

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

METANTƏRKİBLİ QAZLARDAN HİDROGENİN ALINMASI PROSESİNİN ƏSAS MƏRHƏLƏLƏRİ ÜÇÜN QEYRİ-ÜZVİ NANOKOMPOZİT MATERİALLARIN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Sevil Tağı qızı Cəfərova**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun «Tərkibində əlvan metalları olan mineral xammalın emalı» laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçi:

texniki elmlər doktoru, professor
AMEA-nın müxbir üzvü

Mübariz Məcid oğlu Əhmədov

Rəsmi opponətlər:

kimya elmləri doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Baxtiyarlı

kimya elmləri doktoru, professor
AMEA-nın müxbir üzvü
İslam İsrəfil oğlu Mustafayev

kimya elmləri doktoru, professor
AMEA-nın müxbir üzvü
Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor
Yasin İsa oğlu Cəfərov

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

Dissertasiya Şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi Seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Hal hazırda metalların və/və ya onların oksidlərinin nanoölçülü hissəciklərini ehtiva edən kompozit materialların işlənilib hazırlanması istiqamətində fəal tədqiqatlar aparılır. Bu, əsasən, onların katalizator, adsorbent, yarımkeçiricilər, maqnit materialları və s. daxil olmaqla funksional materiallar kimi geniş tətbiq sahəsinə malik olmaları ilə bağlıdır.

Katalitik aktiv materialların yaradılması istiqamətində intensiv tədqiqatların əsas səbəbi bir çox proseslərin ənənəvi katalizatorlarının müasir tələblərə cavab verməməsidir, baxmayaraq ki, onlar əksər hallarda öz funksional xüsusiyyətlərinin maksimal həddinə çatmışdılar. Onların istehsalına olan tələblərə ətraf mühitə zərərli təsirin minimuma endirilməsi, xammal və enerji resurslarına, habelə daşınma xərclərinə son dərəcə aşağı məsrəfləri, xammalın potensialının artırılması və s. daxildir. Bu tələblərə əməl edilməməsi tam olaraq hidrogenin istehsalında istifadə olunan kompozit sistemlərə də aiddir¹. Ona görə də, yeni nəsil kompozit materialların yaradılması sahəsinə aid olan elmi nəşrlərin əhəmiyyətli hissəsi hidrogenin metandan istehsalının əsasını təşkil edən proseslər üçün katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanmasına həsr edilmişdir.

Tədqiqatçıların məhz bu prosesə yönəlmələri hidrogenin bir çox məhsulların istehsalı üçün əvəzedilməz xammal olmaqla yanaşı, gələcəkdə bərpa olunan və alternativ enerji mənbələrindən istifadə etməyə imkan verən universal enerji daşıyıcısı kimi qəbul edilməsi ilə əlaqədardır.

Hidrogenin alınması prosesinin əsas mərhələləri üçün yüksək metantərkibli ucuz xammal mənbəyinin (bio- və ya təbii qaz) əl çatan olması, ətraf mühitə zərərli təsirin azaldılmasının (BMT Konvensiyasının öhdəliklərinin yerinə yetirilməsi) və bioqazdan istifadənin artması ilə kənd ərazilərinin iqtisadi inkişafının mümkünlüyü məhz yeni kompozit materialların işlənilib hazırlanmasını zəruri edir və aparılan tədqiqatın **zamanında və perspektivli olduğunu** göstərir.

¹ Крылов, О.В. Катализ в 2004 г. к итогам XIII Международного конгресса по катализу, Париж, 10-15 июля, 2004// Кинет. и катал. N 3, –2005. т.46, –с.474-480.

Məlumdur ki, hidrogenin metantərkibli qazlardan alınmasının tipik sxemi bir neçə əsas mərhələni əhatə edir: ilkin xammalın kü-kürd tərkibli birləşmələrdən təmizlənməsi, hidrogentərkibli qazın (sintez qazın) alınması və onun karbon monooksiddən təmizlənməsi². Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, tədqiqatların əhəmiyyətli hissəsi qiymətli (nəcib və nadir) metalları ehtiva edən yeni kompozit sistemlərin əldə edilməsinə yönəldilmişdir, bu isə hidrogenin maya dəyərini əhəmiyyətli dərəcədə artırır və onun geniş istifadəsini məhdudlaşdırır³. Son nəşrlərin dominant konsepsiyası kompozit materialların funksional xüsusiyyətlərin yaxşılaşdırılması üçün aktiv komponenti yüksək dispers vəziyyətdə və/və ya nanodiapazonda olan katalitik aktiv materialların yaradılmasıdır. Bu baxımdan, minimum xərclərlə zəruri tələblərə cavab verən kompozit sistemlərin yaradılması hələ də **son dərəcə aktualdır və tələb olunur**.

Müzakirə olunan problem baxımından çoxkomponentli mineral texnogen və ya təbii xammaldan istifadə etməklə, yaxud “yumşaq” (məsələn, hidrotermal şəraitdə) sintez üsullarını və s. tətbiq etməklə əldə edilən kompozit materiallar çox perspektivli, lakin az öyrənilmiş kimi görünür. Bu cür kompozitlərin alınmasının elmi əsaslarının işlənib hazırlanması və onların hədəf xüsusiyyətləri ilə tərkibi, strukturu və fiziki-kimyəvi xassələri arasında əlaqənin müəyyən edilməsi şübhəsiz ki, **fundamental məsələlərdən biridir**.

Beləliklə, müəyyən funksional xassələrə malik effektiv kompozit materialın alınması və onların fəaliyyətini təmin edən ən mühüm fiziki-kimyəvi xassələrin kompleksinin müəyyən edilməsindən ibarət integrasiya olunmuş yanaşma yuxarıda qeyd olunan reaksiyalar üçün yeni effektiv kompozit sistemlərin işlənib hazırlanmasının nəzəriyyəsinə və praktikasına müəyyən töhfə verəcəkdir.

Aparılmış tədqiqatların aktuallığı onların Elm və Təhsil Nazirliyinin akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun

² Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода /Под ред. В.П.Семенова, ГИАП, Ленинград: Химия, –1973, –248 с.

³ Centeno, M.Á., Reina, T.R., Ivanova, S. [et al.] Au/CeO₂ Catalysts: Structure and CO Oxidation Activity: [Electronic resource] /Catalysts, 6(10), 158, –2016. URL: <https://doi.org/10.3390/catal6100158>

0106 №-li AZ00420 (2007-2010); 0111 AZ2094, 2095 (2014-2016) nömrəli mövzular çərçivəsində əlaqələndirmə planlarına daxil edilməsi və “Yanacaq elementləri üçün hidrogenin istehsalı və təmizlənməsi üçün katalizatorların sintezi” layihəsi üzrə 07 nömrəli qrantla işlərin maliyyələşdirilməsi ilə təsdiq edilir.

Tədqiqat mövzusu “Azərbaycan Elmlər Akademiyasının 2014-2020-ci illər üçün Elmi Tədqiqatlar Proqramı”, “Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadə üzrə Milli Proqram” (21.10.2004-cü il tarixli sərəncam), “Azərbaycan Respublikası regionlarının 2009-2013-cü illərdə sosial-iqtisadi inkişafına dair Dövlət Proqramı”na uyğundur.

Tədqiqat obyektı və predmeti. Əsas tədqiqat **obyektı** metandan hidrogenin alınması prosesinin əsas mərhələləri üçün dəyişkən valentliyə malik metal oksidləri (Fe, Co, Mn, Cu, Ni və b.) və seolitlər (NaX, NaY, klinoptilolit və b.) əsasında hazırlanmış qeyri-üzvi kompozit materiallarıdır. Tədqiqatın **predmeti** müəyyən struktur və xassələrə malik kompozit materialların alınması metodikasının işlənilib hazırlanması, hazırlanmış sistemlərin səmərəliliyini təmin edən amillərin müəyyən edilməsi olmuşdur.

İşin məqsədi və vəzifələri. İşin məqsədi metan tərkibli qazlardan hidrogenin alınması prosesinin əsas mərhələləri üçün tələb olunan funksional xassələrə malik yeni qeyri-üzvi nanokompozit materialların alınmasının elmi əsaslarının işlənilib hazırlanması; bu materialların işlənməsini təmin edən ən mühüm fiziki-kimyəvi xassələrin məcmusunun müəyyən edilməsidir.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı vəzifələr həll edilmişdir:

–hədəf xüsusiyyətləri nəzərə alınmaqla kompozit materialların tərkibi və əldə edilməsi üçün optimal rejim işlənilib hazırlanmışdır;

–əldə edilmiş sistemlərin effektivliyinin əsas göstəriciləri: faza, quruluş və kimyəvi amillərin aktivliyə təsiri; tərkibindən və sintez şəraitindən asılı olaraq faza keçidlərinin qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir;

–alınan materialların xassələri (fiziki-kimyəvi, katalitik, turşu-əsləsi) tədqiq edilmiş, onların istifadəsi ilə aparılan proseslərin optimal parametrləri (temperatur, reagentlərin nisbəti, qazvari xammalın verilməsinin həcm sürəti) müəyyən edilmişdir;

–kompozit materialların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri ilə katali-

tik xassələri arasında kəmiyyət korrelyasiya əlaqələri müəyyən edilmişdir;

–dissertasiya tədqiqatının nəticələrinin digər tətbiqlərdə istifadə perspektivləri qiymətləndirilmişdir.

Tədqiqat üsulları. Qarşıya qoyulan vəzifələri həll etmək üçün aşağıda qeyd olunan instrumental tədqiqat üsullardan istifadə edilmişdir: rentgen-faza analizi (RFA), derivatoqrafiya (DTA, DTG, TG), Mössbauer spektroskopiyası, skan edən elektron mikroskopiyası (SEM), elektron-dispersiv analiz, rentgen-flüoresent analizi, ultrabənövşəyi (UV) və infraqırmızı (İQ) spektroskopiyası. Qazların tərkibini müəyyən etmək üçün qaz xromatoqrafiyası (QX) və analitik üsullardan istifadə edilmiş, nümunələrin həndəsi xarakteristikaları BET və materialların səthinin fiziki-kimyəvi xassələri temperaturla proqramlaşdırılmış səth reaksiyaları (TPSR) üsulları ilə, eksperimental məlumatların emalı və təhlili isə, statistik hesablamalar da daxil olmaqla riyazi üsulla tədqiq edilmişdir.

Müdafiə üçün əsas müddəalar:

–mənbəyi oksidli texnogen mineral xammal (şlamlar) olan qeyri-üzvi maddələr (dəmir, alüminium və titan oksidləri) əsasında yeni kompozit materialın optimal tərkibi və alınma şəraiti; onların funksional xüsusiyyətləri; xammalın genezisinin, dəmir oksidlərinin faza və struktur dəyişikliklərinin funksional xassələrə təsiri; aktivlik və səth xassələri arasında əlaqə;

–təbii seolit (klinoptilolit) əsasında nanokompozitin hazırlanması metodu və onun xüsusiyyətləri; seolit quruluş tipinin (bəzi sintetik NaY, NaX, CaX, CaA, HZSM-5 və s. nümunələrindən istifadə etməklə), matris tərkibinin, seolitlərin sintezi zamanı ana məhlulun tərkibinin, həmçinin daxil edilmiş metalın təbiətinin sintez qazının alınması prosesində funksional xassələrə təsiri; tərkib, quruluş, turşu-əsas və katalitik xassələri arasında kəmiyyət əlaqəsinin müəyyən edilməsi;

–CO-nun və metanın dərin oksidləşməsi reaksiyalarında tələb olunan funksional xassələrə malik şpinel quruluşlu kompozisiyaların (Co-Mn-O; Co-Mn-Fe-O) optimal tərkibi və sintezi üçün şərait; onların xüsusiyyətləri;

–etilenqlikol və ya qliserin mühitində hidrotermal üsulla Cu-

Me-O (Me-Co, Zn, Ni); Co-Mn-O; Cu-Me-Al-O (Me-Co, Zn) sistemlərin alınması metodikası və onların xüsusiyyətləri; sintez prosesinin qanunauyğunluqları; tərkib, quruluş və CO-nun hidrogen tərkibli mühitdə oksidləşməsi reaksiyasında göstərdikləri aktivliklər arasında əlaqə;

İşin elmi yeniliyi. İlk dəfə olaraq makrokomponent tərkibi dəmir, alüminium və titan oksidləri ilə təmsil olunan şlamlardan, qazların kükürd birləşmələrindən təmizlənməsi prosesində tələb olunan xüsusiyyətlərə malik funksional materialların alınması üçün səmərəli üsullar işlənib hazırlanmışdır. Kompozisiyanın tərkibinə montmorillonit daxil etməklə struktur-mexaniki və koadqulyasiya xüsusiyyətlərini tənzimlənmə mümkünlüyü müəyyənləşdirilmişdir. Alınan materialın funksional xüsusiyyətləri alüminium oksid komponentinin sulfatlaşması baş vermədən ilkin xammaldan kükürdlü qazlarının yüksək dərəcədə çıxarılmasını təmin edir.

Alınma üsulu asanlıq, keçid və qələvi metallar ilə modifikasiya mərhələlərinin və hazırlanma zamanı təhlükəli reagentlərin olmaması ilə xarakterizə olunur ki, bu da onun ədəbiyyatda təsvir olunan və kommersiya analoqu ilə müqayisədə üstünlüklərini müəyyən edir (Al_2O_3 əsasında).

Şlamda olan dəmir oksidlərinin kompozit materialın uzun müddət yüksək aktivliyini təmin edən “qoruyucu” rolu müəyyən edilmiş, və onun quruluş qüsurluluğunun artması ilə aktivliyinin artması göstərilmişdir. “Aktivlik - turşu-əsasi xassələri” kəmiyyət korrelyasiyasının qiymətləndirilməsi yüksək uyğunluğun olmasını göstərdi və bu proses üçün əldə edilən katalitik aktiv kompozitlərin çeşidini genişləndirmək üçün bu meyyarı tövsiyə etməyə imkan verdi.

Aşağıda təqdim olunan tədqiqatın elmi yeniliyi KQKİ-nun 2009-cu il qeyri-üzvi kimya sahəsindəki mühüm elmi nəticələr sırasına daxil edilmişdir⁴.

Təbii seolitlərin aktiv faza hissəciklərinin sabitləşdirilməsi üçün matrislər kimi istifadə etməklə onların komponentlərinin funksiyalarının

⁴ AMEA-nın 2009-cu ildəki fəaliyyəti və respublikanın digər elm təhsil müəssisələrində yerinə yetirilmiş elmi tədqiqat işlərinin əsas nəticələri haqqında hesabat./ - Bakı: Elm nəşriyyatı, - 2010. – 294s.

genişləndirilməsi əsasında optimal funksional xassələrə malik nano-kompozit hazırlanmışdır.

Nikel-seolit kompozit sisteminin funksional xüsusiyyətləri nəzəri və təcrübi cəhətdən əsaslandırılmışdır ki, nikelin yüksək dispersiyasına kömək edən daşıyıcının unikal struktur və tərkibə (qələvi və qələvi torpaq metallarının optimal miqdarı) malik olması onun metan tərkibli qazan sintez-qaza yüksək dərəcədə konversiyasını təmin etməklə yanaşı karbon çökməsinə qarşı müqavimətli olması, nikelin miqdarının əhəmiyyətli dərəcədə azalması, qələvi və qələvi torpaq metalların oksidlərinin daşıyıcının tərkibinə daxil edilməsi mərhələsinin olmaması ədəbiyyatda təsvir edilənlərdən və sənaye analoqundan (GIAP) üstünlüklərini müəyyən edir.

Ənənəvi sistemlərdən fərqlənən bu sistemlərin alınmasının metodik üsulları “matrisanın quruluşu – tərkib – fiziki-kimyəvi xassələr – katalitik xassələr”, eləcə də aktiv mərkəzlərin təbiəti və aktivliyi arasında kəmiyyət əlaqəsinin müəyyən edilməsi ilə əsaslandırılmış, yeni yüksək effektiv sistemlərin yaradılması üçün meyar kimi təklif olunmuşdur.

Seolitlərin sintezi zamanı ana məhlulda qələvi metal kationlarının təbiətinin və miqdarının nikel sistemlərinin funksional xassələrinə təsiri müəyyən edilmişdir. Kompozit sistemlərin xüsusiyyətlərinə daşıyıcının quruluşunun, tərkibinin və daxil edilmiş metalların təbiətinin təsiri aşkar edilmişdir. Daşıyıcının giriş pəncərəsinin ölçüsünün hidrogen əmələ gəlməsinin seçiciliyinə təsiri göstərilmişdir.

Metanın daha aşağı temperaturda dərin oksidləşməsinə təmin edən kristal strukturu müəyyən dərəcədə təhrif edilmiş kobalt-manqan şpinellinin tərkibi və sintez şəraiti eksperimental olaraq əsaslandırılmışdır.

Materialın zəruri funksional xassələrini təmin edən müəyyən struktura malik yüksək dispersli Mn-Fe-Co-O kompozisiyalarının (ferroşpinel və kobaltitlər) sintezi üçün metodika işlənib hazırlanmışdır. Bu şpinellərin tərkibinin və geri döən oksigen mənbəyi kimi çıxış edən bu şpinellərin struktur xüsusiyyətləri hidrogen tərkibli mühitdə CO oksidləşmə reaksiyalarında yüksək effektivliyi təmin edir və yüksək temperaturda termiki davamlıdırlar.

Ferroşpinelin alınma üsulu ədəbiyyatda təsvir olunanlarla və ənənəvi sənaye analoqu (Fe-Cr-O) ilə müqayisədə asanlıqı, nəcib və nadir

torpaq metallarının olmaması və ekoloji təhlükəsizliyi ilə fərqlənir.

Nitratlardan üzvi mühitdə (etilenqlikol və ya qliserin) (Cu-Me-O (Me-Co, Zn, Ni); Co-Mn-O; Cu-Me-Al-O (Me-Co, Zn)) sistemlərin metal - metal oksid kompozisiyaların nanodispers hissəciklərini əldə etməyə imkan verən hidrotermal redoks-sintezi üsulu işlənib hazırlanmışdır. Sintezin fiziki-kimyəvi parametrlərinin nanodispers hissəciklərin əmələ gəlməsinin təkamülünə, səth morfologiyasına və dispersliyə təsiri göstərilmişdir. Hidrogen tərkibli mühitdə CO oksidləşmə prosesinin temperaturunu azaltmağa imkan verən müəyyən xüsusiyyətlərə malik nanooksidlərin sintez şəraiti müəyyən edilmişdir.

İş “Yanacaq elementləri üçün hidrogenin istehsalı və təmizlənməsi üçün katalizatorların sintezi” layihəsi üzrə 15.10.2014-cü il tarixli 07 nömrəli qrantla (2014-2016) dəstəklənib.

İşin nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. İşin nəzəri əhəmiyyəti mətandan hidrogenin alınması prosesinin əsas mərhələləri üçün tələb olunan funksional xassələrə malik mövcud və ucuz qeyri-üzvi maddələr əsasında yeni kompozit materialların tərkibi və alınma üsullarının elmi əsaslandırılmasıdır.

"Tərkib-struktur-funksional xassələr" əlaqələrin müəyyən edilməsi onların kompleks şəklində təsirini öyrənməyə imkan yaradır və bu əlaqənin gücünün müəyyən edilməsi isə tədqiq olunan sistemlərin fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə oxşar olan xammalın funksional xassələrini proqnozlaşdırmağa imkan verəcəkdir.

İşlənib hazırlanmış kompozit materiallar qeyri-üzvi kükürd birləşmələrindən qaz emissiyalarının təmizlənməsi, bio- və təbii qazın sintez qazına emalı, həmçinin qazların zərif təmizlənməsi tələb olunan proseslərdə istifadə üçün nəzərdə tutulub.

Hidrotermal şəraitdə poliolların iştirakı ilə alınmış oksid sistemlərinin nanohissəciklərin ölçüsünə və tərkibinə təsir edən əsas texnoloji parametrlərinin müəyyən edilməsi istiqamətlənmiş sintezə yol açır. Sintez edilmiş nanohissəciklər müasir elm və texnologiya sahələrində müxtəlif tətbiqlər tapa bilər.

Şlamlar əsasında kompozit sistemlərin istifadəsi ilkin xammalın minimum xərcə kükürlü birləşmələrdən tam təmizlənməsini təmin edəcək, istifadə olunan sorbentlərin çeşidini genişləndirəcək, həmçinin xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində və kimya sənaye-

sində istifadə olunan qiymətli məhsul – kükürd əldə etməyə imkan verəcəkdir.

Bu sistemlərin funksional xassələrini saxladığı temperatur diapazonunun müəyyən edilməsi onları yüksək temperaturda kataliz və sorbsiya proseslərində, eləcə də oksigenin əhəmiyyətli qatılıqda olduğu mühitdə frontal təbəqədə istifadəsi üçün tövsiyyə etməyə imkan verir. Hidrogen istehsalı prosesinin əsas mərhələləri üçün kompozisiya sistemlərinin alınması üçün təklif olunan yeni yanaşmalar əhəmiyyətli iqtisadi effekt və yüksək rəqabət qabiliyyətini təmin edə bilər.

Nəticələr elmi-tədqiqat institutlarının layihələndirmə işlərində istifadə oluna bilər, onların bir qismi hazırda ADPU-da tədris prosesində istifadə olunur. Tədqiqatın tamlığı işlənmiş yanaşmanın oksid-tərkibli texnogen tullantılar və təbii materiallar əsasında hazırlanan sistemlərin (No.i20040160) laboratoriya şəraitində digər katalitik proseslərdə uğurla tətbiq edilməsi, yanacaq elementlərində elektrod kimi istifadə oluna biləcək digər nanooksid sistemlərinin (Li-Me-O (Me-Co, Ni, Mn)) alınması ilə vurğulanır.

Nəticələrin etibarlılıq dərəcəsi. Standart eksperimental və heşablama metodlarının, müasir kompleks fiziki-kimyəvi analiz üsullarının istifadəsi, həmçinin eksperimental məlumatların böyük miqyası nəticələrin lazımi etibarlılıq dərəcəsini təmin edir. Eksperimental nəticələrin şərhı bu sahədə fundamental elmi konsepsiyalara ziddiyyət təşkil etmir və digər müəlliflərin tədqiqat nəticələri ilə müqayisəsi mümkün olan hissədə uzlaşır. Tədqiqat nəticələrin etibarlılığı jurnallarda nəşrlərin nəzərdən keçirilməsi, konfranslarda aprobeşiyası, qrant ərizəşinin, qrant və laboratoriyanın plan işlərin elmi hesabatlارının yoxlanılması zamanı nəticələrin elmi ekspertizası ilə əlavə olaraq təşdiq olunur.

Dərc olunma səviyyəsi. İşin əsas müddəaları və nəticələri aşağıda göstərilən müxtəlif konfrans, konqres və simpoziumlarda məruzə edilmiş və müzakirə olunmuşdur: «Сотрудничество для решения проблемы отходов» IV beynəlxalq konfransında (Xarkov, Ukrayna, 2007); «Catalysis: Fundamentals and Application» III Beynəlxalq Konfransı (Novosibirsk, Rusiya, 2007); Ümumi və Tətbiqi Kimya üzrə XVIII Mendeleyev Konqresi (Moskva, Rusiya, 2007); «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспек-

тивы» V Ümumrusiya Konfransı (Zveniqorod, Rusiya, 2008); akad. M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2008); AMEA-nın aspirantlarının elmi konfransı (Bakı, 2009); «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» XIX, XXVI Elmi Konfransı (Yekaterinburq, Rusiya, 2009, 2016); beynəlxalq elmi-praktik konfrans «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (Odessa, Rusiya, 2009, 2012); professor A.A.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş «Органические реагенты в аналитической химии» konfransı (Bakı, 2009); 50-ci beynəlxalq simpozium «Актуальные проблемы прочности» (Vitebsk, Belarus, 2010); «Functional materials and nanotechnologies-2011» beynəlxalq konfransı (Riqa, Latviya, 2011); «Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri» (Bakı, 2011); «Euro-ecohannover-2012» beynəlxalq simpoziumu (Hannover, Almaniya, 2012); «Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu» beynəlxalq konfransı (Bakı, 2014); «International Congress on Chemical, Biological and Environmental Sciences» (Kyoto, Yaponiya, 2015); «Modern science technologies» beynəlxalq konfransı (Tenerife, İspaniya, 2015); «Успехи синтеза и комплексообразования» (Moskva, Rusiya, 2016); «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» konfransı (Volqoqrad, Rusiya, 2016); «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» elmi konfransı (Plyos, Rusiya); «Техническая химия. От теории к практике» V Beynəlxalq Konfransı (Perm, Rusiya, 2016); «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» beynəlxalq iştirakı ilə VI Ümumrusiya Konfransı (Çeboksarı, Rusiya, 2016); «2nd IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment» simpozium (Çeşme-İzmir, Türkiyə, 2017); «Новые материалы» beynəlxalq iştirakı ilə III elmi forum (Moskva, Rusiya, 2017); «Нагиевские чтения» akad. M.Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2018); «Кимyanın aktual problemləri» XII beynəlxalq elmi konfrans (Bakı, 2018); «Химия и современность» (Çeboksarı, Rusiya, 2019); XXI Ümumi və Tətbiqi Kimya üzrə Mendeleyev Konqresi» (Sankt-Peterburq, Rusiya, 2019); «Новые материалы и перспективные технологии» beynəlxalq

iştirakı ilə elmi forum (Moskva, Rusiya, 2019).

Dissertasiyanın mövzusu üzrə 60 elmi məqalə dərc edilmişdir ki, onlardan 27-si nüfuzlu yerli və xarici jurnallarda, 1-i patentdir.

Müəllifin töhfəsi. Əsas ideyanın formalaşması, problemin qoyuluşu və tədqiqat istiqamətlərinin, onlara nail olmaq üçün məqsəd və vəzifələrin seçilməsi, yanaşmaların işlənib hazırlanması, əldə edilmiş nəticələrin ümumiləşdirilməsi şəxsən müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir. Müəllif laboratoriya tədqiqatlarının təşkilində və aparılmasında bilavasitə iştirak etmiş, işlər həmmüəllifli olduqda məsələlərinin qoyuluşunda və nəticələrin şərhində onun töhfəsi həlledici olmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, 6 fəsil, nəticə, 579 istinad edilmiş mənbənin daxil olduğu ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işi 123 şəkil və 38 cədvəl olmaqla 423-cü səhifədə təqdim olunmuşdur. Dissertasiyada simvolların ümumi sayı 447057 (boşluq olmadan), o cümlədən: girişdə - 18654; fəsil: I - 123326; II – 32588; III – 81445; IV – 104599; V – 62722; VI-17284; nəticələrdə - 6439.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə problemin aktuallığı əsaslandırılmış, onun həlli üçün məqsəd və vəzifələr formalaşdırılmış, işin elmi yeniliyini, praktik əhəmiyyətini və aprobeasiya dərəcəsi göstərilmişdir.

Birinci fəsildə tədqiqata tələbatı müəyyən edən amillər işıqlandırılmış, metandan hidrogen alınması prosesinin əsas mərhələləri üçün kompozit materialların (KM) axtarışı perspektivləri əsaslandırılmış, katalitik aktiv kompozitlərin səmərəli hazırlanması üzrə əsas biliklər toplanılmışdır.

Bu mərhələlərin əsasını təşkil edən reaksiyalarda istifadə olunan KM-rın üstünlükləri və çatışmamazlıqları nəzərdən keçirilmiş, müxtəlif sintez üsulları təsvir və müqayisə edilmiş, tərkiblərin, strukturların xüsusiyyətləri və onların hədəf xüsusiyyətlərinə təsiri ətraflı müzakirə edil-

mişdir. Oksidlər əsasında olan KM sintezinə və onların seçilmə meyarlarına xüsusi diqqət yetirilmişdir. KM-rın xüsusiyyətlərinin analitik nəzərdən keçirilməsi tədqiq olunan sistemlərin əksəriyyətinin katalitik aktiv fazasının bəhə və əl çatmaz olması faktının müəyənləşdirilməsi ilə başa çatmışdır ki, bu da onların tətbiqini məhdudlaşdırır və bir çox tədqiqatlar akademik işləmələr səviyyəsində qalır.

Birinci fəsil problemin qoyuluşu və kompozit materialların yaradılması sahəsində yeni perspektivli istiqamətlərin təyin edilməsi, vəzifələrin formalaşması və onların həlli yolları ilə yekunlaşır.

İkinci fəsildə istifadə olunan materialların xüsusiyyətləri təqdim olunmuş və tədqiqat obyektlərinin seçimi əsaslandırılmış; alınan sistemlərin quruluş və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi üsulları təsvir edilmiş; onların funksional xassələrinin tədqiqində istifadə olunan laboratoriya qurğuların sxemləri verilmiş və tədqiqat metodikası təsvir edilmişdir [10].

Rentgenfaza analizi “PANalytical Empyrian-2” (Hollandiya), “D2 Phaser” və “D8 ADVANCE” (Almaniya); DRON-2, DRON-4-07 (Fe-K α - şüalanma) difraktometrlərində aparılmışdır. Derivatografik tədqiqatlar NETZSCH markalı “STA 449 F3 Jupiter” (Almaniya) və “Paulik-Paulik-Erdey” (Macarıstan) derivatoqraflarında aparılmışdır. Nümunələrin spektrin İQ bölgəsində tədqiqi “Nicoletti S10”, “SPECORD-80” spektrometrində, reaksiya məhlullarının spektrləri isə UV-də “Evolution 60S” (ABŞ) cihazında aparılmışdır. Mössbauer spektrləri sabit sürətlənmə rejimində işləyən spektrometrdə alınmışdır. γ -kvantlarının rezonans mənbəyi kimi aktivliyi 50 mKi olan Cr matrisində ^{57}Co istifadə edilmişdir. Spektrlərin kompüter emalı Univem-2 proqramından istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

Rentgen-flüoresent analizi “Innov XSystems” spektrometrində aparılmışdır. SEM şəkilləri “Sigma VP” skaner mikroskopundan (Almaniya, Carl Zeiss) istifadə edilərək əldə edilmişdir. Enerji-dispersiya spektrometrinin detektorundan istifadə edərək mikroqarışıqların və ya mikrohissəciklərin elementar tərkibi müəyyən edilmişdir (EDS və ya EDX spektrləri).

Beləliklə, tədqiqat üsulları təcrübələrin tələb olunan səviyyəsinin təmin edilməsi və alınan nəticələrin işlənməsi əsasında müəyyən edilmişdir.

Üçüncü fəsildə ilkin xammalın qeyri-üzvi kükürdlü birləşmələrindən təmizlənməsi prosesi üçün əsas komponenti dəmir, alüminium və titan oksidləri ilə təmsil olunan qeyri-üzvi material əsasında funksional materiallarının işlənilib hazırlanması nəticələri təqdim edilmişdir.

Bu prosesin funksional materialların tərkibinin və xüsusiyyətlərinin ədəbiyyatın təhlili əsasında qeyri-standart xammaldan - dəmir tərkibli şamlardan istifadə etməklə tələb olunan keyfiyyətlərə malik KM-in alınmasının mümkünlüyü barədə fərziyyə irəli sürülmüşdür.

İrəli sürülən fərziyyənin etibarlılığı tədqiqat obyektini kimi iki növ dəmir tərkibli tullantılardan istifadə etməklə yoxlanılmışdır: boksitin emalı zamanı əmələ gələn qırmızı şlamın (QŞ) zavod nümunəsi və laboratoriya şəraitində sulfid filizinin emalı zamanı alınan nümunə (SŞ).

QŞ-in makrokomponent tərkibi: Fe_2O_3 –45,8; Al_2O_3 –24,6; TiO_2 –4,8; Na_2O и K_2O –3,1; SiO_2 –5,8, KZİ-16,6 kütl.-%-lə təqdim olunmuşdur. SŞ tərkibi aşağıdakı kimidir: Fe_2O_3 – 66,2; Fe ($(\text{Fe}_{1.616}\text{Ti}_{0.354}\text{Al}_{0.03})\text{O}_4$)– 14,3; PbSO_4 – 8,5; SiO_2 – 11 kütl.-%.

Şlam nümunələrinin termiki emalı zamanı tərkibinin və bu zaman baş verən dəyişikliklərin tədqiqi onlardan kompozit materialların yaradılması üçün xammal kimi istifadə edilməsinin mümkünlüyünü göstərmişdir.

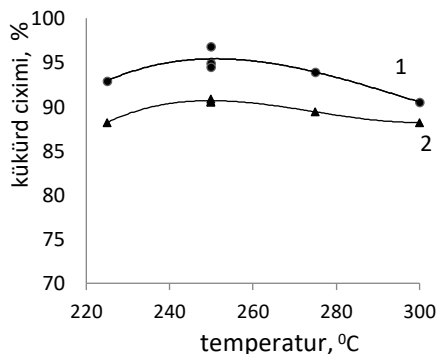
İlk olaraq tələb olunan teksturaya və mexaniki xassələrə malik KM əldə edilməsi olmuşdur. Struktur-mexaniki xüsusiyyətlər müxtəlif növ bağlayıcıların (sintetik və montmorillonit) tətbiqi, şlam ÷bağlayıcı nisbətinin dəyişdirilməsi, termiki emal rejimləri və temperatur-ları ilə tənzimlənmişdir. Zəruri struktur-mexaniki xassələrə malik olan KM-n dənəvərləri şıxtanın plastikləşdirici komponenti kimi montmorillonitdən istifadə etməklə mexaniki qarışdırma üsulu ilə əldə edilmişdir. Dənəvərlərin möhkəmlik xüsusiyyətlərini artırmaq üçün onlar yavaş qızdırılma rejimində termiki emala məruz qalmış və dörd saat ərzində son temperaturda (optimal-600°C) saxlanılmışdır [1, 33,40, 45].

Şlam hissəcikləri arasında yüksək dispersivlik və uçucu məhsullara (məsələn, su buxarı) maneə rolunu oynayan montmorillonitin unikal strukturu onun istifadəsinin üstünlüklərini müəyyənləşdirdi və müxtəlif ölçülü dənəvərləri (üzüklər, borular, silindrlər, blok strukturları) əldə etməyə imkan verdi.

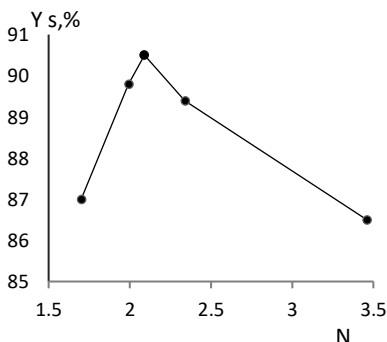
Beləliklə, montmorillonitdən istifadə dənəvərlərin istismar və möhkəmlilik xüsusiyyətlərini (təxminən üç dəfə) və onların termiki sabitliyini artırmağa imkan verdi. KM-lar kifayət qədər mexaniki möhkəmliliklə yanaşı, multidispers quruluşa malikdirlər.

Funksional xüsusiyyətləri tədqiq etmək üçün Klaus prosesinin sənaye katalizatoru (alüminium oksidi) ilə müqayisə edilə bilən xüsusiyyətlərə (ümumi məsamə həcmi- $0,40 \pm 0,01 \text{ sm}^3/\text{q}$, mexaniki möhkəmlilik $\sim 23 \pm 1 \text{ MPa}$, Ssp- $79 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{q}$, sıxlıq $1,1 \pm 0,02 \text{ q/sm}^3$) malik nümunə istifadə edilmişdir [41,45].

Nümunənin aktivliyinin $220\text{-}300^\circ\text{C}$ temperatur intervalında, $500\text{-}2000 \text{ s}^{-1}$ həcmi sürətdə (W), ilkin reagentlərin nisbəti $N=1,7\text{-}3,5$ olduqda Klaus prosesində tədqiqinin nəticələri göstərdi ki, prosesin aparılmasının optimal şəraiti $T=250 \pm 15^\circ\text{C}$, $W=500\text{-}1000 \text{ s}^{-1}$, $(\text{H}_2\text{S}+\text{COS})/\text{SO}_2=2 \pm 0,1$ kimidir (şək.1,2). Aktivlik elementar kükürdün çıxımı ilə qiymətləndirilmiş və $T=250^\circ\text{C}$ və $W=500 \text{ s}^{-1}$ -də həmcə 96,8% təşkil etmişdir.



Şək.1. Müxtəlif həcmi sürətlərdə kükürd çıxımının temperaturdan asılılığı: 1- 500 ; 2- 1000 s^{-1} ($N=2$; $C_{\text{H}_2\text{S}}=13,16 \pm 0,64 \text{ vol. \%}$).



Şək.2. Kükürd çıxımının N nisbətindən asılılığı: $T=250^\circ\text{C}$, $W=1000 \text{ s}^{-1}$.

QŞ əsasında KM-in tərkibinə ədəbiyyat məlumatlarına əsasən bir qayda olaraq kükürdün çıxımını artıran bəzi keçid metalları (Cu, Cr, Ni, Co) daxil edilməsi komponent tərkibinin və əlavə edilmiş metalların qatılıqlarının bütün dəyişikliklərində kükürdün çıxımına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərməmişdir [30]. Bu, hazırlanmış KM-in

üstünlüyünü müəyyən edir, çünki atmosfərə zərərli emissiyaları istisna edir.

Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, katalitik rolu əsasən şlam komponentləri yerinə yetirir. Nümunənin dəmir (II, III) oksidinin əmələ gəlməsi ilə nəticilənən reduksiyaedici emalı zamanı hematitin kristal quruluşunun qüsurların əmələ gəlməsi kükürdün çıxarılma dərəcəsinin 3 ± 1 vol.% artmasına səbəb olmuşdur.

Məlumdur ki, QŞ-ın zavod nümunəsinin makrokomponent seqmentinin kəmiyyət tərkibi dəyişkəndir və həmçinin onun əmələ gəlməsi prosesində tərkibinə yad qarışıqlar daxil ola bilər. Belə ki, eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif illərdə götürülmüş şlam nümunələrində makrokomponentlərin (alüminium, dəmir və titan oksidləri) kəmiyyət tərkibindəki dalğalanmalar, habelə kənar fazaların (RFA nəticələrinə əsasən $(\text{Al}(\text{OH},\text{F})_3)$) mövcudluğu konversiya göstəricilərinə praktiki olaraq heç bir təsir göstərmir [42,45].

Şlamların genezisinin KM-nin xüsusiyyətlərinə təsiri SŞ-nı istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Bu nümunədə kükürdə çevrilmə 91,3 h.% ($T=250^\circ\text{C}$, $W=1000 \text{ s}^{-1}$), hidrogen axınında reduksiya edilmiş eyni nümunədə - 96,0 h.% təşkil etmişdir. Müxtəlif mənşəli şlamların xassələrinin müqayisəsi mühüm praktik əhəmiyyət kəsb edir, çünki o, oxşar tərkibə və fiziki-kimyəvi xassələrə malik materialların xammal kimi istifadəsi üçün ilkin şərtlər yaradır.

Süni hidrotermal yaşlanmanın ($T=810^\circ\text{C}$; $C_{\text{SO}_2}=23\text{-}25\text{ h.}\%$; azot axınında $C_{\text{H}_2\text{O}}=23\text{-}26\text{ h.}\%$; qalanı havadır; $\tau=5\text{ s.}$) nümunələrin quruluşuna təsirinin tədqiqi göstərmişdir ki, bu dəyişikliklər sənaye KM-da olanlardan artıq deyil. Sabit göstəricilərdə ($T=250^\circ\text{C}$, $W=1000\text{ s}^{-1}$) uzun müddət aktivliyinin dinamikasının tədqiqi, onun 400 saatdan artıq (məlumatların $92,42\pm 2,46 \text{ h.}\%$ yayılması ilə kükürd çıxımının orta göstəricisi 95,06 h.%) davamlı olmasını göstərmişdir.

Kataliz zamanı nümunələrin uzun müddət işləməsinin səbəblərini aydınlaşdırmaq üçün onlarda baş verən bərk faza çevrilmələri tədqiq edilmişdir [44]. Nümunənin Klaus-konversiyasından əvvəl və sonra əsas komponentlər üzrə RFA nəticələrinin şərhli Cədvəl 1-də ümumiləşdirilmişdir.

Cədvəl 1

KM-in əsas komponentləri üzrə RFA spektrlərinin şərhı [44]

Faylın nömrəsi	Kimyəvi formulu	Birləşmənin adı
<i>prosesdən əvvəl</i>		
96-900-9783	$\text{Fe}_{12.00}\text{O}_{18.00}$	hematit
96-901-2276	$\text{Al}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	bemit
96-900-8217	$\text{Ti}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	anataz
96-900-2780	$\text{Al}_{4.00}\text{Si}_{8.00}\text{O}_{24}$	montmorilonit
96-900-5563	$\text{Al}_{14.00}\text{Fe}_{5.20}\text{TiO}$	ferrogombohmite 2N2S
96-900-8136	$\text{Al}_{4.00}\text{O}_{12.00}\text{H}_{12.00}$	bayerite
<i>prosesdən sonra</i>		
00-024-0072	Fe_2O_3	dəmir oksid
96-901-2252	$\text{Al}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	bemit
96-720-6076	$\text{Ti}_{4.00}\text{O}_{8.00}$	anataz
96-900-9371	$\text{Fe}_{4.00}\text{S}_{4.00}\text{O}_{20.0}$	somolnokit
96-901-2334	$\text{S}_{72.00}$	kükürd
96-200-2080	$\text{S}_{32.00}$	qamma-kükürd
96-901-0916	$\text{Fe}_{6.00}\text{Ti}_{6.00}\text{O}_{18.00}$	ilmenit

Cədvəl 1-də olan məlumatlardan görünür ki, katalizdən sonra olan nümunə dəmir sulfatların və sərbəst kükürdün, ehtimal edilir ki, proses dayandırıldıqda nümunənin daxili (kanal) səthində kondensasiya olmuşdur, mövcudluğu ilə xarakterizə olunur. EDS spektrlərinə görə nümunənin səthində kükürd elementinin miqdarı (1,6 kütlə %) sənaye nümunələrindəkindən çox olmamışdır [45]. SŞ ehtiva edən nümunədə də prosesdən sonra dəmirin sulfat-sulfat birləşmələri aşkar olunmuşdur. Nümunələrin derivatoqrafiya üsulu və İQS-lə tədqiqinin nəticələri RFA-nın nəticələrini təsdiqləmiş və aparılmış tədqiqat mə-todlarına dəyərli əlavələr vermişdir [44].

Beləliklə, etibarlı şəkildə sübut edilmişdir ki, kükürd tərkibli dəmir birləşmələrinin əmələ gəlməsi səbəbindən nümunədə faza çevrilmələri baş verir, alüminium və titan birləşmələri isə dəyişməz olaraq qalır, bu da nümunələrin kataliz prosesində yüksək aktivliyini təmin edir. Nəticə etibarilə, dəmir oksidləri "qoruyucu funksiyanı" yerinə yetirir, bunun da uzun müddət saxlanması sulfat-sulfat birləşmələrinin əmələ gəlməsi və onların elementar kükürd və suyun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən hidrogen sulfidlə reduksiyası arasındakı yaranan tarazlıq ilə təmin edilir [45]. Bu, KM frontal təbəqə kimi istifadə-

sinə tövsiyə etməyə imkan verir.

Məlumdur ki, funksional materialların mühüm xüsusiyyətlərindən biri onların çox yönlü olmasıdır, yəni onlar bir neçə tətbiq sahəsinə malik ola bilərlər.

Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, ilkin xammalın tərkibində H_2S və SO_2 -i az miqdarda (200-dən 500 ppm-ə qədər) olduqda onun təmizlənməsi üçün adsorbsiya üsulu istifadə olunur. H_2S yanma üsulu ilə çıxarıldıqda, qazın təmizlənməsi SO_2 -dən təmizlənməyə qədər azalır. Bununla əlaqədar olaraq SO_2 -yə görə KM adsorbsiya qabiliyyətini təyin etmək üçün tədqiqatlar aparılmışdır [34,36,38].

Təklif olunan nümunənin, eləcə də onun modifikasiya (Cu , Cr , dolomit, P_2O_5) edilmiş formalarının komponent tərkibindən, közərdilmə temperaturundan və H_2 ilə emalından ($500^{\circ}C$ -də, 5 saat) asılı olaraq SO_2 -yə görə adsorbsiya qabiliyyətlərinin təyini göstərdi ki, P_2O_5 ilə olan KM-lı ən yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malikdir ($0,23 \pm 0,003$ mmol/q). Klaus konversiyası üçün təklif edilən KM-in SO_2 və H_2S -ə qarşı adsorbsiya qabiliyyəti müvafiq olaraq 0,214 və 0,47 mmol/q təşkil etmişdir. Burada tədqiq edilmiş sistemlər xemosorbent kimi çıxış edirlər. “Kükürdə çevrilmə və SO_2 -yə görə adsorbsiya qabiliyyəti” arasında əlaqəni müəyyən etmək üçün məlumatların riyazi emalı aparılmış və orta korrelyasiyanın ($r=+0,6$) olması müəyyənləşdirilmişdir. Beləliklə, şlam əsasında KM-lar həm katalizator, həm də adsorbent kimi istifadə oluna bilən effektiv funksional materiallardır [42, 46, 47, 50-52].

Turşu-əsası və funksional xassələr arasındakı əlaqənin gücünü müəyyən etmək üçün KM-n səthində olan aktiv mərkəzlərin təbiəti öyrənilmişdir.

Nümunələrin səthindəki aktiv mərkəzlərin müqayisəli tədqiqi göstərdi ki, QŞ əsasında olan nümunə onu başqalarından fərqləndirən orta qüclü elektron-akseptor mərkəzləri ($271^{\circ}C$), güclü mərkəzləri ($437^{\circ}C$), həmçinin güclü əsasi mərkəzlərin olması (yalnız $480^{\circ}C$ -də) ilə xarakterizə olunur ki, bu da onun Klaus prosesində ən yüksək aktivlik göstərməsi üçün turşu-əsası xüsusiyyətlərinin optimal birləşməsini yaradır.

P_2O_5 ehtiva edən KM-in səthində digər nümunələrdə olmayan 43,84 $\mu V/s/mq$ desorbsiya enerjisi ilə 363, $440^{\circ}C$ -də aydın pikləri olan güclü əsasi mərkəzləri və aydın piklər şəklində görülməyən turşu mərkəzləri mövcuddur ki, bu da SO_2 qarşı ən yüksək adsorbsiya

qabiliyyətinin təzahürü üçün turşu-əsasi xassələrinin optimal birləşməsini yaradır.

Vahid səthə düşən aktiv mərkəzlərin miqdarının hesablanmış göstəriciləri əsasında, onların kükürd dioksidin konversiyası ilə əlaqəsi müəyyən edilmişdir (Cədvəl 2).

Cədvəl 2

Nümunələrin səthindəki mərkəzlərin təbiəti və aktivlik arasında kəmiyyət əlaqəsinin müəyyən edilməsi

Nümunədə şlamin növü və modifikator	Mərkəzlərin təbiəti	Mərkəzlərin miqdarı, mmol/q	SO ₂ -nin konversiyası ilə korrelyasiya
QŞ P ₂ O ₅ ilə QŞ SŞ	Elektrono-akseptor	0,088 1,3505 0,842	1
QŞ P ₂ O ₅ ilə QŞ SŞ	Protono-donor	0,094 0,65 1,547	0,769
QŞ P ₂ O ₅ ilə QŞ SŞ reduksiya olunmuş SŞ	Əsasi	0,119 0,0371 0,6485 1,544	0,91

Cədvəl məlumatlarının təhlili göstərir ki, yüksək aktivlik ən çox səthdə olan elektronakseptor mərkəzlərin ($r=+1$) və bir qədər ondan az olan ($r=+0,91$) əsasi mərkəzlərin iştirakı ilə təmin edilir.

Reduksiyaedici ilə işləmədən sonra SŞ ehtiva edən KM nümunəsi tərəfindən ən yüksək əsaslığın təzahürü, hematitin kristal quruluşunda oksigen boşluqlarının meydana gəlməsini göstərir ki, bu da kükürdə konversiyanı artırır.

Beləliklə, qazvari xammalın kükürdlü birləşmələrindən təmizlənməsi prosesi üçün əsas komponenti Al, Fe və Ti oksidləri ilə təmsil olunan texnogen xammal əsasında funksional materialların tərkibi və alınması metodikası işlənib hazırlanmışdır. Təbiiqdən asılı olaraq funksional xüsusiyyətləri tənzimləmək üçün üsul işlənib hazırlanmışdır.

Dördüncü fəsildə metanın karbon qazı ilə konversiyası prosesində sintez qazın alınması üçün seolitlər əsasında funksional xassələrə malik KM-in işlənib hazırlanmasının nəticələri təqdim olunmuşdur.

KM-rın sintezi üçün matris kimi seolitlərin seçilməsi meyarı onların tərkibidir və unikal quruluşa malik olmalarıdır ki, bu da metal hissəciklərini təcrid etməklə onların dispersliyini artırmağa, və ya yığılma dərəcəsini azaltmağa imkan verir [6].

İlk olaraq alınmış sistemlərin xüsusiyyətlərinə seolit strukturunun təsiri öyrənilmiş və miqdarı korrelyasiya əlaqələri müəyyən edilmişdir.

Məlumdur ki, bu proses üçün ümumi tanınmış aktiv komponent həm dəyəri, həm istismar xüsusiyyətləri baxımından nikeldir. Bununla əlaqədar, ilkin olaraq nikelseolit tərkibli materiallar (NiSKM) alınmış və funksional xassələri tədqiq edilmişdir.

Seolitın struktur tipinin və onların termiki davamlılığı nikel sistemlərinin NiSKM funksional xassələrinə təsiri sənaye dənəvər seolitlərdən istifadə etməklə öyrənilmişdir: NaX, CaX, CaA, NaY. NiSKM-rı nikelin 10 kütl.% (oksid baxımından) əldə edilməsi gözləntiləri ilə seolitlərin üzərinə onun nitratının hopdurulması yolu ilə alınmışdır.

Nümunələrin aktivlikləri metanın karbon qazı ilə konversiya prosesində (MKK) 500-800°C temperatur intervalında, reaksiya daxil olan komponentlərin həcm nisbəti $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1:1$, $p=1\text{atm.}$, $W=500\text{s}^{-1}$ olduqda, reaktora 7sm³ yüklənilməklə hidrogen axınında (45 ml/dəq) (5saat) 400°C temperaturda aktivləşdirildikdən sonra tədqiq edilmişdir.

Yuxarıda göstərilən şərtlərdə aktiv komponenti olmayan NaX, CaX, NaY seolitlərinin aktivliklərinin tədqiqi göstərdi ki, onlar ilkin qazvari komponentlərin qarşılıqlı təsiri reaksiyasını kataliz etmək qabiliyyətində deyillər, halbuki CaA seoliti üzərində metanın 600-800°C temperatur intervalında $11,46 \pm 0,74$ h.% qismən çevrilməsi, CO_2 -in $10,53 \pm 2,06$ h.%, H_2 və CO -nun hər birinin ayrı-ayrılıqda $5,5 \pm 0,7$ h.% çıxımı müşahidə edilmişdir. Bu, CaA seolitində $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol nisbətinin nisbətən aşağı olması ilə izah olunur ki, bu da, ehtimal ki, komponentlərdən birinin nisbətən daha çox adsorbsiya səbəbinə reaksiyaya girən molekulların aktivləşməsini təmin edir. NaY, NaX, CaX əsasında NiSKM üzərində metanın tam çevrilməsi 800°C-də, CaA əsasında KM-da isə 750°C-də müşahidə edilmişdir. Seolitlərin strukturlarının aktivliyə təsirinin tədqiqi nəticələrinin statistik işlənilməsi cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

**Sintetik sənaye seolitlərinin quruluşunun MKK reaksiyasında
NiSKM-in aktivliyinə təsiri.**

Nikelli KM əsası	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol nisbəti	X _{CH₄} , (h.%) 700°C-də	T _{80%} CH ₄ , °C	H ₂ çıxımı (h.%)	CO ₂ -nin qalıq miqdarı, h.%
CaA	1,9	93	590	49,9	4,4
CaX	2,9	95,6	605	46,3	6,2
NaY	5,6	96,4	615	41,4	8,7
NaX	2,75	95,6	622	45,0	7,8
Korrelyasiya		0,765	0,52	-0,92	0,815

Cədvəldəki məlumatların təhlili göstərir ki, SiO₂/Al₂O₃ nisbətinin artması ilə metanın çevrilməsi 93%-dən 96,4%-ə yüksəlir və H₂-nin ən yüksək çıxımı giriş pəncərələrinin ən kiçik diametrində olan CaA əsasında KM-in üzərində müşahidə olunur. Kalsium ionları olan seolitlərin natrium seolitlərdən daha aşağı T_{80%} dəyərində malik olmaları diqqət çəkir. Bu, metanın qismən çevrilməsinə gətirib çıxaran CaA-nın səthində CO₂-in daha çox adsorbsiyası ilə izah olunur. Seolit quruluş növü ilə X_{CH₄} arasında olan kəmiyyət korrelyasiyası orta səviyyədə yuxarıdır və 0,765, CO₂-nin qalıq miqdarı ilə isə - 0,815 təşkil etmişdir.

Səthin turşu-əsasi xassələri ilə NiSKM seolitlərinin strukturu arasında kəmiyyət əlaqəsinin müəyyən edilməsinin nəticələri cədvəl 4-də verilmişdir [7,9, 14,15].

Cədvəl 4

**Aktiv mərkəzlərin miqdarı (a, mmol/q) ilə seolitlərin quruluşu
arasında korrelyasiya.**

Mərkəzlərin təbiəti	Ni-li KM əsası	a, mmol/q	Korrelyasiya
Elektronakseptor	NaX	0,370	-0,999
	CaX	0,123	
	CaA	1,539	
Proton-donor	NaX	0,734	-0,974
	CaX	0,098	
	CaA	1,859	
Əsasi	NaX	0,207	-0,999
	CaX	0,041	
	CaA	1,370	

Cədvəl 4-də olan məlumatların təhlili göstərir ki, müxtəlif növ seolitlərdə silisium və alüminium oksidlərinin nisbətinin artması ilə turşu və əsasi mərkəzlərin miqdarı azalır və giriş pəncərələri kiçik ölçülü olan seolit ən yüksək mərkəz miqdarına malikdir. Yüksək korrelyasiya dərəcəsi səthin turşu-əsasi xüsusiyyətlərinin seolit quruluşu ilə müəyyən edilməsini göstərir.

MKK prosesində səthin təbiəti ilə aktivlik arasında kəmiyyət əlaqəsini müəyyən etmək maraq doğurur.

Belə bir əlaqənin təyini olduqca məqsəduyğundur, çünki aktiv mərkəzlərin miqdarı təyini KM-in səthinə münasibətdə özünü reaksiyaya daxil olan molekullarla eyni şəkildə aparan molekulyar zondlardan istifadə etməklə həyata keçirilmişdir.

Səthin turşu-qələvi xassələri ilə aktivliyin əsas göstəriciləri arasında kəmiyyət əlaqəsinin hesablanmış qiymətləri Cədvəl 5-də verilmişdir.

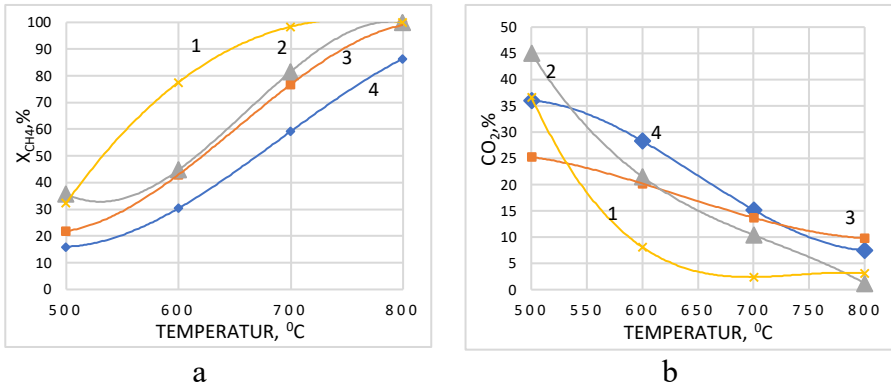
Cədvəl 5

Sintetik seolitlər əsasında NiSKM aktivliklərinin əsas göstəriciləri ilə mərkəzlərinin təbiəti arasında korrelyasiya qiymətləri.

Mərkəzlərin təbiəti	Aktivlik göstəriciləri ilə korrelyasiya			
	H ₂ cixımı	S _{H2}	T _{80% CH4}	CO ₂ qalıq miqdarı
Elektronakseptor	0,91	0,935	-0,75	-0,79
Protonodonor	0,81	0,85	-0,60	-0,65
Əsasi	0,93	0,95	-0,78	-0,82

Cədvəldəki məlumatların təhlili göstərir ki, ən yüksək korrelyasiya hidrogenin əmələ gəlməsinin seçiciliyi (S_{H2}) ilə müşahidə olunur və T_{80%} ilə əlaqə orta səviyyədən yuxarı və mənfidir, bu da mərkəzlərin sayının artması ilə aktivliyin artmasını göstərir, çünki T_{80%} azalır. Aktivliyin göstəriciləri ilə ən güclü əlaqə əsasi mərkəzlərin qatılığı ilə müşahidə olunur. Əsasi mərkəzlərin CO₂-in qalıq miqdarı ilə əlaqə gücü metanın konversiyası ilə müqayisədə daha yüksəkdir və həm də mənfidir, yəni mərkəzlərin sayının artması ilə reaksiyaya girməyən CO₂-in miqdarı azalır, bu da KM-in aktivliyinin artmasını göstərir. Beləliklə, aktivliyin ən yüksək korrelyasiyası səthin əsasi və elektron akseptor turşu mərkəzləri ilə müşahidə olunmuşdur.

Yüksək temperaturla davamlı olan seolitın struktur növündən asılı olaraq aktivliyə təsiri Şəkil 3-də göstərilmişdir.



Şəkil 3. Metanın konversiyasının (X_{CH_4} , %) (a) və CO_2 -nin (%) (b) qalıq miqdarının müxtəlif tipli seolitlərini ehtiva edən NiSKM-in üzərində müqayisəli temperatur asılılıqları: 1-HZSM-5, 2-təbii mordenit, 3-analsim tipli, 4- mordenit.

Şəkil 3-dən göründüyü kimi, KM-in aktivliklərinin müqayisəli sınaqları göstərdi ki, HZSM və təbii mordenit əsasında olan nümunələr ən yüksək aktivliyə malikdirlər [12,13,53]. 700°C-də HZSM əsasında KM-da X_{CH_4} 98,4%-ə, təbii mordenitdə isə 81,6%-ə çatmışdır. HZSM və təbii mordenit əsasında KM nümunələrində 800°C-də CO_2 -in qalıq miqdarı müvafiq olaraq 3,1 və 1,2% təşkil etmişdir.

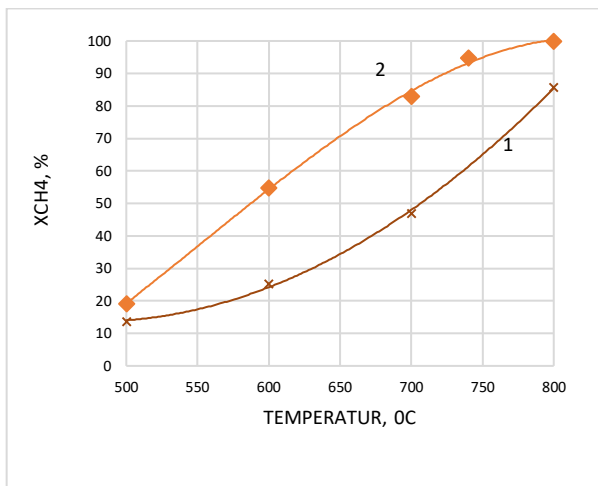
Bu, təbii mordenitin tərkibində MKK prosesini sürətləndirən və CO_2 -nin adsorbsiyasını təşfiq edən qələvi torpaq metalların (kalsium və ya maqnezium) oksidlərini ehtiva edən müşayiət edici mineralların mövcudluğu ilə izah olunur.

Sonra, şabazit tipli seolitın sintezi zamanı ana məhluldakı qələvi kationların təbiəti və qatılığı NiSKM-in aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir [18].

Seolit kationunun təbiətindən asılı olaraq nümunələrin aktivliyinin öyrənilməsinin nəticələri şəkl. 4 göstərilmişdir.

Şəkil 4-də metanın konversiyasının temperaturdan asılılıq əyrilərinin müqayisəsi göstərir ki, seolit kationunun təbiəti aktivliyə

əhəmiyyətli təsir göstərir: qazın tam konversiyası daşıyıcının natrium formasında, kalium formasında isə maksimum çevrilmə 85,8h.% müşahidə olunur. Bu, eksperimental olaraq TPHR (termoproqramlaşdırılmış hidrogenlə reduksiya) üsulu ilə müəyyən edilmiş oksigen-katalizatorun bağlanma enerjisinin nisbi dəyəri ilə əlaqələndirilir ki, burada nümunənin natrium formasının reduksiya sürəti (Tb-375⁰C)kalium formasından (Tb) (395⁰C) daha yüksəkdir.



Şəkil 4. NiSKM üzərində seolit kationunun təbiətindən asılı olaraq metanın konversiyasının temperatur asılılıqları: 1 – K⁺; 2 –Na⁺.

Seolitlərin sintez zamanı ana məhlulda olan Na ionlarının miqdarı ($0,9-2,1 \times 10^{22}$) CH₄-ə çevrilməsinə təsirinin tədqiqi (bax cədvəl 6) Na⁺ miqdarı $0,9 \times 10^{22}$ və $1,2 \times 10^{22}$ olan nümunələrin yüksək aktivliyini (T_{100%}=800⁰C) göstərir, maksimum Na⁺ miqdarı olan nümunədə isə, tədqiq olunan temperatur intervalında tam çevrilmə əldə edilmir, bu, çox güman ki, sabit, az aktiv səth karbonatlarının əmələ gəlməsi ilə artıq qələvi ionlarının CO₂ ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, Na⁺ və T_{80%} arasında orta dəyərdən yuxarı olan $r=+0,689$ korrelyasiya mövcuddur. Cədvəl 6-da nümunələrin səthində çökmüş karbonun miqdarı haqqında da məlumatlar təqdim olunmuşdur.

Cədvəl 6

Natrium ionlarının miqdarından (N_{Na^+}) asılı olaraq aktivlik göstəriciləri və səthə çökmüş karbonun miqdarı

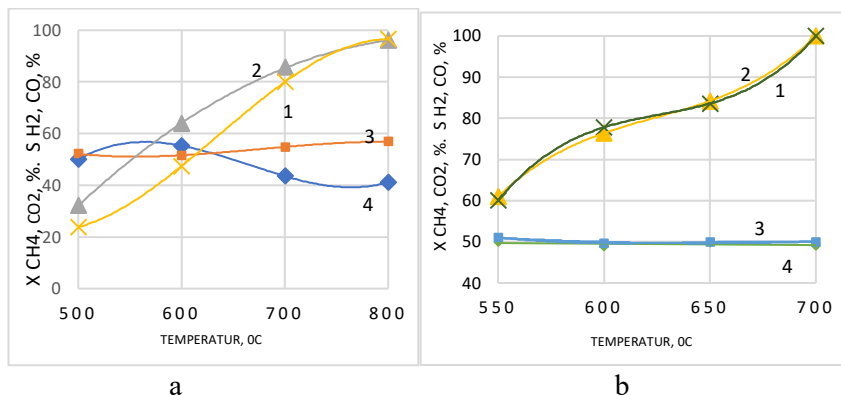
Göstəricilər	Na ⁺ ionların miqdarı ($\times 10^{22}$)		
	0,9	1,2	2,1
Maks. X_{CH_4} , (%)	100	100	86,8
X_{CH_4} , 700°C-də, %	79,2	83	71,8
800°C-də CO ₂ qalıq miqdarı, %	14,6	7,7	8,9
S_{CO} , 800°C temperaturda, %	45,43	45,17	42,48
1 q katalizator üzərində koks, q	0,058	0,009	0,011

Cədvəldəki məlumatların təhlili göstərir ki, ən böyük miqdarda koks ən aşağı Na⁺ ionların qatılığının olan katalizatorada əmələ gəlir ki, bu da çox güman ki, onun CO₂ ilə qazlaşdırılması sürəti ilə müqayisədə koks əmələ gəlmə sürətinin nisbətən yüksək olması ilə əlaqədardır. Bu fərziyyə bu nümunənin reaksiya məhsulların tərkibində CO₂-nin qalıq miqdarının ən yüksək olması ilə təsdiqlənir. Na⁺ = $1,2 \times 10^{22}$ olan nümunə ilə müqayisədə maksimum natrium miqdarı ilə nümunənin səthində əmələ gələn koksun bir qədər çox olması, daxil edilmiş qələvi metalların effektivliyinə məhdudiyyətin olmasını göstərir ki, təsiri oksidləşdiricinin aktiv səthdə effektiv qatılığının artırılmasına və karbonun qazlaşdırılması reaksiyasının sürətləndirilməsinə qədər azalır [54]. Müəyyən edilmişdir ki, güclü turşu mərkəzlərin qatılığı ilə çökmüş koksun miqdarı arasında çox güclü (0,999) korrelyasiya mövcuddur, zəif və orta turşu mərkəzlərilə isə orta səviyyədəndən azdır (-0,468).

Funksional xassələrin matrisin tərkibi və strukturundan, seolitlərin sintezi zamanı ana məhlulunun kation tərkibindən asılılığını müəyyən etdikdən sonra daxil edilən d-metalların təbiətinin təsiri maraq doğurur.

Bunun üçün klinoptilolit (yerli Ay-Dağ yatağından) əsasında hopdurma üsulu ilə Ni, Co, Fe metalları, müqayisəli analiz üçün isə Cr- və Mo ehtiva edən nümunələr hazırlanmışdır [6,8].

Cr və Mo saxlayan nümunələrin sınağı gözlənilmədiyi kimi göstərdi ki, onlar CH₄ sintez qaza çevrilməsi prosesini kataliz etmir. Fe- tərkibli KM az aktiv oldu (hətta T=800°C X_{CH_4} =24h.%) və tez deaktivləşdi. Ni, Co tərkibli KM-in sınağının sonuçları şəkil 5-də göstərilmişdir.



Şəkil 5. CH₄ (1) və CO₂ (2) konversiyalarının (X_{CH₄,CO₂}, %) və CO (3) və H₂ (4) əmələ gəlmə seçiciliyinin (S_{H₂,CO},%) müxtəlif tərkibli SKM üzərində temperaturdan asılılıqları: a-Co, b-Ni (CH₄/CO₂ = 1).

Şəkil 5-də olan asılılıqların təhlili göstərir ki, ən yüksək aktivlik və seçicilik nikel nümunəsində müşahidə olunur. Bu nümunədə tam konversiya 700⁰C-ə temperaturda, Co tərkibli nümunədə isə 800⁰C-də belə metanın maksimum çevrilməsi 96,48 h.%-dir.

Təbii klinoptilolit və mordenit əsasında NiKM-in aktivliklərinin müqayisəli təhlili göstərdi ki, T_{80%} birinci halda 615⁰C, ikincidə isə 695⁰C-dir. Bu göstərici (T_{80%}) dehidratlaşmış seolitlərin sərbəst həcm payına uyğundur ki, birinci halda 0,34, ikinci halda isə 0,28-dir [53]. Bundan əlavə, məlumdur ki, klinoptilolitdə giriş pəncərələrinin yaxınlığında əsasən Na⁺ və K⁺ ionları, mordenitdə isə Na⁺ və daha böyük yükləri– Ca²⁺ ionları yerləşir ki, bu da mordenitin 8 üzvlü kanallarını reaksiya daxil olan molekulaları üçün tamamilə əlçatmaz edir.

Beləliklə, təbii seolitlərin strukturunun aktivliyin təzahüründə rolu aydın şəkildə göstərilmişdir.

Sintez qazı əldə etmək üçün metanın aktivləşməsinə KM səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiətinin təsiri məsələsi hələ də mübahisəli olaraq qalır.

Nümunələrin səthində olan turşu xassələrinin müqayisəli tədqiqi göstərdi ki, nikel tərkibli nümunənin səthi 9,69 ± 0,01 eV qüvvə ilə molekulu ionlaşdırmağa qadir olan zəif elektron-akseptor (220⁰C-də 0,431 mmol/q qatılığı ilə) mərkəzlərin olması və güclü mərkəzlə-

rin olmaması ilə xarakterizə olunur, halbuki Cr və Mo-ni ehtiva edən qeyri-aktiv nümunələrdə isə həmidə güclü mərkəzlər mövcuddur.

Başqa bir növ turşu mərkəzlərinin müqayisəli qiymətləndirilməsi göstərdi ki, aktiv KM-in səthində ionlaşdırıcı qabiliyyəti $10,59 \pm 0,01$ eV olan orta güclü proton-donor mərkəzləri mövcuddur və bu mərkəzlərlə qarşılıqlı təsir göstərən hissəcik nikelli nümunədə 340 ı 420°C -də, kobaltlı da isə bir qədər yüksək - 360 və 480°C temperaturda desorbsiya olunur, halbuki aktivlik göstərməyən nümunələrdə orta gücdə turşu mərkəzləri mövcud deyildir.

Nümunələrin səthində olan əsasi mərkəzlərin müqayisəli qiymətləndirilməsi göstərdi ki, nikelli nümunənin səthində dissosiasiya sabiti $9,89 \pm 0,01$ olan hissəciyi ionlaşdırmağa qadir olan əsasi mərkəzlərin sayı ən azdır və səthdə adsorbsiya olunmuş hissəciklərin 220°C -də desorbsiya olunan zəif əsasi mərkəzlər mövcuddur, halbuki digər KM nümunələrində bu mərkəzlər mövcud deyil.

Beləliklə, metanın sintez qaza çevrilməsi prosesində ən yüksək aktivlik və seçicilik nümayiş etdirən nikeltərkibli nümunəsi onu digər nümunələrdən fərqləndirən ionlaşdırıcı gücü $9,69 \pm 0,01$ eV olan zəif elektron-akseptor mərkəzlərin, qüvvəsi $10,59 \pm 0,01$ eV olan orta güclü turşu (proton-donor) mərkəzlərin və dissosiasiya sabiti $9,89 \pm 0,01$ olan hissəciyi ionlaşdırmağa qadir zəif əsasi mərkəzlərin mövcudluğu ilə xarakterizə olunur [15, 56].

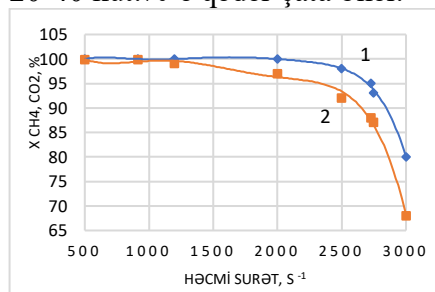
Beləliklə, eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, təbii klinoptilolit əsasında NiKM strukturu və səthinin turşu-qələvi xassələrinin optimal kombinasiyası onun aktivliyinin yüksək olmasını təmin edir.

Təbii klinoptilolitə əsaslanan nikel KM-in (NiPKM) iştirakı ilə prosesin optimal rejimini müəyyən edilmişdir, bunun üçün aktivliyə əsas amillərin təsiri öyrənilmişdir: qaz qarışığının həcmi sürəti və reaksiyaya daxil olan komponentlərin həcm nisbəti (şəkil 6 və 7) [16].

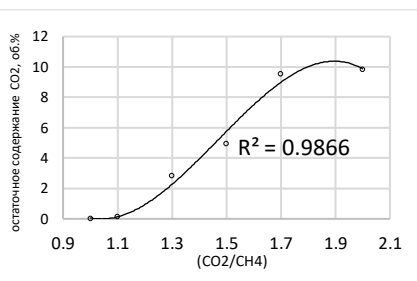
Alınmış asılıqlarının təhlili göstərir ki, prosesin aparılması üçün optimal şərait: $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1-1,1$ və $W=500-1200\text{s}^{-1}$ olduğudur.

Nikelin optimal qatılığını və onun NiKM alınma üsulunu müəyyən edilməsi vacibdir. Nikelin qatılığının ($0,5-15\text{küt.}\%$) aktivliyə təsirinin öyrənilməsinin nəticələri göstərdi ki, qatılıq təqribən $5\text{ küt.}\%$ daxilində olduqda optimal hesab edilə bilər, çünki belə bir minimum

tərkiblə CH_4 və CO_2 -nin yüksək konversiyasına nail olunur, bu da, görünür ki, nikelin yüksək dərəcədə istifadəsi ilə əlaqədardır. Qeyd etmək lazımdır ki, ənənəvi sənaye katalizatorlarında nikelin qatılığı 20-40 kütl.%-ə qədər çatı bilər.



Şəkil 6. Metan (1) və CO_2 -nin (2) NiPKM üzərində konversiyalarının ($X_{\text{CH}_4, \text{CO}_2, \%}$) qaz qarışığının həcmi sürətindən asılılığı (700°C , $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 1$).



Şəkil 7. NiPKM üzərində CO_2/CH_4 nisbətindən asılı olaraq reaksiya məhsullarında CO_2 -nin (%) qalıq miqdarı ($T=700^\circ\text{C}$; $W=500\text{q}^{-1}$).

Bizim halda aktiv komponentə sərf olunan xərclərin azaldılması, görünür ki, molekulyar ölçülü məsələlər hesabına nikelin yüksək dispersiyasını təmin edə bilən seolitdən istifadə edilməklə əldə edilir.

Təcrübə yolu ilə müəyyən edilmişdir ki, aktiv komponentin daşıyıcıya daxil edilməsi üsulundan (templant, dəyişdirmə, mexaniki qarışdırma, hidrotermal reduksiya) asılı olmayaraq aktivlik eyni səviyyədə qalır.

KM-nin kimyəvi tərkibini və xassələrini optimallaşdırmaq üçün daşıyıcının turşuluğu ilə funksional xassələri arasındakı əlaqənin tədqiqi zəruridir.

Bunun üçün tərkibində müxtəlif qatılıqlı xlorid turşusu ilə aktivləşdirilmiş daşıyıcıdan ibarət olan nümunələr hazırlanmışdır [11,17]. Daşıyıcının turşu ilə aktivləşdirilməsi zamanı məsələli quruluşunda baş verən dəyişikliklərin, eləcə də onların əsasında hazırlanmış NiKM-in xassələrinə təsirinin öyrənilməsinin nəticələri *cədvəl 7-də* göstərilmişdir. Nümunələrin səthinin turşuluq xüsusiyyətləri ammiakın termoproqlaşdırılmış desorbsiyası üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 7

Aktivləşdirici turşunun qatılığının daşıyıcının fiziki-kimyəvi və onların əsasında nikel sistemlərinin xassələrinə təsiri.

№	Turşunun qatılığı, n	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mol nisbəti	Suyun maksimum adsorbsiyasının göstəricisi, mmol/q	Sorbisiya sahəsinin maksimal həcmi, sm ³ /q	NiKM xassələri		
					T ₈₀ , °C	X _{CH₄} , (%) 700 ⁰ C-də	ΣK _{NH₃} , mmol/q
1	-	8,6	6,81	0,124	610	100	0.08
2	0,5	10,1	6,65	0,121	680	84	-
3	1	10,4	8,61	0,153	665	93	0.34
4	2	11,7	8,90	0,161	540	100	0.12
5	10	42,3	7,15	0,125	650	99	0.10

Cədvəldəki məlumatların təhlili göstərir ki, turşu ilə aktivləşdirilmiş nümunələr arasında ən yüksək konversiya dərəcəsi 4 nömrəli nümunədə müşahidə olunur, bu da sorbsiya sahəsinin ən böyük həcmi ilə uyğunluq təşkil edir. Turşularla aktivləşdirilmə aktivliyə müəyyən təsir göstərmiş və hidrogenin seçiciliyinin dəyişməsinə (H₂/CO≈2,2) töhfə vermişdir, №1-də isə H₂/CO=1 idi.

4 nömrəli nümunə ilə müqayisədə 5 nömrəli nümunənin sorbsiya sahəsinin həcmi və turşu mərkəzlərinin ümumi miqdarının azalması alüminium oksidin əhəmiyyətli dərəcədə azalması səbəbindən seolit kristal qəfəsinin qismən dağılması ilə əlaqədardır ki, bu da SiO₂/Al₂O₃ mol nisbətinin artması ilə təsdiqlənir. Korrelyasiya əmsalı metanın 700⁰C-də konversiya dərəcəsi ilə səthin ümumi turşuluğu arasında K=-0,96, sorbsiya sahəsinin həcmi ilə orta səviyyədədir (r=+0,50), daşıyıcının SiO₂/Al₂O₃ mol nisbəti ilə orta qiymətə güclə çatır (r=+0,47).

Bu nümunələr HTPR üsulu ilə tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, NiKM nümunəsi (№1) reduksiya prosesinin başlanğıc temperaturunun aşağı (T_b=247⁰C) olması və spektrlərdə maksimumların nisbətən aşağı temperaturalarda (485 və 513⁰C) müşahidə olunması ilə xarakterizə olunur, halbuki digər nümunələrin spektrləri yüksək temperatur sahəsinə sürüşmüşlər. 1 nömrəli nümunənin reduksiyasının T_b aşağı və HTPR spektrlərin altındakı sahənin ən böyük olması reduk-

siya reaksiyasının ölçüləri 1-5 nm aralığında olan metallik nikelin mərkəzlərində baş verdiyini göstərir.

İstifadə olunan katalizatorların mühüm xüsusiyyətlərindən biri də onların kömür çökməsinə qarşı müqavimətidir. Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili göstərir ki, karbonun bütün çökmə növləri deaktivləşmə ilə nəticələnir. Real prosesdə katalitik sistemlərin səthində atomar, amorf və qrafitləşmiş koks əmələ gələ bilər ki, bunlardan sonuncusu ən təhlükəlidir. Proses zamanı katalitik sistemlərin səthində əmələ gələn koksun növü və quruluşu onun reaksiyaya daxil olmaq qabiliyyəti ilə xarakterizə edilmişdir.

Tədqiqatlar OTPO (oksigenlə termiki proqramlaşdırılmış oksidləşmə) metodu və derivatoqrafiya üsulu ilə aparılmışdır.

Müəyyən edilmişdir ki, klinoptilolit əsasında KM-in vahid kütləsinin səthində bir saat ərzində çökmüş karbonun miqdarı daşıyıcısı turşu ilə aktivləşdirilməmiş nümunədə 0,0066 q/q KM, aktivləşdirilmiş - 0,008 q/q KM dir. Çökmüş karbonun yandırılması üçün tələb olunan maksimal temperatur birinci nümunə üçün 700°C-ə qədər, ikincisi üçün -760°C-dən çox, mordenit üçün isə 830°C-dir. Nəticə etibarlı ilə, «katalizatorun səthi – karbon» əlaqə gücü aktivləşdirilməmiş daşıyıcı ilə olan nümunədə ən aşağıdır.

Klinoptilolit əsasında NiKM-in istifadəsinin səmərəliliyi onun aktivliyini eyni şəraitdə GIAP-16 markalı sənaye katalizatorunun aktivliyi ilə müqayisə etməklə təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir.

Təklif olunan KM-in üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onun tərkibində aktiv komponentin miqdarı daha azdır (5-8,6 kütlə%) və CaO və s. tipli əsasi oksidlərlə əlavə olaraq modifikasiya tələb olunmur.

Seolitlə zəngin süxurun aşağı qiymətə olması rəqabət qabiliyyətli materialların çeşidini genişləndirəcək, onların material və enerji sərfiyyatını azaldacaq, istismar xüsusiyyətlərini yaxşılaşdıracaq və prosesin maya dəyərini azaldacaqdır.

Beləliklə, seolitlər əsasında funksional materialların alınmasının əsas üsulları işlənib hazırlanmış, tələb olunan funksional xassələri əldə etmək üçün seolit matrisinin tərkibinin, strukturunun, seolit matrisinin və ən aktiv komponentin sintez şəraitinin təsiri öyrənilmişdir.

Bu reaksiya MKK -nin aparılması prosesinin özünü istiliklə təmin etmə probleminin həllinə əsas yanaşma.

Sistemlər β -Co(OH)₂ və α -Mn(OH)₂ hidroksidlərinin nitratlardan birgə çökdürülməsi məhsullarının termiki işlənməsi ilə hazırlanmışdır[22,25].. Müəyyən edilmişdir ki, sintez parametrlərindən asılı olaraq əmələ gələn birləşmələrin (şpinellərin) nisbətləri və buna görə də tetraqonalılıq dərəcəsi (c/a) dəyişir:

– Co/Mn nisbəti 2:1–1,5:1 daxilində olanda kubik və ya cüzi tetraqonal təhrifi (c/a=1,01–1,05) olan Mn–Co şpinelləri əmələ gəlir; (c/a=1,14–1,15) tetraqonal şpinellər Co/Mn nisbəti 1:2–1:1,5 daxilində olanda əmələ gəlir; aşağı temperaturalarda (300–500°C) termiki emalı zamanı şpineldən əlavə aktivliyə müsbət təsir göstərən ilmenit strukturlu CoMnO₃ fazanın əmələ gəlməsi göstərilmişdir.

Sintez edilmiş nümunələr metanın dərin oksidləşməsi prosesində tədqiq edilmiş və ən yüksək aktivlik göstərən nümunələr haqqında məlumat Cədvəl 8-də verilmişdir.

Cədvəl 8

Co/Mn nisbətinin və termiki emal rejiminin bəzi nümunələrin faza tərkibinə təsiri [25]

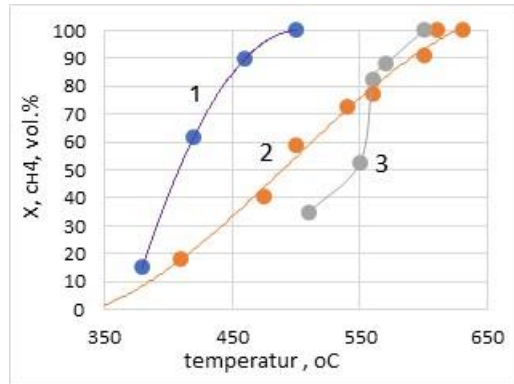
№	Co/Mn nisbəti	Tk, vaxt (s)	Faza tərkibi	Fazanın işarəsi	Spinelin kristal qəfəsinin parametrləri, nm		
					a	c	c/a
1	2: 1	500 (2)	(Co,Mn)(Mn,Co) ₂ O ₄ * CoMnO ₃	T ₂ + CoMnO ₃	0.7981	0.8101	1.015
2	1: 2	400 (4)	(Co,Mn) Mn ₂ O ₄ CoMnO ₃	T ₁ + CoMnO ₃	0.8089	0.9302	1.15
3	1: 2	600 (4)	(Co, Mn) Mn ₂ O ₄ (Co, Mn) (Mn, Co) ₂ O ₄	T ₁ + T ₂	0.8092	0.9265	1.145
					0.8191	0.8600	1.05

(*ilk növbədə üstünlük təşkil edən faza göstərilmişdir).

Cədvəldəki məlumatlardan görünür ki, Co₃O₄ əsasında olan fazalar (və ya MnCo₂O₄ və Co₃O₄ ilə zənginləşdirilmiş fazalar) kub (K) və ya aşağı tetraqonalılıq dərəcəsi ilə (c/a = 1,015) tetraqonal faza (T₂) ilə xarakterizə olunur (№1). Mn₃O₄ əsasında fazalar (və ya CoMn₂O₄ və Mn₃O₄ ilə zənginləşdirilmiş fazalar) c/a = 1,14–1,15(№2) nisbətlili tetraqonal quruluş (T₁) ilə xarakterizə olunur. Nümunə №3 hər iki (T₁+T₂) fazasının olması ilə xarakterizə olunur. 1, 2

Nö-li nümunələrdə şpineldən əlavə, ilmenit tipli heksoqonal quruluşa malik ikinci fazanın - CoMnO_3 -ün olması müəyyən edilmişdir. Aydındır ki, bu nümunələrdə Mn^{2+} ionlarının bir hissəsi Mn^{4+} qədər oksidləşir ki, bu da CoMnO_3 fazasının ayrılmasına səbəb olur.

Cədvəl 8-də göstərilmiş nümunələrin metanın dərin oksidləşməsi prosesində sınaqdan keçirilməsinin nəticələri Şəkil 8-də təqdim edilmişdir.



Şəkil 8. Əsas faza tərkibi ilə fərqlənən Co-Mn-O nümunələri üzərində metanın konversiyasının temperaturdan asılılığı: 1 – Co_3O_4 (T₂+ CoMnO_3); 2 - Mn_3O_4 (T₁+ CoMnO_3); 3 - hər iki faza (T₁+T₂) (C_{CH_4} =1,6h.%, $W=9000\text{s}^{-1}$).

Şəkil 8-dən göründüyü kimi, kristal quruluşun tetraqonallıq dərəcəsinə görə 2-dən fərqlənən 1 nömrəli nümunə daha çox aktivlik nümayiş etdirir. Belə ki, 1 Nö-li nümunədə metanın tam çevrilməsi 500°C -də baş verir, bu da 2 Nö-lidən 110°C aşağıdır.

Beləliklə, Co_3O_4 – MnCo_2O_4 (faza T₂) sistemi daha yüksək aktivliyə malikdir. Bu nümunələrin aktivliklərinin müqayisəsi CoMnO_3 -ün müsbət təsir etdiyini göstərmişdir. Belə ki, bu fazanın olması ilə xarakterizə olunan Nö 3 daha az aktivlik nümayiş etdirir.

Sintez edilmiş şpinellərin yüksək aktivliyi quruluşun yenidən qurulmasının asanlıqı, onda qüsurların olması və elektron mübadiləsinin xüsusi mexanizmi - qonşu ionlar arasında elektronların "sıçrayışı" ilə izah olunur.

Funksional xassələrə malik Co-Mn şpinelləri əsasında sistemlərin tərkibi və metodikası işlənib hazırlanmış, kristal qəfəs struktu-

runun təsiri göstərilmişdir. Sintez edilmiş sistemlər nəcib metalları ehtiva edən katalizatorlardan qat-qat ucuzdurlar və termiki davamlılıq baxımından daha sabitdirlər.

Beşinci fəsil keçid metalları (Fe, Co, Mn, Cu və s.) əsasında nanooksidlərin sintezi, onların xüsusiyyətləri və CO-nun oksidləşmə reaksiyasında funksional xassələri üzrə tədqiqatların nəticələrinə həsr edilmişdir.

Fərziyyə: oksigen ionlarının əhəmiyyətli mütəhərəkliyinə görə dəmir, kobalt, manqan oksidləri əsasında prinsipcə yeni kompozisiyalar seçməklə, həmçinin CO-in oksidləşmə reaksiyasının struktur həssaslığına görə nanoölçülü kompozisiyalar əldə etməklə daha təkmil katalizatorlar yaratmaq mümkündür.

Elmi ədəbiyyatın təhlili göstərir ki, bu reaksiya donor reaksiyasıdır, buna görə də o, karbon monoksidi xemosorbsiya edən oktaedral mövqelərdə yerləşən Fe^{III} ionları əks spinellər tərəfindən ən yaxşı şəkildə kataliz edilir. Nəşrlərdə bildirilir ki, əvəzedici bərk məhlulların əmələ gəlməsi reaksiya şəraitində katalitik aktivliyin artmasına və eyni zamanda termiki sabitliyə nail olmağa imkan verir.

Kobalt və manqan ferros spinellərin bərk məhlulları CO-in su buxarı ilə konversiyası üçün cəlbedici ola bilərlər ki, bu da Co^{II} , Mn^{II} və Fe^{III} ionların spinel quruluşunda müəyyən mövqələr tutma meyli ilə müəyyən edilən elektron quruluşla bağlıdır.

Belə ki, $3d^7$ elektron təbəqəli Co^{II} ionları oksigenin oktaedrik əhatəsinə üstünlük verir və bu da əks quruluşlu CoFe_2O_4 əmələ gəlməsinə səbəb olur. Sferik simmetrik $3d^5$ təbəqəsi olan Mn^{II} və Fe^{III} ionları tetra və oktaedrik koordinasiya müəyyən meyl göstərmir, lakin kimyəvi tərkibi və termiki emal şərtlərini dəyişdirməklə idarə oluna bilər.

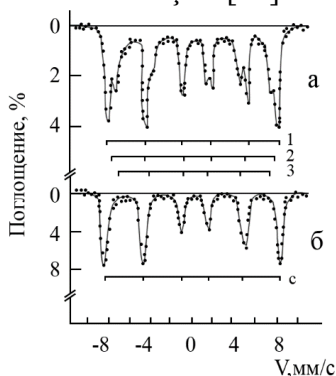
Bizim tərəfimizdən $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tərkibli ferros spinel sintez və tədqiq edilmişdir [23, 26].

Spinelin prekursoru $\alpha\text{-Mn(OH)}_2$, $\alpha\text{-FeOOH}$ və $\beta\text{-Co(OH)}_2$ hidroksidlərinin NaOH məhlulu ilə pH=10-da nitratların qarışığından (reflüks kondensatorundan istifadə etməklə) 4 saat ərzində birgə çökdürülməsi yolu ilə əldə edilmişdir. Çöküntü süzülmüş, NO^{3-} ionları olmayana qədər yuyulmuş və quruduqdan sonra 700°C -də (4 saat) közdərilmişdir.

Sintez edilmiş nümunə RFA, MS, SEM, EDS və derivatoqrafiya analizi üsulları ilə xarakterizə edilmişdir.

Rentgen reflekslərinin identifikasiyası spinellərin: CoFe_2O_4 (PDF 01-079-1744) ($2\theta = 35.30^\circ; 56.89^\circ; 62.47^\circ$); $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_4$ (PDF 01-078-6782) ($2\theta = 35.76^\circ; 62.96^\circ; 57.65^\circ$); $\text{CoFe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ (PDF 00-055-0682) ($2\theta = 35.48^\circ; 30.12^\circ; 62.57^\circ$) və hematitin Fe_2O_3 (PDF 01-071-5088) ($2\theta = 33.19^\circ; 35.70^\circ; 54.10^\circ$) mövcudluğunu göstərmişdir. Fazaların hər birinə aid olan difraksiya maksimumlarının $2\theta = 33.19^\circ; 35.3^\circ; 62.96^\circ; 35.48^\circ$ yarım eninə əsaslanan hissəcik ölçülərinin qiymətləndirilməsi, müvafiq olaraq $L = 94; 80; 78; 76$ nm olmalarını göstərmişdir [26].

Fazaların miqdarı tərkibini müəyyən etmək və incə quruluşunu tədqiq etmək üçün nümunənin Mössbauer spektrləri çəkilmiş (şək.9) və onların parametrləri hesablanmışdır [26].



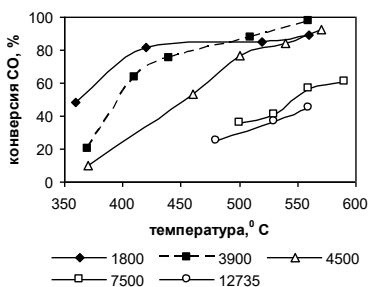
Şəkil 9. Nümunənin aşağıdakı hallarda çəkilən Mössbauer spektrləri: a – otaq temperaturu; b – maye azotun temperaturu. (1-hematit; 2-spinel: B-qəfəsaltı; 3-spinel: A-qəfəsaltı; c – hamsının cəmi) [26].

Öldə edilən məlumatlar göstərmişdir ki, Fe^{III} -nin 33%-i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 67%-i isə spinel fazaların əmələ gəlməsinə sərf olunur. Fe^{57} nüvələrində Mössbauer effektinin ehtimalları bərabər olduqda müxtəlif kristallokimyəvi mövqelər üçün spineldəki Fe^{III} ionları aşağıdakı kimi paylanır: A-da 45% və 55%-i B alt qəfəslərində. Tədqiq olunan nümunənin difraktoqrammasında hematit fazasına aid müstəvilərarası məsafələr saf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -də uyğun gəlir. Buna görə də əmələ gələn spineldə kationların paylanması aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər:

$M_{0.40}Fe^{III}_{0.60}[M_{0.60}Fe^{III}_{0.74}]O_{4-\delta}$, burada M- Co və Mn-dir.

Beləliklə, sintez edilmiş inversiya parametri (A-mövqələrində Fe^{III} ionlarının nisbətini təyin edən parametr) 0,60-a bərabər olan qarışıq quruluşla xarakterizə olunur. Spinelin elektron neytrallığı Co^{II} və Mn^{II} -nin Co^{III} və Mn^{III} -ə qismən oksidləşməsi və/və ya oksigen boşluqları hesabına saxlanıla bilər.

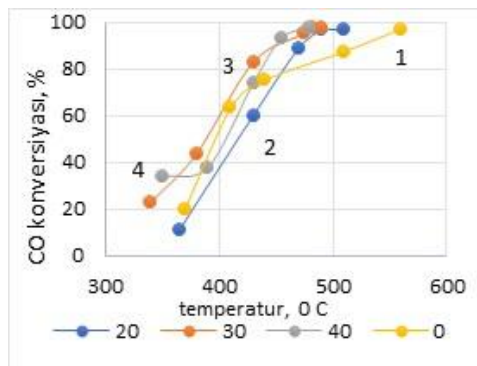
Sintez olunmuş nümunənin funksional xassələri stasionar qatlı reaktorda $T=350-600^{\circ}C$, $p=1$ atm, buxar:qaz nisbəti=3,2; nəm qaz axınının W -ti $1800-12735s^{-1}$ diapazonunda olduqda CO su buxarı ilə konversiya prosesində tədqiq edilmişdir (şəkil 10).



Şəkil 10. CO-nun konversiyasının müxtəlif həcm sürətlərində temperaturdan asılılığı [26].

Şəkil 10-dan görünür ki, tədqiq olunan katalizatorlarda CO-nun çevrilməsi $W=1800s^{-1}$ ilə $420^{\circ}C$ -də 82 h.% təşkil etmişdir. Bu göstəricinin 2,5 ($4500s^{-1}$) və ya daha çox ($12735s^{-1}$ -ə qədər) artması CO-nun çevrilmə dərəcəsini azaldır ki, bu da reagentlərin təmas müddətinin azalması ilə izah olunur. Reaksiya şərtlərinin sonradan sərtləşdirilməsi, yəni $W=3900s^{-1}$ -də $\alpha=H_2O/CO$ nisbətinin 1,28-ə qədər enməsi katalizatorun aktivliyinin azalmasına səbəb olur. Belə ki, $\alpha=1,28$; 1,65 və 3,2-də; $T=500^{\circ}C$ -də X_{CO} müvafiq olaraq 69,2; 74,9 və 84,5h.%. Bu asılılıq su buxarının yüksək miqdarının tarazlığa müsbət təsiri ilə izah olunur. $\alpha>3.2$ -nin artırılması məqsəduyğun deyil, çünki bu halda CO-də çevrilmə dərəcəsi çox cüzi miqdarda artır.

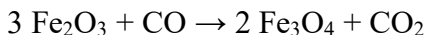
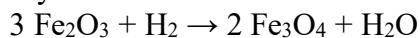
Emala gedən qaz-buxar qarışığında ($W=3900s^{-1}$) hidrogenin miqdarının artmasının aktivliyə təsiri Şəkil 11-də göstərilmişdir.



Şəkil 11. Başlanğıc qazda H_2 –nin müxtəlif miqdarında CO-nun konversiyasının temperaturdan asılılığı: 1-0; 2- 20; 3- 30; 4 – 40h.%.

Şəkil 11-dən görüldüyü kimi, hidrogenin miqdarının 20-40 h. %-ə qədər artırılması çevrilmə temperaturunun maksimumunu 80-100⁰C azaltmağa kömək edir ki, bu da molekulyar hidrogenin CO-in çevrilmə prosesinə katalitik təsiri ilə izah olunur.

Nümunənin yüksək aktivliyi aşağıdakı kimi izah olunur. Hematit reaksiya mühiti şəraitində aşağıdakı reaksiyalar vasitəsilə maqnetitə qədər reduksiya olunur:



Oksidləşdirici çevrilmə şəraitində şpinellərin yüksək katalitik aktivliyi və sabitliyi onların səth təbəqəsinin yenidən qurulma imkanını, struktur qüsurlarının olması və qonşu ionlar arasında elektron mübadiləsi ilə bağlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, ənənəvi sənaye Fe-Cr katalizatorlarında istismardan əvvəl keçirilən reduksiya prosesi zamanı dəmir-xromlu şpinel ($Fe_3O_4 \cdot Cr_2O_3$) əmələ gəlir ki, onunla qalıq maqnetit bərk məhlul əmələ gətirir.

Təklif olunan nümunənin alınmasının üstünlüyü tərkibində zəhərli xromun olmaması, onu kükürdsüz xammaldan sintez edilməsidir ki, bu da maya dəyəri 30-40% (Fe-Cr katalizatorunun maya dəyərindən) azaldır, həm də perspektivdə bir mərhələli prosesin təşkilində nəzərdən keçirilə bilər.

CO-ın hidrogen mühitində dərin oksidləşməsi üçün katalizatorların hazırlanmasında əsas problem onların işləmə temperaturunu

aşağa salmaqdır.

Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili göstərir ki, bunu istifadə olunan sistemlərin dispersliyini artırmaqla nail olmaq olar.

Bizim tərəfimizdən bu prosesdə ənənəvi olaraq istifadə edilən mis tərkibli sistemlər nitratlardan etilenqlikol və qliserinlə hidrotermal redoks-sintez yolu ilə sintez edilmiş və xarakterizə edilmişdir [49].

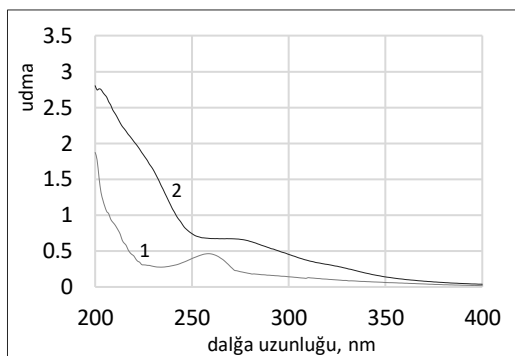
Tələb olunan xassələri tənzimləməyə imkan verən əsas sintez parametrlərinin müəyyən edilməsi maraq doğururdu [35, 28,29,39, 43]. İlk olaraq göstərilən reduksiyaedicilərdən istifadə etməklə ayrı-ayrı metal nitratlarının və onların ikili və üçlü tərkiblərinin 200-350⁰C temperatur diapazonunda reduksiya prosesində faza əmələ gəlməsinin təkamülünə temperaturun təsiri müəyyənləşdirilmişdir.

Hidrotermal redoks sintez paslanmayan poladdan hazırlanmış avtoklavda aparılmışdır, içində başlanğıc maddələri ilə birlikdə şüşə ampula yerləşdirilirdi. Avtoklav 5 saat ərzində müəyyən temperaturda izotermik rejimdə sobada qızdırılırdı. Əmələ gələn çöküntü reaksiya məhlulundan ayrılırdı, su ilə yuyulurdu və 60-70⁰C-də qurudulurdu. Proses yanma üsuluna nisbətən yumşaq davam edirdir, sistemdəki daxili təzyiq 9 MPa-dan yuxarı deyildir. Əmələ gələn çöküntülər (tozlar) və reaksiyanın maye qalıqları instrumental analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Əvvəlcə Cu, Co və Al-ın birgə olaraq etilen qlikol və qliserolun sulu məhlullarının iştirakı ilə sintez edilmişdir [35, 48, 57, 32]. RFA nəticələrin şərhı göstərdi ki, etilenqlikol mühitində $T=225\pm5^0C$ -də $CuC_2O_4\cdot H_2O$ (№00-048-1054) və $C_2CoO_4\cdot 2H_2O\beta-C_2CoO_4\cdot 2H_2O$ (№00-025-0250) əmələ gəlir, $T=270\pm10^0C$ -də oksalatlara çevrilir, qliserin mühitində isə $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ hələ də mövcuddur. 270 ± 10^0C temperaturda qliserinlə reduksiya zamanı sintez məhsullarında aşağıdakı fazalar aşkar edilmişdir: Cu (№00-004-0836), Al_2O_3 (№01-070-5679) и $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ (№00-048-1068). 310±150C temperaturda reaksiya məhsullarında yalnız qeyri-üzvi birləşmələrin fazaları müşahidə olunur: Cu (№00-004-0836) və uyğun oksidlər: $Co_{2.88}O_4$ (№01-078-5633)).

UB udma bölgəsində reaksiyanın maye qalıqlarının çəkilmış spektrlərinin təhlili, 260 nm bölgəsində maksimum udma zolaqları

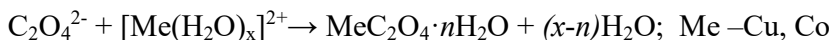
ilə müşahidə olunan karbon (oksalat) turşusunun mövcudluğu aşkar edilmişdir (Şəkil 12).



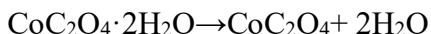
Şəkil 12. UB udma bölgəsində Cu, Co və Al nitratlarından etilenqlikol (1) və qliserinin (2) iştirakı ilə hidrotermal redoks sintez prosesinin maye qalıqlarının spektrləri [48].

200-210 nm sahədəki udma zolaqları karbon turşularda $n \rightarrow \pi^*$ keçidinə, maksimumu 280 nm-də olan udma zolaqları isə $C=O$ karbonil qrupunda oksigenin sərbəst elektron cütünün π -elektronlarının həyəcanlanmasına uyğundur.

Əldə edilən məlumatlar etilenqlikolun CO_2 -nin ayrılması ilə müşahidə olan oksalat turşusuna qədər oksidləşməsinə göstərir. Eksperimental məlumatlara əsasən, sonrakı reaksiya mexanizmi aşağıdakı kimi təqdim oluna bilər. Müvafiq duzların dissosiasiyası zamanı məhlulda mövcud olan $[Cu(H_2O)_3]^{2+}$ və $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ kompleks metal kationları $C_2O_4^{2-}$ -dianionu ilə qarşılıqlı əlaqəyə girərək aşağıdakı reaksiyaya uyğun metal oksalat hidratlarını əmələ gətirir:



Reaksiya temperaturunun artırılması ilə əvvəlcə kobalt metal oksalat hidratının dehidratlaşmasını təşviq edir:

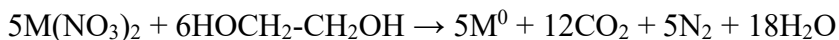


sonrakı temperatur artımı meydana gələn oksalatın oksidə parçalanmasına səbəb olur.

$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ üçün suyun ayrılması oksalatın metala qədər parçalanmasına səbəb olur:



Cu(II) nitratın reduksiyasını ümumi formada aşağıdakı kimi təqdim etmək olar [28]:

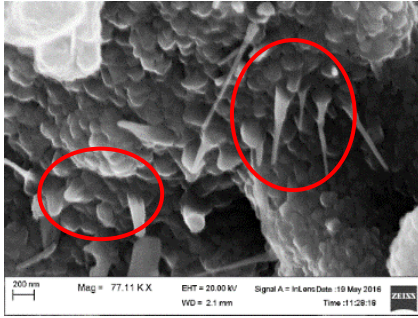


Beləliklə, təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan sintez prosesi əsasən metal oksalatların əmələ gəlməsi və sonrada onların parçalanması ilə davam edir.

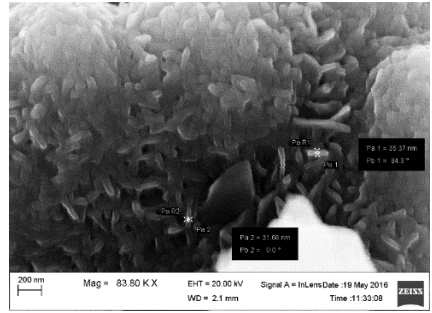
Sintez məhsulların yüksək dispersliyə malik ($\sim 240\text{nm}$ -dən $\sim 8,5\text{-}24,01\text{mm}$ -dək) olmaları, 500°C közərdildikdən sonra hissəciklərin ölçüsü $27 \pm 1,9\text{nm}$ təşkil etmələri müəyyənləşdirilmişdir [31]. EDS spektrlərinin analizi alınmış kompozisiyaların səthlərinin misdən daha çox kobaltla doyduğunu göstərdi [48]. Sistemin daxili təzyiqinin 9MPa qədər artması reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsinin təbiətinə təsir göstərmirdir.

Sonrakı tədqiqatlar Cu-Co-O ikili oksid sistemlərin sintezinə və tədqiqinə həsr edilmişdir; metalların nisbətinin struktur və morfologiyaya təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, metalların nisbətindən asılı olmayaraq, mis (#000050661) və kobalt oksidləri əmələ gəlir: $\text{Cu/Co}=1$ olduqda $\text{Co}_{2,83}\text{O}_4$ -di (#010785621), $\text{Cu/Co}=1/2$ -də tetraqonal quruluşlu CoO (#030655474(C)) və kub quruluşlu ($a=b=c=8,072\text{\AA}$) Co_3O_4 (#010761802(A)), $\text{Cu/Co}=1/4$ olduqda isə kub quruluşlu ($a=b=c=8.084\text{\AA}$) Co_3O_4 (#000090418(D)) əmələ gəlir. Co_3O_4 -in (311)/(220) rentgen şüalarının intensivliklərinin nisbəti kimi ölçülən fasetlənmə (üzlənmə) dərəcəsi $\text{Cu/Co} = 1/2$ olduqda ən yüksək olmuşdur, yəni bu halda daha çox fasetlənmiş hissəciklər əmələ gəlmişdir.

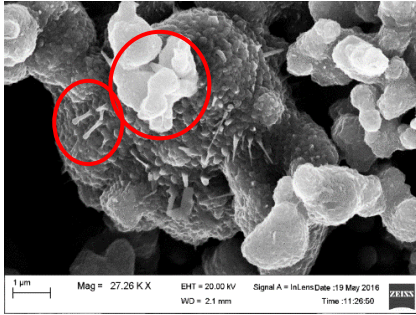
Şəkil 13-də nanohissəciklərin böyüməsini göstərən SEM şəkilləri təqdim edilmişdir.



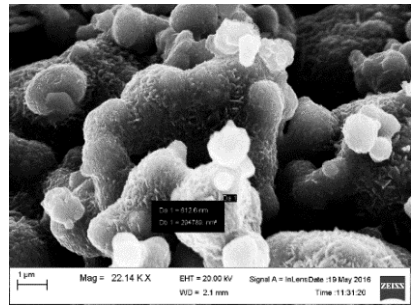
a(200 nm)



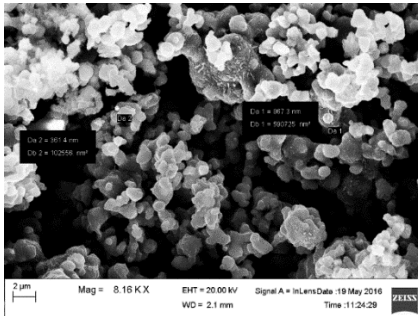
b (200nm)



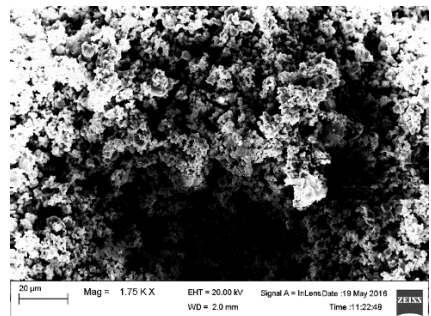
c (1 mkm)



ç(1 mkm)



d(2 mkm)



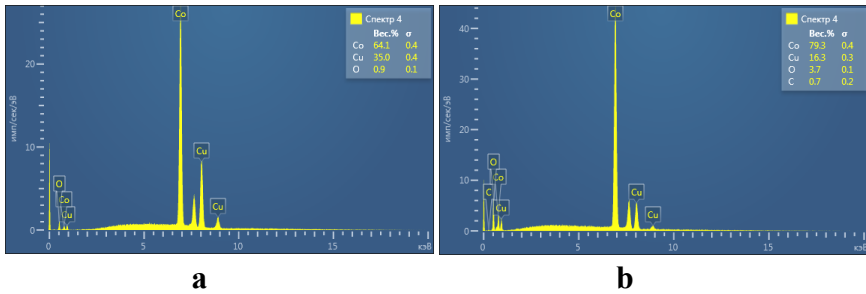
e (20 mkm)

Şəkil 13. Miqyaslı şəbəkənin müxtəlif böyüdülməsində ikili oksid sistemin Cu-Co nanohisəciklərin SEM şəkilləri.

Miqyaslı şəbəkənin böyüdülməsinin dəyişdirilməsi bütövlükdə

böyümə modelini müşahidə etməyə imkan vermişdir. Şəkil 13(a,c)-da hissəciyin formalaşmasının ilkin mərhələsi görünür. Sonra kristal koloniyaları əmələ gəlir ki, onlar $\text{Cu/Co}=1/2$ -də 30-35nm-ə qədər, $\text{Cu/Co}=1/4$ -də isə $>140\text{nm}$ -ə qədər böyüyürlər. Beləliklə, nümunələrin səthində uzun tikanvari artımlar şəklində əmələ gələn qüsurların koloniyaların böyüməsi üçün əlavə mərkəzlər olduqları müşahidə edilmişdir.

Nümunələrin səthinin EDS-ləri Şəkil 14-də göstərilmişdir.



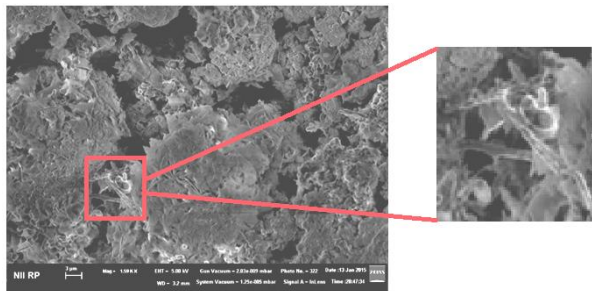
Şəkil 14. Cu-Co-O oksid sisteminin Cu/Co nisbətindən: $1/2$ (a) və $1/4$ (b) asılı olaraq nanohissəciklərinin səthinin EDS.

Şəkil 14-dən göründüyü kimi, hər iki nümunənin səthi kobaltla zəngindir. $\text{Cu/Co}=1/2$ halda (Şəkil 14(a)) 64,1 küt.% Co və 35,0 küt.% Cu, $\text{Cu/Co}=1/4$ (Şəkil 14(b)) olduqda - 79,3 küt.% Co və 16,3 küt.% Cu müşahidə olunur, yəni səthdə komponentlərin nisbəti 0,54 və 0,21-ə uyğundur, bu da 100% məhsul çıxımını göstərir.

Sonra isə metalın təbiətinin təsirini müəyyən etmək üçün Cu-Zn (1:1) ikili oksid kompozisiyası sintez edilmiş və xarakterizə edilmişdir. RFA nəticələrinin şərhini nanoölçülü CuO (#010801916) -20nm və ZnO (#010800075) -12,5nm əmələ gəlməsini göstərmişdir.

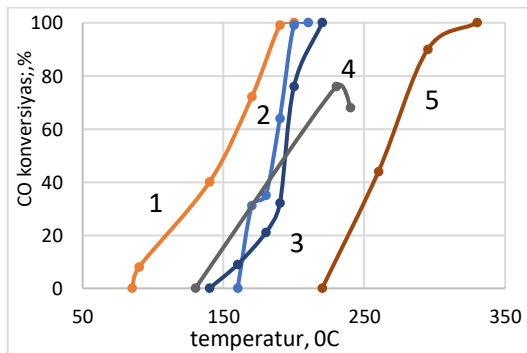
Cu-Zn-O səthinin morfologiyasının tədqiqi (şəkil 19) göstərdi ki, səthdə Cu-Co-O sisteminin səthində olanlara bənzəyən çubuqlar şəklində formalaşmalar var. Bununla belə, onlar burada xaoslu şəkildə yerləşirlər, ikinci halda isə onlar mərkəzdən səthə yönəlmiş kimi görünürlər, yəni bir istiqamətə malikdirlər. Alınan nəticələr əsasında elə güman etmək olar ki, sistemin “isti nöqtələri” mis ionlarıdır ki, bu da onların poliollar tərəfindən sürətlə reduksiya olunmasına imkan

verir, sonra isə onların ətrafında digər ionlar cəmləşir və onlar arasında mürəkkəb qarşılıqlı təsir baş verir.



Şəkil 15. Cu-Zn-O oksid kompozisiyasının səth morfologiyası.

Nanooksid sistemləri CO-nun hidrogen tərkibli mühitdə oksidləşməsi reaksiyasında tədqiq edilmişdir [57]. İlk olaraq $T=50-350^{\circ}\text{C}$ diapazonunda metalın təbiətinin aktivliyə təsiri öyrənilmişdir (şəkil 16).

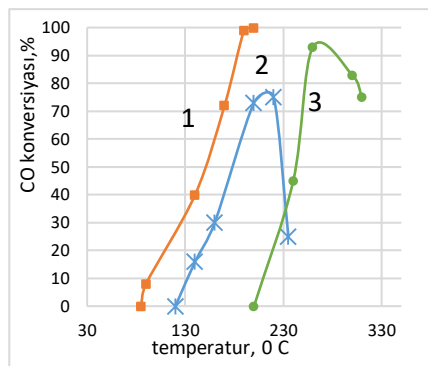


Şəkil 16. Müxtəlif tərkibli oksid kompozisiyaların üzərində CO-nun konversiyasının temperaturdan asılılığı: 1- Co-Cu; 2-Co-Cu-Al; 3 Cu-Zn; 4- Cu-Zn-Al; Cu-Ni ($W=10800 \text{ s}^{-1}$; $C_{\text{co}}=1,6 \text{ h.}\%$).

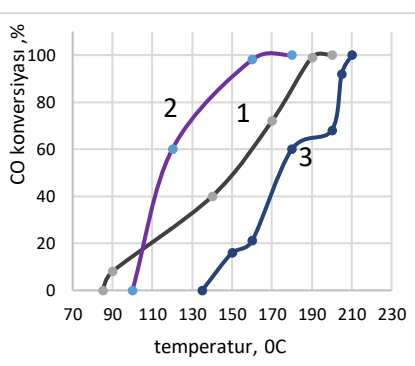
Müəyyən edilmişdir ki (şək.16), ən aktiv sistemlər Co-Cu sistemləridir ki, onlar üzərində tam çevrilmə $190-200^{\circ}\text{C}$ -də müşahidə olunur. Cu-Co-Al-O nanotozların iştirakı ilə CO-in tam çevrilməsi $210-216^{\circ}\text{C}$ müşahidə edilmişdir. Bu, Cu-Co-Al-O nümunənin səthi-

nin, çox güman ki, aktiv mərkəzlərini bloklaşdıran, alüminium birləşmələri ilə zəngin (EDS nəticələrinə görə) olması ilə bağlı ola bilər. Müəyyən edilmişdir ki, sonuncunun aktivliyi sintez mühitinin xarakterindən asılı deyildir.

Şəkil 17-də sinergetik effektin təsirinin öyrənilməsinin nəticələri təqdim olunmuşdur [55]..



Şəkil 17. Cu-Co-O (1) və fərdi oksidlərinin: Co_3O_4 (2) və CuO (3) üzərində CO-nun konversiyasının temperaturdan asılılığı ($W=10800\text{q}^{-1}$).



Şəkil 18. Müxtəlif Cu/Co nisbətlərində CO-nun konversiyasının temperaturdan asılılığı: 1-1:1; 2- 1:2; 3- 1:4 ($W=11016\text{q}^{-1}$).

Şəkil 17-dən göründüyü kimi, bimetalik sistem ən yüksək aktivlik nümayiş etdirir. Bimetalik sistemin yüksək aktivliyi, çox güman ki, oksigenin yüksək mütəhərrikliyinə gətirib çıxaran Co^{3+} -nun Co^{2+} vəziyyətinə qədər yüksək oksidləşmə qabiliyyəti ilə bağlıdır, tərkibinin mis kationunun aktivləşdirilməsi ilə tənzimlənməsi isə, yəqin ki, səthin reduksiya olunma qabiliyyətini yaxşılaşdırır və oksigenin qəfəs həcmindən səthə doğru hərəkətinin yaxşılaşmasına gətirib çıxarır ki, bu da nəticədə CO-in səmərəli oksidləşməsinə səbəb olur.

Cu/Co metal nisbətinin aktivliyə təsiri nisbətləri $\frac{1}{2}$ və $\frac{1}{4}$ olan Cu/Co nanotozlarda tədqiq edilmişdir (şək.18). Şəkildən göründüyü kimi tam çevrilmə $180\text{-}210^\circ\text{C}$ temperaturda baş verir. Ən yüksək aktivliyə hissəcikləri daha kiçik ölçüdə (30-35 nm) olan $\text{Cu/Co}=\frac{1}{2}$ nisbətində katalizator malikdir. Bundan əlavə, bu nümunənin yüksək ak-

tivliyi Co_3O_4 fasetləri ilə və/yaxud tetraqonal quruluşlu CoO -nun olması ilə də bağlı ola bilər ki, o yüksək temperaturda oksidləşərək səthi Co^{3+} -nu ilə zənginləşdirilmiş fasetli Co_3O_4 əmələ gətirir.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorun uzun müddət istifadəsi ilə sintirləşmə və/və ya tam reduksiyası mümkündür, bu da aktivliyin azalmasına səbəb ola bilər. Mis oksidinin manqan nanooksidləri ilə əvəz edilməsi göstərdi ki, kobalt-manqan sistemi ayrı-ayrı oksidlərə nisbətən daha yüksək aktivliyə malikdir. Belə ki, Co-Mn-O (36,3 nm) sistemi üzərində CO -in tam çevrilməsi 205°C -də müşahidə olunur, bu da Mn-O (Mn_2O_3 -43,2 nm) ilə müqayisədə 35°C aşağıdır.

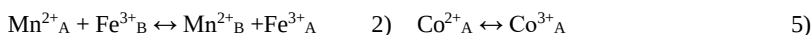
Beləliklə, təcrübi olaraq sübut edilmişdir ki, mürəkkəb oksid sistemi öz xüsusiyyətlərinə görə ayrı-ayrı oksidlərdən, hətta onların ölçüsü nanometr diapazonunda olsa belə, üstündür. Deməli, yüksək aktivlik nümayiş etdirmək üçün katalitik hissəcik təkcə yüksək dispersiyə deyil, həm də strukturun təşkili ilə, müəyyən morfologiyaya və səthin təbiətinə malik olmalıdır.

Tədqiq olunan reaksiya materialın səthini qəfəs oksigeni ilə dolduran metal oksidləri üzərində effektiv şəkildə davam edir.

Redoks-cütü olan kobalt oksidləri qəfəs oksigeninin yüksək mütəhərəkliyinə malikdir, asanlıqla elektrofil oksigen növlərini əmələ gətirir ki, bu da səmərəliliyin təzahürü üçün vacib bir xüsusiyyətdir və bu, materialı öyrənmək üçün maraqlıdır.

Tədqiqatçılar aktivliyi və termiki sabitliyi yaxşılaşdırmaq üçün materialın tərkibinə müxtəlif ionların daxil edilməsini təklif edirlər. Ədəbiyyat məlumatlarının təhlili göstərir ki, Co-O katalizatoruna Fe_2O_3 -nin əlavə edilməsi Co_3O_4 -nin CoO -ya tam reduksiyasının qarşısını alır və bununla da onun oksidləşmə prosesində dayanıqlığını artırır.

Bu ədəbiyyat məlumatlarına əsaslanaraq $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-2$) tərkibinə uyğun olan sistemlər sintez edilmiş və CO -in oksidləşmə reaksiyasında tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan sistemdə aşağıda göstərilən ion tipləri arasında elektron mübadilə mümkündür:



Aydındır ki, elektron mübadiləsinin bu və ya digər növü əmələ gələn şpinelin təbiətindən (x bölgəsindən) asılı olaraq üstünlük təşkil edə-cək.

Birgə çökdürülmüş $\text{Mn}(\text{OH})_2 - x\text{FeOOH} - (2-x)\text{Co}(\text{OH})_2$ hidrok-sidlərin nisbətindən (x bölgəsi) alınan məhsulların faza tərkibinə təsiri *cədvəl 9-də* verilmişdir [19,20, 24].

Cədvəl 9

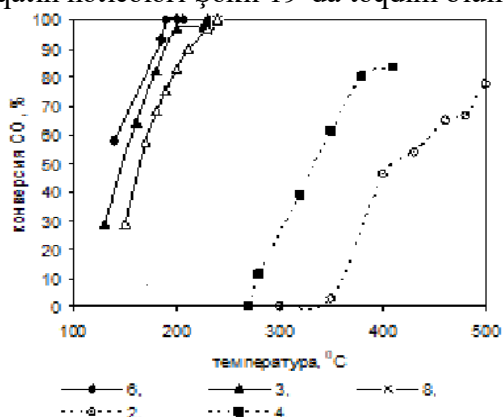
$\text{Mn}(\text{OH})_2 - x\text{FeOOH} - (2-x)\text{Co}(\text{OH})_2$ hidrok-sidlərin nisbətindən məhsulların faza tərkibinə təsiri [24].

№	Kimyəvi tərkib		Fe/Co nisbəti, mol miqdarı	Faza tərkibi
	x	formula		
1	0	MnCo_2O_4	-	$\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$ $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ -dəbək məhlulu
2	0.25	$\text{MnFe}_{0,25}\text{Co}_{1,75}\text{O}_4$	0,14	şpinel+ CoOOH
3	0.5	$\text{MnFe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	0,33	şpinel + CoOOH
4	0.75	$\text{MnFe}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{O}_4$	0,6	şpinel
5	1.0	MnFeCoO_4	1,0	şpinel
6	1.25	$\text{MnFe}_{1,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$	1,67	şpinel
7	1.50	$\text{MnFe}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$	3,0	şpinel + $\alpha\text{-FeOOH}$
8	1.75	$\text{MnFe}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_4$	7,0	şpinel + $\alpha\text{-FeOOH}$
9	2	MnFe_2O_4	-	şpinel

Cədvəldəki məlumatların təhlili göstərir ki, sistemlərdə qayna-ma zamanı hidrok-sidlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində şpinel quruluşlu kimyəvi birləşmələr əmələ gəlir. Bu, $\alpha\text{-FeOOH}$ və $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ hidrok-sidlərinin turşu-əsasi xassələrində və quruluşlarında əhəmiyyətli fərqlə əlaqədardır. Bu hidrok-sidlər susuzlaşma tempera-turu ilə də fərqlənirlər ($\text{Mn}(\text{OH})_2$ -210⁰C, $\text{Co}(\text{OH})_2$ -280⁰C, FeOOH -300⁰C). Şpinelin təbiəti hidrok-sidlərin nisbətindən asılıdır ki, onlar dehidratasiya prosesinə və bununla əlaqəli şpinelin əmələ gəlməsinə qarşılıqlı təsir göstərir. Cədvəldəki məlumatlarından görünür ki, tam dehidratasiyanın baş verdiyi və birfazlı şpinelin əmələ gəldiyi bu sistemdə hidrok-sidlərin optimal nisbətindən $\text{Fe/Co}=0,60\text{-}1,67$ ($x=0,75\text{-}1,25$) olduğunu görmək olar.

Katalitik xassələrin tədqiqi üçün müxtəlif Fe/Co nisbətində ma-

lik nümunələr: №3 ($x=0,5$; $Fe/Co=0,33$); №6 ($x=1,25$; $Fe/Co=1,67$) və №8 ($x=1,75$; $Fe/Co=7$) seçilmişdir ki, onlar geniş tərkib sahəsini əhatə edir. Tədqiqatın nəticələri Şəkil 19-da təqdim olunur.



Şəkil 19. Müxtəlif kimyəvi tərkibli $MnFe_xCo_{2-x}O_4$ ($x=0-2$) nümunələr üzərində CO-in konversiyasının temperaturdan asılılığı. ($CO=2,4h\%$; $CO/O_2=1,33$; $W=9000s^{-1}$)

Şəkil 19-dan görünür ki, 6 ($x=1,25$), 3 ($x=0,5$) və 8 ($x=1,75$) nümunələri üzərində CO-in tam çevrilməsini təmin edən temperatur müvafiq olaraq 190, 230 və 240°C-dir. 3 və 8 №-li nümunələrin aşağı aktivliyi, ehtimal ki, $CoOOH$ və $\alpha-FeOOH$ fazalarının mövcudluğu ilə əlaqədardır (Cədvəl 9-a baxın).

Tədqiq olunan $MnFe_xCo_{2-x}O_4$ sistemində dəmirin qatılığı yüksək ($x=1,25-1,75$) olan nümunələrdə, ferrosşpineldəki kimi amorf fazalı $\gamma-Fe_2O_3$ -in olması gözlənilir. Bu zaman çöküntülərin qaynadılması nəticəsində alınan spinellərin kimyəvi tərkibi (x) və Fe/Co nominaldan az olacaq. Bu spinellərdə yuxarıda qeyd olunan bütün elektron keçidləri aktiv ola bilər ki, bu da aydın şəkildə onların yüksək aktivliyini təmin edir. Qüsurlu şpinelin quruluşu ilə xarakterizə olunan superparamaqnit $\gamma-Fe_2O_3$ -in (≤ 10 nm) aktivliyə müsbət təsirini də istisna etmək olmaz, onun elementar qəfəsində adətən kationların tutduğu 16 oktaedral sahənin 8/3-i boşdur. 8 ($x=1,75$) №-li nümunənin aşağı aktivliyi, ehtimal ki, $FeOOH$ fazasının mövcudluğu və nəticədə daha az miqdarda $\gamma-Fe_2O_3$ və daha böyük Fe/Co ilə bağlıdır.

Yuxarıda qeyd olunanlardan aydın olur ki, Fe/Co -nin aktivliyə

təsirini yalnız qaynadılmış nümunələri tədqiq etməklə birmənalı şəkildə müəyyən etmək mümkün deyil. Buna görə də, fərqli Fe/Co nisbəti ilə 900°C-də közərdildikdən sonra 100% yaxşı kristallaşmış şpinel quruluşu ilə xarakterizə olunan nümunələr: №2 ($x=0,25$, Fe/Co=0,14) və № 4 ($x=0,75$, Fe/Co=0,6) tədqiq edilmişdir. Onların faza tərkibi müvafiq olaraq 3 və 6 №-lər ilə eynidir.

Şəkil 19-dan göründüyü kimi, közərdilmiş (№2 və 4) nümunələrin işləmə temperaturunun diapazonu qaynadılmış nümunələrdən (№3 və 6) xeyli yüksəkdir ki, bu da onların xüsusi səth sahəsinin əhəmiyyətli dərəcədə azalması ilə əlaqədardır. Görünür ki, birfazlı şpinellərdə Fe/Co nisbətinin artması ilə onların aktivliyi artır.

Yəqin ki, bu nisbətin artırılması 1 və 2-ci tənləklərində verilmiş (*yuxarıya bax*) elektron keçidlərini aktivləşdirir. 6 №-li nümunə də 1000°C temperaturda közərdildikdə birfazlı şpinel əmələ gətirir ki, onun tərkibi nominal tərkibə ($x=1,25$; Fe/Co=1,67) uyğun gəlir. Bu nümunənin iştirakı ilə CO-in tam çevrilməsi 500°C-də müşahidə edilmiş, 2-ci və 4-cü nümunələr üzərində isə bu temperaturda müvafiq olaraq yalnız 77,5 və 80% çevrilmə əldə edilmişdir.

Belə ki, tədqiq edilən nümunələr arasında Fe/Co=1.67 ($x=1.25$) tərkibində birfazlı şpinel maksimum aktivliyə malikdir. Buna görə də aktivliyin maksimum təzahürü üçün Fe/Co=1,67 nisbətini (ferritlərin və kobaltitlərin nisbəti) optimal hesab etmək olar.

Beləliklə, eksperimental olaraq sübut edilmişdir ki, Mn-Fe-Co-O tərkibli şpinel quruluşuna malik bərk məhlullar CO-in havada və hidrogen tərkibli qarışıqlarda oksidləşməsi üçün effektiv katalizatorlardır, onlar aşağı işləmə temperatur diapazonuna və geri dönmə oksigen mənbəyi (şpinel) funksiyasını yerinə yetirən oksid komponentə malikdirlər, və yüksək temperaturda aktivliklərini saxlayırlar. Əsas qəfəsin sabitliyi və onun tərkibində müxtəlif oksidləşmiş vəziyyətdə olan metal ionlarının mövcudluğu oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının həyata keçirilməsi üçün lazım olan elektronların tədarükünü təmin edir.

Xüsusi struktura malik yüksək dispersli ferro-spinel və kobaltitlərin (Mn-Fe-Co-O) sintezi üçün asanlıqla təkrarlanan metodika işlənib hazırlanmışdır ki, bu da materiala lazımi funksional xassələri verməyə imkan verir.

Sistemlərin üzvi mühitdə (etilen qlikol və qliserin) hidrotermal redoks sintezi üçün metodika işlənib hazırlanmışdır ki, bu da metal-metal oksid tərkibdə nanodispers hissəciklərini əldə etməyə imkan verir. Hissəciklərin əmələ gəlmə mexanizmi tədqiq edilmiş və əldə edilən kompozisiyalar instrumental analiz üsulları ilə xarakterizə edilmişdir. Bu, “sintez-struktur-səth xassələri-aktivlik əlaqəsini aşkar etməyə və CO oksidləşmə prosesinin temperaturunu azaltmağa imkan verdi.

Altıncı fəsil dissertasiya tədqiqatının nəticələrinin digər tətbiqlərdə qiymətləndirilməsinə həsr edilmişdir.

Funksional materialların mühüm xüsusiyyəti onların çox yönlü olmasıdır, yəni digər tətbiqlərdə istifadə etmək imkanındır.

Şlamlar və seolit əsasında hazırlanmış KM-in funksional xassələri, müvafiq olaraq, kükürd qazının metanla və hidrogen tərkibli qazla reduksiyası prosesində tədqiq edilmişdir [1- 5, 33, 34, 36, 42, 60]. Onlardan istifadənin üstünlüyü prosesin maya dəyərinin azalması, katalizatorların çeşidinin genişləndirilməsi və hidrogentərkibli qaz (350°C -ə qədər) və metan ($800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ -ə qədər) ilə kükürd dioksidin reduksiya prosesinin optimal temperaturunu əhəmiyyətli dərəcədə azaltmasıdır.

Li-Me-O (Co, Ni, Mn, Co-Ni) əldə etmək üçün elmi cəhətdən sübut edilmiş üzvi reduksiyaedicilər mühitində hidrotermal redoks sintezi üsulundan istifadə edilmişdir. Seçim bu materialların, əsasən yanacaq elementlərində elektrodlar kimi istifadənin perspektivliyi ilə bağlıdır.

Bu sistemlər 270°C -də (5 saat) qliserin ilə nitratların hidrotermal reduksiyasından əldə edilən prekursorların termiki işlənməsi ilə əldə edilmişdir [59].. Alınan tozlar RFA, derivatoqrafiya və SEM üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Alınan prekursorların qızdırıldıqda təkamülü derivatoqrafik üsulla öyrənilmişdir.

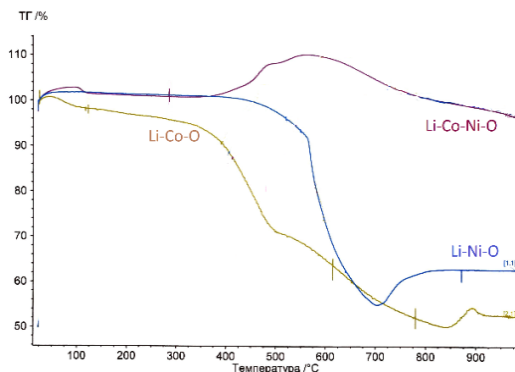
Termiki emal zamanı strukturun yenidən qurulması prosesini başa düşmək üçün enerji və ya çəki dəyişiklikləri ilə müşayiət olunan aralıq məhsulları difraktoqrafik tədqiqatlara məruz qalmışdılar.

Li-Mn-O sisteminin sintez məhsulunun 200°C -də (2 saat) termiki işlənməsindən sonra nümunənin difraktoqrammasının təfsiri: $\text{LiH}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (#000491209) - 6,4; karbonatların: Li_2CO_3

(#000221141)- 64,6 и MnCO_3 (#000440143)- 22,4; $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ (#000440143)- 6,5 küt.% mövcud olduğunu göstərmişdir. 600°C temperaturda karbonatlar və Li_2MnO_3 ; 750°C -də yalnız litium karbonat və Li_2MnO_3 ; 850°C -də yalnız litium-manqan oksidləri: Li_2MnO_3 və $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ müşahidə edilmişdir. Litium karbonat yaqin ki, oksalatlardan əmələ gəlir.

Beləliklə, 850°C -də yalnız litium-manqan oksidlərindən ibarət material əmələ gəlir ki, bu da onu aşağı temperaturlu hesab etməyə imkan verir.

Li-Me-O (Me-Co, Ni, Co-Ni) prekorsların termoqravimetrik tədqiqatların nəticələri Şək. 20-də göstərilmişdir.



Şəkil 20. Li-Me-O (Me-Co; Ni; Co-Ni) prekorsların toz məhsullarının kombinə edilmiş TG ayrılırları.

Şəkil 20-də iki keçid metalı olan (Co-Ni) sistemin TG əyrisinin xarakteri diqqəti cəlb edir. Belə ki, temperatur yüksəldikcə nümunənin kütləsi kəskin şəkildə artır. Bu, sintez zamanı əmələ gələn metal və intermetallik birləşmələrin oksidlərə qədər oksidləşməsi ilə əlaqədardır ki, bu da TG əyrisində çəkinin kəskin artmasında öz əksini tapmışdır.

Həqiqətən, Co-Ni bimetallik sisteminin qliserin/etilenqlikol mühitində aparılan sintez məhsullarının RFA nəticələrinin şərhinə noölçülü (41-55 nm) metal hissəciklərinin və intermetallik birləşmələrin (Co, Ni, $(\text{Co}_3\text{Ni}_7)_{0.4}$, CoNi, $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$) əmələ gəldiyini göstərmişdir.

Hissəciklərin ölçüsü izotermik məruz qalma müddətindən asılı olaraq dəyişirdi. Li-Me-O(Co, Ni, Co-Ni) prekursorlarının faza tərkibində olan dəyişikliklərə temperaturun təsiri cədvəl 10-da verilmişdir.

Cədvəl 10

Li-Me-O (Me-Co, Ni, Co-Ni) nümunələrinin faza tərkibinə temperaturun təsiri

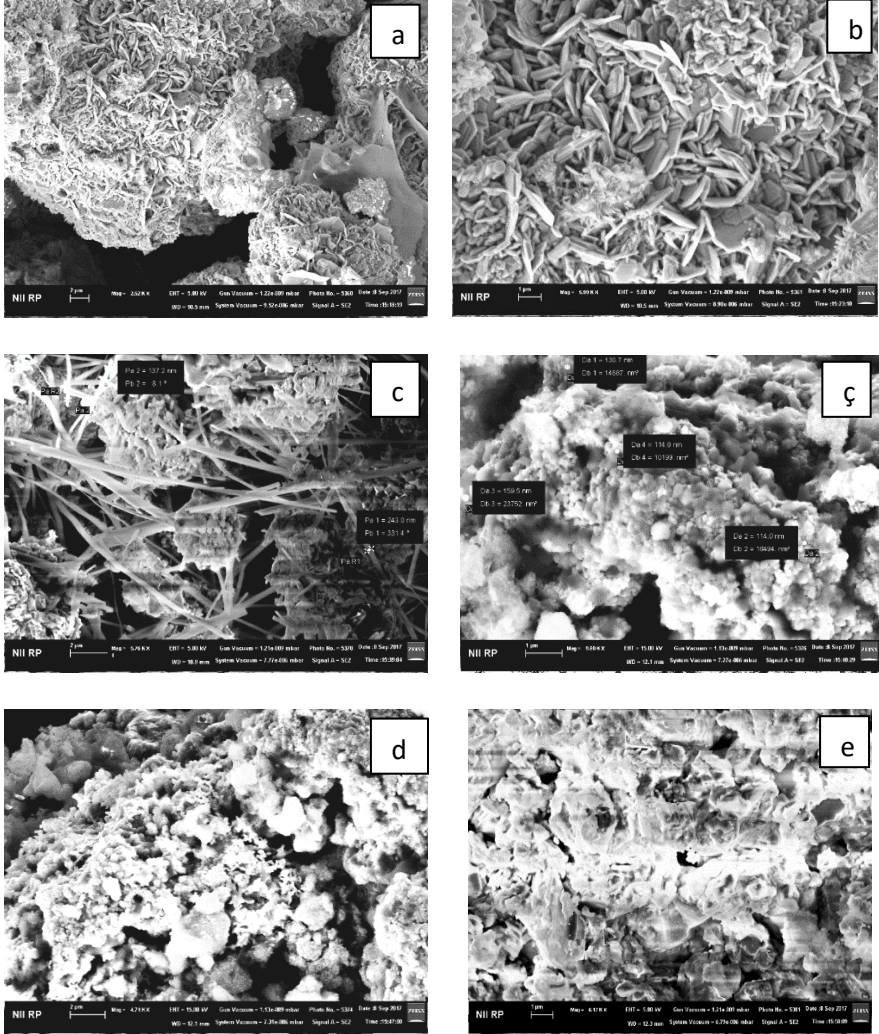
Sistem	№	T, °C	Faza
Li-Co-O	1	200	Li ₂ CO ₃ ; LiCoO ₂
	2	480	Li ₈ CoO ₆ ; Li ₂ O; Co _{2,92} O ₄ ; Li(CoO ₂)
	3	500	LiCoO ₂ ; CoO ₂
	4	820	LiCoO ₂
	5	900	LiCoO ₂
Li-Ni-O	6	200	Li ₂ CO ₃ ; LiNiO ₂ ; NiO
	7	580	Li ₂ CO ₃ ; (Li _{0,999} Ni _{0,001}) NiO ₂ ; Ni; NiO
	8	700	Li ₃₀ Ni ₄₀ Ni ₃₀ O
	9	780	Li _{0,10} NiO ₂ ; Li ₂ O; NiO
	10	900	Li _{0,09} Ni _{0,01} NiO ₂ ; NiO
Li-Co-Ni-O	11	200	Li ₂ CO ₃ ; CoNi
	12	600	LiNi _{0,85} Co _{0,15} O ₂ ; Li _{0,26} Ni _{0,72} O; LiCoO ₂ ; CoNi
	13	800	Li ₂ Ni ₈ O ₁₀ ; Li(Ni _{0,5} Co _{0,5})O ₂
	14	900	Li(Ni _{0,5} Co _{1,5})O ₂ ; Li _{1,47} Co ₃ O ₄

Cədvəl 10-dan göründüyü kimi, bir faza Li-Co-O sisteminə yalnız 820⁰C-də, Li-Ni-O 700⁰C-də müşahidə olunur. RFA nəticələri göstərir ki, qələvi metalın iştirakı ilə sintez edilmiş tozun əsas hissəsi karbonatlarla təmsil olunur və manqan sisteminə hidrosoksalatlar da mövcuddur. Kobalt-nikel sistemlərində metalların və intermetal birləşmələrin (ərintilərin) hissəcikləri, litium birləşmələrinin iştirakı ilə isə mürəkkəb oksid sistemləri əmələ gəlir.

Nümunələr (№4, 8, 13) SEM üsulu ilə tədqiq edilmiş, hissəciklərin ölçüləri çox yaxın və 114-139nm aralığında olmaları müəyyən edilmişdir (şək. 21).

Şəkil 21(a,b)-dən göründüyü kimi, LiCoO₂-nin səthi koloniyalarda toplanan lövhələrlə təmsil olunmuşdur. Li₃₀Ni₄₀Ni₃₀O (şək. 21 (d, e)) tərkibinə uyğun gələn hissəciklər hamar yuvarlaq formalara malikdirlər. RFA nəticələrinə əsasən iki fazadan: Li₂Ni₈O₁₀; Li(Ni_{0,5}Co_{0,5})O₂, ibarət olan Li-Co-Ni-O tərkibli nümunə (şək. 21(c))

SEM şəkillərində də iki fazadan ibarətdir: yuvarlaqlaşdırılmış və diametri təxminən 137nm olan borular şəklində. Sintez edilmiş aydın nanostrukturlu sistemlər müxtəlif praktik tətbiqlərdə istifadə oluna bilər.



Şəkil 21. Aşağıdakı tərkibə malik tozların SEM şəkilləri: a, b) LiCoO_2 ; c) $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_2$; ç, d) $\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$; e) Li_2MnO_3 ı $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$.

Beləliklə, bu üsuldən istifadə etməklə temperaturu və termiki işlənməyə izotermik rejimdə məruz qalma müddətini dəyişdirməklə, nanostrukturunu aydın olan materiallar əldə etmək mümkündür.

Dissertasiya işində əldə edilən məlumatlar əvvəlcədən müəyyən edilmiş xüsusiyyətlərə malik ən perspektivli materialların seçilməsinə və ya məqsədyönlü sintezinə imkan verəcəkdir.

Dissertasiya aparılmış tədqiqatın əsas nəticələrinin müzakirəsi və istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısı ilə tamamlanır.

NƏTİCƏ

Metandan hidrogenin alınması prosesinin əsas mərhələlərində funksional xassələrə malik qeyri-üzvi kompozit materialların alınmasının elmi əsasları işlənilib hazırlanmışdır.

1. Qeyri-üzvi kompozit materiallarını tələb olunan funksional xassələri ilə əldə etməyə imkan verən tərkib dəyişikliklərini, quruluş və teksturaya nəzarət edilməsinin əsas üsulları işlənilib hazırlanmış, materialların fəaliyyətini təmin edən ən mühüm fiziki və kimyəvi xassələrin məcmusu müəyyən edilmişdir.
2. Qazın kükürd birləşmələrindən təmizlənməsi prosesində funksional xassələrə malik materiallar makrokomponent tərkibi Fe, Al, Ti oksidləri ilə təmsil olunan yüksək dispersli şlam və montmorillonit əsasında işlənilib hazırlanmışdır [1,30,40,41,44-46]. Montmorillonitin rəşional dozası müəyyən edilmişdir ki, bu da teksturanın yaxşılaşdırılmasına, mexaniki müqavimət göstəricilərinin (təxminən üç dəfə) artmasına və formalaşma qabiliyyətinin artması nəticəsində müxtəlif şəkildə qəliblənməsinə (silindrlər, borular, üzüklər, blok konstruksiyalar) imkan verir. Alınan kompozisiya Klaus prosesində ilkin xammaldan kükürdün yüksək dərəcədə ($250 \pm 15^{\circ}\text{C}$ -də $95 \pm 1,8$ həcm% və həcmi sürət $750 \pm 250 \text{h}^{-1}$) çıxarılmasını təmin edir və SO_2 -ə qarşı yüksək sorbsiya qabiliyyətinə ($0,23 \pm 0,01$ mmol/q) malikdir. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibin bu xassələri şlamda olan dəmir oksidləri ilə təmin edilir ki, bu da onların sonrakı reduksiyası ilə dəmir sulfat-sulfit birləşmələrinin əmələ gəlməsi nəticəsində alüminium oksidi komponentlərinin sulfatlaşmasının qarşısını alır. Bu, onları frontal (qoruyucu) təbəqə kimi istifa-

dəsinə tövsiyə etməyə imkan verir. Müəyyən edilmişdir ki, aktivliklə səthdə olan elektron-akseptor ($r=1$) və əsasi ($r=+0,91$) mərkəzləri arasında güclü asılılıq mövcuddur.

3. İlk dəfə olaraq metandan sintez qazının alınması prosesi üçün nikel-li kompozit materialın matrisi kimi istifadə edilən seolitin tərkibinin və struktur növünün onların funksional xassələrinə təsiri müəyyən edilmişdir [6-18, 40]:

- NiKM əldə edilməsi üçün NaY, NaX, CaX, CaA, HZSM-5, klinoptilolit, mordenit, şabazit tipli, analsim və s. seolitlərin skrininqi aparılmışdır. Bu zaman müşahidə edilən əsas fərqlər: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molyar nisbətində artması ilə $T_{80\%}$ göstəricisinin yüksəlməsi; seolitin mübadilə edə bilən kationunun təsiri, matrisin strukturu ilə turşu-əsas xassələri və aktivliyi arasında əlaqələr olmuşdur. Hidrogen çıxımı ilə elektronakseptor və əsasi mərkəzləri arasında güclü korrelyasiya ($r=0,94\pm 0,01$) əlaqələri müəyyən edilmişdir.
- seolitin sintezi zamanı ana məhlulda mövcud olan kationların (Na, K) təbiətinin və qatılığının nikel sistemlərinin funksional xassələrində rolu göstərilmişdir. Aktivliyin oksigen-katalizator əlaqə enerjisinin gücü ilə uyğunluğu müəyyənləşdirilmişdir. Na^+ -un miqdarı ilə $T_{80\%}$ arasında ortadan yüksək ($r=+0,689$) və çökmüş koksun miqdarı ilə zəif turşu mərkəzləri arasında güclü korrelyasiya ($r=+0,99$) mövcuddur.
- yüksək aktivliyə və karbon çökməsinə qarşı müqavimətə malik kompozit material əldə etmək üçün klinoptilolitə istifadəsinin məqsədəuyğunluğu göstərilmişdir. Tərkibinin və hazırlanma üsullunun, həmçinin matrisin kimyəvi aktivləşdirilməsinin kompozit sistemin xüsusiyyətlərinə təsiri aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, daşıyıcının tərkibi və unikal strukturundan ibarət konstruktiv xüsusiyyətləri aktiv komponentin yüksək dispersiyasını təşviq edir və tələb olunan funksional xassələri təmin edir.

4. Seolit əsasında metandan sintez qazının alınması prosesində funksional xassələrə malik hazırlanmış nikel tərkibli kompozisiya aşağıdakılarla xarakterizə olunur [53,56]:

- turşu-əsas xüsusiyyətlərinin optimal kombinasiyaya malik olması, ionlaşdırıcı gücü $9,69\pm 0,01\text{eV}$ -lu zəif turşu (elektron-akseptor) mərkəzlərinin, ionlaşdırıcı gücü $10,59\pm 0,01\text{eV}$ -lu orta güclü turşu

(proton-donor) mərkəzlərinin və dissosiasiya sabiti $9,89 \pm 0,01$ olan hissəciyi ionlaşdırmağa qadir olan zəif əsasi mərkəzlərin mövcudluğundan ibarətdir ki, bu da onu tərkibində Co, Cr, Mo, Fe olan nümunələrdən fərqləndirir;

- seolit optimal topologiyaya malik olması; nikel sistemlərinin aktivliyi dehidratlaşmış təbii seolitlərin boş sahəsinin həcmi ilə əlaqələndirilir;
 - qələvi və qələvi torpaq metallarının optimal miqdarı;
 - sənaye sistemləri ilə müqayisədə aktiv komponentin aşağı miqdarı (~ 3 dəfə);
 - funksional xassələri GIAP-16 markalı sənaye katalizatoru ilə müqayisə edilə bilər.
5. Kub qəfəsin cüzi tetraqonal təhrifinə ($c/a = 1,015$) malik Co-Mn-O şpinel strukturlu kompozisiyalarının tərkibi və alınma metodikasını eksperimental olaraq əsaslandırılmışdır ki, bu da oxşar şəraitdə alınmış tetraqonal şpinelə ($c/a=1,15$) nisbətən metanın tam dərindən oksidləşməsinə daha 110°C aşağı temperaturda təmin edir [22,25]. Şpinel quruluşunu tənzimləməyə və lazımi xüsusiyyətlərə malik şpinelləri əldə etməyə imkan verən şərtlər müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, emalın aşağı temperaturunda şpineldən əlavə olaraq CoMnO_3 alınır ki, bu da aktivliyə müsbət təsir göstərir.
6. Müəyyən edilmişdir ki, nominal tərkibi $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ olan ferrosşpinelin konstruktiv xüsusiyyətləri onun CO-nun buxarla konversiyası reaksiyasında tələb olunan funksional xassələrini təmin edir [26]. Kompozisiya inversiya parametri 0,6 olan qarışıq şpinel strukturuna malik, yüksək dispersli (76-90nm), yüksək temperaturalara termiki davamlı olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da yüksək həcm sürətində (3900s^{-1}), 450°C temperaturda, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3,2$ -də olduqda CO-nun su buxarı ilə yüksək konversiyasına səbəb olur. Bu kompozisiyanın üstünlüyü ondan ibarətdir ki, tərkibi toksik deyil (xrom yoxdur) və kükürdsüz xammaldan hazırlanır, bu da onu ətraf mühit üçün təhlükəsiz edir.
7. Şpinel strukturlu dəmirlə əvəz edilmiş kobaltitlərin $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-2$) tərkibi və alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır ki, CO-nun hidrogen tərkibli mühitdə oksidləşməsi reaksiyasında aşağı tempe-

ratur diapazonuna ($180-240^{\circ}\text{C}$) malikdir [20, 24]. Müəyyən edilmişdir ki,

- $x=0,75-1,25$ -də ($\text{Fe/Co}=0,60-1,67$) bir fazalı şpinel əmələ gəlir; $x=0,25$; $0,5$ -də şpinel fazasından əlavə olaraq CoOOH fazası mövcuddur, $x=1,50$; $1,75$ -də isə $\alpha\text{-FeOOH}$ fazası; oksidhidroksidlər optimal temperaturu $40-50^{\circ}\text{C}$ artırmaqla aktivliyə mənfi təsir göstərir;
- $x>1$ -də qüsurlu şpinel strukturlu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\leq 10\text{nm}$) superparamaqnit fazasının mümkün olması göstərilmiş; onun aktivliyə müsbət təsiri müəyyən edilmişdir;

Göstərilmişdir ki, bir fazalı şpinellərdə Fe/Co nisbətinin artması ilə aktivlik artır, ehtimal edilir ki, bu, elektron keçidlərin aktivləşməsi ilə bağlıdır. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{MnFe}_{1,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$ tərkibli birfazalı şpinel ən yüksək aktivliyə malikdir.

8. Etilenqlikol və ya qliserin ilə hidrotermal reduksiya yolu ilə nitratlardan metal-metal oksid kompozisiyalarının (Cu-Me-O (Me-Co, Zn, Ni); Co-Mn-O ; Cu-Me-Al-O (Me-Co, Zn); Li-Me-O (Me-Co, Ni, Mn)) alınması üsulu işlənib hazırlanmışdır [28, 29, 31, 32, 35, 48, 49, 52, 55, 57]. Müəyyən edilmişdir ki, metal-metal oksid kompozisiyalarının əmələ gəlməsi prosesi hidrosioksalatların (oksalatların) əmələ gəlməsi və sonradan parçalanması yolu ilə gedir. Metalın təbiətinin hissəciklərin morfolojiyasına və quruluş-məkan təşkilinə təsiri göstərilmişdir: Cu-Co-O – nanolövhlər ($30-35\text{ nm}$) və Cu-Zn-O nanoçubuqlar ($12,5-20\text{ nm}$). Nanostrukturların əldə edilən xüsusiyyətlərinin (quruluş, ölçü, morfolojiya) hidrogen tərkibli mühitdə CO oksidləşməsi prosesində aktivliyə təsiri müəyyən edilmişdir. Cu-Co-O sisteminin alınması şərtləri və onun xarakteristikaları müəyyən edilmişdir ki, bu da CO -nun oksidləşməsinin başlanğıc temperaturunu ($T_{50\%}$) 115°C -dən aşağı salmağa imkan verir.
9. Qliserin mühitində hidrotermal redoks-sintez yolu ilə aydın nanostrukturlu tozlar LiCoO_2 ; $\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$; Li_2MnO_3 и $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$; $\text{Li}_2\text{-Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{O}_2$ alınmışdır ki, bunlarda gələcəkdə katod kimi istifadə edilə bilər [59].

**Dissertasiya işinin əsas məzmununu aşağıdakı nəşrlərdə öz əksini
təpmişdir:**

1. Гулиев, А.И. Исследование каталитической активности красного шлама в процессе восстановления диоксида серы / А.И.Гулиев, С.Т.Рустамова, А.И.Агаев, Э.Ф.Гаджиев, К.Т.Искендеров, М.М.Ахмедов // Журнал химических проблем, – Баку: – 2005. №3, – с.78-79.
2. Ахмедов, М.М. Влияние кислорода и водяного пара на процесс восстановления диоксида серы водородом в фильтрующем слое кобальтцеолитного контакта / М.М.Ахмедов, С.Т.Рустамова, А.И.Гулиев, А.И.Агаев // Химическая промышленность сегодня, – Москва: – 2006. № 6, – с.10-12.
3. Ахмедов, М.М., Рустамова, С.Т., Ибрагимов, А.И., Аллахвердиева, Х.В., Агаев, А.И. Выбросы серосодержащих неорганических соединений в атмосферу и пути их утилизации // Материалы IV Международной конференции: Сотрудничество для решения проблемы отходов, – Харьков (Украина): –31 января–1 февраля, –2007, – С. 161-162.
4. Rustamova, S.T., Akhmedov, M.M., Agaev, A.I. The catalytic utilization process of sulfur dioxide of exit gazes of the enterprises of nonferrous metallurgy with obtaining of elementary sulfur // III international conference “Catalysis: Fundamentals and Application” dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K.Boreskov, – Novosibirsk (Russia): – July 4-8, –2007, V. II, – p.564-565.
5. Рустамова, С.Т., Ахмедов, М.М., Гейдарова, А.М., Агаев, А.И., Аббасова, Н.И., Талыблы, И.А. Каталитический способ получения элементарной серы из сернистого газа // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, –Москва: –2007, т.3, –с.75.
6. Ахмедов, М.М., Рустамова, С.Т., Аббасова, Н.И., Талыблы, И.А., Агаев, А.И. О перспективности получения синтез-газа углекислотной конверсией метана на цеолитовых катализаторах //Тезисы докладов научной конференции, посвященной столетнему юбилею академика М.Ф.Нагиева, –Баку: – 2008. –с.110.
7. Ахмедов, М.М. Изучение электроноакцепторных центров и суммарного объема пор нанесенных монометаллических

- клиноптилолитсодержащих катализаторов по адсорбции ацетона / М.М.Ахмедов, М.Х.Аннагиев, С.Т. Рустамова, Н.И.Аббасова // Журнал химических проблем, –Баку: – 2008. № 2, – с.378-380.
8. Ахмедов, М.М., Рустамова, С.Т., Аббасова, Н.И., Талыблы, И.А., Агаев, А.И. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на модифицированных цеолитах// Тезисы докладов 5-ой всероссийской конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» – Звенигород: –8 – 11 июня, –2008, –с.174.
9. Рустамова, С.Т. Изучение электроноакцепторных центров и суммарного объема пор никелевых катализаторов, полученных на основе синтетических цеолитов, по адсорбции ацетона/ С.Т.Рустамова, М.М. Ахмедов, М.Х.Аннагиев, Н.И.Аббасова // Журнал химических проблем, – Баку: – 2008. №4, – с.769-771.
10. Ахмедов, М.М. К вопросу об усовершенствовании газохроматографической схемы разделения многокомпонентной смеси, получаемой при конверсии метана в синтез-газ/ М.М.Ахмедов, С.Т.Рустамова, И.А.Талыблы [и др.] // Журнал химических проблем, –Баку: – 2009. №1, – с.41-45.
11. Рустамова, С.Т., Аббасова, Н.И., Ахмедов, М.М., Талыблы, И.А., Гейдарова, А.М., Салимова, С.Р., Эфендиева, С.Г. Влияние состава и кислотности Айдагского клиноптилолита на его каталитическую активность в реакции получения синтез-газа путем окисления метана углекислым газом // XIX научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, –Екатеринбург: – 27-29 апреля, – 2009, –с.284-285.
12. Rustamova, S., Akhmedov, M., Abbasova, N., Talibly, I. Obtaining of synthesis-gas by carbon dioxide conversion of methane on nickel catalysts prepared on a basis synthetic and chemical modified mordenite-containing tuff // Материалы 1-ой Международной научно-практической конференции и научно-технической выставке-форуме «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы», – Одесса: – 28 сентября – 2 октября, – 2009, –с.147.
13. Рустамова, С.Т., Ахмедов, М.М., Аббасова, Н.И. «Сухой

риформинг» метана на модифицированных переходными металлами HZSM-5 катализаторах // Тезисы докладов конференции «Органические реагенты в аналитической химии» посвященной 95-летнему юбилею проф. А.А.Вердизаде, –Баку: АГПУ, –24-25 ноября, –2009, –с.171-172.

14. Рустамова, С.Т. Исследование кислотных центров металл/цеолитных систем по адсорбции н-бутиламина / С.Т.Рустамова, Н.И. Аббасова //Азербайджанский химический журнал, –Баку: – 2009. № 4, – с.209-212.

15. Рустамова, С.Т. Исследование основных свойств поверхности металл/цеолитных катализаторов «сухого риформинга» метана по адсорбции фенола/ С.Т.Рустамова, Н.И.Аббасова, М.Х.Аннагиев [и др.] //Химические проблемы, –Баку: – 2010, № 1, – с.82-85.

16. Рустамова, С.Т. Использование природного цеолита – клиноптилолита для создания катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ / С.Т.Рустамова, Н.И.Аббасова, М.М. Ахмедов [и др.] //Химическая промышленность сегодня, – Москва: – 2010. № 1, – с.9-13.

17. Рустамова, С.Т. Влияние химического модифицирования носителя на свойства никель-клиноптилолитовых катализаторов в процессе получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана / С.Т.Рустамова, Н.И.Аббасова, М.М.Ахмедов [и др.]// Энерготехнологии и ресурсосбережение, –Киев: – 2010. № 2, – с.33-38.

18. Рустамова, С.Т. Синтез цеолита типа шабазита и изучение свойств катализаторов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана / С.Т.Рустамова, М.М. Ахмедов, Н.И. Аббасова [и др.] // Энерготехнологии и ресурсосбережение, Киев: – 2010. № 6, – с.35-38.

19. Рустамова, С.Т. Нанопорошки оксидов металлов, как катализаторы окисления монооксида углерода // 50-й Международный симпозиум «Актуальные проблемы прочности», – Витебск (Беларусь): – 27 сентября– 1 октября, –2010, ч.1, – с. 166.

20. Rustamova, S. The obtaining and clearing of hydrogen on nanokomposit materials // International conference «FM&NT. Functional materials and nanotechnologies – 2011», –Riga, (Latvia): – 5-8 april, – 2011,

–р. 271

21. Джафарова, С.Т. Водород – альтернативный источник энергии и перспективы его применения в Азербайджане // *Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri, Azərbaycan*, –Bakı: – 1-2 iyun, –2011, –s. 21-22.

22. Джафарова, С.Т. Соосажденные кобальт-марганцевые твердые растворы со структурой шпинели с высокой каталитической активностью в процессе сжигания метана // *Материалы II-ой Международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы»*, –Одесса (Украина): – 1 –5 октября, 2012, –с. 333.

23. Jafarova, S.T., Vekilova, R.M. The neutralization of carbon monoxide in gas mixes // *Das internationale simposium «Euro-eco hannover-2012»*, –Hannover (Germany): – 29-30 november, – 2012, –р. 148-149.

24. Jafarova, S.T. Solid Solutions Based on Iron-Substituted Cobaltites $MnFe_xCo_{2-x}O_4$ in CO Oxidation / S.T.Jafarova, A.G.Belous, E.V. Pashkova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*, –2013. No. 8, – p. 1168–1173.

25. Джафарова, С.Т. Влияние состава и условий термообработки на свойства кобальт-марганцевых оксидных систем в реакции глубокого окисления метана / С.Т. Джафарова, М.М. Ахмедов, А.Г. Белоус [и др.] // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, Киев: – 2014. № 1, – с. 31-38.

26. Jafarova, S.T. Phase composition of the ferrite catalyst with the spinel structure and its catalytic activity in the water—gas shift reaction of carbon monoxide / S.T.Jafarova, M. M. Akhmadov, A. G. Belous, E. V. Pashkova, V. P. Ivanitskii // *Russian Chemical Bulletin*, February –2015. V. 64, Iss. 2, – p. 332-336.

27. Джафарова, С.Т. Инновационный подход к синтезу катализаторов для решения проблем получения водорода // *“Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu” mövzusunda gənc alim və mütəxəssislərin I Beynəlxalq Elmi Konfransı*, –Bakı (Azərbaycan): – 15-16 oktyabr, – 2014, –с.410.

28. Yalcin, B., Fattulayeva, P.A., Agayeva, S., Abbasov, M.G., Jafa-

rova, S., Medjidov. A. Reduction of the metal nitrates by ethylenglycole and glycerine in hydrothermal conditions // International Congress on Chemical, Biological and Enviromental Sciences Kyoto Japan Conference Proccedings, – Kyoto (Japan): – May, –2015, –p.884.

29. Jafarova, S.T., Medjidov A.A., Achmadov, M.M., Fatullaeva, P.A., Agayeva, S.A., Abbasov M. Influence of the physicochemical conditions on hydrothermal synthesis of Co - Cu and Co-Cu-Al nanosystems // International Scientific Conference «Modern science technologies», Spain, Tenerife, 2015, November 20-27 European journal of natural history 2015, N5, p. 10.

30. Kahramanova, Y.B. Study of catalysts synthesized on the basis of industrial wastes in CH_4/SO_2 and $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ reactions/ Y.B.Kahramanova, M.M.Ahmadov, S.T.Jafarova, A.I. Agayev // Azerbaijan chemical journal, Baku: –2016. №1, –p.74-78.

31. Джафарова, С.Т., Меджидов, А.А., Фатуллаева, П.А., Агаева, С.А., Ялчин, Б., Ахмедов, М.М. Гидротермальный синтез нанооксидных систем в среде формальдегида //XXVI научная конференция, посвященной 120-летию со дня рождения Н.Н.Семенова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», – Екатеринбург: –27-29 апреля, –2016, –с.361-362.

32. Меджидов, А.А., Джафарова, С.Т., Фатуллаева, П.А., Ялчин, Б., Агаева, С., Аббасов, М.Г., Султанов, Ч.А. Получение наноразмерных порошков гидротермальным редокс методом //Успехи синтеза и комплексообразования, –Москва: –25-28 апреля, –2016, –с.248.

33. Джафарова, С.Т., Ахмедов, М.М., Аббасова, Н.И. К вопросу о повторном использовании отходов алюминиевой промышленности – красного шлама // Сборник тезисов докладов сателитной конференции «XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии», – Волгоград: –16мая –20 мая, – 2016, т.2, –с. 19-20.

34. Джафарова, С.Т., Гахраманова, Е.Б., Ахмедов, М.М., Агаев, А.И. Очистка кислых сернистых газов на твердых железосодержащих промышленных отходах // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», –Иваново-Плес: –27 июня – 3 июля, – 2016, –с. 327.

35. Medjidov, A. Reduction of metal nitrates by formaldehyde, ethy-

lenglycole and glycerol under hydrothermal conditions / A.Medjidov, P.A.Fattulayeva, S.A.Agayeva, B.Yalcin, S.T.Jafarova [et al.]// Azerbaijan chemical journal, – Baku: – 2016. № 3, – p.75-81.

36. Джафарова, С.Т., Гахраманова, Е.Б., Агаев, А.И., Ахмедов, М.М. Красный шлам – перспективное сырье для приготовления эффективного катализатора для процесса получения серы // V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», Пермь: –19-23 сентября, – 2016, – с.142.

37. Jafarova, S.T., Gakhramanova, S.I., Jalaladdinov, F.F., Khudaverdiyev, R.A, Mamedova, M.V., Haqverdiyev, T.M. Synthesis and characterization of complex compound of copper (II) and catalytic properties in the oxidation reaction of carbon monoxide // Сб. материалов VI Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды", –Чебоксары: –24-25 ноября, – 2016, –с.83.

38. Джафарова, С.Т., Гахраманова Е.Б., Агаев А.И., Ахмедов М.М. Использование техногенного сырья – красного шлама для утилизации серосодержащих газовых выбросов // Сб. материалов VI Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды", –Чебоксары: –24-25 ноября, – 2016, –с.55-56.

39. Jafarova, S.T. Purification of hydrogen from impurity of carbon monoxide on the nanodimensional catalysts // IWA-PPFW 2017, 2nd IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment, –Cesme-Izmir (Turkey): –22-24 March, – 2017, –p.33.

40. Jafarova, S.T. Development and study of properties of contact masses on the basis of red mud / S.T.Jafarova, Y.B.Qahramanova, A.I.Agayev [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, Baku: – 2017. № 3, – p.28-33.

41. Jafarova, S.T. Processing of gaseous sulphur containinig inorganic compounds by extraction of sulphur / S.T.Jafarova, Y.B.Qahramanova, A.I.Agayev [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, Baku: – 2017. № 4, – p.64-68.

42. Гахраманова, Е.Б., Джафарова, С.Т., Ахмедов, М.М., Агаев, А.И. Red mud technogenic raw material for the production of catalysis-forming masses // III форум с международным участием «Новые

материалы», –Москва: –21 ноября, –2017, – с.828-829.

43. Jafarova, S.T., Medjidov, A., Yalcin, B., Fattulayeva, P.A., Agayeva, S.A., Abbasov, M.G. Reduction of metal nitrates in the liquid phase under hydrothermal conditions // III форум с международным участием «Новые материалы», –Москва: 21 ноября, – 2017, –с. 67-68.

44. Джафарова, С.Т. Исследование влияния реакционной серосодержащей газовой среды на компоненты катализатора на основе красного шлама–бентонита физическими методами / С.Т.Джафарова, Е.Б.Гахраманова, А.И.Агаев, М.М.Ахмедов // Kimya problemləri jurnalı, Баку: – 2017. № 3, – с.315-322.

45. Джафарова, С.Т. Получение катализаторов на основе техногенного отхода алюминиевого производства для извлечения серы/ С.Т.Джафарова, Е.Б.Гахраманова, М.М.Ахмедов [и др.]// Химическая промышленность сегодня, Москва: –2017. №4, –с.26-33.

46. Cəfərova, S.T., Qəhrəmanova, Y.B., Ağayev, A.I., Əhmədov, M.M. Tullantı qazların kükürdtərkibli birləşmələrindən təmizlənməsi üçün əlvan metallurgianın dəmir-tərkibli tullantıları əsasında katalizator və adsorbentlərinin hazırlanmasının perspektivliyi // “Nağıyev qıraətləri” Akad. M.F.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş elmi konf., –Bakı: – 2018, –s.75.

47. Cəfərova, S.T., Qəhrəmanova, Y.B. Kükürdtərkibli tullantı qazlarının qırmızı şlam vasitəsi ilə təmizlənməsi // “Kimyanın aktual problemləri” XII Beynəlxalq Elmi konfarsans, –Bakı: BDU, 03-04 may, – 2018. –s.101-102.

48. Jafarova, S.T. Obtaining of nanodimensional powders by method of hydrothermal decomposition of Cu, Co and Al nitrates in polyolic environment / S.T.Jafarova, A.Medjidov, M.M.Ahmadov [et al.] // Azerbaijan chemical journal, Baku: – 2018. № 2, – p.20-26.

49. Jafarova, S.T. Synthesis of metal-containing precursors and estimation of their influence to the properties forms of copper oxides in the reaction of selective oxidation of carbon monoxide / S.T.Jafarova, A.A.Medjidov, F.F.Jalaladdinov [et al.] // The reports of national academy of sciences of azerbaijan, Baku: – 2018. v.LXXIV, № 1, – P. 38-43.

50. Джафарова, С.Т., Гахраманова, Е.Б. Биогаз-сырьё для получения водорода //сб. науч. статей «Химия и современность»,

Чебоксары: Чуваш. гос. пед. ун-т, –2019, –с.50-51.

51. Гахраманова, Е.Б., Джафарова, С.Т., Агаев, А.И. Сероочистка углеводородного сырья при производстве водорода // «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», –Санкт-Петербург: – 9-13 сентября, –2019, т.2а, –с. 186.

52. Джафарова, С.Т., Гахраманова, Е.Б. Сорбент для очистки биогаза от примеси сероводорода // Научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», –Москва: – 30 октября – 1 ноября, – 2019, т.2, –с. 540-541.

53. Джафарова, С.Т. Влияние природы модифицирующей добавки и структурных особенностей природных цеолитов на активность никелевых композиционных материалов на их основе в реакции получения синтез-газа из биогаза // Transactions of Pedagogical University. Series of mathematical and natural sciences, Baku: –2020. v.68, № 3, – p.84-91.

54. Джафарова, С.Т. Оценка каталитической активности и склонности никелевого катализатора на основе цеолита типа шабазита к углеотложению в реакции конверсии биогаза в синтез-газ // Научные известия. Серия: Естественные и технические науки, Сумгаит: – 2020. т.20, № 4, – с. 35-40.

55. Jafarova, S.T. Synthesis, characteristic and activity of nanosized Cu-Me (Me-Co, Zn, Ni) oxide systems in CO oxidation in the presence of H₂ // Azerbaijan chemical journal, Baku: – 2021, № 1, – p.48-54.

56. Jafarova, S.T. Influence of the nature of transition metal on acid-base properties of the surface and activity of catalysts based on natural clinoptilolite in the reaction of biogas conversion to synthesis gas// Azerbaijan chemical journal, Baku: – 2021. № 2, – p. 63-68.

57. Джафарова, С.Т. Влияние условий синтеза на характеристику наноразмерных Cu-Me-Al (Me-Co, Zn) окисных систем и их активность в реакции окисления СО в водородсодержащей среде // Научные известия. Серия: Естественные и технические науки, Сумгаит: – 2021. – т.3, – с.25-32.

58. Efendiyeva, S.G. Comparative leaching of filizchay ore and pyrrhotinized products obtained from it in the presense Fe₂(SO₄)₃ and FeCl₃ / S.G. Efendiyeva, S.T. Jafarova, Y.B. Qahramanova [et al.] // Azerbaijan

chemical journal, Baku: – 2022. № 1, – p. 60-63.

59. Jafarova, S.T. Obtaining Li-Me-O (Me-Mn, Co, Ni) oxide systems by the hydrothermal method and their preparation //Journal «Actual scientific research in the modern world», Pereiaslav: - 2023. Iss. 8 (100) – p. 113-115

60. Rüstəmovə, S.T. Sulfit anhidridinin hidrogenlə reduksiyası üçün katalizator, İxtira i20040160, Azərbaycan Respublikası / Əhmədov M.M., Quliyev A.İ.

Qeyd: Rüstəmovə S.T. Cəfərova S.T kimi oxunsun.



Dissertasiyanın müdafiəsi 31 oktyabr 2024-cü ildə saat 10⁰⁰ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Адрес: Az1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

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

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

Avtoreferat 23 sentyabr 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 13.06.2024

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 79963

Tiraj: 30