbiyyat dəlillərinə

görə adsorbsiya olunmuş etil spirtində C-H rabitəsinə aiddir 3666 sm^{-1} zolağı hidrosil (OH qrupu) qrupunun valent titrəməsinə aid edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, İQ-spektrlərdə bütün müşahidə edilən zolaqların intensivliyi aşağıdakı ardıcılıq üzrə dəyişir: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{ZnO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MgO}$

Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında işlənmiş, müxtəlif tərkibli binar Fe-Co-O katalizatorlarının İQ-spektrlərində aşağıdakı udulma zolaqları mövcuddur: $876, 1152$ və 1455 sm^{-1} . Bu udulma zolaqlarının intensivliyi Fe-Co=9-1 nümunəsində olduqca yüksəkdir. Katalizatorun tərkibində kobaltın miqdarının artması ilə spektrlərdə müşahidə edilən zolaqların intensivliyi kəskin azalır və Fe-Co=7-3 nümunəsindən başlayaraq onların intensivliyi çox aşağı olur. 1152 sm^{-1} udulma zolağını alkoqolyat tipli aralıq kompleksə P-CH₂-O aid etmək olar. İQ-spektrlərdən həmçinin söyləmək olar ki, 1455 sm^{-1} udulma zolağı karbonat-karboksilat strukturuna aiddir.

Binar Mg-Co-O katalizatorlarının İQ-spektrlərində aşağıdakı udulma zolaqları: $890, 1065, 1250, 1405, 2900, 2988$ və 3666 sm^{-1} müşahidə edilir. Demək olar ki, Mg-Co-O katalizatorlarının spektrlərində fərdi oksidlərdə olduğu kimi zolaqlar müşahidə edilir. Fərdi oksidlərdə olduğu kimi, ən intensiv zolaqlar $1054, 2900$ və 2988 sm^{-1} hesab edilir. Binar katalizatorun tərkibində maqneziumun miqdarının artması ilə spektrlərdə müşahidə edilən zolaqların intensivliyi Mg-Co=5-5 nümunəsində maksimuma çatır. Katalizatorun tərkibində maqneziumun miqdarının sonrakı artımı müşahidə edilən zolaqların intensivliyinin azalmasına gətirib çıxarır və Mg-Co=5-5 nümunəsində onların intensivliyi praktiki olaraq sıfıra bərabər olur ki, bu da katalizator səthində adsorbsiya olunmuş birləşmələr və komplekslərin cüzi iştirakını göstərir.

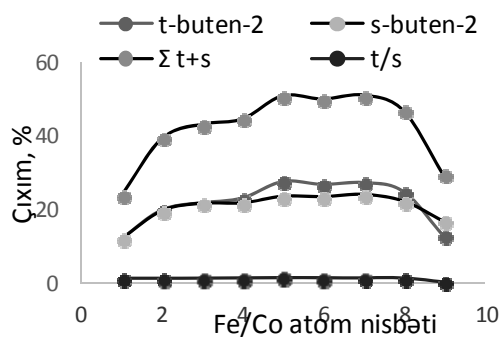
Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında işlənmiş, müxtəlif tərkibli binar Zn-Co-O katalizatorlarının İQ-spektrlərində aşağı intensivlikli bir neçə: $903, 1135, 1352$ və 1507 sm^{-1} , zolaqlar mövcuddur. Alınmış spektrlərdən həmçinin görünür ki, bütün tədqiq edilən katalizatorlarda müşahidə edilən zolaqların intensivliyi praktiki olaraq sıfıra yaxın olur.

Beləliklə, aparılmış İQ-spektroskopik tədqiqatlar əsasında demək olar ki, fərdi oksidlər və binar Mg-Co-O katalizatorlarının səthində eyni səth birləşmələri iştirak edir, eyni zamanda binar Fe-

Co-O və Zn-Co-O katalizatorlarının səthində az miqdarda digər tipli səth kompleksləri mövcuddur.

Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında kobalt tərkibli katalizatorların aktivliyinin tədqiqi. Dəmir kobalt oksid katalizatorları üzərində buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasının tədqiqinin nəticələri şəkil 4-də göstərilmişdir. Dəmir kobalt oksid katalizatorları üzərində buten-1-in izomerləşməsi 200°C temperaturda başlayır. Şəkildən görüldüyü kimi katalizatorun tərkibində kobaltın miqdarının artması ilə Fe-Co=6-4 tərkibli katalizatorada buten-2-nin çıxımı maksimumdan keçir. Trans izomerin sis izomərə nisbəti praktiki olaraq dəyişmir və 1.2-yə bərabərdir. Bu katalizatorun səthində həm Lyuis, həm də Brensted turşu mərkəzləri və eyni zamanda onların nisbətinin təxminən eyni olmasını bizə deməyə imkan verir.

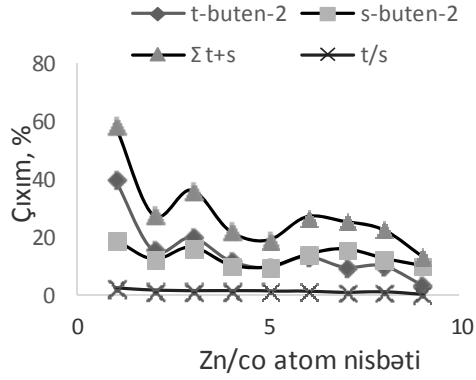
Şəkil4-dən görünür ki, Fe-Co-O katalizatorunun tərkibində kobaltın miqdarının artması ilə izomerləşmə reaksiyasında onun aktivliyi ekvivalent nisbətli katalizatorlarda maksimumdan keçir.



Şəkil 4. Trans və sis buten-2-nin çıxımının Fe-Co-O katalizatorlarının tərkibindən asılılığı.

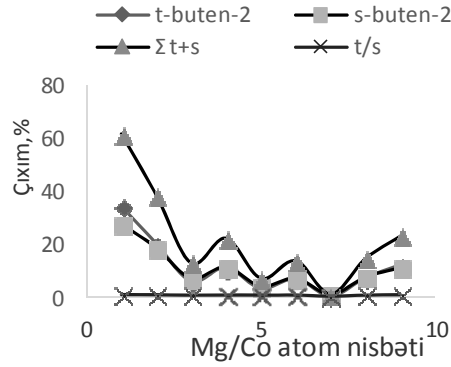
Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında sink kobalt oksid katalizatorlarının aktivliyinin nəticələri şəkil 5-də göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, katalizatorun tərkibində sinkin miqdarının artması ilə izomerləşmə surəti azalır və Zn-Co=9-1 də buten-2 nin çıxımı 13.9% bərabər olur. Trans izomerin sis izomərə nisbəti 0-dan 2.1-dək artır. Bu onu göstərir ki, Zn-Co-O katalizatorları səthində miqdarlarının nisbəti trans və sis buten-2

izomerlərinin nisbətində bərabər olan Lyuis və Brensted turşu mərkəzləri mövcuddur.



Şəkil 5. Trans və sis buten-2-nin çıxımının Zn-Co-O katalizatorlarının tərkibindən asılılığı.

Magneziyum kobalt oksid katalizatorlarının aktivliyinin buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında öyrənilməsi üzrə məlumatlar şəkil 6-da göstərilmişdir.



Şəkil 6. Trans və sis buten-2-nin çıxımının Mg-Co-O katalizatorlarının tərkibindən asılılığı.

Mg-Co-O katalizatorunun tərkibinin trans və sis buten-2-lərin çıxımına təsiri nəticələrindən görünür ki, katalizatorun tərkibində magneziumun miqdarının artması ilə buten-2-nin ümumi çıxımı Mg-

Co=1-9 katalizatorunda 61.7% dən 5.7% (Mg-Co=1-9) qədər azalır və sonra yenidən 23.1%-ə kimi (Mg-Co=9-1) artır.

Trans izomerin sis izomerə nisbəti praktiki olaraq 1.1-ə bərabər olaraq sabit qalır. Demək olar ki, Lyuis və Brensted turşu mərkəzlərinin nisbi miqdarı Mg-Co-O katalizatorunun tərkibindən praktiki olaraq asılı deyil.

Beləliklə, binar kobalt tərkibli katalizatorlar üzərində buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasının öyrənilməsi əsasında müəyyən edilmişdir ki, Fe-Co-O katalizatorları içərisində ilkin elementlərin ekvimolyar nisbətləri ilə alınmış nümunələr, Zn-Co-O və Mg-Co-O katalitik sistemləri içərisində isə elementlərdən biri üstünlük təşkil edən nümunələri daha aktivdirlər.

NƏTİCƏLƏR

1. Binar Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O oksid katalizatorları sintez edilmiş və etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında yüksək aktivlik nümayiş etdirmələri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, oksidlərdən biri üstünlük təşkil edən katalizator nümunələri etanolun buxar konversiyası reaksiyasında yüksək aktivliklə bərabər yüksək selektivliyə də malikdirlər.
2. Termoqrafik və termoqravimetrik tədqiqatların nəticələri göstərir ki, fiziki-kimyəvi çevrilmələr, həmçinin közərdilmə zamanı ilkin nümunənin tərkib və kütləsinin dəyişməsi 400°C-yə qədər başa çatır. Ona görə də sintez zamanı kobalt tərkibli oksid katalizatorların közərdilməsini 400°C-dən yuxarı temperaturda aparmaq məqsədə uyğun hesab edilir.
3. Binar Fe-Co-O, Zn-Co-O və Mg-Co-O sistemlərinin rentgenfaza analizi aparılaraq müəyyən edilmişdir ki, bütün üç sistemdə əsasən iki ilkin oksid fazasının: Fe₂O₃ və Co₃O₄, ZnO və Co₃O₄, MgO və Co₃O₄ formalaşması müşahidə olunur.
4. Sintez edilmiş katalizatorlar buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, izomerləşmə reaksiyasında Fe-Co-O katalizatorları içərisində ilkin elementlər ekvimolyar nisbətində olan nümunələr aktivdir, eyni zamanda Zn-Co-O və Mg-Co-O katalitik sistemləri

- içerisində tərkibindəki elementlərdən biri üstünlük təşkil edən nümunələr də aktivdirlər.
5. Katalizatorların səthinin turşu-əsasi xassələrinin təsirinin tədqiqi göstərir ki, binar dəmir-kobalt oksid katalizatorlarının iştirakında etanolun buxar konversiyası reaksiyasında hidrogenin əmələ gəlməsi müəyyən güclü, maqnezium-kobalt oksid nümunəsində orta turşu mərkəzlərində, sink-kobalt oksid katalizatorlarında hidrogenin əmələ gəlməsi isə əsasi təbiətli mərkəzlərdə baş verir.
 6. Katalizatorların kristallikliyinə etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasında onların aktivliyinə təsirinin öyrənilməsi göstərir ki, Fe-Co-O və Zn-Co-O katalitik sistemlərində kristalliklik dərəcəsinin artması hidrogenin çıxımının artmasına səbəb olur, Mg-Co-O katalizatorunda isə hidrogenin çıxımının azalmasına gətirib çıxarır.
 7. Etanolun hidrogenə buxar konversiyası reaksiyasının məhsullarının çıxımının xüsusi səthdən asılılığının tədqiqi göstərir ki, binar kobalt tərkibli katalizatorların xüsusi səthinin artması bütün katalitik sistemlərdə əsas reaksiya məhsulu olan hidrogenin çıxımını azaldır.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı məqalə və tezislərdə çap edilmişdir:

1. С.А.Герайбейли, С.М.Алиева, В.Л.Багиев, Ф.З.Абузерли, О реакции паровой конверсии этанола в водород на Fe-Co-O катализаторах, Известия высших технических учебных заведений Азербайджана, 2014, № 5, с. 31
2. Ф.З.Абузерли, Исследование реакции паровой конверсии этанола в водород на железо-кобальт оксидных катализаторах, Гәnc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı. Materiallar, Bakı, 2014, s.120
3. Ф.З.Абузерли, С.А.Герайбейли, В.Л.Багиев, Термодинамическое исследование реакции паровой конверсии этанола в водород, Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии» Санкт-Петербург, 10–13 ноября 2014 с.177

4. Ф.З.Абузерли, В.Л.Багиев, Изучение активности Mg-Co-O катализаторов в реакции паровой конверсии этанола в водород, IV все российская конференция по Органической химии. Сборник тезисов. Москва, 2015, с. 92
5. Ф.З.Абузарли, В.Г.Мурадханлы, В.Л.Багиев, Д.И.Мирзаи, Исследование реакции паровой конверсии этанола в водород на цинк-кобальт оксидной системе, Тезисы докладов республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею академика ТогрулаШахтагтинского, Баку, 2015, с. 61
6. Ф.З.Абузерли, В.Л.Багиев, Активность Mg-Co-O оксидных катализаторов в реакции паровой конверсии этанола в водород, Журнал «Химические проблемы», Баку, 2016, с.80
7. F.Z.Abuzarli, V.L.Baghiyev., The activity of the zinc-cobalt oxide system in the reaction of ethanol steam reforming, Azerbaijan Chemical Journal, Baku, 2016, № 1, p.35
8. Ф.З.Абузерли, С.А.Герайбейли, В.Г.Мурадханлы, В.Л.Багиев, О реакции паровой конверсии этанола в водород на кобальт содержащих катализаторах, Научные известия, Сумгаит, 2016, № 1, с.40
9. Ф.З.Абузерли, В.Л.Багиев, Термогравиметрические исследования цинк- кобальт оксидных катализаторов, Научные известия, Сумгаит, 2016, № 2, с.42
10. F.Z.Abuzarli, V.L.Baghiyev, Influence of the crystallinity degree of cobalt-containing catalysts on their activity in the steam reforming reaction of ethanol into hydrogen, European Journal of Analytical and Applied Chemistry, 2016, № 2, p.15-18, https://ew-a.org/upload/iblock/de5/Chemistry-2_2016.pdf
11. Ф.З.Абузерли, Влияние удельной поверхности кобальтсодержащих катализаторов на их активность в реакции паровой конверсии этанола в водород, Проблемы современной науки и образования, Россия, 2016, № 17 (59), с. 23-26, <http://ipi1.ru/homepage/arkhiv-zhurnala.html>
12. Ф.З.Абузерли, В.Л.Багиев, Цинк-кобальт оксидная система как катализатор для реакции паровой конверсии

ФАРИДА ЗАИД ГЫЗЫ АБУЗАРЛИ

**ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД НА
БИНАРНЫХ КОБАЛЬТ СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Резюме

Термогравиметрические исследования показали, что все физико-химические превращения, а также изменения состава и массы исходного образца при его прокаливании прекращаются до 400°C. Поэтому термическую обработку кобальт содержащих оксидных катализаторов проводили при температуре 700°C.

На основании изучения активности синтезированных Fe-Co-O, Zn-Co-O и Mg-Co-O оксидных катализаторов в реакции паровой конверсии этанола в водород установлено, что высокой активностью и селективностью в образовании водорода обладают катализаторы с преобладанием одного из оксидов.

Рентгенографический анализ бинарных систем Fe-Co-O, Zn-Co-O и Mg-Co-O показал, что во всех трех системах наблюдается формирование в основном только двух фаз исходных оксидов, а именно Fe₂O₃ и Co₃O₄, ZnO и Co₃O₄ и MgO и Co₃O₄. Установлено, что в случае Fe-Co-O и Zn-Co-O каталитических систем увеличение степени кристалличности способствует росту выхода водорода, а в случае Mg-Co-O приводит к снижению выхода водорода.

Сопоставление активности синтезированных образцов в реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 с их активностью в реакции паровой конверсии этанола водород показало, что

образование водорода на бинарных железо-кобальт оксидных катализаторах проходит на кислотных центрах определенной силы, на цинк-кобальт оксидных катализаторах образования водорода протекает на центрах основной природы, а на магний-кобальт оксидных катализаторах образование водорода протекает на кислотных центрах. Найдено, что увеличение удельной поверхности изученных образцов приводит к снижению выхода водорода.

FARIDA ZAID ABUZARLI

STEAM REFORMING OF ETHANOL INTO HYDROGEN OVER BINARY COBALT-CONTAINING CATALYST

Abstract

Thermographic and thermogravimetric studies have shown that all physico-chemical transformations, as well as changes in the composition and mass of the initial sample during its calcination ends at 400°C. Therefore, the final thermal treatment of cobalt-containing oxide catalysts was carried out at a temperature of 700°C.

Based on the study of the activity of synthesized Fe-Co-O, Zn-Co-O and Mg-Co-O oxide catalysts in the reaction of steam reforming of ethanol into hydrogen it is found that catalysts with predominance of one of the oxides have high activity and selectivity in the hydrogen formation reaction.

X-ray phase analysis of binary systems Fe-Co-O, Zn-Co-O and Mg-Co-O showed that in all three systems, only two phases of initial oxides are formed, namely Fe₂O₃ and Co₃O₄, ZnO and Co₃O₄ and MgO and Co₃O₄. It was found that in the case of Fe-Co-O and Zn-Co-O catalytic systems increasing of the degree of crystallinity promotes an increase in the yield of hydrogen, and in the case of Mg-Co-O leads to a decreasing of the yield of hydrogen.

Comparison of the activity of synthesized samples in the butene-1 isomerization reaction into butenes-2 with their activity in the steam reforming of ethanol showed that the formation of hydrogen over binary iron-cobalt oxide catalysts takes place at acid

sites of a certain strength. In case of zinc-cobalt oxide catalysts, hydrogen production proceeds on the centers of the basic nature, while in case of magnesium-cobalt oxide catalysts the formation of hydrogen proceeds at the acid centers.

It is found that increasing of the specific surface area of binary cobalt containing catalysts on all catalytic systems leads to reducing of the yield of the hydrogen.

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

На правах рукописи

ФАРИДА ЗАИД ГЫЗЫ АБУЗАРЛИ

**ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД
НА БИНАРНЫХ КОБАЛЬТ СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Специальность: 2316.01 – Химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

23

Диссертации на соискание ученой
степени доктора философии по
химическим наукам

Баку - 2017