

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗРАБОТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСНОВНЫХ
СТАДИЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ**

Специальность: 2303.01 – Неорганическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Севи́ль Таги кызы Джафарова**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук

Баку – 2024

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Переработка минерального сырья, содержащего цветные металлы» Института Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева Министерства Науки и Образования АР.

Научный консультант:

чл.-корр. НАНА, д.т.н., проф.

Мубариз Меджид оглы Ахмедов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Ихтияр Бахрам оглы Бахтиярлы

чл.-корр. НАНА, д.х.н., проф.

Ислам Ибрафил оглы Мустафаев

чл.-корр. НАНА, д.х.н., проф.

Тофиг Аббасали оглы Алиев

доктор химических наук, профессор

Ясин Иса оглы Джафаров

Диссертационный совет ED 1.15 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующей на базе Института Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева Министерства Науки и Образования АР.

Председатель диссертационного совета:

доктор химических наук, академик

Дильгам Бябир оглы Тагиев

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор философии по химии, доцент

Ульвия Ахмед кызы Мамедова

Председатель научного семинара:

доктор химических наук, профессор

Акиф Шыхан оглы Алиев



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы диссертации. В настоящее время активно ведутся исследования в области разработки композитных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов и/или их оксидов. Это в значительной мере обусловлено широким спектром их применения в качестве функциональных материалов, в том числе катализаторов, адсорбентов, полупроводников, магнитных материалов и т.д.

Основная причина интенсивных исследований в направлении создания каталитически активных материалов заключается в несоответствии традиционных катализаторов многих процессов современным требованиям, хотя в большинстве своём они достигли максимального предела своих функциональных характеристик. Всевозрастающие требования к их получению предусматривают минимальное воздействие на окружающую среду, предельно низкие затраты на материальное сырьё и энергоресурсы, а также транспортные расходы, повышение потенциала сырья и т.д. Несоответствие этим требованиям в полной мере распространяется и на композитные системы, используемые в процессе получения водорода¹. В связи с чем, значительная часть научных публикаций в области создания композитных материалов нового поколения посвящена разработке каталитических систем для процессов, лежащих в основе получения водорода из метана.

Пристальное внимание исследователей именно к этому процессу обусловлено тем, что водород является не только незаменимым сырьём для получения многих продуктов, но и в перспективе рассматривается как универсальный энергоноситель, позволяющий использовать возобновляемые и альтернативные источники энергии. Доступ к дешевому сырью с высоким содержанием метана (био- и природный газ), возможность снижения негативного воздействия на окружающую среду (выполнение обязательств Конвенции ООН) и развитие экономики сельских терри-

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.

торий с ростом использования биогаза вызывает необходимость разработки новых композитных материалов для основных стадий вышеуказанного процесса, и показывает своевременность и перспективность проведенных исследований.

Известно, что типовая схема процесса получения водорода из метаносодержащих газов включает несколько основных стадий: очистку первичного сырья от серосодержащих соединений, получение синтез-газа (смесь CO и H₂) и последующую очистку от монооксида углерода². Анализ научной литературы показывает, что значительный объем исследований сосредоточен на получении новых композитных систем, содержащих ценные (благородные и редкие) металлы, что значительно удорожает себестоимость водорода и ограничивает его широкую коммерциализацию³. Для повышения функциональных свойств композиционных материалов доминирующей концепцией в публикациях последнего времени является создание каталитически активных материалов, в которых активный компонент находится в высокодисперсном состоянии и/или в нанодиапазоне. В связи с этим создание композитных систем, отвечающих необходимым требованиям при минимальных затратах, по-прежнему крайне актуально и востребовано.

В плане обсуждаемой проблемы весьма перспективными, но в меньшей степени изученными представляются композитные материалы, полученные на основе многокомпонентного минерального техногенного или природного сырья, или полученные путем применения «мягких» (напр., в гидротермальных условиях) методов синтеза и т.д. Разработка научных основ получения таких композитов и определение связи их функциональных свойств с их составом, строением и физико-химическими свойствами, несомненно, является одним из фундаментальных вопросов.

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>

В этой связи, комплексный подход, заключающийся в получении эффективного композиционного материала с требуемыми функциональными свойствами и определении комплекса важнейших физико-химических свойств, обеспечивающих их функционирование, внесет определенный вклад в теорию и практику разработки новых эффективных композиционных систем для вышеперечисленных реакций.

Актуальность выполненных исследований подтверждается включением их в координационные планы Института Катализа и Неорганической химии им. акад. М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджана в рамках тем № 0106AZ00420 (2007-2010гг); №0111AZ2094;2095 (2014-2016гг) и финансированием работы грантом № 07 по проекту «Синтез катализаторов для получения и очистки водорода для топливных элементов».

Тематика исследований находится в соответствии с «Программой научных исследований Академии Наук Азербайджана на 2014-2020гг», «Национальной Программой по использованию альтернативных и возобновляемых источников энергии» (распоряжение от 21.10.2004г), «Государственной программой по социально-экономическому развитию регионов Азербайджанской Республики в 2009-2013гг».

Объект и предмет исследования. Основным объектом исследования являются неорганические композиционные материалы на основе оксидов металлов переменной валентности (Fe, Co, Mn, Cu, Ni и др.) и цеолитов (NaX, NaY, клиноптилолита и др.) для основных стадий процесса получения водорода из метана. **Предметом исследований** явилась разработка методики получения композиционных материалов с определенной структурой и свойствами; выявление факторов, обеспечивающих эффективность разработанных систем.

Цель и задачи работы. Целью работы явилась разработка научных основ получения новых неорганических нанокompозитных материалов с требуемыми функциональными свойствами для основных стадий процесса получения водорода из метансодержащих газов; определение комплекса наиболее важных физико-химических свойств, обеспечивающих функционирование материалов.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- разработаны составы и оптимальный режим получения композиционных материалов с учетом целевых характеристик;

- установлены основные показатели эффективности полученных систем: влияние фазовых, структурных и химических факторов на активность; определены закономерности фазовых переходов в зависимости от состава и условий синтеза;

- исследованы свойства (физико-химические, каталитические, кислотно-основные) полученных материалов; определены оптимальные параметры (температура, соотношение реагентов, объёмная скорость подачи газового сырья) процессов с их применением;

- определены количественные корреляционные взаимосвязи между физико-химическими характеристиками и каталитическими свойствами композиционных материалов;

- оценена перспективность использования результатов диссертационного исследования в других применениях.

Методы исследований. Для решения поставленных задач применены следующие инструментальные методы исследования: рентгенофазовый (РФА), дериватографический (ДТА, ДТГ, ТГ), мёссбауэровской спектроскопии (МС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионный анализ (ЭДС), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС), спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной области (ИКС). Для определения состава газов применены методы газовой хроматографии (ГХ) и аналитический метод, геометрические характеристики образцов определены методом БЭТ, физико-химические свойства поверхности материалов изучены методом термопрограммированных поверхностных реакций (ТППР), метод обработки и анализа экспериментальных данных – математический, в том числе статистический.

Основные положения, выносимые на защиту:

- оптимальный состав и основные приемы получения нового композитного материала на основе неорганических веществ (оксидов железа, алюминия и титана), источником которых слу-

жило оксидное техногенное минеральное сырьё (шламы); их функциональные свойства; влияние генезиса сырья, фазовых изменений и структуры оксидов железа на функциональные свойства; связь активности с поверхностными свойствами;

– получение и характеристика нанокompозита на основе природного цеолита (клиноптилолита); влияние типа структуры (на примере некоторых синтетических NaY, NaX, CaX, CaA, HZSM-5 и т.д.) цеолитов, состава матрицы, состава маточного раствора при синтезе цеолитов, а также характера интеркалированного металла на их функциональные свойства в процессе получения синтез-газа; определение количественной корреляции между составом, структурой, кислотно-основными и каталитическими свойствами;

– оптимальный состав и условия синтеза композиций со структурой шпинели Co-Mn-O; Co-Mn-Fe-O с требуемыми функциональными свойствами в реакциях глубокого окисления метана и CO; их характеристика;

– методика получения систем Cu-Me-O (Me-Co, Zn, Ni); Co-Mn-O; Cu-Me-Al-O (Me-Co, Zn) гидротермальным методом в среде этиленгликоля или глицерина и их характеристика; закономерности протекания процесса; взаимосвязь между составом, структурой и активностью в реакции окисления CO в водородсодержащей среде; получение гидротермально-редокс синтезом порошков Li-Me-O (Me-Co, Ni, Mn; Co-Ni) с выраженной наноструктурой.

Научная новизна. Впервые разработаны рациональные приемы получения функциональных материалов с требуемыми характеристиками в процессе очистки газов от сернистых соединений из шламов, макрокомпонентный состав которых представлен оксидами железа, алюминия и титана.

Установлена возможность регулирования структурно-механических и коагуляционных свойств посредством введения в состав композиции монтмориллонита. Функциональные особенности полученного материала обеспечивают высокую степень извлечения сернистых газов из первичного сырья без сульфатации алюмооксидного компонента. Метод получения отличается лег-

костью, отсутствием этапов модифицирования переходными и щелочными металлами и опасных реагентов при приготовлении, что определяет его преимущества перед описанным в литературе и коммерческим аналогом (на основе Al_2O_3).

Установлена «защитная» роль оксидов железа шламов, обеспечивающие высокие показатели активности в течение длительного времени и показано, что увеличение дефектности её структуры повышает активность композитного материала. Оценка количественной корреляции «активность - кислотно-основные свойства» позволило установить высокое соответствие и рекомендовать этот критерий для расширения ряда получаемых каталитически активных композитов для этого процесса.

Научная новизна представленного ниже исследования включена в список важнейших научных результатов НАНА в 2009г. в области неорганической химии ⁴.

Разработан нанокompозит с оптимальными функциональными свойствами, основанный на расширении функций компонентов природных цеолитов за счет использования последних в качестве матриц для стабилизации частиц активной фазы.

Теоретически и экспериментально обоснованы функциональные особенности никельцеолитной композиционной системы, заключающиеся в уникальной структуре и составе носителя, способствующий высокой дисперсии никеля, обеспечивающий высокую степень переработки метансодержащего газа в синтез-газ наряду с устойчивостью к углеотложению, значительным снижением содержания никеля, отсутствием этапа введения оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в состав носителя, определяющего его преимущества перед описанными в литературе и промышленным аналогом (ГИАП-16).

Методические приемы получения этих систем, отличающиеся от традиционных, обоснованы определением количественной связи между «структурой матрицы – составом – физико-химическими

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.

свойствами – каталитическими свойствами», а также природой и активностью активных центров, и были предложены в качестве критерия создания новых высокоэффективных систем.

Установлено влияние характера и концентрации катионов щелочных металлов в маточном растворе при синтезе цеолитов на функциональные свойства никелевых систем. Выявлено влияние структуры матрицы, состава, а также природы введенных металлов на свойства композиционных систем. Показано влияние размера входного окна матрицы на селективность образования водорода.

Экспериментально обоснован состав и условия получения кобальт-марганцевой шпинели с определенной степенью искажения кристаллической структуры, обеспечивающий глубокое окисление метана при более низкой температуре.

Разработана методика получения высокодисперсных композиций Mn-Fe-Co-O (феррошпинель и кобальтиты) с определенной структурой, придающая материалу необходимые функциональные свойства. Особенности состава и структуры этих шпинелей, выполняющих функцию обратимого источника кислорода, обеспечивают высокую эффективность в реакциях окисления СО в водородсодержащей среде, термоустойчивы при высоких температурах. Метод получения феррошпинели отличается легкостью, отсутствием благородных и редкоземельных металлов, экологической безопасностью по сравнению с описанными в литературе и традиционным промышленным аналогом (Fe-Cr-O).

Разработан метод гидротермального редокс-синтеза систем (Cu-Me-O (Me - Co, Zn, Ni); Co-Mn-O; Cu-Me-Al-O (Me-Co, Zn); Li-Me-O (Me - Co, Ni, Mn, Co-Ni)) в органической среде (этиленгликоля или глицерина) из нитратов, позволяющий получать нанодисперсные частицы металл-металлоксидных композиций. Показано влияние физико-химических параметров синтеза на эволюцию формирования нанодисперсных частиц, морфологию поверхности и дисперсность. Установлены условия получения наноксидов с определенными характеристиками, позволяющими снизить температуру процесса окисления СО в водородсодержащей среде.

Работа поддержана грантом №07 от 15.10.2014 г. по проекту «Синтез катализаторов для получения и очистки водорода для топливных элементов» (2014-2016гг).

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость заключается в научном обосновании состава и основных приемов получения на основе доступных и дешевых неорганических веществ новых композиционных материалов с требуемыми функциональными свойствами для основных стадий процесса получения водорода из метана.

Установлены взаимосвязи «состав-структура-функциональные свойства», что позволило определить комплексное влияние этих факторов, а определение силы этой взаимосвязи позволит прогнозировать функциональные свойства сырья с близкими по физико-химическим характеристикам к изученным системам.

Разработанные композиционные материалы предназначены для применения в процессах очистки газовых выбросов от неорганических сернистых соединений, переработки био – и природного газа в синтез-газ, а также процессов, где требуется тонкая очистка газа от монооксида углерода.

Определение основных технологических параметров синтеза оксидных систем в гидротермальных условиях, влияющих на размер и состав образующихся наночастиц, открывает пути для направленного синтеза. Синтезированные наночастицы могут найти разнообразное применение в современных областях науки и техники.

Применение композиционных систем на основе шламов в соответствие с разработанной технологией их получения может обеспечить полную очистку газового сырья от серы при минимальных затратах, расширить номенклатуру применяемых сорбентов, а также позволит получить ценный продукт – серу, применяемого в различных отраслях народного хозяйства и химической промышленности. Определение интервала температур, в котором данные системы сохраняют свои функциональные свойства, позволяет рекомендовать их для использования в процессах катализа и сорбции в условиях повышенных температур, а также в качестве форконтакта при значительных концентрациях кислорода.

Предложенные новые решения по получению композиционных систем для основных стадий процесса получения водорода могут обеспечить существенный экономический эффект и высокую конкурентоспособность.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, занимающихся разработкой композиционных материалов с требуемыми функциональными свойствами; некоторые материалы, изложенные в данной работе, нашли отражение в лекциях, читаемых на химическом факультете АГПУ. Полноту исследований подчеркивает тот факт, что разработанные композитные материалы успешно применены в лабораторных условиях для очистки выбросных газов предприятий цветной металлургии от диоксида серы (патент №120040160), гидротермальным методом получены порошки наноксидов состава Li-Me-O (Me - Co, Ni, Mn, Co-Ni), которые в перспективе можно рассматривать как электроды топливных элементов.

Степень достоверности результатов и выводов. Применение стандартных экспериментальных и расчетных методов, комплекс современных методов физико-химического анализа и большой массив экспериментальных данных обеспечивают необходимую достоверность результатов. Интерпретация экспериментальных результатов не противоречит фундаментальным научным представлениям в данной области, и согласуется с результатами исследований других авторов, в части, где это сравнение возможно. Дополнительным подтверждением достоверности результатов может служить научная экспертиза результатов в ходе рецензирования публикаций в журналах, апробаций на конференциях, экспертиз заявки на грант и научных отчетов гранта и плановых работ.

Апробация работы. Основные материалы диссертации представлены и обсуждены на IV международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, Украина, 2007); III международной конференции «Catalysis: Fundamentals and Application» (Новосибирск, Россия, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, Россия, 2007); V всероссийской конференции «Цеолиты и мезопористые материалы:

достижения и перспективы» (Звенигород Россия, 2008); научной конференции, посвященной 100-летию юбилею академика М.Ф. Нагиева (Баку, 2008); научной конференции аспирантов НАН Азербайджана (Баку, 2009); XIX, XXVI научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, Россия, 2009, 2016); международной научно-практической конференции «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» (Одесса Россия, 2009, 2012); конференции «Органические реагенты в аналитической химии», посвященной 95-летию профессора А.А.Вердизаде (АГПУ, Баку, 2009); 50-ом международном симпозиуме «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2010); международной конференции «Functional materials and nanotechnologies-2011» (Рига, Латвия, 2011); «Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadənin perspektivləri» (Баку, 2011); международном симпозиуме «Euro-ecohannover-2012» (Ганновер, Германия, 2012); международной конференции «Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərinin həllində multidisiplinar yanaşmanın rolu» (Баку, 2014); «International Congression Chemical, Biological and Enviromental Sciences» (Киото, Япония, 2015); международной конференции «Modern science technologies» (Тенерифе, Испания, 2015); «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, Россия, 2016); сателитной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Волгоград, Россия, 2016); научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плёт, Россия, 2016); V международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, Россия, 2016); VI Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, Россия, 2016); симпозиуме «2nd IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment» (Çesme-Izmir, Турция, 2017); III научном форуме с международным участием «Новые материалы» (Москва, Россия, 2017); научной конференции, посвященной 110-летию ак. М.Нагиева, «Нагиевские чтения» (Баку, 2018); XII международной научной конференции «Kimyanın aktual problemləri» (Баку, 2018); «Химия и современность» (Чебоксары,

Россия, 2019); «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Санкт-Петербург, Россия, 2019); научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2019).

По теме диссертации опубликовано 60 научных трудов, из которых 27 статей в рецензируемых ведущих отечественных и зарубежных журналах, и 1 патент.

Вклад автора. Формирование основной идеи, постановка проблемы и выбор направлений исследований, цели и задач по их достижению, разработка подходов, обобщение полученных результатов осуществлены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в организации и проведении лабораторных исследований, и его вклад в постановку задач и интерпретацию результатов при проведении работ в соавторстве являлся определяющим.

Название организации, в которой выполнена диссертационная работа. Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка цитируемой литературы, включающего 579 источников. Работа изложена на 423 страницах, содержит 123 рисунка и 38 таблиц. Общее количество символов в диссертации составляет 447057 (без пробелов), в том числе: во введение - 18654; I главе – 123326; II – 32588; III – 81445; IV – 104599; V – 62722; VI- 17284; выводы – 6439 символов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введение** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель и задачи для её решения, показана научная новизна, практическая значимость и степень апробации работы.

В **первой главе** освещены факторы, определяющие востребованность исследований, обоснована перспективность поиска композитных материалов (КМ) для основных стадий процесса получения водорода из метана, и собраны основные знания по эффективной разработке каталитически активных композитов.

Рассмотрены достоинства и недостатки КМ, применяемых в реакциях, лежащих в основе этих стадий, описаны различные методы синтеза и проведено их сравнение, детально обсуждены особенности составов, структуры и их влияние на целевые характеристики. Особое внимание уделено синтезу КМ на основе оксидов и критериям их выбора. Аналитический обзор особенностей КМ завершается констатацией факта высокой стоимости и малой доступности каталитически активной фазы большинства исследуемых систем, что ограничивает их применение, и многие исследования остаются на уровне академических разработок. Первая глава завершается постановкой проблемы и обозначением новых перспективных направлений в области создания КМ, формулированием задач и путей их решения.

Во **второй главе** приведены характеристики используемых материалов и обоснован выбор объектов исследования; описаны методики исследования структурных и физико-химических свойств полученных систем; приведены схемы лабораторных установок используемых для изучения их функциональных свойств и описана методика исследований [10].

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре «PANalytical Empyrian-2» (Нидерланды), «D2 Phaser» и «D8 ADVANCE» (Германия); ДРОН-2, ДРОН-4-07 (FeK_α - излучение). Дериватографические исследования проведены на дериватографе NETZSCH марки «STA 449 F3 Jupiter» (Германии), «Paulik-Paulik-Erdey» (Венгрия). Исследования образцов в ИК области спектра проведены на спектрометре «Nicoletti S10», SPECORD-80, а спектры реакционных растворов в УФ – на «Evolution 60S» (США). Мёссбауэровские спектры получены на спектрометре, работающий в режиме постоянных ускорений. В качестве резонансного источника γ -квантов использован ^{57}Co в матрице Cr с активностью 50 мКи. Компьютерная обработка спектров выполнена с использованием программы «Univvem-2». Рентгенофлуоресцентный анализ проведен на спектрометре «Innov XSystems». Изображения со СЭМ получены на растровом микроскопе «Sigma VP» (Германия, Carl Zeiss). С помощью детектора энергодисперсионного спектрометра определен элементный состав микровключе-

ний или микрочастиц (спектры EDS или EDX).

Таким образом, методы исследований определены исходя из обеспечения необходимого уровня подготовки и проведения экспериментов и обработки полученных результатов.

В третьей главе представлены результаты разработок функциональных материалов на основе неорганического материала, основной компонент которых представлен оксидами железа, алюминия и титана, для процесса очистки первичного сырья от примесей неорганических соединений серы.

На основе литературного анализа состава и особенностей функциональных материалов этого процесса, выдвинута гипотеза о возможности получения КМ с требуемыми качествами при использовании не стандартного сырья - железосодержащих шламов.

Достоверность выдвинутой гипотезы проверена с использованием в качестве объекта исследования двух типов железосодержащих отходов: заводской пробы КШ, образующегося при переработке бокситов, и пробы, полученной в лабораторных условиях при переработке сульфидной руды (СШ). Макрокомпонентный состав КШ представлен (масс. %): 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, ППП- 16,6. Дисперсность сырья - 0,2~3мкм. Состав СШ следующий: Fe_2O_3 – 66,2; $\text{Fe} ((\text{Fe}_{1.616}\text{Ti}_{0.354}\text{Al}_{0.03}) \text{O}_4)$ – 14,3; PbSO_4 – 8,5; SiO_2 – 11 масс.%. Исследования состава и поведения образцов шламов при нагревании показало возможность их использования в качестве сырья для создания КМ.

Первоначально стояла задача получения КМ с требуемыми текстурой и механическими свойствами. Регулирование структурно-механических характеристик проводили введением различных типов вяжущих (синтетических и монтмориллонита), варьированием соотношения шлам÷вяжущий, режимов и температуры термообработки. Гранулы КМ с необходимыми структурно-механическими свойствами получены методом механического смешения при использовании в качестве пластифицирующей составляющей шихты – монтмориллонита. Для повышения прочностных характеристик гранулы были подвергнуты термообработке в режиме медленного нагрева с выдержкой при конечной температуре (оптимальной 600^0C) четыре часа [1, 33,40,

45]. Высокая диспергируемость между частицами шлама и уникальная структура монтмориллонита, выполняющая роль барьера для летучих продуктов (например, водяных паров), определила преимущества его использования и позволила получить гранулы различных типоразмеров (кольца, трубы, цилиндры, блочные структуры).

Таким образом, использование монтмориллонита позволило повысить эксплуатационно-прочностные характеристики гранул (почти в три раза) и их термостабильность. КМ обладали мультидисперсной текстурой с достаточной механической прочностью.

Для исследований функциональных свойств использован образец с характеристиками (суммарный объем пор $0,40 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, механическая прочность $\sim 23 \pm 1 \text{ МПа}$, $S_{\text{уд}} = 79 \pm 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность $1,1 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$) сопоставимыми с промышленным катализатором процесса Клауса [41,45].

Результаты исследования активности образца в процессе Клауса в интервале температур (Т) $220\text{--}300^\circ\text{C}$, объемной скорости (W) $500\text{--}2000 \text{ ч}^{-1}$, соотношения исходных реагентов N ($(\text{H}_2\text{S} + \text{COS})/\text{SO}_2$) $= 1,7\text{--}3,5$, показало, что оптимальным условием проведения процесса является $T = 250 \pm 15^\circ\text{C}$, $W = 500\text{--}1000 \text{ ч}^{-1}$, $N = 2 \pm 0,1$ (рис.1,2). Активность оценена по выходу элементарной серы и при $T = 250^\circ\text{C}$ и $W = 500 \text{ ч}^{-1}$ составляет 96,8 об. %.

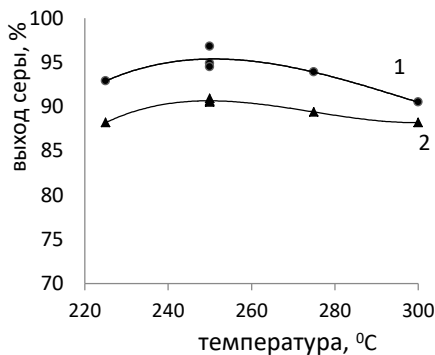


Рис.1. Зависимость выхода серы от температуры при объемных скоростях: 1- 500; 2-1000 ч^{-1} ($N=2$; $C_{\text{H}_2\text{S}} = 13,16 \pm 0,64 \text{ vol. \%}$).

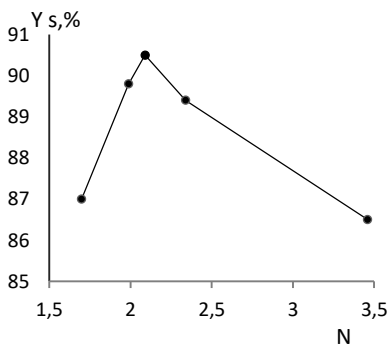


Рис.2. Зависимость выхода серы от соотношения N при $T = 250^\circ\text{C}$, $W = 1000 \text{ ч}^{-1}$.

Введение в состав КМ некоторых оксидов переходных металлов (Cu, Cr, Ni, Co), что, согласно литературным данным, как правило, повышают выход серы, показало отсутствие значимого влияния на этот показатель при всех имеющих место вариациях компонентного состава и концентрации добавляемого металла [30]. Это определяет преимущество разработанного КМ, так как его получение исключает вредные выбросы в атмосферу.

Экспериментальная проверка аддитивности каталитических свойств подтвердила, что каталитическую роль главным образом выполняют компоненты шлама. Образование дефектов в кристаллической решетке гематита, заключающейся в образовании оксида железа (II, III) при восстановительной обработке образца, привело к увеличению степени извлечения серы на 3 ± 1 об. %.

Количественный состав макрокомпонентного сегмента заводского образца шлама, как известно, может колебаться, а также в процессе его образования могут попасть посторонние примеси. Так, экспериментально установлено, что колебания количественного содержания макрокомпонентов (оксидов алюминия, железа и титана) в образцах шламов, взятых в различные годы, а также присутствие (по результатам РФА $(\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_3)$) посторонних фаз практически не влияет на показатели конверсии КМ [42,45].

Влияния генезиса шламов на свойства КМ изучено на примере США. На этом образце конверсия в серу составила 91,0 об. % (при $T=250^\circ\text{C}$, $W=1000\text{ч}^{-1}$), с восстановленным образцом - 96,0 об. %. Сопоставимость свойств шламов различного генезиса имеет важное практическое значение, так как создает предпосылки для использования в качестве сырья материалов с подобным составом и физико-химическими свойствами.

Исследование изменений текстуры образцов при искусственном гидротермальном старении ($T=810^\circ\text{C}$; $C_{\text{SO}_2}=24 \pm 1$ об. %; $C_{\text{H}_2\text{O}}=24,5 \pm 1,5$ об. % в токе азота; остальное воздух; $\tau=5\text{ч.}$) показало, что эти изменения не более, чем у промышленных.

Исследование динамики активности КМ в течение длительного времени при фиксированных значениях ($T=250^\circ\text{C}$, $W=1000\text{ч}^{-1}$) показало её сохранность (среднее значение выхода серы составило 95,06 об. %, с разбросом данных $92,42 \pm 2,46$ об. %) свыше 400 часов.

Для выяснения причин длительной активности изучены твердофазовые превращения в образцах в процессе катализа [44]. Интерпретация результатов РФА образца по основным компонентам до и после Клаус-конверсии сведена в таблицу 1.

Таблица 1

Интерпретация спектров РФА по основным компонентам КМ

[44]

Номер файла	Химическая формула	Название соединения
до процесса		
96-900-9783	$\text{Fe}_{12,00}\text{O}_{18,00}$	гематит
96-901-2276	$\text{Al}_{4,00}\text{O}_{8,00}$	бёмит
96-900-8217	$\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{8,00}$	анатаз
96-900-2780	$\text{Al}_{4,00}\text{Si}_{8,00}\text{O}_{24}$	монтморилонит
96-900-5563	$\text{Al}_{14,00}\text{Fe}_{5,20}\text{TiO}$	феррогомбёмит 2N2S
96-900-8136	$\text{Al}_{4,00}\text{O}_{12,00}\text{H}_{12,00}$	байерит
после процесса		
00-024-0072	Fe_2O_3	оксид железа
96-901-2252	$\text{Al}_{4,00}\text{O}_{8,00}$	бёмит
96-720-6076	$\text{Ti}_{4,00}\text{O}_{8,00}$	анатаз
96-900-9371	$\text{Fe}_{4,00}\text{S}_{4,00}\text{O}_{20,0}$	сомольнокит
96-901-2334	$\text{S}_{72,00}$	сера
96-200-2080	$\text{S}_{32,00}$	γ-сера
96-901-0916	$\text{Fe}_{6,00}\text{Ti}_{6,00}\text{O}_{18,00}$	ильменит

Как видно из данных таблицы, после катализа в образце характерно появление сульфатов железа и свободной серы, которая, вероятно, сконденсировалась во внутренней (канальной) поверхности образца при остановке процесса. Согласно ЭДС-спектрам, количество элемента серы на поверхности образца (1,6 вес.%) не превышала таковых на промышленных [45]. В образце с СИ после процесса также обнаружены сульфит-сульфатные соединения железа. Результаты исследования образцов методами дериватографии и ИКС подтвердили результаты РФА и дали ценное дополнение к проведенным методам исследования [44].

Таким образом, достоверно доказано, что в образце происходят фазовые превращения за счёт образования серосодержащих соединений железа, а соединения алюминия и титана остаются без изменений, что обеспечивает высокую активность образцов в про-

цессе катализа. Следовательно, оксиды железа выполняют «защитную функцию», длительное сохранение которой обеспечивается балансом между образованием сульфитно-сульфатных соединений и их восстановлением сероводородом с образованием элементарной серы и воды [45]. Это обстоятельство позволяет рекомендовать их для использования в качестве форконтакта.

Известно, что важным свойством функциональных материалов является их универсальность, т.е. они могут иметь несколько применений. Анализ научной литературы показал, что для очистки первичного сырья от малых концентраций H_2S и SO_2 (от 200 до 500 ppm) применяется адсорбционный метод. При удалении H_2S методом сжигания очистка газа сводится к очистке от SO_2 . В связи с этим проведены исследования по определению адсорбционной емкости по SO_2 [34,36,38].

Определение адсорбционной емкости по SO_2 предложенного образца, а также его модифицированных (Cu, Cr, доломитом, P_2O_5) форм в зависимости от компонентного состава, температуры прокаливания и обработки H_2 (при 500°C , 5ч.) показало, что КМ с P_2O_5 обладает наивысшей адсорбционной емкостью ($0,23 \pm 0,003$ ммоль/г). Адсорбционная ёмкость КМ, предложенного для Клаус-конверсии, по SO_2 и H_2S составляет, соответственно, 0,21 и 0,47 ммоль/г. Здесь разработанные системы, выступают в качестве хемосорбента. Математическая обработка данных по выявлению связи «конверсия в серу - адсорбционная емкость по SO_2 » показала наличие умеренной корреляционной зависимости ($r=+0,6$).

Таким образом, КМ на основе шламов являются эффективными функциональными материалами, имеющими применение как в качестве катализаторов, так и адсорбентов [42, 46, 47, 50-52].

Для выявления силы связи между кислотно-основными и функциональными свойствами изучена природа активных центров на поверхности КМ.

Сравнительное изучение активных центров на поверхности образцов показало, что образец на основе КШ характеризуется электроно-акцепторными центрами умеренной силы (271°C) и сильными (437°C) центрами, отличающие его от других, а также

присутствием сильных основных центров (лишь при 480⁰С), что создаст оптимальное сочетание кислотно-основных свойств для проявления наибольшей активности в процессе Клауса.

На поверхности образца КШ с Р₂О₅ присутствуют сильные основные центры - четкие пики при 363, 440⁰С с энергией десорбции 43,84 мкВс/мг, отсутствующие на других образцах, и не проявляющиеся в виде четких пиков кислотные центры, что создает оптимальное сочетание кислотно-основных свойств для проявления наибольшей адсорбционной способности по отношению к SO₂.

На основании рассчитанных значений концентрации активных центров на единице поверхности определена их корреляционной взаимосвязь со степенью конверсии диоксида серы в Клаус-конверсии (табл.2).

Таблица 2

Определение количественной корреляции между характером центров на поверхности образцов и активностью

Тип шлама в образце и модификатор	Характер центров	Концентрация центров, ммоль/г	Корреляция с конверсией SO ₂
КШ КШ с Р ₂ О ₅ СШ	электроноакцепторные	0,088 1,3505 0,842	1
КШ КШ с Р ₂ О ₅ СШ	протонодонорные	0,094 0,65 1,547	0,769
КШ КШ с Р ₂ О ₅ СШ СШ (восст.)	основные	0,119 0,0371 0,6485 1,544	0,91

Анализ данных таблицы показывает, что высокая активность обеспечивается больше всего присутствием на поверхности электроноакцепторных центров (r=+1) и немногим меньше – основных (r=+0,91). Проявление образцом КМ с СШ после восстановительной обработки наибольшей основности свидетельствует об образовании кислородных вакансий в кристаллической решетке гематита, повышающие конверсию в серу.

Таким образом, разработан состав и основные приемы по-

лучения функциональных материалов на основе техногенного сырья, основной компонент которых представлен оксидами Al, Fe и Ti для процесса очистки газового сырья от сернистых соединений. Установлены приемы позволяющие регулировать функциональные характеристики в зависимости от применения.

В четвертой главе приведены результаты разработок по получению на основе цеолитов КМ с функциональными свойствами в процессе получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана.

Критерием выбора цеолитов в качестве матрицы для синтеза КМ явился их состав и уникальная структура, позволяющая повысить дисперсность за счет изоляции металлических частиц или возможности снижения степени их агрегации [6].

В связи с этим первой задачей было изучить влияние структуры цеолитов на характеристику полученных систем и определить количественные корреляционные взаимосвязи.

Известно, что общепризнанным активным компонентом этого процесса как по стоимости, так и по эксплуатационным характеристикам является никель. В этой связи получены и изучены функциональные свойства никель-цеолитсодержащих материалов (NiЦКМ).

Для исследования влияния типа матрицы на функциональные свойства получены NiЦКМ с применением гранулированных цеолитов промышленного производства различных структурных типов: NaX, CaX, CaA, NaY.

Активность протестирована в процессе конверсии метана углекислым газом (УКМ) в интервале температур 500-800⁰С, при объёмном соотношении реагирующих компонентов $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1:1$, давлении 1 атм., $W = 500 \text{ ч}^{-1}$ с загрузкой в реактор 7 см³ после активации образцов в токе водорода (45 мл/мин) при $T=400^0\text{C}$ (5ч.). NiЦКМ получены методом пропитки цеолитов нитратом никеля с расчетом получения 10 мас.% (в пересчете на оксид).

Исследования активности цеолитов NaX, CaX, NaY без активного компонента при вышеупомянутых условиях показали их неспособность катализировать реакцию взаимодействия исходных га-

зовых компонентов, тогда как на цеолите CaA в температурном интервале 600-800⁰С наблюдалась частичная конверсия метана 11,46±0,74 об.%, CO₂ – 10,53±2,06 об.%, выход H₂ и CO каждого в отдельности составлял 5,5±0,7об.%. Это, возможно, объясняется относительно низким мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃ в цеолите CaA, что, вероятно, обеспечивает активацию реагирующих молекул за счет относительно большей адсорбции одного из компонентов.

На NiЦКМ с NaY, NaX, CaX полная конверсия метана наблюдалась при T=800⁰С, тогда как на КМ на основе CaA при 750⁰С. Статистическая обработка результатов по исследованию влияния структуры цеолитов на активность представлена в табл.3.

Таблица 3

**Влияние структуры синтетических промышленных
цеолитов на активность никелевых КМ в реакции УКМ**

Никелевый КМ на основе	Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	X _{CH₄} , (%) при 700 ⁰ С	T _{80%} CH ₄ , ⁰ С	Выход H ₂ (%) при 700 ⁰ С.	Остаточное количество CO ₂ при 700 ⁰ С, %
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
Корреляция		0,765	0,52	-0,92	0,815

Анализ данных таблицы показывает, что с повышением мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ конверсия метана растет с 93 до 96,4% и наибольший выход H₂ наблюдается на КМ на основе CaA, имеющий наименьший диаметр входных окон. Примечательно, что цеолиты с кальциевым ионом имеют более низкое значение T_{80%}, чем натриевые. Это объясняется большей адсорбцией CO₂ на поверхности CaA, ведущей к частичной конверсии метана. Количественная корреляция между X_{CH₄} и типом структуры цеолита выше среднего и составляет 0,765, а связь с остаточным количеством CO₂ – 0,815.

Результаты по определению количественной корреляции

между кислотно-основными свойствами поверхности и структурой цеолитов NiЦКМ приведено в табл.4 [7,9, 14,15].

Таблица 4

Корреляция между концентрацией активных центров (а, ммоль/г) и структурой цеолитов

Природа центров	Никелевый КМ на основе	а, ммоль/г	Корреляция
электроноакцепторные кислотные	NaX	0,370	-0,999
	CaX	0,123	
	CaA	1,539	
протонодонорные кислотные	NaX	0,734	-0,974
	CaX	0,098	
	CaA	1,859	
основные	NaX	0,207	-0,999
	CaX	0,041	
	CaA	1,370	

Анализ данных таблицы показывает, что в цеолитах различных типов с ростом соотношения окислов кремния и алюминия концентрация кислотных и основных центров уменьшается, причем наибольшей концентрацией обладает цеолит с малыми размерами входных окон. Высокая степень корреляции свидетельствует о том, что кислотно-основные свойства поверхности определяются структурой цеолита.

Вызывает интерес определение количественной связи между характером поверхности и активностью в процессе УКМ. Определение такой связи вполне уместно, так как определение концентрации активных центров проведено с использованием молекулярных зондов, которые ведут себя по отношению к поверхности КМ также, как и реагирующие молекулы.

Рассчитанные значения количественной взаимосвязи кислотно-основных свойств поверхности с основными показателями активности приведены в табл. 5.

Анализ данных таблицы показывает, что наибольшая корреляция наблюдается с селективностью образования водорода (S_{H_2}), а с $T_{80\%}$ связь выше среднего и отрицательна, что указывает на то, что с увеличением концентрации центров активность повышается, так как уменьшается $T_{80\%}$. Наибольшая связь пока-

зателей активности наблюдается с концентрацией основных центров. Сила связи основных центров с остаточным количеством CO_2 выше, чем с конверсией метана, и тоже отрицательна, то есть с повышением количества центров количество непрореагировавшего CO_2 уменьшается, что говорит об увеличении активности КМ.

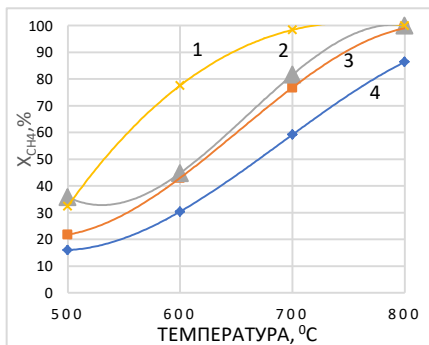
Таблица 5

Значения корреляции между характером центров и основными показателями активности NiЦКМ на основе синтетических цеолитов

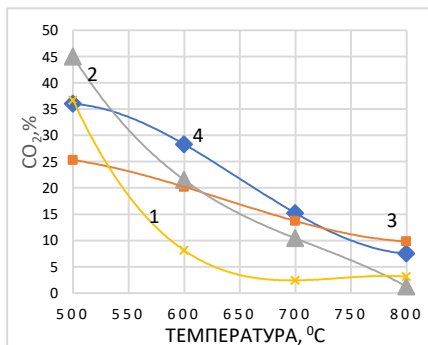
Природа центров	Корреляция с показателями активности			
	выходом H_2	S_{H_2}	$T_{80\% \text{ CH}_4}$	остаточным количеством CO_2
электроноакцепторные	0,91	0,935	-0,75	-0,79
протонодонорные	0,81	0,85	-0,60	-0,65
основные	0,93	0,95	-0,78	-0,82

Таким образом, наибольшая корреляция активности наблюдается с основными и электроноакцепторными центрами поверхности.

Влияние структурного типа цеолита, стойких к высоким температурам, на активность показано на рисунке 3.



а



б

Рис.3. Сравнительные температурные зависимости конверсии метана (X_{CH_4} , %) (а) и остаточного содержания CO_2 (%) (б) на образцах NiЦКМ на основе: 1-HZSM-5, 2-природного морденита, 3-типа

анальцима, 4-типа морденита.

Как видно из рис.3, сравнительное тестирование активностей КМ показало, что наибольшей активностью обладают образцы на основе природного морденита и HZSM [12,13,53]. При 700°C X_{CH_4} на КМ на основе HZSM достигала 98,4%, а на природном мордените 81,6%. Остаточное количество CO_2 на образцах КМ на основе HZSM и природного морденита при 800°C составляло соответственно 3,1 и 1,2%.

Это объясняется наличием в природном мордените сопутствующих минералов, содержащих оксиды щелочноземельных металлов (кальция или магния), способствующих адсорбции CO_2 и ускоряющих процесс УКМ.

Далее было исследовано влияние природы и концентрации щелочных катионов в маточном растворе при синтезе цеолита типа шабазита на активность NiЦКМ [18].

На рис.4 представлены результаты исследования активности образцов в зависимости от природы катиона цеолита.

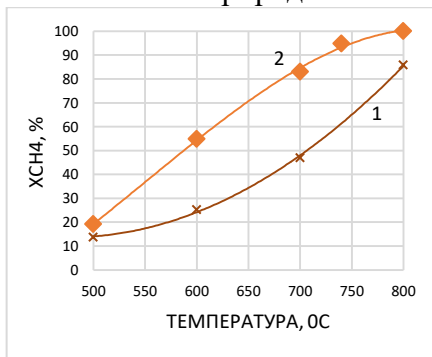


Рис.4. Температурные зависимости конверсии метана на NiЦКМ от природы катиона цеолита: 1 – K^+ ; 2 – Na^+ .

Сравнение кривых зависимости рис.4 показывает, что природа катиона цеолита оказывает существенное влияние на активность: полная конверсия наблюдается на натриевой форме носителя, тогда как на калиевой максимальная конверсия составляет 85,8 об.%. Эта зависимость коррелирует с относительной величиной энергии связи кислород-катализатор, экспери-

ментально определенного методом ТПВВ (термопрограммированного восстановления водородом), согласно которому скорость восстановления натриевой формы образца выше ($T_{\text{н}}-375^{\circ}\text{C}$), чем калиевой ($T_{\text{н}}-395^{\circ}\text{C}$).

Исследование влияния количества ионов натрия ($N_{\text{Na}^{+}}$) ($0,9-2,1 \times 10^{22}$) в маточном растворе при синтезе цеолита на конверсию CH_4 показывает (см. табл.6) высокую активность образцов ($T_{100\%}=800^{\circ}\text{C}$) с $N_{\text{Na}^{+}}= 0,9 \times 10^{22}$ и $1,2 \times 10^{22}$, тогда как на образце с максимальным количеством Na^{+} полная конверсия в исследуемом температурном интервале не достигается, что, вероятно, связано с взаимодействием избыточных щелочных ионов с CO_2 с образованием устойчивых малоактивных поверхностных карбонатов. Установлено, что между $N_{\text{Na}^{+}}$ и $T_{80\%}$ существует положительная корреляции выше среднего значения $r=+0,689$. В таблице 6 также представлена информация о количестве углерода, осажденного на поверхности образцов.

Таблица 6
Показатели активности и количества отложившегося на поверхности углерода в зависимости от количества ионов натрия ($N_{\text{Na}^{+}}$)

Показатель	$N_{\text{Na}^{+}} (\times 10^{22})$		
	0,9	1,2	2,1
Макс. X_{CH_4} , (%)	100	100	86,8
X_{CH_4} , при 700°C , %	79,2	83	71,8
Остаточное содержание CO_2 при 800°C , %	14,6	7,7	8,9
S_{CO} , при температуре 800°C , %	45,43	45,17	42,48
углеотложение, г/г кат	0,058	0,009	0,011

Анализ данных таблицы показывает, что наибольшее количество отложений образуется при наименьшем $N_{\text{Na}^{+}}$, что, вероятно, объясняется относительно высокой скоростью их образования по сравнению со скоростью их газификации с CO_2 . Это предположение подтверждается наибольшим остаточным содержанием CO_2 в продуктах реакции этого образца.

Незначительное большее количество образовавшегося кокса

на поверхности образца с максимальным количеством натрия по сравнению с образцом с $N_{Na^+}=1,2 \times 10^{22}$, свидетельствует о существовании предела эффективности включенных щелочных металлов, действие которых сводится к повышению действующей концентрации окислителя на активной поверхности и ускорению реакции газификации углерода [54]. Установлено, что между количеством отложившегося кокса и концентрацией сильных кислотных центров существует сильная корреляция ($r=+0,999$), тогда как со слабо- и умеренными кислотными центрами она меньше среднего ($-0,468$).

После определения зависимости функциональных свойств от структуры и состава матрицы, катионного состава маточного раствора при синтезе цеолитов вызывает интерес влияние природы введенных d-металлов.

Для этого на основе клиноптилолита (из отечественного месторождения Ай-Даг) методом пропитки получены образцы содержащие металлы: Ni, Co, Fe и для сравнительного анализа Cr-и Mo-образцы [6,8].

Тестирование активности образцов с Cr или Mo показало, как и предполагалось, что они не катализируют процесс переработки CH_4 в синтез-газ. Fe-содержащий КМ оказался малоактивным (даже при $T=800^\circ C$ $X_{CH_4}=24\text{об.}\%$) и быстро деактивировался. Результаты тестирования никель, кобальтсодержащих КМ представлены на рис.5.

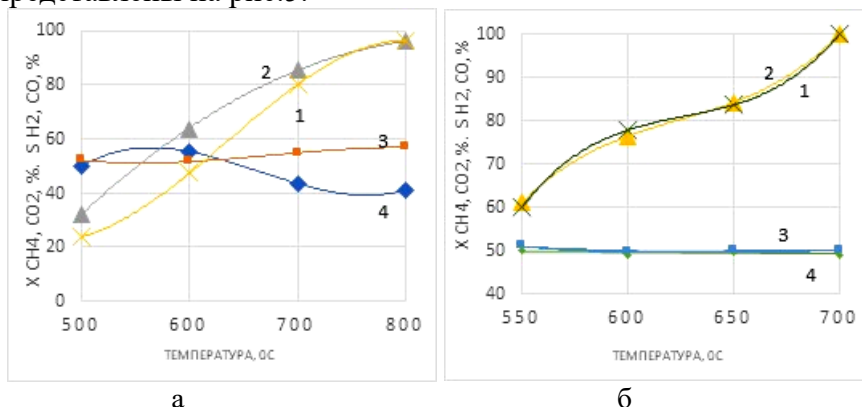


Рис.5. Зависимость конверсии CH_4 (1) и CO_2 (2) (X_{CH_4,CO_2} , %) и селективности образования ($S_{H_2,CO}$, %) CO (3) и H_2 (4) от температуры при

$\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ на образцах ЦКМ содержащих: а-Со, б-Ni.

Анализ полученных зависимостей на рис. 5 показывает, что наибольшая активность и селективность наблюдается на никелевом образце. Температура достижения полной конверсии на этом образце 700°C , тогда как на Со-образце при 800°C максимальная конверсия метана составляет 96,48 об. %.

Сравнительный анализ активности NiKM на основе природных клиноптилолита и морденита показал, что $T_{80\%}$ в первом случае составляет 615°C , во втором - 695°C [53]. Этот показатель ($T_{80\%}$) находится в соответствии с долей свободного объема в дегидратированных цеолитах, которая в первом случае составляет 0,34, а во втором 0,28.

Кроме того, известно, что в клиноптилолите вблизи входных окон преимущественно находятся ионы Na^+ и K^+ , а у морденита Na^+ и более крупные – Ca^{2+} , что может сделать 8-членные каналы морденита вовсе недоступными для реагирующих молекул. Таким образом, явно показана роль структуры природных цеолитов в проявлении активности.

Вопрос о влиянии природы активных центров на поверхности КМ на активацию метана с получением синтез-газа до сих пор остается дискуссионным.

Сравнительное изучение кислотных свойств поверхности образцов показало, что поверхность никельсодержащего образца характеризуется слабыми электроноакцепторными центрами (при 220°C с концентрацией 0,431 ммоль/г), способных ионизовать молекулу с силой $9,69 \pm 0,01 \text{ эВ}$, и отсутствием сильных центров, в то время как на неактивных Cr и Mo-содержащих образцах имеются также сильные центры.

Сравнительная оценка кислотных центров другого типа, показало, что на поверхности активных КМ имеются умеренно сильные протонодонорные центры с ионизирующей способностью $10,59 \pm 0,01 \text{ эВ}$, причем взаимодействующая с этими центрами частица на никелевом образце десорбировалась при температурах 340 и 420°C , на кобальтовом немного выше – 360 и 480°C , а на неактивных образцах кислотные центры средней силы отсутствовали.

Сравнительная оценка основных центров на поверхности

образцов показала, что на никелевом образце количество основных центров способных ионизировать частицу с константой диссоциации $9,89 \pm 0,01$ наименьшее, и на поверхности существуют слабые основные центры, с которых адсорбированные частицы десорбируются при 220°C , тогда как на других образцах КМ эти центры отсутствуют.

Таким образом, никелевый образец, проявляющий наибольшую активность и селективность в процессе получения синтез-газа из метана характеризуется наличием слабых электроно-акцепторных центров с ионизирующей силой $9,69 \pm 0,01 \text{ эВ}$, умеренно сильных кислотных (протонодонорных) центров с ионизирующей силой $10,59 \pm 0,01 \text{ эВ}$, и слабых основных центров способных ионизировать частицу с константой диссоциации $9,89 \pm 0,01$, отличающие его от других образцов [15, 56].

Таким образом, экспериментально установлено, что структура и оптимальное сочетание кислотно-основных свойств поверхности NiKM на основе природного клиноптилолита обеспечивает его высокую активность.

С участием никелевого КМ на основе природного клиноптилолита (NiПКМ) определен оптимальный режим проведения процесса, для чего изучено влияние на активность основных показателей: объёмная скорость газовой смеси и объёмное соотношение реагирующих компонентов (рис.6 и 7) [16].

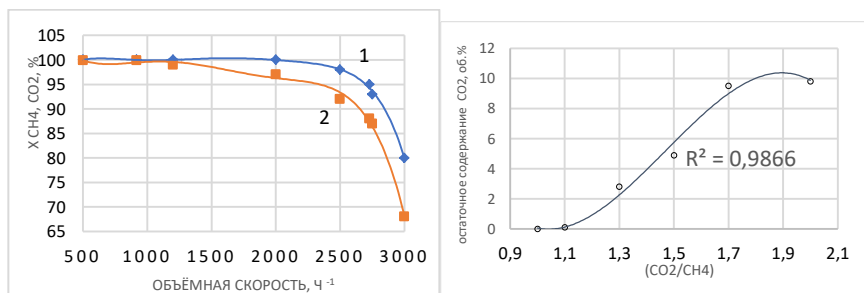


Рис.6. Зависимость конверсии CH_4 (1) и CO_2 (2) ($X_{\text{CH}_4, \text{CO}_2, \%}$) от объёмной скорости газовой смеси на NiПКМ ($T=700^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$).

Рис.7. Остаточное содержание CO_2 (%) в продуктах реакции в зависимости от соотношения CO_2/CH_4 на NiПКМ ($T=700^\circ\text{C}$; $W=500\text{ч}^{-1}$).

Анализ полученных закономерностей показывает, что оптимальным условием для проведения процесса является соотношение $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1-1,1$ и $W=500-1200\text{ч}^{-1}$.

Важным является определение оптимальной концентрации никеля и способа получения NiKM.

Результаты изучения влияния концентрации никеля (от 0,5-15 мас.%) на активность показали, что оптимальной можно считать концентрацию в пределах около 5 мас.%, поскольку при таком минимальном содержимом достигается высокая конверсия CH_4 и CO_2 , что, вероятно, связано с высокой степенью использования никеля. Следует отметить, что концентрация никеля в традиционных промышленных катализаторах может достигать 20-40 мас.%. Сокращение затрат активного компонента в нашем случае, по-видимому, достигается использованием цеолита, который может обеспечить высокую дисперсность никеля за счет пор молекулярного размера.

Результаты изучения влияния способа введения активного компонента в носитель (темплатный, ионный обмен, механическое смешение, гидротермальное восстановление) показало, что активность остается на одном уровне.

Для оптимизации химического состава и свойств KM необходимо исследование взаимосвязи кислотности носителя с функциональными свойствами.

Для этого приготовлены образцы, содержащие носитель активированный хлористоводородной кислотой с различной концентрацией [11,17]. Результаты изучения изменений пористой структуры носителя при кислотном активировании, а также влияния на свойства NiKM на их основе приведено в табл.7. Кислотные свойства поверхности образцов изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака.

Анализ данных таблицы показывает, что среди активиро-

ванных кислотой образцов наибольшая конверсия наблюдается на №4, что коррелирует с наибольшим объёмом сорбционного пространства. Кислотное активирование оказало определенное влияние на активность и способствовало изменению селективности по водороду ($H_2/CO \approx 2,2$), в то время как на №1 $H_2/CO=1$.

Таблица 7

**Влияние концентрации активирующей кислоты
на физико-химические свойства носителя и свойства
никелевых систем на их основе**

№	Концентрация кислоты, н	Мольное отношение SiO_2/Al_2O_3	Величина предельной адсорбции воды, ммоль/г	Предельный объём сорбционного пространства, $см^3/г$	Свойства NiKM		
					$T_{80\%}$, °С	X_{CH_4} (%) при 700°С	ΣK_{NH_3} , ммоль/г
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

По сравнению с образцом №4 снижение объёма сорбционного пространства и суммарной концентрации кислотных центров образца №5 обусловлено частичным разрушением кристаллической решетки цеолита за счёт значительного уменьшения окиси алюминия, что подтверждается увеличением мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 .

Коэффициент корреляции между степенью конверсии метана при 700°С и общей кислотностью поверхности равен $r=-0,96$, с объёмом сорбционного пространства умеренный ($r=0,50$), и с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 едва достигает среднего значения ($r=0,47$).

Эти образцы исследованы методом ТПВВ и установлено, что образец NiKM (№1) характеризуется низкой температурой начала восстановления ($T_n=247^{\circ}C$) и максимумами на спектрах при относительно низких температурах (485 и $513^{\circ}C$), тогда как спектры остальных образцов смещены в высокотемпературную область. Низкая T_n восстановления и наибольшая площадь под спектрами

ТПВВ образца №1 свидетельствуют о протекании реакции восстановления на центрах металлического никеля, размеры которых находятся в пределах 1-5нм.

Одним из важных характеристик применяемых катализаторов является их устойчивость к углетождению. Анализ литературных данных показывает, что не все типы отложений углерода приводят к дезактивации. На поверхности каталитических систем в реальном процессе может образоваться атомарный, аморфный и графитизированный кокс, последний из которых наиболее опасен.

Тип и структура кокса, образовавшегося на поверхности каталитических систем во время процесса, была охарактеризована его реакционной способностью. Исследования проведены методом ТПОК (термопрограммированного окисления кислородом) и дериватографии. Установлено, что количество углеродистых образований на поверхности единицы массы КМ на основе клиноптилолита в течение часа на образце с носителем без кислотной активации составляет 0,0066г/г КМ, с активацией – 0,008г/г КМ. Максимальная температура, требуемая для выжигания осажденного кокса, для первого образца составляет до 700°C, второго -более 760°C, морденита - 830°C. Следовательно, прочность связи «углерод – поверхность катализатора» наименьшая в образце с неактивированным носителем. Это свидетельствует об аморфном характере отложений.

Эффективность применения NiПКМ экспериментально подтверждена путем сравнения его активности в идентичных условиях с активностью промышленного катализатора марки ГИАП-16.

Преимущество предлагаемого КМ состоит в том, что он содержит меньше активного компонента (5-8,6% по массе) и не требует дополнительной модификации основными оксидами типа СаО и др. Доступность богатой цеолитом породы по низкой цене расширит номенклатуру конкурентноспособных материалов, снизит их материал- и энергоемкость, улучшит эксплуатационные свойства, удешевит процесс.

Таким образом, разработаны основные приемы получения функциональных материалов на основе цеолитов, изучено влияние состава, структуры матрицы, условий синтеза цеолитной матрицы и самого активного компонента для получения требуемых функци-

ональных свойств.

В данной работе синтезированы и охарактеризованы системы Co-Mn-O с функциональными свойствами в реакции глубокого окисления метана [22,25]. Эта реакция является основным подходом для решения проблемы самообеспечения теплом процесса проведения УКМ.

Системы синтезированы путем термообработки продуктов совместного осаждения из нитратов гидроксидов β -Co(OH)₂ и α -Mn(OH)₂. Установлено, что в зависимости от параметров синтеза изменяются соотношения образующихся соединений (шпинелей) и, следовательно, степень тетрагональности (с/а):

– при соотношении Co/Mn в пределах 2:1–1,5:1 образуются Mn-Co шпинели с кубической или незначительным тетрагональным искажением (с/а=1,01–1,05) кристаллическими структурами; тетрагональные шпинели (с/а=1,14–1,15) формируются при соотношении Co/Mn в пределах 1:2– 1:1,5;

– при термообработке при низких температурах (300–500⁰С) показано образование помимо шпинели фазы CoMnO₃ со структурой ильменита.

Синтезированные образцы были исследованы в процессе глубокого окисления метана и информация об образцах, проявляющие наибольшую активность, представлена в табл.8.

Таблица 8

Влияние соотношения Co/Mn и режима термообработки на фазовый состав некоторых образцов [25]

№	Соотн. Co/Mn	Т _{пр.} ⁰ С, (время, ч)	Фазовый состав	Обозначение фаз	Параметры кристаллической решетки шпинели, нм		
					а	с	с/а
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

(*на первом месте указана преобладающая фаза).

Из данных таблицы видно, что фазы на основе Co_3O_4 (или фазы, обогащенные MnCo_2O_4 и Co_3O_4) характеризуются кубической (К) или тетрагональной фазой (T_2) с малой степенью тетрагональности $c/a = 1.015$ (№1). Фазы на основе Mn_3O_4 (или фазы, обогащенные CoMn_2O_4 и Mn_3O_4) характеризуются тетрагональной структурой (T_1) с соотношениями $c/a=1.14-1.15$ (№2). Образец №3 характеризуется присутствием обеих фаз T_1+T_2 . В № 1, 2 кроме шпинели фиксируется присутствие второй фазы - CoMnO_3 с гексагональной структурой типа ильменита. Очевидно, в этих образцах часть ионов Mn^{2+} окисляется до Mn^{4+} , что приводит к выделению фазы CoMnO_3 .

Результаты тестирования образцов, приведенных в таблице 8, в процессе глубокой конверсии метана представлены на рис.8.

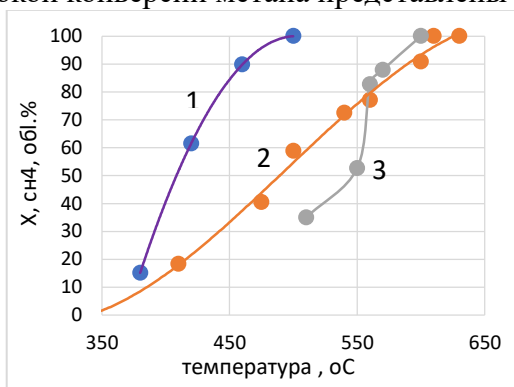


Рис.8. Зависимость конверсии метана от температуры на Co-Mn-O образцах на основе фаз: 1 – Co_3O_4 ($T_2+\text{CoMnO}_3$); 2 - Mn_3O_4 ($T_1+\text{CoMnO}_3$); 3 - обеих фаз (T_1+T_2). ($\text{C}_{\text{CH}_4}=1,6$ об. % $W=9000\text{s}^{-1}$).

Как видно из рис.8, образец № 1, отличающийся от № 2 степенью тетрагональности кристаллической структуры, проявляет большую активность. Так, на №1 полная конверсия метана обеспечивается при $T=500^\circ\text{C}$, что на 110°C ниже, чем на №2.

Таким образом, система $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--MnCo}_2\text{O}_4$ (фаза T_2) обладает более высокой активностью. Сравнение активностей этих образцов показывает позитивный вклад CoMnO_3 . Так, №3, характеризующейся отсутствием этой фазы, проявляет меньшую ак-

тивность.

Высокая активность синтезированных шпинелей объясняется легкостью перестройки структуры, наличием в ней дефектов и особого механизма электронного обмена - «перескока» электронов между соседними ионами.

Разработан состав и режим получения систем на основе Co-Mn шпинелей с функциональными свойствами, и показано влияние структуры кристаллической решетки. Эти системы гораздо дешевле катализаторов с благородными металлами и более термостабильны.

Пятая глава посвящена результатам исследований по синтезу наноксидов на основе переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cu и др.), их характеристике и функциональным свойствам в реакции окисления CO.

Гипотеза: возможно создание более совершенных катализаторов за счет подбора принципиально новых композиций на основе оксидов железа, кобальта, марганца из-за значимой подвижности ионов кислорода, а также за счет получения наноразмерных композиций из-за структурной чувствительности реакции окисления CO.

Анализ научной литературы показывает, что данная реакция является донорной реакцией, поэтому лучше всего катализируется обращенными шпинелями, в которых ионы Fe^{III} расположены в октаэдрических положениях, хемосорбируют окись углерода. В публикациях сообщается, что образование твердых растворов замещения позволяет достичь повышения каталитической активности и одновременно термостабильности в условиях реакции.

Твердые растворы феррошпинелей кобальта и марганца могут быть привлекательными для паровой конверсии CO, что связано с электронной структурой, определяемой стремлением ионов Co^{II} , Mn^{II} и Fe^{III} занимать определенные позиции в структуре шпинели.

Так, ионы Co^{II} с электронной оболочкой $3d^7$ предпочитают октаэдрическое окружение кислорода, что приводит к формированию обращенной структуры в CoFe_2O_4 . Ионы Mn^{II} и Fe^{III} со сферически симметричной $3d^5$ -оболочкой не имеют определен-

ной склонности к тетра- и октаэдрической координации, но может регулироваться путем изменения химического состава и условий термообработки.

Нами синтезирована и охарактеризована феррошпинель с номинальным составом $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [23, 26].

Прекурсор шпинели получен методом совместного осаждения гидроксидов $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$, $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ из смеси нитратов посредством раствора NaOH при $\text{pH}=10$ (с использованием обратного холодильника) в течение 4ч. Осадки отфильтровывали, отмывали до отсутствия ионов NO_3^- и после сушки прокаливали при $T=700^\circ\text{C}$ (4ч.).

Синтезированный образец был охарактеризован РФА, дериватографическим анализом, МС, СЭМ и получены спектры ЭДС. Идентификация рентгеновских рефлексов показало наличие шпинелей CoFe_2O_4 (PDF 01-079-1744) ($2\Theta = 35.30^\circ$; 56.89° ; 62.47°); $\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{2.02}\text{O}_4$ (PDF 01-078-6782) ($2\Theta = 35.76^\circ$; 62.96° ; 57.65°); $\text{CoFe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ (PDF 00-055-0682) ($2\Theta = 35.48^\circ$; 30.12° ; 62.57°) и Fe_2O_3 (PDF 01-071-5088) ($2\Theta = 33.19^\circ$; 35.70° ; 54.10°). Оценка размеров частиц по полуширине дифракционных максимумов, принадлежащих каждой из фаз, при 2Θ равным 33.19° ; 35.3° ; 62.96° ; 35.48° дает величины $L = 94$; 80 ; 78 ; 76 нм, соответственно[26]. Дериватографические исследования показали отсутствие существенных изменений в интервале $T=20\text{-}1000^\circ\text{C}$.

Для количественного определения фаз и исследования тонкой структуры образца сняты Мессбауэровские спектры (рис.9) и рассчитаны их параметры [26].

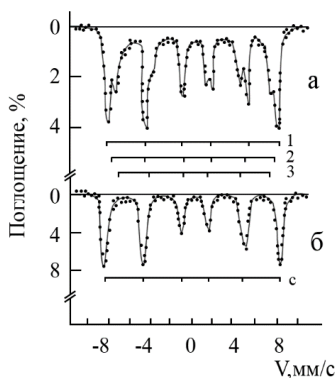


Рис.9. Мессбауэровские спектры образца, снятые при: а – комнатной температуре; б – температуре жидкого азота (1-гематит; 2-шпинель: В-подрешетка; 3-шпинель: А-подрешетка; с -сумма всех составляющих) [26].

По рассчитанным параметрам установлено, что 33% Fe^{III} идет на формирование фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а 67% - шпинели. При равенстве вероятностей эффекта Мессбауэра на ядрах Fe^{57} для различных кристаллохимических положений ионы Fe^{III} в шпинели распределены следующим образом: 45% в А и 55% в В подрешетках. На дифрактограмме исследуемого образца межплоскостные расстояния, относящиеся к фазе гематита, соответствуют таковым чистому $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому катионное распределение в образующейся шпинели можно выразить в виде: $\text{M}_{0.40}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.60}[\text{M}_{0.60}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.74}]\text{O}_{4-\delta}$, где М - Со и Мн.

Таким образом, синтезированная шпинель характеризуется смешанной структурой с параметром обращенности (параметр, определяющий долю ионов Fe^{III} в А-положениях) равным 0,60. Сохранение электронейтральности шпинели может быть реализовано за счет частичного окисления Co^{II} и Mn^{II} до Co^{III} и Mn^{III} и/или вакансий кислорода.

Функциональные свойства синтезированного образца исследованы в процессе паровой конверсии СО в реакторе с неподвижным слоем в интервале $T = 350\text{--}600^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм, отношении пар:газ=3,2; интервал изменения $W=1800\text{--}12735\text{ч}^{-1}$ (рис.10).

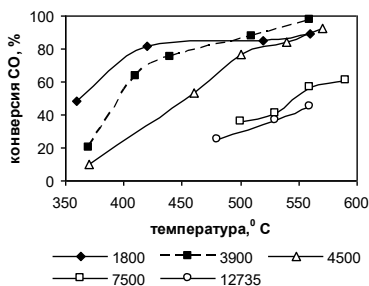


Рис.10. Зависимость конверсии СО от температуры при различных объёмных скоростях [26].

Как видно из рис. 10, на исследуемом катализаторе превращение СО составило 82 об.% при 420⁰С с $W=1800\text{ч}^{-1}$. Увеличение этого показателя в 2,5 раза (4500ч^{-1}) и более (до 12735ч^{-1}) понижает степень конверсии СО, что объясняется сокращением времени контакта реагентов. Последующее ужесточение реакционных условий, а именно, уменьшение соотношения $\alpha=\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ до 1,28 при $W=3900\text{ч}^{-1}$ способствует снижению активности катализатора. Так, при $\alpha = 1,28; 1,65$ и $3,2$ X_{CO} при $T=500^0\text{C}$ соответственно составляет 69,2; 74,9 и 84,5 об.%. Эта зависимость объясняется положительным влиянием высокой концентрации водяного пара на равновесие. Повышение $\alpha>3,2$ нецелесообразно, так как степень превращения СО при этом повышается незначительно.

Влияние повышения концентрации водорода в парогазовой смеси, идущей на переработку, на активность при $W=3900\text{ч}^{-1}$ показано на рис.11.

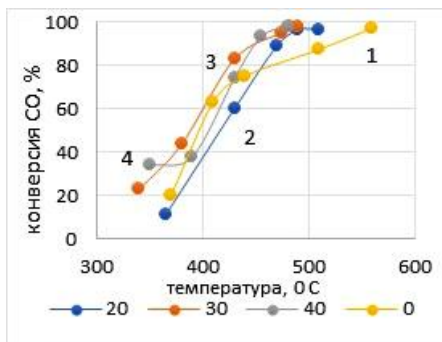
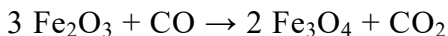
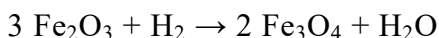


Рис.11. Зависимость конверсии СО от температуры в присутствии различных концентраций H_2 в исходном газе: 1-0; 2- 20; 3- 30; 4 – 40об.%.

Как видно из рис.11, повышение концентрации водорода до 20-40 об.% способствует снижению максимальной температуры конверсии на 80-100⁰С, что объясняется каталитическим действием молекулярного водорода на процесс конверсии СО.

Высокая активность образца объясняется следующим образом. Гематит, в условиях реакционной среды восстанавливается до магнетита согласно реакциям:



В условиях окислительной конверсии высокая каталитическая активность и стабильность шпинелей связана с возможностью перестройки их поверхностного слоя, наличием структурных дефектов и электронным обменом между соседними ионами. Следует отметить, что и в традиционных промышленных Fe-Cr катализаторах перед эксплуатацией в процессе восстановления образуется железисто-хромовая шпинель ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), с которой остаточный магнетит образует твердый раствор.

Преимуществом получения предложенного образца является исключение токсичного хрома из состава, синтез его из бессернистого сырья, что позволяет снизить затраты на 30-40% (от стоимости Fe-Cr катализатора), а также может рассматриваться в перспективе при одностадийной организации процесса.

Главной проблемой при разработке катализаторов для глубокого окисления СО в водородсодержащей среде является снижение их рабочей температуры. Анализ литературных данных показывает, что этого можно добиться за счет повышения дисперсности используемых систем.

Нами синтезированы и охарактеризованы медьсодержащие системы, как наиболее традиционно используемые в этом процессе, путем гидротермального редокс-синтеза из нитратов этиленгликолем и глицерином [49].

Представляло интерес определить основные параметры синтеза, позволяющие регулировать требуемые свойства [35, 28, 29, 39, 43]. Предварительно изучено влияние температуры на эволюцию формирования фаз в процессе восстановления индивидуальных нитратов металлов и их двойных и тройных композиций в температурном интервале 200-350⁰С с применением указанных восстановителей.

Гидротермальный редокс-синтез проводили в автоклаве из нержавеющей стали, в которую помещали стеклянную ампулу с исходными веществами. Автоклав нагревали в печи в изотермическом режиме при определенной температуре в течении 5 часов. Полученный осадок отделяли от реакционного раствора, промывали водой и сушили при 60-70⁰С. Реакция восстановления протекала мягко относительно метода сжигания, давление в системе не поднималось выше 9МПа. Полученные осадки (порошки) и реакционные жидкие остатки исследовали инструментальными методами анализа.

Первоначально синтезированы тройные оксидные композиции из нитратов Cu, Co и Al в присутствии водных растворов этиленгликоля и глицерина [35, 48, 57, 32].

Интерпретация результатов РФА полученных порошков показала, что при восстановлении этиленгликолем при T=225±5⁰С образуются CuC₂O₄·H₂O (№00-048-1054) и C₂CoO₄·2H₂Oβ-C₂CoO₄·2H₂O (№00-025-0250), которые при T=270±10⁰С превращаются в оксалаты CoC₂O₄β-C₂O₄Co (№00-037-0719). При восстановлении глицерином при температуре 270±10⁰С в продуктах синтеза обнаружены фазы: Cu (№00-004-

0836), Al_2O_3 (№01-070-5679) и $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (№00-048-1068). При $310 \pm 15^\circ\text{C}$ в продуктах реакции наблюдаются фазы только неорганических соединений: Cu (№00-004-0836) и оксидов ($\text{Co}_{2.88}\text{O}_4$ (№01-078-5633)).

Интерпретация спектров реакционных жидких остатков, снятые в УФ (рис. 12) области поглощения показали присутствие карбоновой (щавелевой) кислоты, на что указывали полосы поглощения с максимумом в области 260 нм.

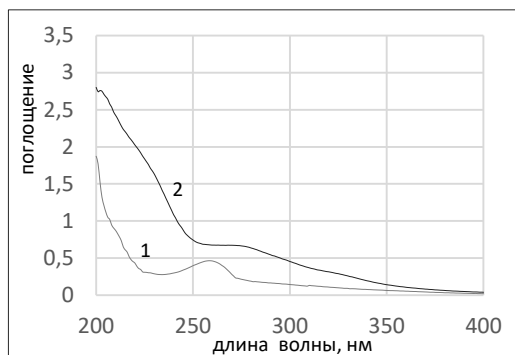
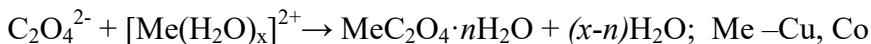


Рис.12. Спектры реакционных жидких остатков гидротермального редокс синтеза из нитратов Cu, Co и Al в присутствии этиленгликоля (1) и глицерина (2) в УФ области поглощения [48].

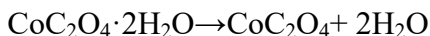
Полосы поглощения в области 200-210 нм, соответствуют $n \rightarrow \pi^*$ переходу в карбоновых кислотах, а полосы поглощения с максимумом при 280 нм соответствует возбуждению π -электронов свободной электронной пары кислорода карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. Эти результаты подтверждены результатами ИКС.

Полученные данные свидетельствуют об окислении этиленгликоля до щавелевой кислоты с выделением CO_2 . Согласно экспериментальным данным, дальнейший механизм реакции, можно представить следующим образом.

Комплексные катионы металлов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, присутствующие в растворе в процессе диссоциации соответствующих солей, взаимодействуют с дианионом $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ с образованием гидратов оксалатов металлов по реакции:



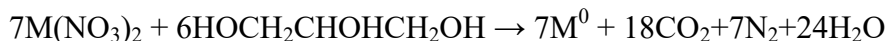
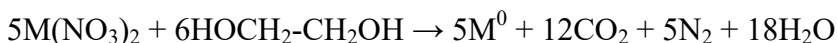
Повышение температуры реакции способствует сначала дегидратации гидрата оксалатов металлов кобальта:



а дальнейшее повышение температуры разложению образовавшегося оксалата до оксида. Для $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имело место удаление воды одновременно с разложением оксалата до металла:



Восстановление нитрата $\text{Cu}(\text{II})$ в общем виде можно записать следующим образом [28]:



Таким образом, экспериментально установлено, что исследуемый процесс протекает через образование преимущественно оксалатов металлов с дальнейшим их разложением.

Продукты синтеза высокодисперсны (от ~240 нм до ~8.5-24,01 мкм), после прокаливании при 500°C размер частиц составляет $27 \pm 1,9$ нм [31]. ЭДС спектры поверхности порошков показали, что она насыщена больше кобальтом, чем медью [48]. Повышение внутреннего давления системы до 9 МПа не оказывало влияния на характер образования продуктов реакции.

Дальнейшие исследования были направлены на синтез и изучение двойной оксидной композиции Cu-Co-O ; изучено влияние соотношения металлов на структуру и морфологию.

Установлено, что независимо от соотношения металлов образуются оксиды меди (#000050661) и кобальта. При $\text{Cu/Co}=1$ образуется $\text{Co}_{2,83}\text{O}_4$ (#010785621), при $\text{Cu/Co}=1/2$ формируется CoO (#030655474(C)) с тетраганальной структурой и Co_3O_4

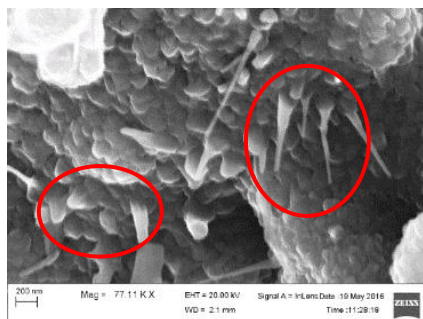
(#010761802(A)) с кубической структурой ($a=b=c=8,072 \text{ \AA}$), при $\text{Cu/Co}=1/4$ образуется Co_3O_4 (#000090418(D)) с кубической структурой ($a=b=c=8,084 \text{ \AA}$).

Степень огранки Co_3O_4 , измеренная как соотношение интенсивностей (311)/(220) рентгеновских лучей, была наибольшая при $\text{Cu/Co} = 1/2$, то есть в этом случае сформировались более ограненные частицы.

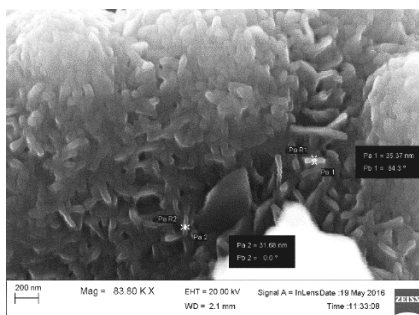
На рис.13 приведены изображения со СЭМ, иллюстрирующие рост кристаллов.

Варьирование увеличения масштабной сетки позволяет наблюдать картину роста в целом. На *рис.13(a,в)* видна начальная стадия формирования структуры кристалла. Затем образуются колонии кристаллов, которые при $\text{Cu/Co}=1/2$ нарастают до 30-35нм, а при $\text{Cu/Co}=1/4$ до >140нм. Таким образом, визуально подтверждается, что дефекты, образовавшиеся на поверхности образцов в виде длинных шиповидных наростов, являются дополнительными центрами роста кристаллов.

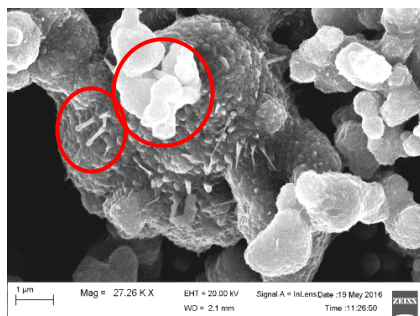
ЭДС поверхности образцов представлены на рис.14.



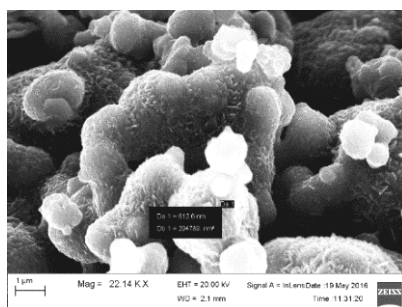
а(200 нм)



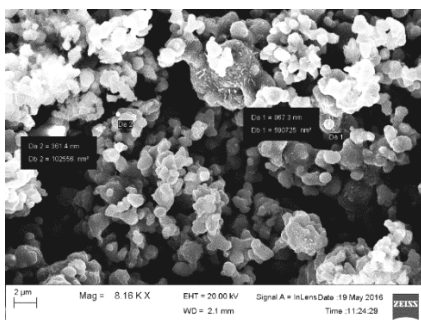
б (200нм)



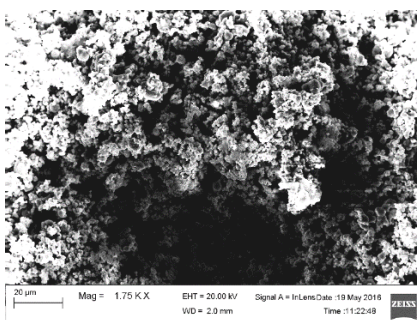
в (1 мкм)



г(1 мкм)

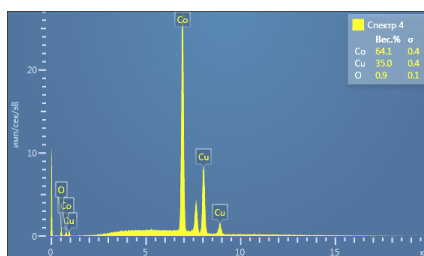


д (2 мкм)

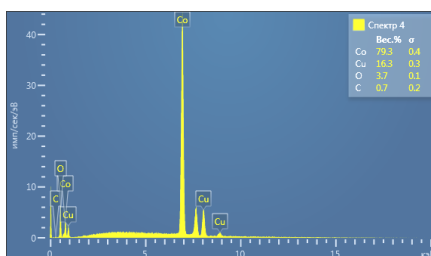


е (20 мкм)

Рис.13. СЭМ изображения наночастиц двойной композиции Cu-Co в варьировании увеличения масштабной сетки.



а



б

Рис.14. ЭДС поверхности наночастиц окисной системы Cu-Co-O в зависимости от соотношения Cu/Co: ½ (а) и ¼(б).

Как видно из рис.14, поверхность обоих образцов насыщена кобальтом. В случае Cu/Co=½ (рис.14 (а)) наблюдается 64,1

вес.% Со и 35,0 вес.% Си, при $\text{Cu/Co}=\frac{1}{4}$ (рис.14(б))– 79,3 вес.% Со и 16,3 вес.% Си. Соотношение компонентов на поверхности соответствует 0,54 и 0,21, что свидетельствует о 100% выходе продукта.

Далее для выявления влияния природы металла синтезированной и охарактеризована двойная оксидная композиция Cu-Zn-O (1:1). Интерпретация результатов РФА показало формирование наноразмерных CuO (#010801916) -20нм и ZnO (#010800075)-12,5нм.

Изучение морфологии поверхности Cu-Zn-O (рис.15) показало, что на поверхности имеются образования в виде стержней, что напоминает таковые на поверхности Cu-Co-O системы. Однако, тут они расположены хаотично, в то время как во втором случае они как бы направлены из центра к поверхности, то есть имеют направление. На основе полученных данных можно предположить, что «горячими точками» системы являются ионы меди, что способствует их быстрому восстановлению полиолами, а затем вокруг них происходит концентрирование других ионов и между ними происходит сложное взаимодействие.

Синтезированные нанооксидные системы исследованы в реакции селективного окисления CO [57]. Первоначально изучено влияние состава КМ на активность в интервале $T=50\text{-}350^{\circ}\text{C}$ (рис.16).

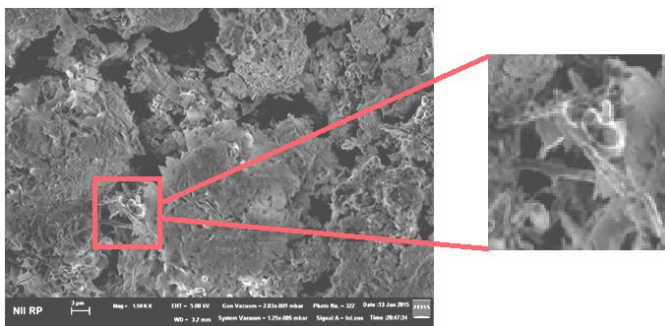


Рис.15. Морфология поверхности оксидной композиции Cu-Zn-O .

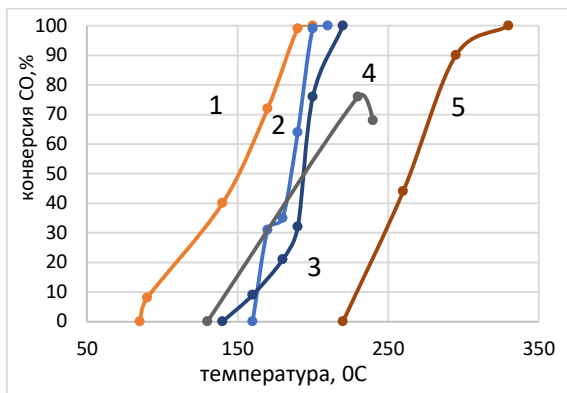


Рис.16. Зависимость конверсии СО в водородсодержащей среде от температуры на оксидных композициях с различным составом: 1- Co-Cu; 2-Co-Cu-Al; 3 Cu-Zn; 4- Cu-Zn-Al; Cu-Ni. ($W=10800\text{ч}^{-1}$; $C_{\text{Co}}=1,6\text{ об. \%}$),).

Наиболее активными оказались Co-Cu системы (рис.16), на которых полная конверсия достигалась при $190\text{--}200^\circ\text{C}$. Полная конверсия СО на нанопорошках Cu-Co-Al-O наблюдалась при $210\text{--}216^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что поверхность Cu-Co-Al-O богата соединениями алюминия (по результатам ЭДС), которые, видимо, блокируют активные центры. Установлено, что активность последних не зависит от природы среды синтеза.

На рис.17 представлены результаты изучения влияния синергетического эффекта [55].

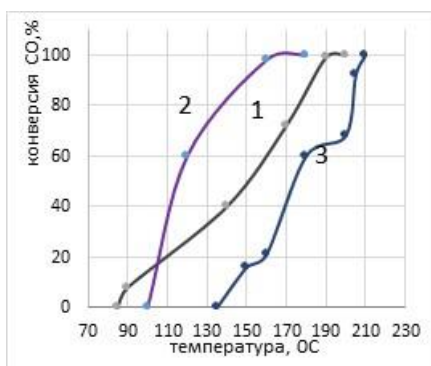
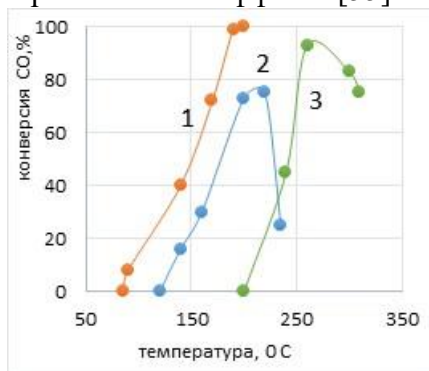


Рис.17. Зависимость конверсии СО от температуры на Cu-Co-O (1) и индивидуальных оксидах: Co_3O_4 (2) и CuO (3) ($W=10800\text{ч}^{-1}$).

Рис.18. Зависимость конверсии СО от температуры при различных соотношениях Cu/Co: 1-1:1; 2- 1:2; 3- 1:4. ($W=11016\text{ч}^{-1}$).

Как видно из рис.17, наибольшую активность проявляет биметаллическая система. Высокая активность биметаллической системы, вероятно, связана с высокой окислительной способностью Co^{3+} до состояний Co^{2+} , приводящей к высокой подвижности кислорода, а корректировка состава путем активирования катионом меди, вероятно, улучшает способность поверхности к восстановлению и приводит к улучшению движения кислорода из объёма решетки к поверхности, что в конечном счете приводит к эффективному окислению СО.

Влияние соотношения оксидов металлов Cu/Co на активность изучено на нанопорошках с соотношением Cu/Co= $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{4}$ (рис.18). Как видно из рисунка, температура полной конверсии составляет $180\text{--}210^\circ\text{C}$. Наибольшей активностью обладает катализатор с соотношением Cu/Co= $\frac{1}{2}$, имеющий меньший размер частиц оксидов (30-35нм). Кроме того, высокая активность этого образца, возможно, также обусловлена гранями Co_3O_4 и/или присутствием CoO тетраганальной структуры, который окисляясь при высокой температуре, образует ограниченную Co_3O_4 с обогащенной Co^{3+} поверхностью.

Следует упомянуть, что при длительном использовании катализатора возможно его спекание и/или полное восстановление, которое может привести к снижению активности. Замена оксида меди на наноксиды марганца показало, что кобальт-марганцевая система имеет активность выше, чем индивидуальные оксиды. Так, полная конверсия СО на системе Co-Mn-O (36,3 нм) наблюдалась при 205°C , что на 35°C ниже, чем на Mn-O (Mn_2O_3 -43,2 нм).

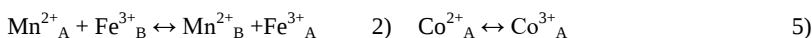
Таким образом, экспериментально показано, что сложная оксидная система превосходит по своим свойствам индивидуальные оксиды, даже если они имеют размерность в нанометре-

вом диапазоне. Следовательно, для проявления высокой активности каталитическая частица должна обладать не только высокой дисперсностью, но и структурной организацией, определенной морфологией и природой поверхности.

Изучаемая реакция эффективно протекает на оксидах металлов, которые пополняют поверхность материала решетчатым кислородом. Оксиды кобальта с редокс-парой обладают высокой подвижностью кислорода решетки, с легкостью образуют электрофильные формы кислорода, что является важным свойством для проявления эффективности и делает этот материал интересным для изучения.

Для улучшения активности и термостабильности исследователи предлагают ввести в состав материала различные ионы. Анализ литературных данных показывает, что добавление Fe_2O_3 в Co-O катализатор препятствует полному восстановлению Co_3O_4 до CoO и, тем самым повышает его стабильность в окислительном процессе.

Основываясь на эти литературные данные, синтезированы и исследованы в реакции окисления CO системы, отвечающие составу $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-2$). В этой системе возможен электронный обмен между ионами такого типа:



Очевидно, что в зависимости от природы образующейся шпинели (от области x) преобладает тот или иной тип электронного обмена.

Влияние соотношения (область x) соосажденных гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_2 - x\text{FeOOH} - (2-x)\text{Co}(\text{OH})_2$ на фазовый состав получаемых продуктов представлен в *табл. 9* [19,20,24].

Таблица 9

Влияние соотношения гидроксидов $\text{Mn}(\text{OH})_2 - x\text{FeOOH} - (2-x)\text{Co}(\text{OH})_2$ на фазовый состав продуктов [24]

№ образца	Химический состав		Соотношение Fe/Co, мол.д.	Фазовый состав
	x	формула		

1	0	MnCo_2O_4	–	Твердый раствор $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$ в $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$
2	0,25	$\text{MnFe}_{0,25}\text{Co}_{1,75}\text{O}_4$	0,14	шпинель + CoOOH
3	0,5	$\text{MnFe}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	0,33	шпинель + CoOOH
4	0,75	$\text{MnFe}_{0,75}\text{Co}_{1,25}\text{O}_4$	0,6	шпинель
5	1,0	MnFeCoO_4	1,0	шпинель
6	1,25	$\text{MnFe}_{1,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$	1,67	шпинель
7	1,50	$\text{MnFe}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$	3,0	шпинель + $\alpha\text{-FeOOH}$
8	1,75	$\text{MnFe}_{1,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_4$	7,0	шпинель + $\alpha\text{-FeOOH}$
9	2	MnFe_2O_4	–	шпинель

Анализ данных таблицы показывает, что при кипячении в системах происходит взаимодействие гидроксидов с образованием химических соединений со структурой шпинели. Это связано с существенными различиями в кислотно-основных свойствах и структуре $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Различаются эти гидроксиды и температурой дегидратации ($\text{Mn}(\text{OH})_2$ -210⁰С, $\text{Co}(\text{OH})_2$ -280⁰С, FeOOH -300⁰С). Природа шпинели зависит от соотношения гидроксидов вследствие их взаимного влияния на процесс дегидратации и, следовательно, на шпинелеобразование. Из данных табл. 9 видно, что оптимальными соотношениями гидроксидов в этой системе, при которых происходит полная дегидратация и образование однофазной шпинели, являются $\text{Fe/Co}=0,60\text{-}1,67$ ($x = 0,75\text{-}1,25$)

Для исследования каталитических свойств были выбраны образцы с различным соотношением Fe/Co : №3 ($x= 0,5$; $\text{Fe/Co}= 0,33$); №6 ($x=1,25$; $\text{Fe/Co}= 1,67$) и №8 ($x=1,75$; $\text{Fe/Co}=7$), которые охватывают широкую область составов. Результаты исследования представлены на рис.19.

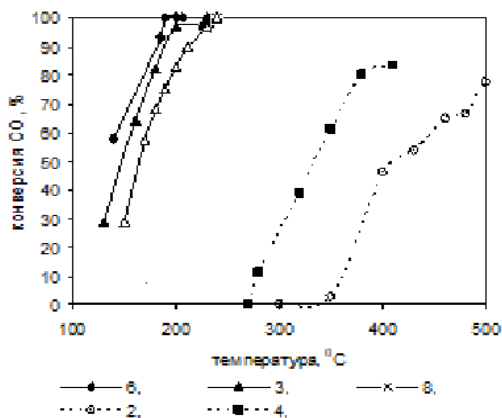


Рис.19. Зависимость конверсии CO от температуры на $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-2$) с различным химическим составом. ($\text{CO}=2,4\text{об. \%}$; $\text{CO}/\text{O}_2=1,33$; $W=9000\text{ч}^{-1}$)

Как видно из рис.19 полная конверсия CO на образцах №6 ($x=1,25$), 3 ($x=0,5$) и 8 ($x=1,75$) обеспечивается при $T=190, 230$ и 240°C , соответственно. Более низкая активность образцов №3 и 8, по-видимому, связана с присутствием фаз CoOOH и $\alpha\text{-FeOOH}$ (см.табл.9).

В исследуемой системе $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ в образцах с большой концентрацией железа ($x=1,25-1,75$), также как и феррошпинели, следует ожидать присутствие аморфной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В этом случае химический состав (x) и Fe/Co шпинелей, полученных при кипячении осадков, будет меньше номинальных. В этих шпинелях могут быть активными все вышеупомянутые электронные переходы, которые, очевидно, обеспечивают их высокую активность. Нельзя исключать также положительное влияние на активность суперпарамагнитного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\leq 10\text{нм}$), характеризующегося структурой дефектной шпинели, в элементарной ячейке которой из 16 октаэдрических узлов, обычно занимаемых катионами, $8/3$ узлов вакантны.

Более низкая активность образца № 8 ($x=1,75$), вероятно, связана с присутствием фазы FeOOH и, следовательно, меньшим количеством $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и большим Fe/Co. Из вышеизложенного ясно, что однозначно определить влияние Fe/Co на активность

при исследовании только прокипяченных образцов не представляется возможным. Поэтому исследованы образцы, прокаленные при 900⁰С, характеризующиеся 100% структурой хорошо окристаллизованной шпинели с различным соотношением Fe/Co: №2 ($x=0,25$, Fe/Co=0,14) и №4 ($x=0,75$, Fe/Co=0,6). Фазовые составы их идентичны №3 и 6, соответственно.

Как видно из *рис. 19*, температурный диапазон работы прокаленных (№2 и 4) образцов значительно выше прокипяченных (№3 и 6), что связано с существенным уменьшением их удельной поверхности. При этом видно, что с увеличением соотношения Fe/Co в однофазных шпинелях повышается их активность. Вероятно, повышение этого соотношения активизирует электронные переходы, приведенные в уравнениях 1 и 2 (*см. выше*).

Образец №6, прокаленный при 1000⁰С, также образовывал однофазную шпинель, состав которой отвечал номинальному составу ($x=1,25$; Fe/Co=1,67). Полная конверсия СО с его участием наблюдалась при 500⁰С, тогда как на №2 и 4 при этой температуре достигалась лишь 77,5 и 80% конверсия, соответственно. Следовательно, однофазная шпинель состава ($x=1,25$), Fe/Co=1,67 обладает максимальной активностью среди изученных. Поэтому соотношение Fe/Co=1,67 (соотношение ферритов и кобальтитов) можно считать оптимальным для проявления максимальной активности.

Таким образом, экспериментально показано, что твердые растворы со структурой шпинели состава Mn-Fe-Co-O являются эффективными катализаторами для реакции окисления СО в воздухе и водородсодержащих смесях, имеют низкий температурный диапазон работы, оксидный компонент, выполняющий функцию обратимого источника кислорода (шпинели) и сохраняют активность при высоких температурах.

Устойчивость основной решетки и наличие в ней ионов металла в различных окисленных состояниях обеспечивает подвод электронов, необходимый для осуществления окислительно-восстановительной реакции.

Разработана легко воспроизводимая методика получения высокодисперсной феррошпинели и кобальтитов (Mn-Fe-Co-O) с

определенной структурой, позволяющая придать материалу необходимые функциональные свойства.

Разработан метод гидротермального редокс-синтеза систем в органической среде (этиленгликоля и глицерина), позволяющий получать нанодисперсные частицы металл-металлоксидных композиций. Изучен механизм формирования частиц и полученные композиции охарактеризованы инструментальными методами анализа. Это позволило раскрыть связь «синтез-структура-свойства поверхности-активность» и снизить температуру процесса окисления СО.

Шестая глава посвящена оценке результатов диссертационного исследования в других приложениях.

Важным свойством функциональных материалов является их универсальность, то есть возможность применения их в других приложениях. Функциональные свойства разработанных КМ на основе шламов, а также цеолитов исследованы в процессе восстановления диоксида серы, соответственно, метаном и водородсодержащим газом [1- 5, 33, 34, 36, 42, 60]. Преимуществом применения этих КМ является значительное снижение температуры процесса восстановления диоксида серы водородсодержащим газом (до 350⁰С) и метаном (до 800-850⁰С), удешевление процесса, расширение ассортимента катализаторов.

Научно обоснованная методика получения материалов гидротермальным редокс-синтезом в среде органических восстановителей была использована для получения Li-Me-O (Co, Ni, Mn, Co-Ni). Выбор обусловлен перспективой их применения в качестве электродов топливных элементов.

Данные системы получены путем термообработки прекурсоров, полученных гидротермальным восстановлением нитратов глицерином при 270⁰С (5 часов) [59]. Полученные порошки исследованы методами РФА, дериватографическим, СЭМ.

Эволюция полученных прекурсоров при нагревании была изучена дериватографическим методом. Для того, чтобы понять процесс структурной реорганизации при нагревании, промежуточные продукты, сопровождаемые энергетическими или весовыми изменениями, подвергались рентгенофазовому анализу.

Интерпретация рентгенограммы прекурсора продукта синтеза системы Li-Mn-O, термообработанной при 200⁰С (2ч.), показало наличие: LiH(C₂O₄)·H₂O (#000491209) - 6,4; карбонаты: Li₂CO₃ (#000221141)- 64,6 и MnCO₃ (#000440143)- 22,4; Li_{0,5}MnO₂ (#000440143)- 6,5 мас.%. При температуре 600⁰С наблюдались карбонаты и Li₂MnO₃; при 750⁰С только карбонат лития и Li₂MnO₃; при 850⁰С только оксиды литий-марганец: Li₂MnO₃ и Li_{0,5}MnO₂. Карбонат лития, очевидно, образуется из оксалатов.

Таким образом, при 850⁰С образуются материал, состоящий только из оксидов литий-марганец, что позволяет считать его низкотемпературным.

Результаты термогравиметрических исследований прекурсоров Li-Me-O (Me-Co, Ni, Co-Ni) представлены на рис.20.

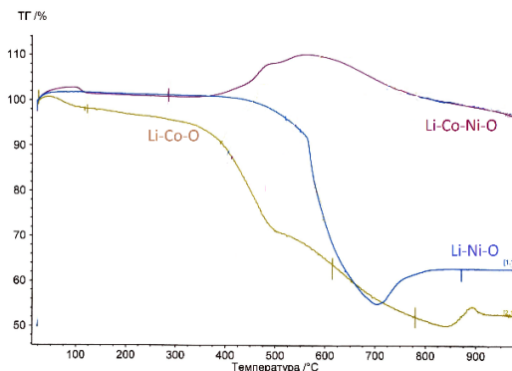


Рис.20. Совмещенные кривые TG порошков прекурсоров Li-Me-O (Me-Co; Ni; Co-Ni).

На рис.20 привлекает внимание характер кривой TG системы с двумя переходными металлами (Co-Ni). Так, при повышении температуры масса образца резко увеличивается. Это объясняется окислением металлов и интерметаллических соединений, образовавшихся при гидротермальном синтезе, до оксидов, что отражается на кривой ТГ резким увеличением массы.

Действительно, интерпретация результатов РФА продуктов синтеза биметаллической системы Co-Ni, проведенный в среде глицерина/этиленгликоля, показало образование наноразмерных

(41-55 нм) частиц металлов и интерметаллических соединений (Co, Ni, $(\text{Co}_3\text{Ni}_7)_{0.4}$, CoNi, $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$). Размер частиц колебался в зависимости от продолжительности изотермической выдержки.

Влияние температуры на изменения качественного состава прекурсоров Li-Me-O (Co, Ni, Co-Ni), приведены в табл.10.

Таблица 10
Влияние температуры на фазовый состав
Li-Me-O (Me-Co, Ni, Co-Ni)

Система	№	T, °C	фаза
Li-Co-O	1	200	Li_2CO_3 ; LiCoO_2
	2	480	Li_8CoO_6 ; Li_2O ; $\text{Co}_{2,92}\text{O}_4$; $\text{Li}(\text{CoO}_2)$
	3	500	LiCoO_2 ; CoO_2
	4	820	LiCoO_2
	5	900	LiCoO_2
Li-Ni-O	6	200	Li_2CO_3 ; LiNiO_2 ; NiO
	7	580	Li_2CO_3 ; $(\text{Li}_{0,999}\text{Ni}_{0,001})\text{NiO}_2$; Ni; NiO
	8	700	$\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$
	9	780	$\text{Li}_{0,10}\text{NiO}_2$; Li_2O ; NiO
	10	900	$\text{Li}_{0,09}\text{Ni}_{0,01}\text{NiO}_2$; NiO
Li-Co-Ni-O	11	200	Li_2CO_3 ; CoNi
	12	600	$\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$; $\text{Li}_{0,26}\text{Ni}_{0,72}\text{O}$; LiCoO_2 ; CoNi
	13	800	$\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{O}_2$
	14	900	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{1,5})\text{O}_2$; $\text{Li}_{1,47}\text{Co}_3\text{O}_4$

Как видно из табл. 10, в системе Li-Co-O только при 820⁰C наблюдается единственный продукт, Li-Ni-O при 700⁰C. Результатами РФА показано, что в присутствии щелочного металла основная часть синтезированного порошка представлена карбонатами, в марганцевой системе присутствуют еще гидроксидоксалаты. Кобальт-никелевые системы образуют частицы металлов и интерметаллических соединений (сплавы), которые в присутствии соединений лития образуют сложные оксидные системы. Образцы (№4, 8, 13) исследованы методом СЭМ и установлено, что размер частиц находится в диапазоне 114-139нм (рис.21).

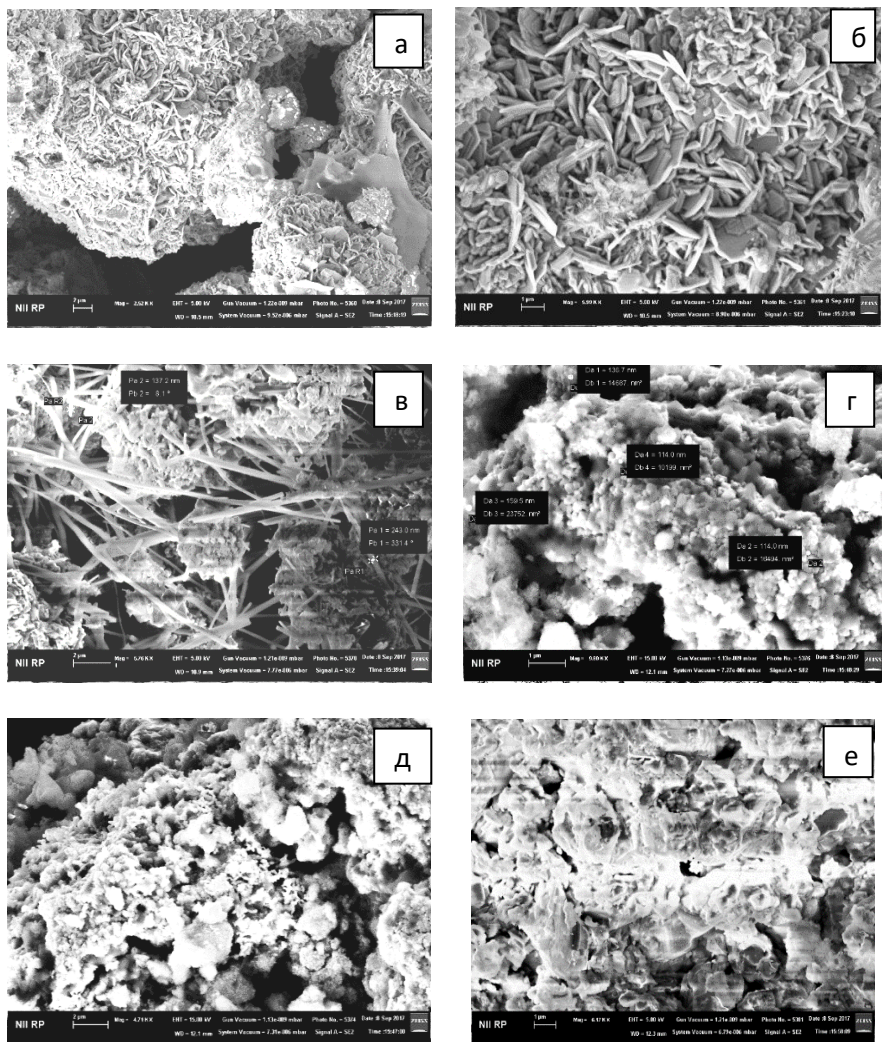


Рис.21. СЭМ-изображения порошков, отвечающих составу: а, б) LiCoO_2 ; в) $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_2$; г, д) $\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$; е) Li_2MnO_3 и $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$.

Как видно из рис.21, поверхность LiCoO_2 (рис.21 (а,б)) представлена пластинами, которые собраны в колонии. Частицы, отвечающие составу $\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$ (рис.21 (г,д)), имеют плавные

округлые формы. Образец состава Li-Co-Ni-O (рис.21 (в)), который, согласно результатам РФА, содержит две фазы: $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{O}_2$, на СЭМ-изображениях также состоит из двух фаз: округлых форм и в виде трубок с диаметром около 137нм.

Таким образом, варьируя температуру и продолжительность изотермической выдержки этим методом можно получить материалы с выраженной наноструктурой.

Синтезированные системы с выраженной наноструктурой могут рассматриваться в качестве катода топливных элементов. Полученные в диссертационной работе данные позволят осуществлять выбор или целенаправленный синтез наиболее перспективных материалов с заранее заданными свойствами.

Диссертация завершается предоставлением обсужденных основных результатов проведенного исследования и списка использованной литературы.

ВЫВОДЫ

Разработаны научные основы получения неорганических композитных материалов с функциональными свойствами в основных стадиях процесса получения водорода из метана.

1. Разработаны основные приемы получения неорганических композиционных материалов, позволяющих варьировать их состав, управлять структурой и текстурой, придавая требуемые функциональные свойства; детерминирован комплекс наиболее важных физико-химических свойств, обеспечивающих функционирование материалов.
2. Разработаны функциональные материалы на основе комбинации высокодисперсных шламов, макрокомпонентный состав которых представлен оксидами Fe, Al, Ti, и монтмориллонита для процесса очистки газов от сернистых соединений [1,30,40,41,44-46]. Определена рациональная дозировка монтмориллонита, способствующая улучшению текстуры, увеличению показателя предела прочности (почти в три раза) и повышению способности к формированию в виде различных типоразмеров (цилиндров, трубок, колец, блочных структур) за счёт повышения коагуляционных свойств. Полученная композиция обеспечивает вы-

сокую степень ($95 \pm 1,8$ об.% при $250 \pm 15^0\text{C}$ и объёмной скорости $750 \pm 250\text{ч}^{-1}$) извлечения серы из первичного сырья в процессе Клауса, и обладает высокой сорбционной емкостью ($0,23 \pm 0,01$ ммоль/г) по отношению к SO_2 . Установлено, что эти свойства композиции обеспечиваются оксидами железа в составе шламов, препятствующие сульфатированию алюмооксидного компонента, за счёт образования сульфатно-сульфитных соединений железа с дальнейшим их восстановлением. Это позволяет рекомендовать их в качестве форконтактов. Показана высокая корреляционная зависимость активности с присутствием на поверхности электроноакцепторных ($r=1$) и основных ($r=+0,91$) центров.

3. Впервые установлено влияние состава и типа структуры цеолита на их поведение в качестве матрицы никелевого композиционного материала для процесса получения синтез-газа из метана [6-18, 40]:

- проведен скрининг цеолитов NaY, NaX, CaX, CaA, HZSM-5, клиноптилолита, морденита, типа шабазита, анальцима и т.д. для получения КМ. Выявлены основные различия в поведении (NaY, NaX, CaX, CaA): увеличение показателя $T_{80\%}$ с увеличением мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; показано влияние обменного катиона цеолита, связи структуры матрицы с кислотно-основными свойствами и активностью. Установлена сильная корреляционная взаимосвязь ($r=0,94 \pm 0,01$) выхода водорода с электроноакцепторными и основными центрами.
- показана роль природы и концентрации катионов (Na, K), присутствующие в маточном растворе при синтезе цеолита, на функциональные свойства никелевых систем. Показано, что активность определяется величиной энергии связи кислород-катализатор. Установлена корреляция выше среднего концентрации Na^+ с $T_{80\%}$ ($r=+0,689$) и сильная корреляция слабых кислотных центров с количеством осажденного кокса ($r=+0,99$).
- показана целесообразность применения клиноптилолита для получения композиционного материала с повышенной активностью и стойкостью к углеотложению. Выявлено влияние состава и способа получения, а также химического активирования матрицы на характеристики композиционной системы.

Установлено, что конструктивные особенности, заключающиеся в уникальной структуре и составе носителя, способствуют высокой дисперсии активного компонента и обеспечивают требуемые функциональные свойства.

4. Разработанная никелевая композиция с функциональными свойствами в процессе получения синтез-газа из метана на основе цеолита характеризуется [53,56]:

- оптимальным сочетанием кислотно-основных свойств, заключающиеся в наличии слабых кислотных (электроно-акцепторных) центров с ионизирующей силой $9,69 \pm 0,01 \text{ эВ}$, умеренных кислотных центров с ионизирующей силой $10,59 \pm 0,01 \text{ эВ}$, и слабых основных центров, способных ионизировать частицу с константой диссоциации $9,89 \pm 0,01$, отличающие его от образцов содержащих Co, Cr, Mo, Fe;
- оптимальной топологией цеолита; активность никелевых систем коррелирует с объёмом свободного пространства дегидратированных природных цеолитов;
- оптимальной концентрацией щелочных и щелочноземельных металлов;
- низкой концентрацией активного компонента (почти в 3 раза) в сравнении с промышленными системами;
- функциональными свойствами сопоставимыми с промышленным катализатором марки ГИАП-16.

5. Экспериментально обоснован состав и режим получения композиций Co-Mn-O со структурой шпинели с небольшим тетрагональным искажением кубической решетки ($c/a=1.015$), обеспечивающий полное глубокое окисление метана при температуре на 110^0C ниже, чем на тетрагональной шпинели ($c/a=1.15$), полученной в аналогичных условиях [22,25]. Установлены условия, позволяющие регулировать структуру шпинели и получить шпинели с необходимыми характеристиками. Показано позитивное влияние на активность CoMnO_3 , который образуется помимо шпинели при низкотемпературной обработке.

6. Конструктивные особенности феррошпинели с номинальным составом $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обеспечивают требуемые функциональные свойства в реакции паровой конверсии CO [26]. Ком-

позиция характеризуется смешанной структурой шпинели с параметром обращенности 0,6, высокой дисперсностью, термостойкостью при высоких температурах и обуславливает высокую активность при высокой объёмной нагрузке (3900ч^{-1}), температуре 450°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3,2$. Преимуществом этой композиции является не токсичность состава (не содержит хрома) и получение из бессернистого сырья, что делает её безопасным для окружающей среды.

7. Разработан состав и режим получения замещенных железом кобальтитов $\text{MnFe}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-2$) со структурой шпинели с низким температурным диапазоном работы ($180-240^{\circ}\text{C}$) в реакции окисления CO в водородсодержащей среде [20,24]. Установлено, что при $x=0,75-1,25$ ($\text{Fe}/\text{Co}=0,60-1,67$) образуется однофазная шпинель; при $x=0,25; 0,5$, кроме фазы шпинели, присутствует фаза CoOOH , а при $x=1,50; 1,75$ – фаза $\alpha\text{-FeOOH}$; оксигидроокиси оказывают негативное влияние на активность, повышая температуру на $40-50^{\circ}\text{C}$; при $x>1$ показано возможное присутствие фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\leq 10\text{ nm}$) со структурой дефектной шпинели; установлено его позитивное влияние на активность. Выявлено повышение активности с увеличением соотношения Fe/Co в однофазных шпинелях, что предположительно связано с активацией электронных переходов. Установлено, что однофазная шпинель состава $\text{MnFe}_{1,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$ обладает наиболее высокой активностью.
8. Разработана методика получения металл-металлоксидных композиций (Cu-Me-O (Me-Co, Zn, Ni); Co-Mn-O ; Cu-Me-Al-O (Me - Co, Zn); Li-Me-O (Me-Co, Ni, Mn)) из нитратов гидро-термальным восстановлением этиленгликолем или глицерином [28, 29, 31, 32, 35, 48, 49, 52, 55, 57]. Установлено, что процесс образования металл-металлоксидных композиций протекает через образование и последующее разложение гидросиоксалатов (оксалатов). Показано влияние природы металла на морфологию и структурно-пространственную организацию частиц: Cu-Co-O - нанопластины ($30-35\text{ nm}$), а Cu-Zn-O - наностержни ($12,5-20\text{ nm}$). Определено влияние результирующих свойств наноструктур (структура, размер, морфология) на

активность в процессе окисления СО в водородсодержащей среде. Определены условия получения системы Cu-Co-O и ее характеристики, позволяющие снизить температуру начала окисления ($T_{50\%}$) СО до менее 115°C .

9. Гидротермальным-редокс синтезом в среде глицерина получены порошки LiCoO_2 ; $\text{Li}_{30}\text{Ni}_{40}\text{Ni}_{30}\text{O}$; Li_2MnO_3 и $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$; $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{O}_2$ с выраженной наноструктурой, которые в перспективе могут рассматриваться в качестве катодов [59].

**Основное содержание диссертации отражено в
следующих публикациях:**

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 gases 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. Borekov, – Novosibirsk (Russia): – July 4-8, –2007, V. II, – p.564-565.
5. Рустамова, С.Т., Ахмедов, М.М., Гейдарова, А.М., Агаев, А.И., Аб-

- басова, 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 объёма 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 объёма 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 mordenitecontaining 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-летию 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., Jafarova, 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 саттелитной 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, ethylenglycole 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 dəmirtərkibli 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 konfarans, –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 // Науч-

ные 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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3 / 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. Rüstəmov, S.T. Sulfit anhidridinin hidrogenlə reduksiyası üçün katalizator, İxtira i20040160, Azərbaycan Respublikası / Əhmədov M.M., Quliyev A.İ.

Примечание: Рустамова С.Т. читать как Джафарова С.Т.



Защита диссертации состоится 31 октября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета ЕД 1.15, действующего на базе Института Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджана.

Адрес: г. Баку, Az1143, пр. Г.Джавида, 113,

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева Министерства Науки и Образования Азербайджана.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте www.kqkiamea.az

Автореферат разослан по соответствующим адресам
23 сентября 2024 года.

Подписано в печать: 13.06.2024

Формат бумаги: 60х84^{1/16}

Объём: 77278 знаков

Тираж: 70