

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

KARBON DİOKSİDİN HİDROGENLƏŞMƏ PROSESİ ÜÇÜN EFFEKTİV KATALİZATORLARIN YARADILMASININ FİZİKİ-KİMYƏSİ ƏSASLARI

İxtisas: 2316.01– Kimyəvi kinetika və kataliz

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Şəhla Firuddin qızı Tağıyeva**

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunun “Neft-kimya Proseslərinin texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi məsləhətçilər:

kimya elmləri doktoru, professor
Etibar Hümət oğlu İsmayılov

texnika elmləri doktoru, professor
Azər Əlibala oğlu Qasımov

Rəsmi opponetlər:

k.e.d., AMEA-nın müxbir üzvü
Eldar Bahadır oğlu Zeynalov

kimya elmləri doktoru, professor
Eldar İsa oğlu Əhmədov

kimya elmləri doktoru, professor
Səfa İslam oğlu Abasov

k.e.d., Ukrayna MEA-nın müxbir üzvü
Serqey Aleksandrovic Solovyov

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Arif Cavanşir oğlu Əfəndi

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Keçən əsrlər ərzində karbonla zəngin qazıntı yanacaqlarından kömür, neft və təbii qazdan istifadə bəşəriyyətin misli görünməmiş inkişafı erasına gətirib çıxardı. Lakin, qazıntı yanacaqların istifadəsi və yanması atmosferə böyük miqdarda karbon qazı buraxılmasına səbəb oldu və bu hal hələ də davam edir. Karbon qazının atmosferdə miqdarının artması “istixana effekti” adlanan hadisənin və nəticədə planetdə iqlim dəyişikliyinə və müxtəlif təbii fəlakətlərin mümkünlüyünü reallaşdırır. Karbon qazı Yer kürəsinin iqlim tənzimləyicisi kimi tanınır. İstixana xüsusiyyətlərinə görə karbon qazının su buxarından sonra ikinci yerdə olmasına baxmayaraq, "istixana effektinin" güclənməsi CO₂ miqdarının artması ilə əlaqələndirilir. Karbon-dioksidin emissiyaları bu şəkildə davam edərsə, 2030-cu ilə qədər atmosferə buraxılan CO₂ miqdarının 40 Gt-dan çox olacağı gözlənilir. Avropa İttifaqı qarşıya 2050-ci ilə kimi istixana qazı emissiyalarının təxminən 60–80% azaldılması tələbini qoyur¹. Karbondioksid emissiyalarının azaldılması qlobal və uzunmüddətli hədəfdir. Buna görə də CO₂ emissiyalarının azaldılmasının həlli yollarının tapılması istiqamətində tədqiqatlar ildən-ilə gücləndirilir. Karbondioksidin tutulması, onun yanacağa və ya kimyəvi maddələrə çevirilməsinə oksidin emissiyasının azaldılmasının ən vacib, iqtisadi baxımdan ən səmərəli yollarından biridir².

Birinci strategiya enerjiyə qənaət edən prosesləri, qazıntı yanacaqlardan daha az karbonlu yanacaqlara, hidrogen və bərpa olunan enerji kimi digər enerji mənbələrinə keçidi tələb edir. Karbon qazının tutulması və reaksiyaya cəlb edilməsinə əsaslanan yeni texnologiyaların işlənilməsi və hazırlanması vacib məsələdir. Bu istiqamətdə perspektivli

¹ Rafiee, A. Chapter 8 - CO₂ Conversion and Utilization Pathways / A.Rafiee, K.R.Khalilpour, D. Milani // Polygeneration with Polystorage for Chemical and Energy Hubs For Energy and Chemicals, – 2019, – p. 213-245.

² Saravanan, A. A Comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways / A.Saravanan, P.Senthil-kumar, D-V.N.Vo, S.Jeevanantham, V.Bhuvaneshwari, V.A.Narayanan, P.R. Yaashikaa, S. Swetha, B. Reshma // Chemical Engineering Science, –2021, – V. 236, p. 116515.

layihələr işlənir. Enerji istehlakı artdıqca, yanacağa tələbat artır, qazıntı yanacaq ehtiyatları isə getdikcə azalır və son illərdə yanacağın qiymətləri çox sürətlə dəyişir.

Karbon qazının kimyəvi sintezlərə cəlb edilməsi hal-hazırda neft (qazıntı) xammalının qeyri-neft (alternativ) ilə əvəz edilməsinin mümkün variantlarından biri hesab olunur. Kimyaçılar üçün CO₂-nin emal texnologiyası, daha doğrusu CO₂-nin qiymətli kimyəvi məhsullara və materiallara çevrilməsi daha cəlbəedici və qatılma və qatılmasız olmadan sonra CO₂ bir çox kimyəvi məhsulların istehsalı üçün başlanğıc reagent kimi istifadə edilə bilər. Hazırda CO₂-nin illik sənaye istifadəsi təxminən 120 milyon ton təşkil edir ki, bu da CO₂-nin ümumi illik antropogen emissiyalarının –34 milyard tonun 0.5%-dən azını təşkil edir. Hal-hazırda hesab edilir ki, kimyəvi proseslər üçün ilkin reagent kimi karbon qazından istifadə sahəsinin genişləndirilməsi ekoloji təhlükəsizliyin təmin olunması və CO₂-nin rəssional istifadəsibaxımından mövcud problemin həllinə yönəlmiş ən aktual vəzifələrdən biridir. Sənayedə CO₂-nin kimyəvi xammal kimi istifadəsi bir neçə proseslə – salisil turşusu, karbamid, metanol və etilenkarbonatın sintezi ilə məhdudlaşır. CO₂-nin neft-kimya sənayesində müxtəlif sintezlər üçün xammal kimi istifadəsi təbii ehtiyatlardan səmərəli istifadəni böyük miqyasda təmin edəcək və CO₂-nin artımı nəticəsində yaranan global iqlim dəyişikliyinə yaxşılaşdırılmasına imkan verəcək.

CO₂-nin kimyəvi proseslərə cəlb edilməsi yollarından biri onun hidrogenləşmə reaksiyalarıdır. Bununla belə, davamlı CO₂ molekullunun kimyəvi proseslərə cəlb edilməsində çətinlik yaranan amillərdən biri onun hidrogenləşməsini yüksək məhsuldarlıqla və seçiciliklə aparmağa imkan verən effektiv katalizatorların olmamasıdır. Hazırda CO₂-nin hidrogenləşməsi prosesləri üçün yüksək effektiv katalizatorların hazırlanması istiqamətində aparılan tədqiqatların sayı ilə-dən-ile artır. Bu sahədə əhəmiyyətli irəliləyişlər olsa da, karbon dioksidin hidrogenləşdirilməsinin effektiv katalizatorlarının seçilməsi ilə bağlı bir çox məsələlərin və ilk növbədə katalitik sistemin aktivliyinə, seçiciliyinə və sabitliyinə təsir edən amillərin təsir mexanizminin aydın olmaması, bu məsələlərin həllinin elmi əsaslarının hələ də kifayət qədər işlənməməsində və bunun üçün katalitik proseslərin tədqiqinin eksperimental bazasının kifayət qədər olmamasındadır.

Bu sahədə əhəmiyyətli irəliləyişlər olsa da, karbon dioksidin hidrogenləşdirilməsinin effektiv və katalizatorlarının seçilməsi ilə bağlı bir çox məsələlərin və ilk növbədə katalitik sistemin aktivliyinə, seçiciliyinə və sabitliyinə təsir edən amillərin təsir mexanizminin aydın olmaması, bu məsələlərin həllinin elmi əsaslarının hələ də kifayət qədər işlənməməsində və bunun üçün katalitik proseslərin tədqiqinin eksperimental bazasının kifayət qədər olmamasındadır.

Beləliklə, CO₂-nin vacib kimyəvi məhsullara hidrogenləşdirilməsi reaksiyalarının effektiv katalizatorlarının seçilməsi üçün elmi əsasların işlənilməsi, məlum katalitik sistemlərin çatışmazlıqlarının aradan qaldırılmasına imkan verən yeni, səmərəli katalitik sistemlərin axtarışı, bu axtarışın elmi əsaslarının yaradılmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edən yanaşmaların işlənilməsi ilə əlaqədardır və müasir kataliz elminin vacib məsələlərindəndir. Bu axtarışın elmi baxımdan ən perspektivli istiqamətlərindən biri effektiv katalizatorların quruluş, ölçü – xassə asılılığının, reaksiya şəraitində bu asılılığın tədqiqinə aid eksperimental nəticələrin toplanması və təhlilidir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektı Fe–Ni, Co–Pd tərkibli alüminium oksid, alüminosilikat əsaslı katalizatorların iştirakı ilə atmosfer təzyiqində karbon qazının hidrogenləşməsi prosesidir. Dissertasiya işinin predmeti karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi prosesi üçün effektiv katalizatorların hazırlanmasının fiziki-kimyəvi əsaslarının işlənilməsidir.

İşin məqsədi və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsədi CO₂ -nin metan və metanola hidrogenləşməsi üçün yüksək effektiv katalizatorların sintezinin fiziki-kimyəvi əsaslarının işlənilib hazırlanması və bununla əlaqədar müasir analitik tədqiqat üsullarının istifadəsi ilə katalizatorların səth quruluşu və kimyəvi tərkibi ilə onların bu reaksiyada aktivliyi arasındakı asılılığın tədqiqidir və reaksiyaların getməsi dinamikasının qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsidir.

Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər:

- yüksək xüsusi səth sahəsinə, optimal xətti ölçüyə və xüsusi həcmə malik məsamələri olan daşıyıcıların sintezi texnologiyası işlənilmiş, onların əsasında CO₂-nin metan və metanola hidrogenləşməsi üçün katalizatorlar sintez edilmiş, onların katalitik xassələri fasiləsiz şəraitdə, 473–773K temperatur intervalında və atmosfer təzyiqində

tədqiq olunmuş, element və faza tərkibi müəyyən edilmiş;

- reaksiya mühitinin katalizatorların səthinin element tərkibinə, struktur-məsamə xüsusiyyətlərinə, faza tərkibinə və maqnit xassələrinə təsiri tədqiq edilmiş;

- sintez edilmiş katalizatorlarının iştirakı ilə karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarının qanunauyğunluqları katalizatorların element və faza tərkibindən, ilkin emal şəraitindən asılılığı öyrənilmiş;

- aktiv mərkəzlərin təbiəti, metan və metanola hidrogenləşmə reaksiyalarının mexanizmi, katalizatorun aktivliyinə, seçiciliyinə və stabilliyinə təsir edən amillər müəyyən edilmiş;

- CO₂-nin metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarının kinetikasi öyrənilmiş, prosesin getməsinin optimal şəraiti müəyyən edilmiş, reaksiyaların reqressiya tənliyi tərtib olunmuş, CO₂-nin bu məhsullara hidrogenləşdirməyə imkan verən effektiv katalizatorların sintezi texnologiyası işlənilmişdir.

Tədqiqat üsulları. Katalizatorların element və faza tərkibinin, aktiv komponentlərin katalizatorlarda paylanma mənzərəsinin, onların lokal ətrafının quruluşunun və oksidləşmə dərəcəsinin müəyyən edilməsi üçün skanedici element analizatorlu Hitachi S-3400 N, Yaponiya elektron mikroskopu, XGT-7000, Horiba, Yaponiya rentgenflüoresent mikroskopu, XRD TD3500, Çin və PHASER D2, Bruker, Almaniya difraktometrləri, ultrabənövşəyi və görünən diapazon difuz əksətmə Specord M40, Jena, Almaniya spektrometri, FTİR, Alfa II, Bruker, Almaniyanın fraqırmızı Furye spektrometri, JES-PE-3X, Jeol, Yaponiya və EMXmicro, Bruker, Almaniya elektron paramaqnit rezonansı spektrometrləri, TG/DTA/DTG, STA 449F3, Yupiter, NETSCHZ, Almaniya termiki analizatoru, katalizatorların tekstur parametrlərini ölçmək üçün Mini II BEL, Belsorp, Yaponiya cihazı, metanolun termodesorbsiyası zamanı ayrılan qazların, karbon qazının hidrogenləşmə reaksiyasının aralıq məhsullarının identifikasiyası üçün STA PT1600 termiki analizatorla birləşdirilmiş kütlə spektrometri, Linseis, Almaniya, katalizator hissəciklərinin ölçüsünün, reaksiyadan əvvəl və sonra metanol, etanol, propanol dispersiyalarında ölçülərinin təyini, ölçülərinin paylanmasının müəyyən edilməsi üçün;

Horiba LB 550, Yaponiya işıqın dinamik səpilməsi analizatorundan, karbon qazının metan və metanola çevrilməsi məhsullarını təhlil etmək üçün Agilent 7890A qaz xromatoqrafı, ABŞ və Thermo Fisher Scientific GC/MS Focus xromato-kütlə spektrometrindən istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş nümunələrin katalitik tədqiqatları 473–773 K temperatur diapazonunda və atmosfer təzyiqində axın tipli reaktorda laboratoriya şəraitində aparılmış, qaz fazası məhsulları xromatoqrafik və qaz xromatoqrafiyası-kütləspektrometrik üsullarla desorbsiya olunmuş məhsullar təhlil edilmişdir. İlk katalitik sistemlər daşıyıcılara (γ - Al_2O_3 və alüminosilikatlar Siral-1,10,40) aktiv komponentlərin müvafiq duzlarının hopdurulması yolu ilə sintez edilmişdir. İki növ alüminium oksid əsaslı daşıyıcı – satın alınmış- xüsusi səth sahəsi $120 \text{ m}^2/\text{q}$ və xüsusi həcmi $0.39 \text{ sm}^3/\text{q}$ olan Al_2O_3 və struktur əmələgətirici üzvi birləşmələrin (karbamid, limon turşusu və trietanolamin) iştirakı ilə psevdobemit quruluşlu alüminium trihidroksidin hidrotermal işlənməsi ilə bizim tərəfimizdən hazırlanmış, xüsusi səth sahəsi $394 \text{ m}^2/\text{q}$ və xüsusi həcmi – $0.68 \text{ sm}^3/\text{q}$ olan alüminium oksidi istifadə edilmişdir. Katalizatorun işləmə stabiliyi standart olaraq qəbul edilmiş qaydalara uyğun yoxlanılmışdır.

Müdafiənin əsas müddələri.

Element analizi, rentgen difraksiyası, ultrabənövşəyi və görünən diapazonlarda spektrofotometriya, infraqırmızı-Furye spektroskopiyası, elektron maqnit rezonansı, skanedic elektron mikroskopiyası metodlarından istifadə etməklə, reaksiya mühitinin təsiri altında katalizator səthində baş verən çevrilmələrin tədqiqinin nəticələri, termiki analizlə kütlə spektrometriyasının (TG/DTG/DTA-MS) birgə istifadəsi ilə tədqiq olunan katalizatorların tərkibi, ölçüsü, quruluşu ilə onların karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarında aktivliyi arasında əlaqənin tədqiqinin nəticələri;

–dəmir-nikel və palladium-kobalt tərkibli katalizatorların aktivliyinin katalizatorun səthində aktiv komponentlərin paylanmasından, onların miqdarının nisbətindən asılılığının tədqiqinin nəticələri və bu tədqiqatların nəticələrindən effektiv katalizatorların hazırlanması texnologiyasında istifadəsi;

–neftin ağır fraksiyasının aromatik karbohidrogenləri əsasında

sensibilizatorların iştirakı ilə suyun fotokimyəvi parçalanması ilə hidrogenin alınması tədqiqatlarının nəticələri.

–tərkibində Ni–Mg olan alumooksid əsaslı katalizatorların iştirakı ilə metanın karbon qazı ilə reforminqi əsasında hidrogenin alınması reaksiyasının tədqiqinin nəticələri;

–yuxarıda qeyd olunan reaksiyaların kinetika və mexanizmlərinin tədqiqinə aid nəticələr və onların təhlili.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. SEM/EDS, RFA, UB/Görünən sahə/IQ-Furye spektroskopiyası, EPR, kütlə spektrometriyası və termiki analiz (TG/DTG/DTA) üsullarının birgə istifadəsi ilə dəmir-nikel, kobalt-palladium tərkibli alüminium oksidi və alüminosilikatlar əsaslı katalizatorların iştirakı ilə reaksiya mühitinin təsiri altında katalitik sistemdə baş verən çevrilmələr tədqiq edilmiş, karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarında bu çevrilmələrin katalizatorların aktivliyi ilə əlaqəsi, sintez edilmiş sistemlərin katalitik aktivliyinin onların struktur xüsusiyyətlərindən, katalizator səthində aktiv komponentlərin miqdarından və nisbətindən asılılıqları müəyyən edilmişdir.

Karbon qazının metanlaşdırılması reaksiyasında iştirak edən alüminium oksidi əsaslı dəmir-nikel katalizatorlarının tərkibində nanoölçülü superparamaqnit xassəli quruluşların əmələ gəlməsi şəraiti və bu strukturlarda karbon dioksidi aktivləşdirən elektron keçidləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tərkibində kobalt-palladium saxlayan alüminium oksidi və alüminosilikat əsaslı katalizatorların iştirakı ilə karbon qazının metanola hidrogenləşməsi dispers nanoölçülü palladium hissəciklərinin aktivliyi ilə əlaqədardır. CO₂-nin metanola çevrilməsi reaksiyasının mərhələli şəkildə olduğu göstərilmişdir. Hesab edilir ki, bu reaksiyanın ilkin mərhələsində molekulyar hidrogen nanoölçülü Pd hissəcikləri ilə reaksiyası girir və nəticədə PdH hissəcikləri yaranır. İkinci mərhələdə CO₂ molekulu PdH hissəcikləri ilə reaksiyaya girərək formiat tipli quruluşları əmələ gətirir və üçüncü mərhələdə bu quruluşlar metanola çevrilir.

Böyük xüsusi səthə, məsələlərinin xətti ölçüsü və xüsusi həcmi optimal olan alüminium oksidi və alüminosilikat əsaslı dəmir-nikel və kobalt-palladium tərkibli katalizatorların sintezi metodikaları işlənmiş, bu cür katalizatorlar hazırlanmış və karbon dioksidin me-

tanlaşdırılması və metanola hidrogenləşdirilməsi reaksiyalarında yoxlanılmış, nəzəri və praktik baxımdan maraq kəsb edən nəticələr alınmış, karbon dioksidin metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarının spesifik xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir.

İşin nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aparılmış tədqiqatlar əsasında karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyaları üçün effektiv katalizatorların seçilməsinin fiziki-kimyəvi əsasları işlənib hazırlanmış, karbon dioksidin hidrogenləşməsi reaksiyasının istiqamətinin aktiv komponentlərin tərkibindən, quruluşu və ölçüsündən, katalizator səhində paylanma mənzərəsindən asılılığı müəyyən edilmişdir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri karbon dioksidin metan və metanola çevrilmə katalizatorlarının məqsədyönlü sintezi texnologiyalarının işlənib hazırlanması üçün zəmin yaradır. Ekoloji, texnoloji və iqtisadi baxımdan karbon qazının metan və metanola hidrogenləşdirilməsi prosesi CO₂-nin emalının ən perspektivli yollarından biri hesab edilə bilər.

Aprobasiya: Dissertasiyanın əsas nəticələri beynəlxalq və respublika konfranslarında şifahi və ya stend məruzələri formasında məruzə olunmuş və müzakirə edilmişdir: – XXVII Симпозиум, 2015, г. Туапсе (Россия). Современная химическая физика; Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis-2015, Varna, Bulgaria; International Conference on Chemical Sciences and Application, 2016, Alex., Egypt; XXVIII Симпозиум Современная химическая физика. Скопье, Македония 2016; IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, 2016 ИНХП (2 тезиса); Республиканская научная конференция, посвященная 80-летию юбилею института Катализа и Неорганической химии имени М.Нагиева, Баку 2016; Международная конференция – Физико-химия наноструктурированных катализаторов 2016 г.Звенигород, Россия; XIII Международная конференция“ Развитие науки в XXI веке”, г. Харьков, Украина, 2016; Современная химическая физика, XXVIII Симпозиум, 2016, г. Туапсе, Россия; II Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции катализа», Иваново, Россия, 2017; II Симпозиум Современные проблемы нанокатализа – НАНОКАТ-2017, Украина, Киев; The 3rd International Conference

on Nanomaterials Fundamentals and Applications, 2017, Slovak republic, Bratislava; ICINSE 2018, Turkish Republic of Northern Cyprus; Symposium on Heterogeneous Catalysis:, 2018, Sofia, Bulgaria; 5th International school – Conference on Catalysis for Young Scientists, Moscow, 2018; Международная научно-практическая конференция «Инновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, ИНХП-2018, Баку: 2018; 2nd International Conference innovations in Natural Science and Engineering 2018, Kyiv, Ukraine (ICINSE); International Conference on Catalysis Science, Engineering and Technology, Stockholm, Sweden, – 4-7 November, – 2018 ITWCCST 2019; 5th International Turkish World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 2019, Sakarya/ Turkey; IV Всесоюзный (с международным участием) научный симпозиум “Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов”, 2019, Иваново-Суздаль, Россия, 2019; 4th International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS-2019); The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliev Institute of Petrochemical Processes, October 2-4, 2019, Azerbaijan; The 1st international student research and science conferences, 2020, Baku, Azerbaijan; - «Chemistry, Physics and Technology of Surface», 2021, Kiev, Ukraine; РОСКАТАЛИЗ- IV Российский конгресс по катализу, 2021 Казань, Россия; Intern.Conf. “Modern problems of theoretical and experimental chemistry” BSU, Baku, 2022.

Nəşrlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 55 elmi əsər, o cümlədən 26 məqalə və 29 tezis dərc edilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiyanın işlənilməsində istifadə olunan əsas fikirlər, işin məqsəd və istiqamətlərinin müəyyənləşdirilməsi, ədəbiyyat məlumatlarının toplanması və ümumiləşdirilməsi, eksperimentlərin aparılması və nəticələrinin emal, təhlili, sistemləşdirilməsi və dissertasiya işinin tərtibatı iddiaçıya məxsusdur.

Dissertasiyanın yerinə yetirildiyi təşkilat. Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, yeddi fəsil və əsas nəticələrdən, 326 adda yerli və xarici müəlliflərdən ibarət ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İşin ümumi həcmi 43 cədvəl və 59 diaqram olmaqla 281 səhifədir.

Giriş mövzusunun aktuallığını əsaslandırır, onun məqsəd və vəzifələrini formalaşdırır, tədqiqat nəticələrinin elmi və praktik əhəmiyyətini xarakterizə edir.

Ədəbiyyat icmalı olan **birinci fəsildə** karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi proseslərinin tədqiqi və bu istiqamətdə inkişafı sahəsində işlərin hazırkı vəziyyəti müzakirə olunur.

Dissertasiya işinin **ikinci fəslində** eksperimental tədqiqatların metodologiyası, katalizatorların hazırlanması, xammalın, reaksiya məhsullarının analizi təsvir edilmişdir.

Üçüncü fəsil Fe, Ni/Al və Fe, Zr/Al oksid katalizatorları üzərində karbon qazının metana hidrogenləşmə reaksiyasından bəhs edir. Katalitik xassələr və ilkin termiki reduksiya emalı şəraitinin katalizatorların katalitik aktivliyinə, maqnit xüsusiyyətlərinə və tekstur parametrlərinə təsirinin öyrənilməsinin nəticələri bu fəsildə təqdim edilir. Burada Fe, Ni/Al və Fe, Zr/Al oksid katalizatorlarının iştirakı ilə karbon dioksidin metana hidrogenləşməsi mexanizmi araşdırılır.

Dördüncü fəsildə tərkibində Co, Pd olan alüminium oksidi və alüminosilikat əsasında katalizatorlar üzərində karbon dioksidin metan və metanola hidrogenləşməsinin tədqiqinin nəticələri verilir, aparılmış tədqiqatlar əsasında bu katalizatorların, onların aktiv komponentlərinin metanın metanola konversiyasında spesifik xüsusiyyətləri araşdırılır.

Beşinci fəsildə ağır neft qalıqlarının emal əsasında hazırlanmış sensibilizatorların iştirakı ilə suyun fotokimyəvi və reduksiya olunmuş dəmir-nikel-alüminium oksid katalizatorlarının iştirakı ilə suyun termokatalitik parçalanması ilə hidrogenin alınması, reaksiyalarının tədqiqinin nəticələri verilir.

Altıncı fəsildə suyun reduksiya olunmuş Fe₃Ni/γ-Al₂O₃ katalizatorları üzərində parçalanması prosesinin termodinamik əsaslandırılması verilmiş, neft və qaz yataqlarında karbohidrogenlərin abiogen sintezində karbon qazının iştirakı nəzərdən keçirilmişdir.

Yeddinci fəsildə tədqiq olunan proseslərin optimallaşdırılması və kinetikasi müzakirə olunur.

Dissertasiya işinin sonunda əsas nəticələr, istifadə olunmuş ədəbiyyatların siyahısı və ixtisarların şərti işarələri verilir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyada əsas tədqiqatlar karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyasında tərkibində aktiv komponentlər kimi dəmir-nikel, kobalt-palladium olan alüminium oksidi və alüminosilikat əsaslı katalizatorların tədqiqinin nəticələri, bu katalizatorların səth quruluşu, morfoloqiyası, faza tərkibi, onların strukturunda aktiv komponentlərin paylanması, bu parametrlərin katalizatorların CO₂-nin hidrogenləşməsi reaksiyasında aktivliyinin istiqamətinə təsirinin tədqiqinin eksperimental əsasları, eksperimentlərin nəticələri, emal üsulları və nəticələrin şərhə verilir; Alüminooksid əsaslı dəmir-nikel katalizatorlarının iştirakı ilə metanın su buxar və karbon qazı ilə reaksiyalarının tədqiqi, bu reaksiyalar və ağır neft qalıqlarının emal əsasında hazırlanan sensibilizatorların iştirakı ilə suyun fotokimyəvi parçalanması ilə hidrogenin alınması istiqamətində aparılmış tədqiqatların təsviri verilir. Hidrogenin alınması reaksiyaları ilə karbon qazının karbohidrogenlərə hidrogenləşməsinin reaksiyalarının qoşulmuş variantları araşdırılır, bu istiqamətdə aparılmış tədqiqatların, eksperimentlərin aparılma şəraiti, istifadə olunan qurğuların təsviri, alınan nəticələrin şərhə verilir. Dissertasiyada verilən yanaşma müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat cihazlarının – element analizatorlu skanedici elektron və rentgen-flüoressent mikroskopların, rentgen diffraktometrlerinin, ultrabənövşəyi/görünən sahə electron diffuz əksətmə, infraqırmızı Furiye spektroskopiyası, electron maqnit rezonansı, termiki analiz və kütlə spektrometriyası cihazlarının istifadəsi ilə katalizatorların səthinin müxtəlif qaz mühitlərində, və vakuumda zamandan, temperaturdan, bir sözlə reaksiyaların aparılma şəraitindən asılı olaraq katalizatorların aktivliyi ilə onların aktiv komponentlərinin quruluşu, ölçüləri və quruluşu arasındakı əlaqələrin tədqiqinə əsaslanır. Bu cihazların istifadəsi ilə müxtəlif təsirlərin nəticəsində katalizatorların səthində gedən restrukturlaşmalara, aktiv elementlərin katalizatorların strukturunda paylanmasına nəzarət etməklə, karbon dioksidin hidrogenləşməsi reaksiyasının istiqamətinin bu parametrlərdən asılılığı müəyyən edilir və katalizatorların aktivliyinin, selektivli-

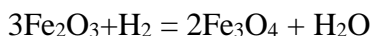
yinin, stabilliyinin idarə oluna bilməsi məsələləri araşdırılır. Dissertasiyada alüminium oksidi və alüminosilikat əsaslı dəmir-nikel və kobalt-palladium katalizatorlarının iştirakı ilə karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarında katalizatorların səthində aktiv katalitik quruluşların formalaşması şəraiti müzakirə olunur, aktiv komponentlərin oksid tərkibli quruluşların ölçülərindən asılı olaraq onların maqnit və katalitik xassələrinin spesifikliyi araşdırılır. Tərkibində dəmir-nikel olan alümoooksid və alümosilikat əsaslı katalizatorların iştirakı ilə gedən reaksiyalar dəmir və nikelin redoks kimyası ilə müəyyən olunur. Bu reaksiyalarda dəmir və nikel müxtəlif oksidləşmə halında ola bilər. Bu sistemlərdə dəmir əsasən +3, +2, 0 və nikel – +2, +1 və 0 oksidləşmə dərəcələri ilə xarakterizə olunur. Kobalt +2, +1, 0 və bəzi hallarda +3 oksidləşmə dərəcələrində olur, palladium üçün –+2, +1, 0 halları daha xarakterikdir. Dissertasiyada bu katalizatorların spektral tədqiqi üçün nümunələrin hazırlanması metodikaları və spektral metodların bu istiqamətdə imkanları təsvir edilir, skanedic elektron və rentgen-flüoressent mikroskopiyası metodlarının istifadəsi zamanı alınan nəticələrin şərhində nəzərə alınması vacib olan məqamlar araşdırılır.

1. KARBONDIOKSİDİN METANA HİDROGENLƏŞMƏSİ

Bu bölmədə karbon qazının metana hidrogenləşməsi üçün katalizator kimi dəmir-nikel və dəmir-sirkonium tərkibli alümoooksid əsaslı sistemlərin ilkin işlənilmə şəraitindən, aktiv komponentlərin tərkibindən və reaksiya şəraitindən asılılığının, sintez edilmiş katalizatorların faza tərkibi, tekstur xüsusiyyətləri, maqnit və katalitik xassələri arasında əlaqənin tədqiqinin nəticələri verilir.

Dəmir, nikel tərkibli katalizatorların seçilməsi bu katalizatorların CO₂-ni hidrogenləşdirmə katalizatorları kimi yaxşı tanınması ilə əlaqədardır. Bu reaksiyada monometal nikel tərkibli katalizatorlar ən aktivdir, lakin bu katalizatorların stabilliyi aşağıdır. Katalizatorların stabilliyini artırmaq üçün nikel tərkibli katalizatorların tərkibinə dəmir daxil edilir. Bu katalizatorların tərkibindəki nikel və dəmirin kəmiyyət tərkibi optimallaşdırmanı və əlbəttə ki, tədqiqat işlərini tələb edir. Bundan əlavə, ən aktiv CO₂ hidrogenləşdirmə katalizatorları hidrogen axımında ilkin olaraq reduksiya olunmuş katalizatorlardır.

Əvvəlcədən oksidləşmiş nümunələrin hidrogen axınında işlənməsi, ilk növbədə, nikelin oksidləşmiş vəziyyətdən "metal" vəziyyətinə keçməsinə səbəb olur. Reduksiya şəraitindən asılı olaraq müxtəlif ölçülü klasterlər və nikel hissəcikləri əmələ gəlir. Bu sistemlərin katalitik xüsusiyyətləri birbaşa bu hissəciklərin ölçüsü və paylanması ilə bağlıdır. Bundan əlavə, bimetalik sistemlərdə hidrogenlə işlənilmə zamanı emal temperaturundan asılı olaraq nikelin ilkin oksidləşmiş halları (NiO, NiAl₂O₄ və s.) dərhal qruplara, Ni hissəciklərinə, dəmirin ilkin oksidləşmiş halları, məsələn, Fe₂O₃, NiFe₂O₄, maqnetitə:



maqnetit və nikel hissəciklərinə çevrilir:



Müxtəlif fərdi oksidlərin katalitik aktivliyi, onların müxtəlif çəki və komponent tərkibli ikili və daha mürəkkəb birləşmələri tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan Fe,Ni/Al oksid katalizatorlarının tərkibi və onların CO₂-nin hidrogenləşmə reaksiyasında aktivliyi cədvəl 1-də verilmişdir.

Katalitik tədqiqatların nəticələri (cədvəl 1) göstərdi ki, ən aktiv katalizatorlar Fe:Ni=1:3 nisbətində olan dəmir-nikel katalizatorlarıdır. Maksimum çıxım (58%) optimal katalizator kimi seçilmiş 5%Fe, 15%Ni/80% γ-Al₂O₃ tərkibli katalizatorda müşahidə olunur və tədqiqatın bütün əsas hissəsi bu kompozisiya üzərində aparılmışdır. Monometal katalizator halında, nikel katalizatoru bimetalik dəmir-nikel katalizatorları ilə müqayisədə aşağı temperaturda aktivdir. Monometalik dəmir tərkibli katalizator qeyri-aktivdir.

Aşağıda, cədvəl 2-də adi "satın alınmış" γ-Al₂O₃ alüminium trihidratın hidrotermal işlənilmə üsulu ilə alınmış xüsusi səthi böyük olan γ-Al₂O₃ əsaslı 5% Fe, 15% Ni/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində CO₂ –nin metana çevrilmə reaksiyasının tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir. Verilmiş cədvəl məlumatlarından alüminium oksid əsasının tekstura xüsusiyyətlərinin metanın çıxımına nəzərə çarpacaq təsirini görmək olar.

Cədvəl 1

Fe,Ni/Al oksid katalizatorlarının tərkibi və onların CO₂ hidrogenləşməsində aktivliyi (CO₂:H₂=1:4, P=0.1MPa, W-200s⁻¹)

Katalizatot	T,K	CO ₂ -nin konversiyası, %	CH ₄ -ün çıxımı, %	CO-nun çıxımı,%
35%Fe,15%Ni/Al	573	36.5	29.0	7.5
	673	41.5	32.0	9.5
	773	47.5	34.0	13.5
20%Fe,15%Ni/Al	573	36.0	30.0	6.0
	673	43.5	35.0	8.5
	773	45.5	34.0	11.5
15%Fe,15%Ni/Al	573	41.0	35.5	5.5
	673	46.0	38.0	8.0
	773	49.5	39.5	10.0
10%Fe,20%Ni/Al	573	53.0	48.5	4.5
	673	59.0	52.0	7.0
	773	58.5	50.0	8.5
5%Fe,15%Ni/Al	573	55.0	53.0	2.0
	673	62.0	58.0	4.0
	773	58.0	52.0	6.0
15%Ni/Al	573	58.0	56.0	2.0
	673	55.5	53.0	2.5
	773	44.0	41.0	3.0
5%Fe /Al	573	17.0	8.0	9.0
	673	23.5	11.5	12.0
	773	27.5	12.0	15.5

Cədvəl 2

Alüminium oksid əsəslı 5%Fe,15%Ni/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində CO₂-nin hidrogenləşməsi: adi γ-Al₂O₃ və xüsusi səthi böyük olan γ-Al₂O₃

Katalizator	T,K	CO ₂ -nin konversiyası,%		CH ₄ -ün çıxımı, %	
		1	2	1	2
5%Fe-15%Ni/γ-Al ₂ O ₃	573	55	65	53	63
	673	62	72	58	68
	773	58	67	52	62

Cədvəl 2-də verilmiş nəticələr göstərir ki, xüsusi səthi böyük olan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ əsasında hazırlanmış katalizator daha yüksək aktivliyə malikdir, yəni biz katalizatorun tekstur xüsusiyyətlərinin onun CO_2 -nin metana hidrogenləşdirilməsində aktivliyinə nəzərəcarpacaq təsirini müşahidə edirik, CH_4 -ün çıxımı 58-dən 68%-ə qədər artır.

Cədvəl 3-də müxtəlif temperaturlarda ilkin reduksiya məruz qalmış optimal tərkibili 5%Fe, 15%Ni/80% Al_2O_3 katalizatorunun üzərində metanlaşma reaksiyası məhsullarının qaz fazasının tərkibinin xromatoqrafik analizinin nəticələri göstərilmişdir.

Cədvəl 3

573, 673 və 773K-da 1 saat ərzində hidrogen axınında reduksiya olunmuş 5%Fe,15%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlarının CO_2 -nin hidrogenləşməsində prosesinin nəticələri ($\text{CO}_2: \text{H}_2= 1: 4, p=0,1 \text{ MPa}, W= 200) \text{ h}^{-1}$)

Katalizator	Temperatur, K		CO_2 -nin konversiyası, %	CH_4 , çıxım və sektivlik	
	Reduksiya	Reaksiya		Ç.	S.
	Fe,Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	573	573	52	50
673			63	56	88.9
773			56	52	92.9
673		573	65	63	96.9
		673	72	68	94.4
		773	69	62	89.9
773		573	42	34	80.9
		673	46	38	82.6
		773	44	32	72.7

Cədvəl 3-dən görüldüyü kimi, reduksiya edilmiş katalizatorun aktivliyinə və nəticədə son məhsul olan metanın çıxımına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Metanın çıxımına ən yüksək aktivlik 1 saat ərzində 673K-da reduksiya olunmuş dəmir-nikel-alüminium oksid katalizatorları tərəfindən göstərilir. Metanın maksimal çıxımı – 68% 673K temperaturda müşahidə olunur. Reaksiya temperaturunun 673-dən 773 K-ə qədər artması ilə metana görə selektivlik 96.9-dan 72.7-ə qədər azalır.

Karbon qazının hidrogenləşməsi reaksiyasında katalizatorun

hidrogenlə 1 saat ərzində termiki reduksiya şəraitinin onun aktivliyinə təsirinin səbəblərini müəyyən etmək üçün katalitik aktivliyin ölçülməsi ilə yanaşı SEM təsvirlərinin şəkilləri və səthin enerji-dispersiv analizi, sintez edilmiş sistemlərin element, faza tərkibi və maqnit xassələri tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 4-də 5%Fe, 15%Ni / γ -Al₂O₃ katalizatorunun element tərkibinin rentgen-flüoresent mikroskopundan istifadə etməklə təsadüfi seçilmiş 4 səth nöqtəsini skan etməklə öyrənilməsinin nəticələri verilmişdir.

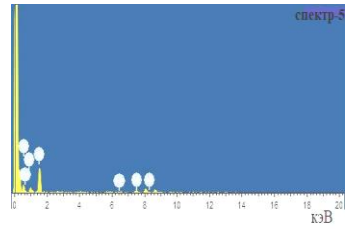
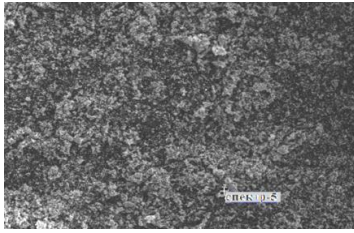
Cədvəl 4

5%Fe,15%Ni/ γ -Al₂O₃ katalizatorlarının təsadüfi seçilmiş 4 səth nöqtəsini skan etməklə rentgen-flüoresent analizi

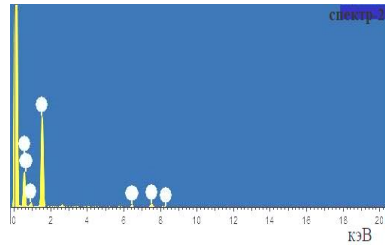
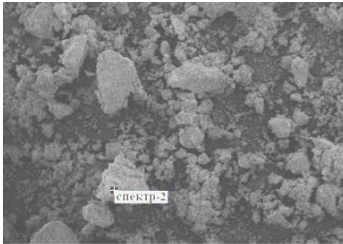
Element	Küt., %	Formul	Küt.[%]
²⁶ Fe	4.1	Fe ₂ O ₃	5.8
²⁸ Ni	13.3	NiO	16.9
¹³ Al	39.6	Al ₂ O ₃	74.8
O	43.0	–	–
²⁶ Fe	3.4	Fe ₂ O ₃	4.9
²⁸ Ni	12.1	NiO	15.4
¹³ Al	40.1	Al ₂ O ₃	75.7
O	44.4	–	–
²⁶ Fe	5.18	Fe ₂ O ₃	7.4
²⁸ Ni	14.0	NiO	17.8
¹³ Al	39.1	Al ₂ O ₃	73.8
O	41.7	–	–
²⁶ Fe	4.3	Fe ₂ O ₃	6.1
²⁸ Ni	14.9	NiO	19.0
¹³ Al	40.7	Al ₂ O ₃	76.9
O	40.1	–	–

Cədvəl 4-dəki məlumatlar 5%Fe, 15%Ni/ γ -Al₂O₃ katalizatorunun strukturunda aktiv komponentlərin demək olar ki, eyni ölçülü paylanmasını göstərir.

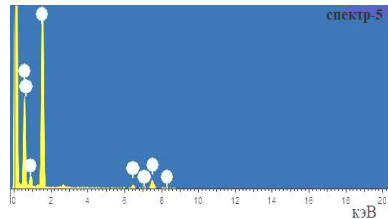
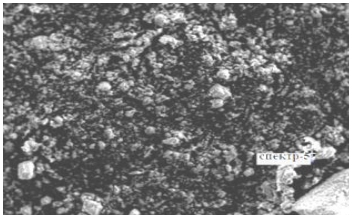
Aşağıda şəkil 1–4-də – 5%Fe, 15%Ni/80% γ -Al₂O₃ oksid katalizatorunun səthinin SEM görüntüləri və EDS tədqiqatlarının nəticələrini göstərir –hava axınında 4 saat müddətində 773K-da oksidləşmiş və 573, 673 və 773K temperaturda 1 saat hidrogen axınında reduksiya olunmuş.



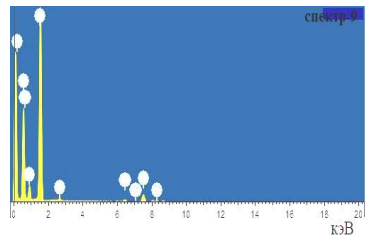
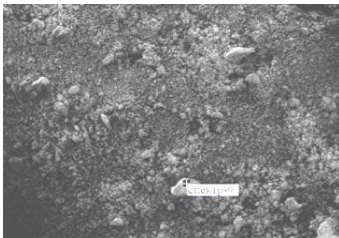
Şəkil 1. Oksidləşmiş 5% Fe,15% Ni/Al katalizatorunun səthinin SEM mikrofotosu və EDS spektri



Şəkil 2. Səthin SEM mikrofotosu və 573K-da hidrogen axınında reduksiya olunmuş 5% Fe,15% Ni/Al katalizatorunun EDS spektri



Şəkil 3. Səthin SEM mikrofotosu və 673K-da hidrogen axınında reduksiya olunmuş 5% Fe,15% Ni/Al katalizatorunun EDS spektri



Şəkil 4. 773K hidrogen axınında reduksiya olunmuş 5% Fe,15% Ni/Al EDS spektri və səthin SEM mikrofotosu

Cədvəl 5

EDS spektrlərinə əsasən 573, 673 və 773 K-də reduksiya edilmiş və oksidləşmiş və 5%Fe, 15%Ni/Al* oksid katalizatorunda elementlərin paylanması

Element	küt.%	atom.%	küt.%	atom.%	küt.%	atom.%	küt.%	atom.%
	1		2		3		4	
AlK	43.75	35.86	42.77	35.86	40.06	34.49	41.91	35.97
FeK	2.80	1.48	3.47	1.38	3.10	0.88	3.15	1.20
NiK	10.79	3.69	11.16	3.79	15.53	6.01	12.04	3.98
O	42.66	58.97	42.60	58.97	41.31	58.62	42.90	58.85

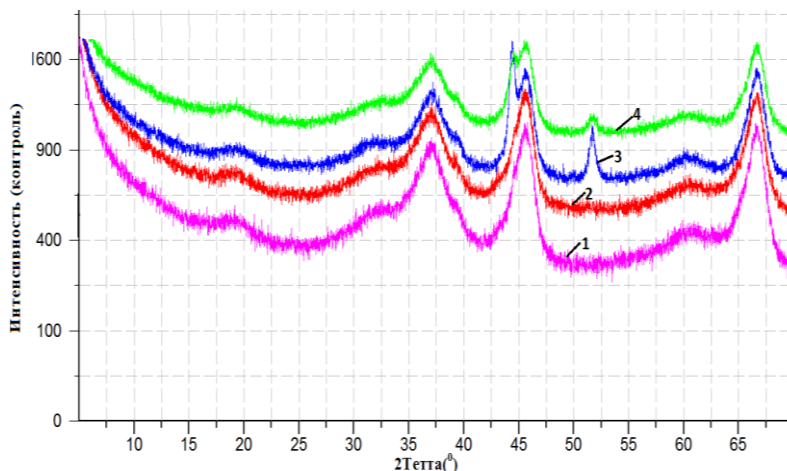
*Nümunələr – ilkin (1), 573K (2), 673K (3) и 773K reduksiya olunmuş (4).

Oksigen və dəmirin miqdarı oksidləşmiş və reduksiya olunmuş nümunələrdə demək olar ki, eynidir. Həmçinin, nümunənin hidrogenlə emal temperaturunun artması ilə oksigen miqdarının azalması müşahidə olunur. Oksidləşmiş və reduksiya olunmuş nümunələrdə nikelin miqdarları arasında nəzərə çarpacaq dəyişiklik müşahidə olunur. Rentgen şüalarının difraksiyası ilə göstərilirdiyi kimi, 773 K-də hidrogenlə reduksiya edilən nümunələrə nisbətən 673 K-də hidrogenlə reduksiya edilən nümunələrdə rftalizador üzərində nikelin daha yüksək konsentrasiya nəzərə çarpır. Bu fakt nikelin xarakterik xüsusiyyəti – reduksiya zamanı onun xarici səthdə seqreqasiyası ilə izah edilə bilər. Ən yüksək miqdar 673K-da müşahidə edilir. 773K-da reduksiya zamanı azalma, çox güman ki, yüksək temperaturda reduksiyanın nikel hissəciklərinin sinterlənməsinə səbəb olması və beləliklə də, xarici səthdə nikelin azalmasına gətirib çıxarması ilə bağlıdır.

Nəticələr göstərdi ki, katalizatorun əvvəlcədən hava axınında reduksiya temperaturunun artması ilə onun faza tərkibi nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Faza tərkibi, nümunələrdəki miqdar və kristallların Debeye-Şerrer tənliyi ilə təxmin edilən ölçüsü cədvəl 6-da təqdim olunur.

Cədvəl 6-nın difraktoqrammalardan (şəkl.5) əldə edilmiş məlumatları oksidləşmiş katalizatorun əsasən hematit Fe_2O_3 , nikel alüminatı $NiAl_2O_4$ və NiO fazalarına malik olduğunu göstərir. 573 və 673K-da reduksiya olunmuş katalizatorlar maqnetit Fe_3O_4 , metal nikel və az miqdarda nikel oksidi və nikel alüminat, 773K-da reduksiya olunmuş

katalizatorlar isə əsasən avaruit FeNi_3 , metal nikel, metal dəmir və az miqdarda maqnetitdən Fe_3O_4 ibarətdir.



Şəkil 5. 5%Fe, 15%Ni/Al oksid katalizatorunun rentgen difraktoqramları: 1–ilkin və 2–573, 3–673 və 4–773K-də hidrogen axınında reduksiya olunmuş

Cədvəl 6

773K-da oksidləşmiş və 573, 673 və 773K-da reduksiya olunmuş 5%Fe, 15%Ni/ γ - Al_2O_3 katalizator kristallitlərinin faza tərkibi və orta ölçüsü

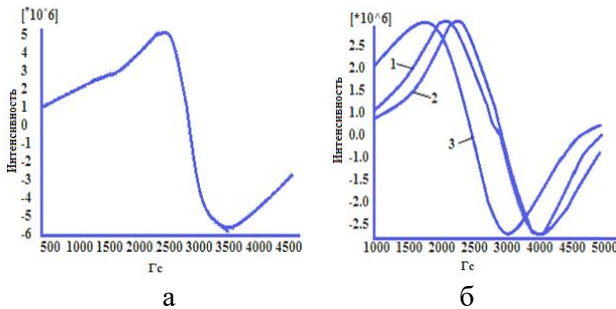
Fazalar	Müəyyən edilmiş fazaların tərkibi, kristallitlərin nisbi % və orta ölçüsündə (P)							
	İlkin katalizator		5%Fe,15%Ni/ γ - Al_2O_3 katalizatorun hidrogen axınında reduksiya temperaturu, K					
	%	P	573		673		773	
			%	P	%	P	%	P
γ - Al_2O_3	71.3	23.1	69.2	23.1	68.7	23.1	63.5	23.1
Fe_2O_3	4,2	28.9	3.8	26.8	–	–	–	–
Fe_3O_4	–	–	5.0	30.5	17.5	28.9	2.5	27.5
NiAl_2O_4	18.0	22.8	9.8	21.2	–	–	–	–
Ni	–	–	4.4	13	10.5	11	5.0	15
FeNi_3	–	–	–	–	–	–	14.3	16.5
NiO	6.5	30.8	7.7	28.4	3.3	20.8	–	–
Fe	–	–	–	–	–	–	14.7	14

Beləliklə, cədvəl 6-dakı məlumatlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, maqnetit Fe_3O_4 və metal nikel Ni fazaları karbon qazının hidrogenləşməsinə cavabdehdir.

Şəkil 6-da 5%Fe, 15%Ni/Al oksid katalizatorunun EPR spektrləri göstərilir: a) ilkin (oksidləşmiş) və b) hidrogen axınında 1 saat ərzində 1) 573, 2) 673, 3) 773K temperaturlarda reduksiya olunmuş.

Təqdim olunan EPR spektrləri super/paramaqnit təbiətli dəmir-nikel tərkibli katalizator nümunələri üçün xarakterikdir.

EPR spektrlərindən müəyyən edilmiş maqnit-rezonans parametrlərinin qiymətləri aşağıda cədvəl 7-də verilmişdir.



Şəkil 6. 5%Fe, 15%Ni/Al oksid katalizatorunun EPR spektrləri, a) ilkin b) hidrogen axınında reduksiya olunmuş: 1 - 573K; 2 - 673K; 3 - 773K

Cədvəl 7

İkin(oksidləşmiş) və 573, 673 və 773 K-da hidrogen axınında reduksiya olunmuş 5%Fe, 15%Ni/Al oksid katalizatorunun maqnit-rezonans parametrlərinin qiymətləri

Reduksiya olunmuş katalizator T, K	Spektrin eni ΔH , Gs	Hissəciyin ölçüsü, nm	Rezonans sahəsi, Gs
5%Fe, 15%Ni/Al	573	1350	2400
	673	1900	2700
	773	1600	2800
	İlkin	1250	3000

Şəkil 6 və cədvəl 7-dən görüldüyü kimi, nümunələrin termiki emal şəraitləri EPR spektrlərinin maqnit-rezonans parametrlərinin intensivliyinə, növünə və qiymətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Fərq katalizatorun maqnit vəziyyətində dəyişikliklə bağlıdır, yəni nü-

munələrin hidrogenlə reduksiyası zamanı katalizatorun ferromaqnit vəziyyətinin super/paramaqnit vəziyyətinə keçidi müşahidə olunur. Başqa sözlə, demək olar ki, reaksiya şəraitində katalizator super paramaqnitdir və maqnit hissəcik ölçüsü təxminən 6–12 nm olan nanostrukturlu oksid sistemidir.

Demək olarki ilk dəfə Fe–Zr/Al və Zr/Al oksid katalizatorların katalitik aktivliyin tədqiqinə dair nəticələri, katalitik aktiv komponentin paylanması səthir rentgen-flüoresent mikroskopiya üsulu ilə skanetməklə alınmış nəticələrini və katalizator səth tərkibinin onun emal temperaturundan asılılığı üzrə nəticələri təqdim edirik. Aktiv komponentin təbiətinin və onun katalizatorlarda miqdarının CO₂-nin hidrogenləşməsinin qazfazlı məhsullarının çıxımına və paylanmasına təsiri müəyyən edilmişdir.

Fe, Zr/Al və Zr/Al oksid katalizatorları üzərində CO₂-nin karbohidrogenlərə hidrogenləşməsinin qaz halındakı məhsulların tərkibinin xromatoqrafik analizinin nəticələri cədvəl 8-də təqdim olunur.

Cədvəl 8

CO₂-nin Fe, Zr/Al və Zr/Al oksid katalizatorları üzərində karbohidrogenlərə hidrogenləşməsinin qaz fazlı məhsulları (CO₂:H₂ = 1:4, P = 0.1MPa, temperatur 573-773K)

Katalizator	T,K	Konversiya	CH ₄	C ₂ H ₆	CO
			çıxım	çıxım	çıxım
5%Fe,15%Zr/Al	573	10,0	7.3	–	2.7
	673	14,0	11.4	0.40	2.2
	773	12,0	10.0	0.20	1.8
20%Fe,15%Zr/Al	573	16,0	11.4	–	4.6
	673	19,0	14.7	0.9	3.4
	773	17,0	14.3	0.5	2.2
35%Fe,15%Zr/Al	573	22,0	16.0	–	6.0
	673	23.5	18.5	1.0	4.0
	773	22,0	18.0	0.5	3.5
35%Fe,15%Zr/Al (γ-Al ₂ O ₃ -xüsusi səthi böyük olan)	573	28,0	21.5	–	6.5
	673	31,5	26.5	0.5	4.5
	773	28,5	24.0	0.4	4.1
35%Fe /Al	573	19,5	8.0	–	11.5
	673	25,5	12.0	–	13.5
	773	24,5	9.5	–	15.0
15%Zr /Al	573	8,5	6.0	1.5	1.0
	673	13,5	8.5	3.5	1.5
	773	15,0	9.0	4.0	2.0

Cədvəl 8-dən göründüyü kimi, CO₂-nin hidrogenləşməsinin qaz fazalı məhsullarının paylanması katalizatorun tərkibindən, onlardakı aktiv komponentlərin miqdarından asılıdır. Yuxarıda göstərilən katalizatorların iştirakı ilə CO₂-nin hidrogenləşməsinin əsas məhsulları metan, etan, karbon-monooksid və sudur. Metanın əmələ gəlməsində maksimum aktivliyi 673 K-da 35%Fe, 15%Zr/Al oksid katalizatoru göstərir. Ona görə də sonrakı tədqiqatların əsas hissəsi bu optimal katalizator üzərində aparılmışdır.

Alınmış nəticələr göstərir ki, karbon qazından metanın alınmasında dəmir-nikel tərkibli katalizatorlar dəmir-sirkonium katalizatorlarından daha aktivdirlər. Katalizatorun tekstur xüsusiyyəti metanın çıxımına təsir edir. Belə ki, adi üsulla alınan katalizatorada - metanın maksimal çıxımı 18.5% olduğu halda, səthi inkişaf etmiş katalizator üçün bu göstərici 26.5% təşkil edir.

Fe,Zr/Al katalizatoru əsasən ikinci metalın katalitik sistemin aktivliyinə təsirini öyrənmək üçün tədqiq edilmişdir. İkinci metalın, yəni sirkoniumun dəmir təsirini Fe,Zr/Al katalizatorunun maqnit xassələrini öyrənməkə aydın görəcəyik.

Optimal tərkibli katalizatorada kristallitlərin faza tərkibi və orta ölçüsü tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 9-da kristallitlərin faza tərkibi və orta ölçüsünün oksidləşmiş və reduksiya olunmuş 35% Fe,15%Zr/ γ -Al₂O₃ katalizatorunun rentgen difraktoqrammasına görə təyin edilmiş və göstərilir.

Rentgen faza analizinin məlumatlarından (cədvəl 9) oksidləşmiş nümunənin γ -Al₂O₃,Fe₂O₃; ZrFe₂O fazalarına malik olduğu görünür. Reduksiya olunmuş – fazalar γ -Al₂O₃; Fe₃O₄ və ZrO₂.

Tədqiq olunan nümunələrin Debay-Şerrer üsulu ilə RFA difraktoqrammaları əsasında müəyyən edilən kristallitlərinin orta ölçüsü 23.6–37.5 nm diapazonunda dəyişir.

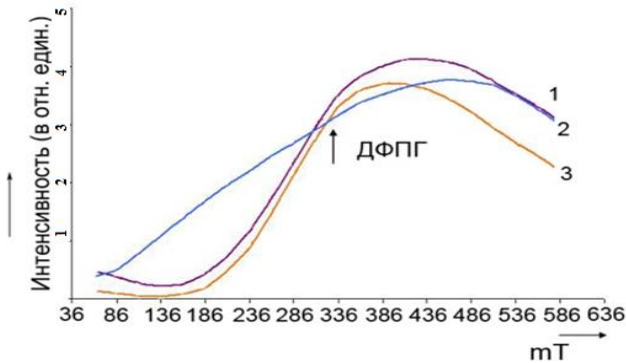
Cədvəl 9

773K-da 4 saat ərzində oksidləşdirilmiş və 673K-da reduksiya edilmiş 35%Fe,15%Zr/ γ -Al₂O₃katalizatoru kristallitlərininfaza tərkibi və orta ölçüsü

Fazalar	35%Fe, 15%Zr/ γ -Al ₂ O ₃ katalizatoru kristallitlərinin fazaları və ölçüsü, nm			
	773 K havada oksidləşdirilmiş		673K hidrogenlə reduksiya olunmuş	
	Nisbi, %	Fazanın ölçüsü, nm	Nisbi %	Fazanın ölçüsü, nm
γ -Al ₂ O ₃	44.5	23.6	43.2	23.6
Fe ₂ O ₃	31.2	37.5	–	–
Fe ₃ O ₄	–	–	34.8	32.2
ZrFe ₂ O	14.2	33.3	–	–
ZrO ₂	10.1	30.7	–	–

Cədvəl 9-dakı məlumatlara əsasən deyə bilərik ki, Fe₃O₄ və CO₂-nin hidrogenləşməsi prosesinə cavabdehdir.

35%Fe-15%Zr/Al oksid nümunəsinin, ilkin, işlədilmiş və reduksiya olunmuş katalizatorun EPR spektrləri şəkil 7-də göstərilmişdir.



Şəkil 7. 35%Fe–15%Zr/Al oksid katalizatorunun EPR spektri: 1–ilkin, 2–işlədilmiş və 3–reduksiya olunmuş

Fe, Zr/Al oksid katalizatorlarının təqdim olunmuş EPR spektrləri katalizatorların tərkibində superpara/ferromaqnit hissəciklərinin olduğunu göstərir.

Cədvəl 10-da ilkin (673K-da reduksiya olunmuş), işlədilmiş və

işlədilmədən sonra 673K-da reduksiya olunmuş 35%Fe–15%Zr/Al sisteminin EPR spektrlərindən hesablanmış parametrlər göstərilir.

Cədvəl 10

İlkin (673K-da reduksiya olunmuş), işlədilmiş və işlədildikdən sonra reduksiya edilmiş 35%Fe–15%Zr/Al katalizatorunun EPR parametrləri

Katalizator	T, K	Hissəciklərin ölçüsü, nm	Rezonans sahəsi, mT	Xəttin eni, mT
35%Fe,15%Zr/Al	İlkin reduksiya olunmuş	10.0	302.2	125.0
	İşlənmiş	22.5	276.7	131.8
	İşlənmədən sonra reduk.	11.5	298.5	120.4
35%Fe /Al	Reduksiya	13.5	270.4	130.7
15%Zr/Al	–	–	–	–

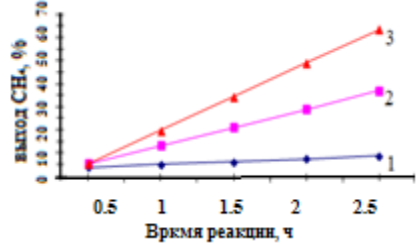
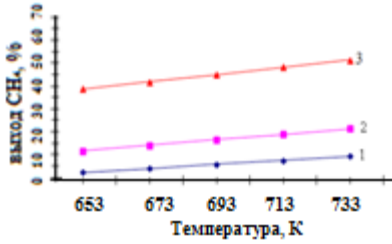
EPR spektrlərindən təyin edilən hissəcik ölçüsü ~10 ilə 22 nm arasında dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, yalnız dəmir katalizatoru maqnit xüsusiyyətlərinə malikdir. Sirkonium maqnit xassəsinə malik deyil və EPR siqnalları vermir. Monometal, reduksiya olunmuşdəmir katalizatoru 13.5 nm maqnit hissəcik ölçüsünə malikdir. Sirkoniumun maqnetizm nümayiş etdirməməsinə baxmayaraq, alüminium əsaslı bimetal dəmir-sirkonium katalizatoru 10 nm maqnit hissəcik ölçüsünə malikdir. Burada ikinci metalın dəmirin aktivliyinə təsiri göstərilir (cədvəl 8).

Sirkoniumun təsiri katalizatorun dispersiyanın artmasına və hissəcik ölçüsünün azalmasına gətirib çıxarır və bu da öz növbəsində aktiv komponentlərlə daşıyıcı arasında qarşılıqlı təsirin dəyişməsinə gətirib çıxarır ki, bunun nəticəsində CO₂-nin hidrogenləşməsində katalizatorun aktivliyi artır. Qeyd edək ki, 673K-da reduksiya olunmuş katalizatorlar 10–12 nm hissəcik ölçüsü olan superpara/maqnitlərdir ki, bu da difraktoqrammalar ilə müəyyən edilmiş orta kristalit ölçüsündən (23.6–37.5 nm) demək olar ki, 2–3 dəfə kiçikdir.

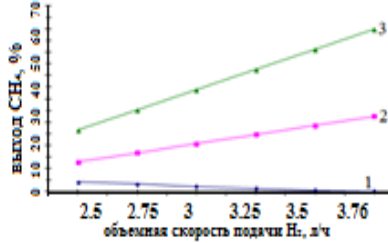
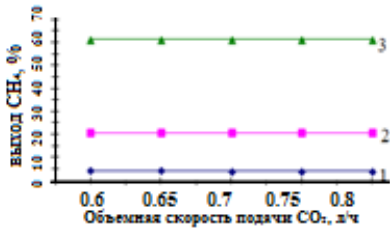
Aşağıda CO₂-nin metana hidrogenləşməsi prosesinin optimal-

laşdırılması və Fe,Ni/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində kinetikanın tədqiqatın nəticələri verilmişdir.

Fe,Ni/γ-Al₂O₃ katalizatorları üzərində CO₂-nin hidrogenləşməsinin optimallaşdırılması



(a) temperatur (Z_1) (b) reaksiyanın davam etmə müddəti (Z_2)



(b) CO₂-nin həcmi sürəti (Z_3) (r) H₂-nin (Z_4) həcmi sürəti

Şəkil 8 (a, b, c, d). CH₄ çıxımının temperaturdan (Z_1), reaksiya müddətindən (Z_2), CO₂-nin verilməsinin həcmi sürəti (Z_3) və H₂-nin verilməsinin həcmi sürətindən (Z_4) asılılığı

Fe,Ni/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində CO₂-nin hidrogenləşməsinin optimallaşdırılmasını tədqiq etmək üçün rejim parametrlərinin metanın çıxımına (Y) təsiri öyrənilmişdir.

Rejim parametrlərini nəzərə alaraq çıxış funksiyası aşağıdakı kimi təsvir edilir:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot Z_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} \cdot Z_i \cdot Z_j \quad (i \neq j)$$

Hər bir amil üzrə eksperimental məlumatların riyazi emalı bu tənliyə uyğun olaraq hesablanmışdır (Y). Tapılan hesablanmış optimal qiymət

mətləri ilə yoxlama təcrübəsi aparılmışdır ki, bu da metanın çıxımının $Y \sim 70\%$ qiymətini təyin etməyə imkan vermişdir. Bu isə hazırlanmış repressiya modelinin məqbul olduğunu göstərir.

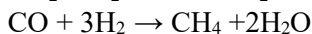
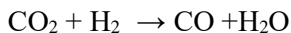
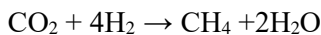
Hidrogenləşmə prosesinin əsas kinetik qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək, onun ehtimal olunan mexanizmini təklif etmək üçün karbon qazının hidrogenləşməsi reaksiyasının ilkin və son məhsullarının konsentrasiyasının (C_p) təmas müddətindən (τ) və temperaturdan asılılığını öyrənmişik (cədv. 11).

Cədvəl 11

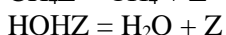
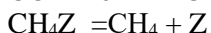
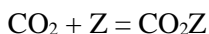
Karbon qazı və hidrogenin qarşılıqlı təsiri reaksiyasının ilkin və son məhsullarının konsentrasiyasının (C_p) təmas müddətindən (τ) asılılığı

T, K	τ - san	İlkin reagentlər C_p - mol/l			Son məhsullar C_p - mol/l		
		CO ₂	H ₂		CH ₄	CO	H ₂ O
573	5	0.0164	0.066		0.00577	0.00865	0.00285
	10	0.00965	0.0574		0.0124	0.0175	0.00295
	15	0.0047	0.0504		0.0177	0.0245	0.00255
673	5	0.0152	0.065		0.0066	0.0098	0.0041
	10	0.008	0.054		0.0136	0.0208	0.0033
	15	0.0032	0.046		0.0194	0.028	0.0029
773	5	0.0129	0.063		0.0082	0.0115	0.0022
	10	0.0065	0.055		0.0148	0.0126	0.0035
	15	0.0025	0.050		0.0121	0.025	0.0033

Aşkar edilmiş qanunauyğunluqlar CO₂-nin metana hidrogenləşməsi prosesinin ehtimal olunan mexanizmini təklif etməyə imkan verir:



Mexanizmin mərhələli sxemi:



Kinetik modeli qurmaq üçün:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum Y_{ik} \cdot W_k$$

tənliyindən istifadə edilmişdir ki, bunun əsasında da kinetik parametrlər və kinetik sabitlər hesablanmışdır (cədv.12).

Cədvəl 12

Karbon qazı və hidrogenin qarşılıqlı təsirinin kinetik parametrləri

k _i	Temperatur, K			Aktivləşmə enerjisi E _i -kkal/mol	Predeksponensial əmsal k _{0i}
	573	673	773		
k ₁	0.00695	0.009	0.0357	17.534	0.815×10 ⁴
k ₂	0.0104	0.019	0.035	13.18	0.633×10 ³
k ₃	0.025	0.043	0.0646	10.409	0.313×10 ³

Reaksiya mexanizminin seçilmiş sxemi əsasında, sürət sabitlərinin tapılmış qiymətlərində tərtib edilmiş kinetik model CO₂ hidrogenləşməsi reaksiyasını yaxşı təsvir edir.

2. KARBON DİOKSİDİN METANOLA HİDROGENLƏŞMƏSİ

Müxtəlif SiO₂/Al₂O₃ nisbətlərinə –1,10, 40 malik olan Siral alüminosilikatları əsasında sintez edilmiş Co–Pd tərkibli katalizatorlar üzərində atmosfer təzyiqində və 473–773K temperatur diapazonunda CO₂-nin metanola hidrogenləşməsinin tədqiqinin nəticələri təqdim olunur. Katalizatorların element və faza tərkibi, İQ spektrləri, işığın dinamik səpilmə (İDS) spektrləri, elektron maqnit-rezonansı (EPR) spektrləri və termiki xarakteristikası tədqiq edilmişdir. Xüsusi səth sahəsi və xüsusi məsamə həcmi müəyyən edilmiş və metanolun əmələ gəlməsinin ehtimal olunan mexanizmi təklif edilmişdir.

Katalizatorlarda aktiv komponentlərin miqdarı aşağıdakı kimidir: 10% Co, və Siral 1, 10, 40-da 10% Co, 0,5% Pd.

Əvvəlcə 823 K-da hava axınında közərdilmiş və sonra 1 saat ərzində 723 K-da hidrogen axınında reduksiya olunmuş Siral-1,10,40 alüminosilikatları əsaslı Co və Co–Pd katalizatorlarının xüsusi səth sahəsi və xüsusi məsamə həcmi BET üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Tekstur xüsusiyyətlərinin qiymətləri cədvəl 13-də verilmişdir.

Cədvəl 13**Siral-1,10,40 əsaslı 10%,Co və 10%Co, 0.5% Pd-tərkibli katalizatorlarının xüsusi səthi və məsamə həcmi**

Katalizator	SiO ₂ miqdarı, küt. %	Xüsusi səth, m ² /q	Məsamələrin xüsusi həcmi, sm ³ /q
Co/S-1	1	284	0.46
Co/S-10	10	343	0.54
Co/S-40	40	409	0.63
Co,Pd/S-1	1	242	0,36
Co,Pd/S-10	10	298	0.45
Co,Pd/S-40	40	355	0,56

Nümunələrin tekstura xüsusiyyətləri SiO₂/Al₂O₃ nisbətindən asılı olaraq xüsusi səth sahəsinin və xüsusi məsamə həcmimin artan qiymətlərinin müəyyən ardıcılığını göstərir. Bu davranış daşıyıcının səthində kobalt və metal palladiumun oksid hissəciklərinin sabitləşməsi ilə əlaqədardır.

Co/Siral-1,10,40 və Co, Pd/S-1,10,40 katalizatorları üzərində CO₂-nin hidrogenləşməsinin qaz məhsullarının xromatoqrafik analizinin nəticələri cədvəl 14 və 15-də verilmişdir.

Cədvəl 14**Siral-1,10,40 alüminosilikatlar əsaslı Co-a tərkibli katalizatorlar üzərində CO₂-nin hidrogenləşmə məhsulları (P = 0,1 MPa, CO₂ : H₂ = 1:3, həcmi sürət = 120 s⁻¹)**

Katalizator	T,K	CO ₂ -nin konversiyası,%	CH ₄		CO	
			Sel.	Çıx.	Sel.	Çıx.
Co/Siral-1	473	51	100	51	–	–
	573	55	100	55	–	–
	673	52	98.7	51.3	1.3	0.7
	773	41	97.8	40	2.2	1.0
Co/Siral-10	473	38	100	38	–	–
	573	41	100	41	–	–
	673	37	97.3	36	2.7	0.99
	773	28	96.8	27.1	3.2	0.89
Co/Siral-40	473	29	100	29	–	–
	573	33	100	33	–	–
	673	28	96.4	27	3.6	0.98
	773	25	98.8	24.7	1.2	0.3

Cədvəl 14-də göstəricilərinə əsasən deyə bilərik ki, tərkibində yalnız kobalt olan katalizatorlarda ≤ 573 K reaksiya temperaturunda demək olar ki, yalnız metan əmələ gəlir; $T \geq 573$ K temperaturlarda metan və 1%-dən çox olmuyaraq CO alınır və $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbəti artdıqca metanın çıxımı azalır. Metanın maksimum çıxımı 573 K reaksiya temperaturunda (55% və 41%) müvafiq olaraq Co/S-1 və Co/S-10 katalizatorlarında müşahidə edilir. Co/Siral-40 katalizatoru CO_2 -nin metana hidrogenləşdirilməsində aşağı aktivlik nümayiş etdirir ki, bu da CO_2 -nin metana hidrogenləşməsi reaksiyasının $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nisbətindən asılı olduğunu göstərir.

Katalizatorun tərkibinə palladiumun daxil edilməsi metanolun əmələ gəlməsini stimullaşdırır, onun çıxımı reaksiya temperaturunun artması ilə artır və 773 K temperaturda maksimum qiymətə çatır (cədv.15).

Cədvəl 15

Siral-1,10,40 alüminosilikatları əsaslı Co-Pd tərkibli katalizatorlar üzərində CO_2 -nin hidrogenləşdirmə məhsullarının tərkibi (reaksiya şərtləri: $P = 0,1$ MPa, $\text{CO}_2: \text{H}_2 = 1:3$, həcmi sürət = 120 s^{-1})

Katalizator	T, K	CO_2 konversiyası, %	Selektivlik, çıxım %					
			CH_4		CO		CH_3OH	
			Sel.	Çıx.	Sel.	Çıx.	Sel.	Çıx.
Co,Pd/S-1	473	49	98.8	48.4	1.2	0.6	–	–
	573	54	91.1	49.2	6.7	3.6	2.19	1.2
	673	56	75.5	42.3	11.96	6.7	12.54	7.0
	773	64	63.6	40.7	12.34	7.9	24.06	15.4
Co,Pd/S-10	473	54	98.5	53.2	1.5	0.8	–	–
	573	58	78.1	45.3	7.1	4.1	14.8	8.6
	673	62	70.0	43.4	5.0	9.8	18.5	12.5
	773	69	55.7	38.4	15.2	10.5	29.1	20.1
Co,Pd/S-40	473	41	99.2	40.6	0.57	0.4	–	–
	573	43	96.3	41.4	1.4	0.6	2.3	1
	673	44	91.8	40.4	2.32	1.2	5.88	2.4
	773	45	79.1	35.6	5.6	2.5	15.3	6.9

Metanolun maksimum çıxımı (20.1%) Co,Pd/S-10 katalizatorunda 773 K temperaturda və atmosfer təzyiqində müşahidə edilir. Göstərilmişdir ki, 1 və 10% SiO_2 -yə malik Co,Pd/Siral katalizatorunun

aktivliyi S-40 katalizatoru ilə müqayisədə nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksəkdir ki, bu da CO₂-nin metanola hidrogenləşmə reaksiyasının SiO₂/Al₂O₃ nisbətindən asılı olduğunu göstərir. Sonrakı tədqiqatların bütün əsas hissəsi Co,Pd/S-10 katalizatoru üzərində aparılmışdır.

Bu sistemlərin katalitik xassələrinin Al₂O₃/SiO₂ nisbətindən asılılığı çox güman ki, alüminosilikat əsasının daşıyıcılarının tekstura xüsusiyyətləri və turşu xassələri ilə bağlıdır. Sıral alüminosilikatlarının əsas xüsusiyyətlərindən biri onların nisbətən yüksək turşuluğudur. Turşu mərkəzlərinin konsentrasiyası və növü (Lyuis, Brensted) güclü şəkildə Al₂O₃/SiO₂ nisbətindən asılıdır. Lyuis turşusu mərkəzlərinin ən yüksək konsentrasiyası Sıral-5,10-da müşahidə olunur, Brensted turşu mərkəzlərinin ən çox miqdarı isə Sıral-30 və 40-dadır. Bununla əlaqədar olaraq deyə bilərik ki, Lyuis turşu mərkəzləri CO₂-nin metanola hidrogenləşməsində mühüm rol oynayır.

Nümunələrdəki SiO₂/Al₂O₃ nisbəti rentgen difraktoqrammalarına və EPR spektrlərinə nəzərəçarpacaq dərəcədə təsir göstərir.

Sıral 10 əsasında sintez edilmiş Co və Co, Pd katalizatorlarının rentgen difraktoqrammaları rentgen faza analizi ilə öyrənilmişdir. RFA-nın məlumatları cədvəl 16-a verilmişdir.

Cədvəl 16

Oksidləşmiş və reduksiya edilmiş 10%Co, 0.5%Pd /Sıral-10 katalizatorun faza tərkibi və kristalitlərin ölçüləri

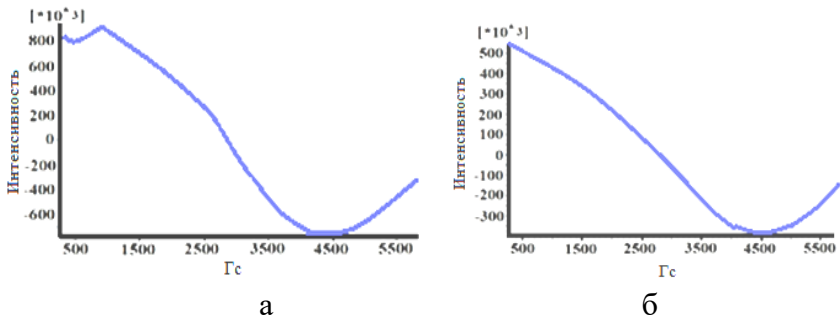
Fazalar	Faza tərkibi və orta kristalit ölçüsü, nm	
	Oksidləşmiş	Reduksiya olunmuş
γ -Al ₂ O ₃	23.6	23.6
SiO ₂	24.5	24.5
Co ₂ O ₃	31.5	–
PdO	27.8	–
PdCoO ₂	33.4	–
CoO	29.4	–
Co ₃ O ₄	–	32.5
Co-Pd	–	<10
Pd	–	<10

Co,Pd/S-10 katalizatorunun oksidləşmiş nümunəsi Co₂O₃, PdO, PdCoO₂ və CoO fazalarına malikdir, reduksiya olunmuş nümu-

nədə isə Co_3O_4 fazaları, Co-Pd klasterləri və metal Pd hissəcikləri var. Kristallitlərin ölçüləri ~ 10 ilə 34 nm arasında dəyişir.

Co/S-1,10,40 katalizatorlarının aktivliyi öyrənilərkən yalnız metan və 1%-dən çox olmayan dəm qazının əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir. Katalizatorun tərkibinə palladiumun daxil edilməsi metanolun əmələ gəlməsini stimullaşdırdı. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, daşıyıcılarda yalnız palladium olduqda, metanol əmələ gəlmir və ya çox az miqdarda əmələ gəlir. Bu məlumatlar əsasında güman etmək olar ki, metanolun əmələ gəlməsi kobalt və palladiumun daxil olduğu aktiv mərkəzlərdə gedir. Bu təsir yəqin ki, Pd-nin kobaltın reduksiya-sına katalitik təsiri ilə izah oluna bilər. Pd-nin Co katalizatorlarına daxil edilməsi Co-nun vəziyyətinin dəyişməsinə və Co-Pd klasterlərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Metanol isə Co-Pd - klasterlərin iştirakı ilə əmələ gəlir.

EPR spektrlərinin tədqiqinin məlumatları göstərdi ki, daşıyıcının tərkibi Co, Pd/S-10 və Co/S-10 nümunələrinin maqnit vəziyyətinə və nəticədə katalitik aktivliyə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir (şək. 9 a, b).



Şəkil 9 (a,b). a) Co/S-10 və b.) Co,Pd/S-10 katalizatorlarının otaq temperaturunda qeydə alınmış EPR spektrləri

EPR spektrlərinə əsasən maqnit hissəciklərinin parametrləri və ölçüləri hesablanmışdır. Co/S-10 və Co,Pd/S-10 katalizatorlarının maqnit hissəciklərinin parametrlərinin və ölçülərinin qiymətləri cədvəl 17-də verilmişdir.

723K-da hidrogenlə reduksiya olunmuş Siral-10 əsaslı 10%Co (1) və 10%Co, 0.5%Pd-un (2) EPR spektrlərinin parametrləri və maqnit hissəciklərinin ölçüləri

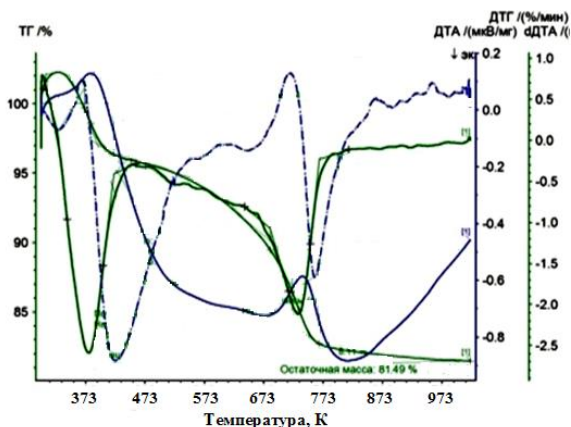
Katalizator	Hissəciklərin ölçüsü, nm	Rezonans sahəsi, Hs	Xəttin eni, Hs
Co/S-10	25	1710	2850
Co,Pd/S-10	15	2900	1600

Şəkil 9-da göstərilmiş EPR spektri ferromaqnit Co_3O_4 hissəcikləri üçün xarakterikdir. Pd-mu Co/S-10 sisteminə daxil edildikdə, ferromaqnit Co_3O_4 hissəcikləri ilə bağlı olan siqnalın forması nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir. Birmənalı şəkildə qeyd etmək olar ki, baş verən dəyişiklik kobalt oksid hissəciklərin dispers vəziyyətinin, hissəcik ölçüsünün, katalizator strukturunda paylanmasının, onların arasında maqnit qarşılıqlı təsirlərinin dəyişməsi nəticəsində bu hissəciklərin maqnit vəziyyətinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. 823 K-də közərdilmiş və sonra 723 K-da hidrogen axınında reduksiya olunmuş Co,Pd/S-10 nümunələrində palladium sıfır valentli vəziyyətə salınır və çox güman ki, nanoölçülü hissəciklər şəkildə sabitləşir, kobalt oksidin ferromaqnit hissəciklərini katalizatorun səth təbəqəsində dispersləşdirir. Beləliklə, palladium hissəcikləri onların maqnit vəziyyətini dəyişir və hissəcik ölçüsünə də təsir edir. Co/S-10 katalizatorunun tərkibinə palladium daxil edildikdən sonra maqnit hissəciklərinin ölçüsü 25-dən 15 nm-ə qədər azalır (cədvəl 17). Yəni termiki reduksiya zamanı katalizator ferromaqnit vəziyyətindən super/paramaqnit vəziyyətinə keçir. Hissəciklərin ölçüsündəki dəyişikliklər, onların paylanması, karbon qazının hidrogenləmə reaksiyasının təbiəti dəyişir.

Co, Pd/S-10 katalizatorunda metanolun əmələ gəlməsi mexanizmi

Aşağıda otaq temperaturunda adsorbsiya edilmiş metanol ilə Co,Pd/S-10 katalizatorunun nümunələrinin termoqramları verilmişdir (şək. 10).

Cədvəl 18 otaq temperaturunda adsorbsiya edilmiş metanol ilə katalizator nümunələrinin artan istilik temperaturu ilə kütlə itkisinin dəyərlərini göstərir.

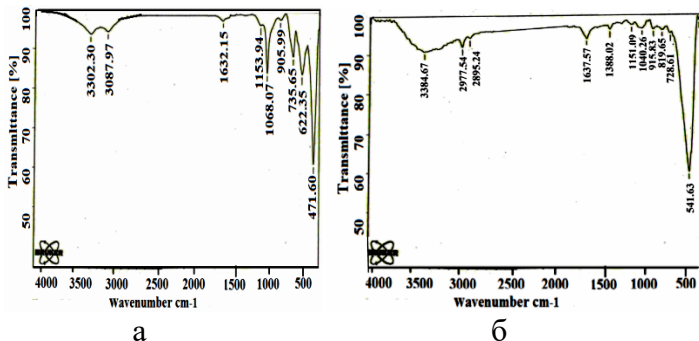


Şəkil 10. Üzərinə metanol adsorbsiya edilmiş Co,Pd/S-10 katalizatorunun termoqrammları

**Cədvəl 18
Üzərinə metanol adsorbsiya edilmiş Co,Pd/S-10 katalizatorunun termoqrammlarına uyğun parametrlər**

Katalizator	Başlanğıc T,K	Son, T,K	Kütlə itkisi, %	Qalıq kütlə, %
Co,Pd/S-10	330	430	4.02	81.49
	460	760	8.11	
	770	930	4.82	

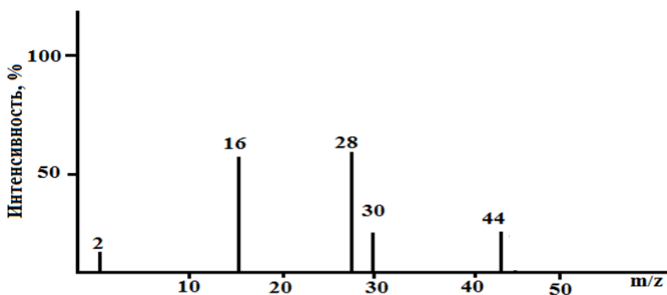
Şəkil 10-dakı termoqramma və cədvəl 18-ə əsasən deyə bilərik ki, ən aydın şəkildə təzahür edən piklər ~ 330–430 və 460– 760K temperatur intervallarına uyğun gəlir 370 və 700K temperaturlarda müşahidə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, nisbətən aşağı temperatur- lu ilk pik əsasən fiziki adsorbsiya edilmiş metanol və suya uyğundur. İkinci pik kimyəvi sorbsiya olunmuş metanolun məhsulları – CO, H₂, CH₄, həmçinin oksigen tərkibli fraqmentlərə aiddir. Üçüncü pik əsasən dərin oksidləşmə məhsullarına uyğundur. Termoqrammada əsas pikləri 370 və 700 K temperaturlarda müşahidə etdiyimiz üçün bu temperatur intervallarında əmələ gələn aralıq birləşmələri təyin etmək üçün verilən piklər səthinə metanol çökdürülmüş katalizatoru növbə ilə 370 və 700 K temperatura qədər qızdırmaqla İQ üsulu ilə tədqiq edilmişdir (şək. 11, a, b).



Şəkil 11 (a, b). Metanol çökdürülmüş Co, Pd/S-10 katalizatorunun İQ spektri: (a) –370K-a qədər qızdırılmış; (b) – 700K-a qədər qızdırılmış

IR spektrində (şəkil 11b) 2977 və 2895 sm^{-1} -də yeni zolaqlar müşahidə olunur. Bu, metanolun aşağı temperaturda çevrilmədiyini və ya çox əhəmiyyətsiz dərəcədə çevrildiyini göstərir. 700 K-də, yəni metanolun intensiv əmələ gəldiyi temperaturunda kimyəvi sorbsiya olunmuş metanolun parçalanması müşahidə olunur. Beləliklə, metanolun metil qruplarına parçalandığını və ya oksigen tərkibli birləşmələrə (qarışqa turşusuna və ya formiata) çevrildiyini söyləyə bilərik.

Fərziyyələrimizi təsdiqləmək üçün səthinə metanol çökdürülmüş (adsorbsiya edilmiş) və 700K-a qədər qızdırılan Co, Pd/S-10 katalizatoru qaz fazasının izotermik, dinamik rejimdə öyrənilməsinin termal analiz metodu ilə kütlə-spektroskopiya metodunun kombinasiyası ilə tədqiq edilmişdir. (şək. 12).

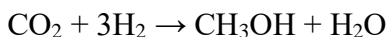
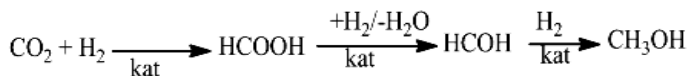


2 - H₂, 16 - CH₄, 28 - CO, 30 - CH₂O, 44 - CO₂

Şəkil 12. Metanolun Co, Pd/S-10 katalizatoru üzərində termodesorbsiyasının kütlə-spektroskopiya analizi

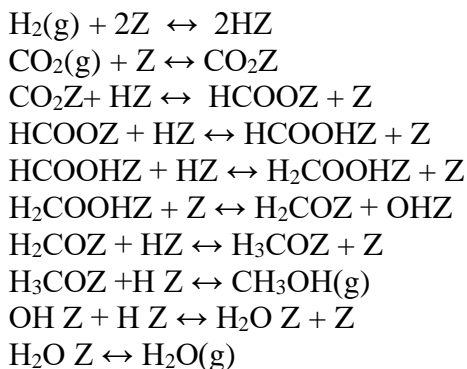
Kütlə-spektroskopiyası analizinin termiki analizlə birlikdə məlumatları desorbsiya məhsullarında formaldehidin əmələ gəlməsini göstərir. Yəni eksperimental nəticələr və ədəbiyyat məlumatları əsasında Co,Pd tərkibli katalizatorlarda metanolun əmələ gəlməsinin ehtimal olunan mexanizminin formiat yolu ilə getdiyini söyləmək olar.

Co,Pd/S-10 katalizatorları üzərində metanolun əmələ gəlməsinin ehtimal olunan mexanizmi aşağıda verilmişdir:



Verilmiş reaksiya mexanizmi üç ardıcıl mərhələdən ibarətdir: (1) CO₂-nin qarışqa turşusuna çevrilməsi; (2) qarışqa turşusunun formaldehid və suya çevrilməsi; (3) formaldehidin metanola çevrilməsi.

Co,Pd tərkibli katalizatorların iştirakı ilə metanolun əmələ gəlməsinin mərhələli mexanizmi aşağıda təqdim olunur:



Co,Pd/S-10 katalizatorunun səthində adsorbsiya edilmiş metanolun termodesorbsiyasının kinetikası

Co,Pd/S-10 katalizatorunun səthinə otaq temperaturunda adsorbsiya olunmuş metanolun termodesorbsiyasının kinetik tədqiqatları termiki analiz əyriləri əsasında aparılmışdır. Termiki analizin təd-

qıqı göstərər ki, 298–1023K temperatur diapazonunda (TG məlumatlarına görə) istilik stimullaşdırılması ən azı beş ardıcıl mərhələdə baş verir. İlkin mərhələ üçün $\alpha=0$, sonu $\alpha=1$ götürsək, bu halda prosesin sürətini təyin etmək üçün aşığıdaki düsturdan istifadə etdik:

$$v = d\alpha / d\tau = \kappa(T) \cdot f(\alpha),$$

burada: $\kappa(T)$ – temperaturun sabit sürətdən asılığı; $f(\alpha)$ – sistemdə baş verən proseslərin fiziki-kimyəvi xsusiytlrinin dəyişməsinin nəzərə alan funksiya:

$$\kappa(T) = \kappa_0 \exp(-E_a/RT)$$

burada: E –aktivləşmə enerjisi, A –eksponensial sabit.

Hər bir mərhələ üçün $1/T$ –loq qrafiki qurulur.

Termoqravimetrik yrilrdn alınan parametrlər əsasında termodesorbsiya prosesinin kinetik parametrləri alınmış və parametrlər cədvəli tərtib edilmişdir (cədvəl 19).

Cədvəl 19

Co,Pd/S-10 katalizatorunun səthindən metanolun termodesorbsiyasının kinetik parametrləri

Mərhələ	$\Delta T (T_2 - T_1)$	$\Delta \alpha$	m	$g(\alpha)$	E_a , kC/mol	lgA
1	62.5– 100.2	0.01– 7.84	1.99	$-\ln(1-\alpha)$	23.4	7.9
2	100.2– 126.5	7.84– 2.08	1.15	$-\ln(1-\alpha)$	38.3	6.8
3	126.5– 409.7	2.08– 2.31	0.92	$-\ln(1-\alpha)$	35.5	6.4
4	409.7– 462.5	2.31– 0.95	0.85	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	32.3	4.9
5	462.5– 497.1	0.95– 0.55	0.52	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	34.4	4.4

Burada: ΔT –temperatur intervalı, $\Delta \alpha$ – çevrilmə dərəcəsi, m – hər mərhələdə susuzlaşdırılmış ilkin kütlənin %-ı, E_a – aktivləşmə enerjisi, kC/mol, A – msal.

3. HİDROGENİN ALINMASI

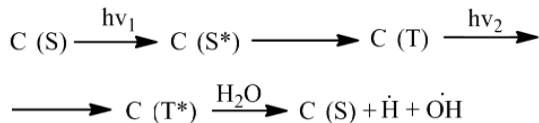
CO₂-nin hidrogenləşdirilməsinin həyata keçirilməsində əsas problem bu prosesin iqtisadi məqsədə uyğunluğudur. Hidrogenləşmə zamanı havadan CO₂ alınır və hidrogenin istehsalı müəyyən enerji xərcləri tələb edir.

Günəş radiasiyasından istifadə edərək suyun fotoparçalanması yolu ilə hidrogenin alınması perspektivli və ekoloji cəhətdən təmiz üsullardan biridir. Ancaq Yerə çatan günəş işığının çoxu suyu hidrogen və oksigenə parçalamaq üçün kifayət etmir.

Bu baxımdan, həssaslaşdırıcı molekul tərəfindən ardıcıl olaraq udulmuş iki işıq kvant enerjisinin elementar aktı istifadə edildiyi suyun həssaslaşdırılmış fotolizinin fotokimyəvi reaksiyaları xüsusi maraq doğurur. Neft sistemləri həssaslaşdırıcı molekullar kimi istifadə olunur, elektron spektrləri günəş radiasiya spektrinin əhəmiyyətli hissəsini əhatə edir.

Neftin pirolizin ağır qətran fraksiyasından (fr. 473–573K) ayrılmış polisiklik aromatik karbohidrogenlərinin (PAK) yüksək həyəcanlı üçlü hallarının enerjisinin hidroksoidlərə, halogenidlərə ötürülməsi yolu ilə reduksiya olunmuş qələvi və qələvi torpaq metallarının atomları hesabına həssaslaşan suyun fotoparçalanması tərəfimizdən tədqiq edilmişdir. Aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan bu fraksiya günəş radiasiyasından istifadə etməklə suyun parçalanması zamanı ikili sensibilizasiyanın həyata keçirilməsi üçün perspektivlidir.

Normal şəraitdə və daha aşağı temperaturda reaksiyası nəticəsində əmələ gələn H• və OH• radikallar ilkin H₂O molekulunun əmələ gəlməsi ilə "qəfəs" effekti nəticəsində rekombinasiya olunur ki, bu da molekulyar hidrogen əmələ gəlməsinin səmərəliliyini azaldır. Buna görə də reaksiya yüksək kinetik enerjiyə görə "qəfəs"dən kənara çıxan "isti" hidrogen atomlarının əmələ gəldiyi şəraitdə aparılmalıdır. Bu şərtləri sistemdə həssaslaşdırıcının, həmçinin dövrü sistemin I və II qrup elementlərinin bir çox birləşmələrinin iştirakı ilə həyat keçirmək olar:



burada: S, S* и T, T* – həssaslaşdırıcıların molekullarının uyğun olaraq əsas və həyəcanlanmış sinqlet və triplet hallarıdır.

Hidrogen əldə etmək üçün bizim tədqiq etdiyimiz növbəti üsul aşağı təzyiq altında dəmir, nikel və alüminium oksidləri (sonuncu - bağlayıcı kimi) əsasında sintez edilən müxtəlif çəki tərkibli katalizatorlar üzərində suyun konversiyasıdır.

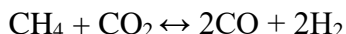
Dəmir-nikel tərkibli katalizatorlar, bağlayıcı (daşıyıcı) kimi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ istifadə etməklə, metal nitratların hopdurması və aşağı təzyiqdə (vakuüm şəraiti – $P_{\text{qal}} = 10\text{--}15$ mm c.st.) közərtmə yolu ilə hazırlanmışdır ki, bu da nanostrukturlu nümunələr əldə etməyə imkan vermişdir. Katalizatorun vakuüm şəraitində termiki emalı zamanı suyun çevrilməsi prosesində aktiv olan superpara/ferromaqnit vəziyyətində nanostrukturlu halların əmələ gəlməsi ilə oksigen boşluqlarının (aktiv mərkəzlərin) səthində nizamlanma baş verir. Bu oksigeni tükənmiş mərkəzlərə su adsorbsiya olunur, oksigen-hidrogen rabitəsi zəifləyir və 553–593 K temperaturda suyun hidrogenin desorbsiya olunması və oksidləşmiş mərkəzlərin əmələ gəlməsi ilə konversiyası baş verir. Reaksiya sisteminə verilən reduksiyaedici maddə – CO dəmir oksidlərində oksigenilə rabitəyə girərək reduksiya olunmuş mərkəzlərin əmələ gəlməsinə kömək edir.

Ən yaxşı nəticələr tərkibi $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}65$; $\text{NiO--}15$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--}20$ (küt.%) olan katalizatorada əldə edilmişdir. Məlum olub ki, suyun konversiyası reduksiya olunmuş dəmirin səthində baş verir. Suya konversiya reaksiyasında nikelin rolu müəyyən struktur və hissəcik ölçüsünə malik olan reduksiya olunmuş dəmiri modifikasiya etmək və sabitləşdirməkdir. Bu proses 823 K temperaturda vakuüm şəraitində ilkin katalizator nümunələrinin reduksiyası mərhələsində baş verir. Bu temperaturda həm dəmir, həm də nikel tərkibli oksid fazaları dəmir və nikelin oksidləşmə dərəcəsinin azalması ilə “metal” (Fe, Ni) və oksid fazalarına reduksiya olunur. Bu strukturların su ilə 553–573 K-də qarşılıqlı təsiri suyun konversiyasına gətirib çıxarır, nəticədə hidrogen əmələ gəlir. Prosesin davamlılığını qorumaq üçün reaksiya şəraitində, yəni 553–593 K temperaturdan oksid sistemlərinin reduksiyası tələb olunur. Reaksiya zonasında reduksiyaedici maddənin (CO) iştirakı ilə katalizatorun aktivliyi dəyişməz qalır.

Karbon monooksidin iştirakı ilə suyun Fe,Ni/γ-Al₂O₃ üzərində konversiyası sərbəst dəmirin oksidlərə oksidləşməsinin qarşısını alır, bu da katalizatorun deaktivləşməsinə aradan qaldırır. Təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, katalizator üzərində optimal reaksiya şəraiti 553–573 K temperature və karbon-monooksidin suya nisbəti 1.0:1.0-dir. Bu şəraitdə konversiya 95%, hidrogenin çıxımı isə 61.2 küt.% təşkil edir.

Tədqiqatın müəyyən mərhələsində metanın nikel-maqnezium katalizatoru üzərində karbon qazı ilə hidrogenin alınması üsullarından biri olan sintez qaza çevrilməsinin kinetik qanunauy-ğunluqları, mexanizmi və dönərliyi öyrənilmişdir. Proses 973 K temperaturda aparılmışdır.

Metanın karbon qazı ilə sintez qazına çevrilməsi:



son vaxtlar çoxsaylı tədqiqatların obyektinə çevrilmişdir. İstixana effekti yaradan əsas birləşmələr olan metan və karbon qazı CO:H₂~ 1.0 nisbəti ilə maye karbohidrogenlərin və sintetik yanacağın istehsalı üçün xammal olan sintez qaza çevrilir.

Reaksiyanın kinetikasi metana görə birincitərtib tənliklə təsvir edilir, məhdudlaşdırıcı mərhələsi kimi metanın katalizator səthi ilə qarşılıqlı təsir mərhələsi götürülmüşdür

Nikel-maqnezium katalizatoru üzərində və nazik katalizator təbəqəsi olan diferensial gradientsiz reaktorda metanın karbon qazı ilə sintez qaza çevrilməsi reaksiyasının kinetik modelinin qurulmasının nəticələri təqdim edilmişdir.

Metanın nikel-maqnezium katalizatoru üzərində karbon qazı ilə konversiyasının kinetikasi cədvəl 20-də verilmişdir.

Cədvəl 20

Metanın karbon qazı ilə konversiyasının kinetikasi, T= 1098K

Ni-MgO	$V_{qar.s}^0$	x	$k, l \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
CH ₄ : CO ₂ = 1 :1.5	2500	0.41	16.4
CH ₄ : CO ₂ = 1 :1	2500	0.62	19.3
CH ₄ : CO ₂ = 1.5 :1	2500	0.74	21.5
CH ₄ : CO ₂ = 1 :1	5000	0.50	22.0
	7500	0.36	17.0
	10000	0.30	17.0

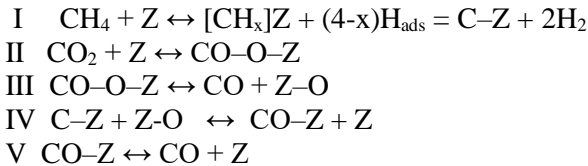
Burada: $k = 3.8 \cdot 10^{23} e^{\frac{114.5}{RT}}$, $l \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{q}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Kinetik tənlik aşağıdakı kimi təsvir olunur:

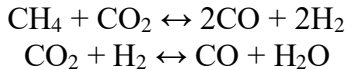
$$r^1 = \frac{k \cdot P_{\text{CH}_4}}{k_2 + k_1 P_{\text{H}_2}^2}$$

$\rightarrow 0 \leftarrow 0$

Belə bir kinetik asılılığın olması birmənalı olaraq onu göstərir ki, sürəti məhdudlaşdıran mərhələ metanın katalizator səthi ilə qarşılıqlı təsir mərhələsidir. Buna uyğun olaraq, prosesin mexanizmi aşağıdakı kimi təqdim edilə bilər:

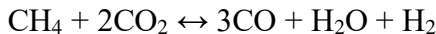


Metanın karbon qazı ilə sintez qaza konversiyası reaksiyası ilə eyni vaxtda əmələ gələn hidrogenin karbon qazı ilə qarşılıqlı təsiri də baş verir:



Bu reaksiyanın olması ona gətirib çıxarır ki, tarazlıqda CO : H₂ nisbəti birdən çox olur və CO₂-nin konversiyası metanın konversiyasını üstələyir. Yalnız temperatur 1073 K və atmosfer təzyiqinə çatdıqda hidrogen və karbon-monooksidin çıxımı bərabərləşir, 100% -ə yaxınlaşır və H₂O/CO nisbəti 0-a bərabər olur.

Su buxarının tarazlıq çıxımı karbon-monooksid və hidrogenin çıxımının tarazlıq qiymətləri arasındakı fərqə bərabər olacaq və ya yuxarıda verilmiş tənliklərdən termodinamik olaraq çıxan H₂O/CO nisbətindən müəyyən edilir. Son halda, su buxarının dönmə reaksiyasını nəzərə alaraq metanın karbon qazı ilə konversiyası prosesi aşağıdakı kimi yazılacaqdır:



və kinetik tənliyə bu effekti, yəni əks reaksiyanı nəzərə alan düzəliş əmsalı daxil etmək lazımdır. Lakin bu, fikrimizcə, yalnız onun klas-sik versiyasında əks reaksiya nəzərdə tutulduğu halda və ilkin CH₄ :

CO₂ nisbəti birə bərabər olduqda doğrudur.

Klassik kinetikada kimyəvi reaksiyaların dönərliyi o deməkdir ki, onlardan əmələ gələn məhsullar, prinsipcə, verilmiş şəraitdə termodinamik tarazlıq ilə məhdudlaşan hədudlarda yenidən başlanğıc maddələrə çevrilərək qarşılıqlı təsir göstərə bilər. Buradan belə nəticə çıxır ki, müşahidə edilən eksperimental reaksiya sürətini təkcə ilkin maddələrin çevrilmə sürəti ilə deyil, həm də yaranan məhsulların eyni vaxtda qarşılıqlı təsir sürəti ilə müəyyən etmək olar.

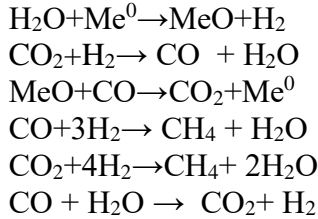
4. SU BUXARININ PARÇALANMASI VƏ KARBON DIOKSİDİN KARBOHİDROGENLƏRƏ HİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSIYALARININ QOŞULMASI

İlk dəfə olaraq orta temperaturda və atmosfer təzyiqində xüsusi üsulla sintez edilmiş Fe,Ni/γ-Al₂O₃ katalizatoru üzərində su buxarının karbon qazı ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində karbohidrogenlərin (metanın misalında) alınmasının prinsip etibarlı ilə mümkün olması eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir. Karbohidrogen molekulyunun qurulması üçün lazım olan hidrogen reaksiya zonasına xaricdən verilmir, suyun konversiyası prosesində əmələ gəlir.

Sintez edilmiş katalizatorlar kompleks şəkildə müasir instrumental fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə xarakterizə olunur: rentgen fazalarının təhlili, rentgen-flüoresens, EMR spektroskopiyası, element analizi, elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi, termodinamik hesablamalar, katalitik aktivliyin təyini. Fe,Ni/γ-Al₂O₃ katalizatorunun (Fe₂O₃ – 65%; NiO – 15%; γ-Al₂O₃ – 20% kütlə % ilə) rentgen faza analizi vakuumda emaldan sonra α-Fe, Fe₃O₄, NiAl₃O₄; reduksiyaedici agentlə emaldan sonra - α-Fe, γ-Fe, NiAl₃O₄; su ilə işlədikdən sonra isə Fe₂O₃, NiO, α-Fe, Ni, NiAl₃O₄ və γ-Al₂O₃-fazalarının olduğunu göstərdi. Reduksiya edici maddə ilə emaldan sonra aşağı temperaturlu fazanın yüksək temperatura keçidi müşahidə olunur. Təcrübədən sonra α-Fe⁰ Fe₃O₄ və Ni⁰-a qədər oksidləşir. FeO, Fe₂O₃ və FeO, Fe₂O₃ tipli şpinellərin əmələ gəlməsi də müşahidə edilir. Diffuz əks etdirən elektron spektroskopiyası (DƏES) nümunələrin xarici səthində oksidlərin mövcudluğunu aşkar etmir, lakin dəmir və nikel oksidlərinin həcmdə mövcudluğu qeydə alınır.

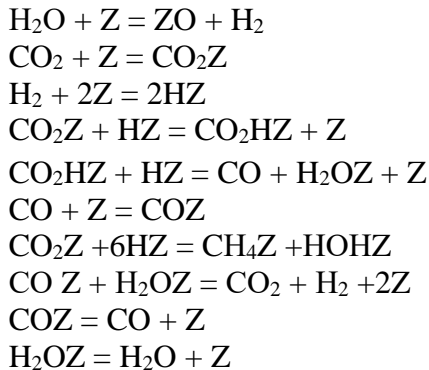
Dəmir və nikelin oksigenlə oksidləşməsi ilk növbədə məsamələrin xarici səthində baş verir və proses suyun çevrilmə rejimində davam etdikcə, oksidlər artıq daxili səthdə toplanır. Bu isə, DƏES spektrlərində NiAl_2O_4 və Fe_2O_3 fazalarının tərkibində nikel Ni^+ və dəmir Fe^+ ionlarının meydana çıxdığını göstərir.

Prosesin ilkin sxemi:



burada: $\text{MeO} - \text{Fe, Ni} \setminus \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorudur

Mexanizmin mərhələli sxemi aşağıda təqdim olunur:



Karbon qazı və su buxarının karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə birbaşa qarşılıqlı təsiri termodinamik cəhətdən qeyri-mümkündür, çünki ilkin birləşmələr üçün Gibbs enerjisinin qiyməti son məhsullar üçün müvafiq qiyməti üstələyir. Bundan əlavə, suyun da Yer səthində normal termobarik şəraitdə əhəmiyyətli xarici enerji təchizatı olmadan hidrogen və oksigenə kortəbii parçalana bilməyəcəyi güman edilir. Bununla belə, çoxsaylı faktlar, o cümlədən son nəşrlər göstərir ki, əslində suyun parçalanması təbiətdə geniş yayılmışdır və bu şəraitdə karbon qazının olması müxtəlif strukturlu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Su buxarının parçalanması və karbon qazının karbohidrogenlərə hidrogenləşməsi reaksiyalarının qoşulması məqsədi Yerin geokimyəvi tə-

rixinin müxtəlif dövrlərində baş verə biləcək (baş verən) yer qabığında karbohidrogenlərin katalitik abiogen sintezinin mümkünlüyünü əsaslandırmaq olan makro proseslərin modelləri kimi qəbul edilə bilər.

Neft və qaz yataqlarının genezisi haqqında müasir fikirlər abiogenliyə əsaslanır, yəni onların karbohidrogen ehtiyatları qismən bərpa olundu. Yer qabığında baş verən dərin katalitik proseslər karbohidrogen yataqlarının əmələ gəlməsinə cavabdehdir. Bu, xüsusilə qaz yataqlarının təmsalında aydın görünür: hər il planetin qazsızlaşdırılması nəticəsində 1 trilyon m^3 -ə qədər metan yer qabığına və atmosfərə buraxılır ki, bu da onun global illik hasilatı ilə (2.5 trilyon m^3) müqayisə edilə bilər. Çox vaxt köhnə istismarda olan neft-qaz yataqlarında quyu hasilatının artması və ümumi karbohidrogen ehtiyatlarının proqnozlaşdırılan göstəricilərinin faktiki qiymətlərdən artıq olması müşahidə olunur.

Bu mövzu ilə bağlı çox yaxın bir nümunə kimi, “Neft Daşları” yatağında bu yaxınlarda yeni neft quyularının qazılmasıdır, çünki Onun təxmin edilən ehtiyatlarında gözlənilməz artım müşahidə olunur.

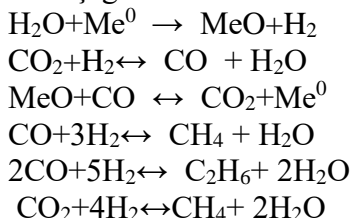
Yerin yuxarı mantiyasının şəraitində karbohidrogenlərin sintezi üçün karbon və hidrogen donorları, eləcə də əlverişli reduksiya mühiti lazımdır. Karbon dioksid, qrafit, karbonatlar, metal karbidlər karbon donoru kimi xidmət edə bilər. Hidrogen donorları sudur, FeO-nun olması ilə reduksiyaedici mühit yaradıla bilər. Hidrogenin iştirakı ilə CO_2 müxtəlif marşrutlar boyunca reduksiya olunur, onun gedişi termobarik şəraitdən və müxtəlif mineralların, yəni potensial katalizatorların mövcudluğundan asılıdır. İlkin proseslər nəticəsində hidrogen, karbon oksidləri və karbohidrogenlərin molekulları əmələ gəlir. Bu reaksiyalar həm termal, həm də katalitik olaraq gedə bilər.

Biz müəyyən etdik ki, karbon qazının su buxarı ilə reduksiya olunmuş dəmir-nikel katalizatoru üzərində qarşılıqlı təsiri metan seriyasının karbohidrogenlərini (metan və etan) əmələ gətirir. Fikrimizcə, su buxarından hidrogenin on-line əmələ gəlməsi və daha sonra onun karbon dioksidi karbohidrogenlərə çevirməsi proseslərinin kombinasiyası mövcuddur.

$Fe, Ni/\gamma-Al_2O_3$ katalizatorunun səhində karbon dioksidin su buxarı ilə qarşılıqlı təsiri karbon qazının ya dissosiativ adsorbsiya olunmuş karbon-monooksidə da karbidlərin əmələ gəlməsi kimi mərhələlərdən keçərək gedin bir proses kimi qəbul edilməlidir. Karbon fraqmentlərinin

hidrogenləşməsi sürətlə baş verir ki, bu da metan və parafin seriyasının digər karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Prosesin ümumi sxemi aşağıdakı kimidir:



Burada $\text{MeO}-\text{Fe}, \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorudur

Bu reaksiyalara termodinamik olaraq icazə verilir. Karbon- dioksid karbon-monooksidinin əmələ gəlməsində "başlanğıc" birləşmədir, Fişer-Tropsş reaksiyası ilə hidrogenlə sonrakı qarşılıqlı əlaqə daha sonra müxtəlif molekulyar çəkilərdə məhsulların mürəkkəb qarışığının meydana gəlməsinə səbəb olur.

Suyun hidrogenə konversiyasının eyni dəmir-nikel katalizatorunda dioksidin molekulyar hidrogenlə hidrogenləşməsinin qanunauyğunluqlarını ətraflı öyrənmiş, $\text{C}_1\text{-C}_2$ karbohidrogenlərinin və dəm qazının əmələ gəlməsi üçün optimal şəraiti müəyyən etmişik.

CO_2 -nin hidrogenləşmə reaksiyasında nümunələrin katalitik sınaqları $\text{CO}_2/\text{H}_2 - 1:1, 1:2, 1:3$ molyar nisbətində aparılmışdır.

Əldə edilən məlumatlar aşağıda cədvəl 21-də verilmişdir.

Cədvəl 21

Fe-Ni/Al oksid katalizatoru üzərində CO_2 -nin karbohidrogenlərə hidrogenləşmə məhsullarının tərkibi

Katalizator Fe,Ni/Al	T,K	Konversiya,%	Selektivlik, %		
			CH ₄	C ₂ H ₆	CO
CO ₂ /H ₂ =1:1	623	31.4	49.2	13.8	37,0
	723	42.,2	56.2	15.0	28.8
	793	39.8	69.0	14.7	16.3
CO ₂ /H ₂ =1:2	623	34.6	52.3	11.2	36.5
	723	41.9	60.7	7.0	28.3
	793	38.7	69.6	11.1	19.3
CO ₂ /H ₂ =1:3	623	41.9	61.4	10.3	28.3
	723	49.5	68.3	10.1	21.6
	793	39.8	72.0	10.5	17.5

Nəticələr göstərir ki, $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ qarışığının tədqiq olunan katalizator üzəndə əsas reaksiya məhsulları metan, etan və karbon-monooksiddir.

Sonda belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, karbohidrogenlərin abiogen qeyri-üzvi sintezi texnologiyaları onların tərkibində təbii dəyişkənliyə nail olmağa imkan verir - əsasən metandan tutmuş maye karbohidrogenlərin (C_{20+}) qarışığına qədər müxtəlif tərkibli olefinlər, n-alkanlar, izoparafinlər və aromatik karbohidrogenlər.

CO_2 , CO və H_2 qarışıqlarından qeyri-üzvi katalizatorlar üzərində karbohidrogenlərin sintezi Yerin geoloji tarixinin ilkin mərhələlərində baş verən makrogeokimyəvi prosesləri modelləşdirə bilər.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Katalizator səthinin element tərkibinin, morfolojiyanın dinamikasının reaksiya şəraitində tədqiqi əsasında katalizatorun aktiv komponentlərinin tərkibi, quruluşu, ölçüsü ilə karbon qazının metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyasında göstərdiyi aktivliyi arasında əlaqənin xüsusiyyətləri müəyyən edilmiş, bu reaksiyada alüminium oksidi və alümosilikatlar əsasında hazırlanmış dəmir-nikel və kobalt-palladium tərkibli katalizatorların element və faza tərkibi, tekstur xarakteristikası optimallaşdırılmışdır.
2. Göstərilmişdir ki, alüminium oksid əsası dəmir-nikel tərkibli katalizatorların yüksək temperaturda ($T > 573\text{K}$) hidrogenlə işlənilməsi onun səthinin nikellə zənginləşməsi ilə müşayiət olunur. Səthin element tərkibi dəyişir və element tərkibinin dəyişməsi ilə yanaşı, aktiv komponentlərin hissəciklərinin ölçüsündə və onların ölçüyə görə paylanması dəyişiklik müşahidə olunur. Reduksiya temperaturunun artması ilə katalizatorun aktiv komponentlərinin hissəciklərinin böyüməsi müşahidə olunur. Aktiv komponentlərin daşıyıcının strukturuna nüfuz etmə dərinliyi öyrənilmiş və onun nümunənin ilkin emal şərtlərindən asılılığı göstərilmişdir. Aktiv komponentlərin aşkar edilmiş xüsusiyyətləri bimetallik katalizatorların reaksiya mühiti ilə qarşılıqlı təsiri zamanı quruluş dinamikasını daha yaxşı başa düşməyə imkan verir ki, bu da belə reaksiyaların effektiv katalizatorlarının hazırlanması üçün zəmin yaradır.
3. EPR spektroskopiyaya metodundan istifadə etməklə göstərilmişdir

ki, reaksiya şəraitində alüminium oksid və alümosilikat əsaslı dəmir-nikel və kobalt-palladium tərkibli katalizatorlar superpara/ferromaqnit xassəlidir və özünü maqnit xassəli hissəciklərinin ölçüsü 6-15 nm olan nanostrukturulu oksid sistemləri kimi göstərir. Bu sistemlərin maqnit xassələri müxtəlif mühitlərdə termiki emal nəticəsində və reaksiya şəraitində hissəciklərin ölçüsündə və onların katalizatorun strukturunda ölçüyə görə paylanmasında baş verən dəyişikliklər hesabına ferromaqnitdən superpara/maqnitliyə qədər dəyişir. Göstərilmişdir ki, CO₂-nin metana hidrogenləşmə katalizatorları olan 5%Fe, 15%Ni/γ-Al₂O₃-ün aktiv komponentləri koherent səpilmə sahəsinin ölçüsü 30–40 nm olan Fe₃O₄ fazaları və ölçüsü 10 nm-dən az olan Ni hissəcikləridir.

4. Göstərilmişdir ki, reduksiya olunmuş Co, Pd-tərkibli alümosilikat əsaslı katalizatorlar CO₂-nin uyğun olaraq metan və metanola hidrogenləşmə reaksiyalarını kataliz edən Co₃O₄, Co – Pd klasterlərinin və metallik Pd hissəciklərinin olması ilə xarakterizə olunur. Kobalt tərkibli alümosilikat əsaslı katalizatorlar karbon dioksidi yalnız CO izləri olan metana hidrogenləşdirir (reaksiya temperaturu $T \geq 573\text{K}$ olduqda CO 1%-dən çox olmur). Palladiumun katalizatora daxil edilməsi metanolun əmələ gəlməsini stimullaşdırır, onun çıxımı reaksiya temperaturunun artması ilə artır, 773 K temperatur və atmosfer təzyiqində 20.1%-ə çatır.
5. CO₂-nin metan və metanola hidrogenləşməsi reaksiyalarının kinetikasi və mexanizmləri tədqiq edilmiş, katalizatorların aktivliyinə, seçiciliyinə və stabilliyinə təsir edən amillər müəyyən edilmiş, proseslərin optimallaşdırılması öyrənilmiş və bu reaksiyalar üçün reqressiya tənliyi tərtib edilmişdir. Göstərilmişdir ki, CO₂-nin metana hidrogenləşməsi birbaşa, dəm qazının əmələ gəlmə mərhələsindən keçməklə baş verir. Göstərilmişdir ki, CO₂-nin metanola hidrogenləşməsi nano-dispers palladium hissəciklərinin katalizator kimi iş-tirəki ilə CO₂-nin metanola çevrilməsinin mərhələli mexanizmi üz-rə gedir. İlkin mərhələdə molekulyar hidrogen palladium hissəcik-ləri ilə reaksiyaya girərək, Pd–H hissəciklərini ($\text{Pd}_n + \text{H}_2 = 2\text{Pd-H} + \text{Pd}_{n-2}$) əmələ gətirir, daha sonra CO₂ Pd-H hissəcikləri ilə qarşı-lıqlı təsirdə hidrogenləşərək bir sıra aralıq məhsullar vasitəsilə me-tanola çevrilən formiat strukturlarını əmələ gətirir.

6. Ağır piroliz qatranı fraksiyasından (fr. 473–573K) təcrid olunmuş aromatik neft karbohidrogenləri ilə sensibilizasiya olunmuş seolitlərin və hidrosidlərin iştirakı ilə suyun fotokimyəvi parçalanması ilə hidrogenin alınması tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu fraksiya aromatik karbohidrogenlərlə zəngindir və onlar fotoşüalanmanın təsiri altında asanlıqla suyun fotoparçalanmasında birbaşa iştirak edən ion-radikal tipli strukturlara çevrilirlər.
7. Aşağı təzyiqlərdə ($p_{\text{qal.}}=10-15$ mm c.s.) dəmir, nikel və alüminium oksid tərkibli katalizatorların iştirakı ilə suyun (sonuncu bağlayıcı kimi götürülür) hidrogenə konversiyası reaksiyası tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, 553–593 K temperaturda proses suyun 95%-li konversiyası və hidrogenin 61.2 kütlə % çıxımı ilə gedir. Hidrogenin həmçinin, karbon qazının Ni–Mg tərkibli katalizatorlar üzərində metana çevrilməsi yolu ilə də yüksək çıxımla alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.
8. Atmosfer təzyiqində və 553–593K temperatur intervalında Fe,Ni/Al oksid katalizatorlarının iştirakı ilə suyun parçalanması və karbon qazının hidrogenləşməsi reaksiyalarının qoşulmuş variantda istifadəsi ilə metanın alınması imkanları müəyyən edilmişdir. Hesab edilir ki, metal oksid əsaslı katalizatorların iştirakı ilə CO₂, CO və H₂ qarışıqlarından karbohidrogenlərin sintezi Yerin geoloji tarixinin erkən mərhələlərində baş vermiş makrogeokimyəvi proseslərin və metandan olefinlərin, n-alkanların, izoparafinlərin, aromatik karbohidrogenlərin müxtəlif tərkibli maye karbohidrogenlərin (C₂₀₊) abiogen sintezi texnologiyalarının modelləşdirilməsi mümkündür.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı əsərlərdə dərc edilmişdir:

1. Тагиева, Ш.Ф. О влиянии обратимости в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ / Ш.Ф.Тагиева, В.С.Гаджи-Касумов, М.И.Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: –2009. №10,3-4 (39-40), – с. 274-278.
2. Тагиева, Ш.Ф. Кинетическая модель углекислотной конверсии метана в синтез-газ на никельмагниевоm катализаторе / Ш.Ф.Тагиева, В.С.Гаджи-Касумов, М.И.Рустамов [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2010. т. 11,

№ 1(41), – с.86-90.

3. Наджафова, М.А. Фоторазложение воды на поверхности цеолита NaX, сенсibilизированного ароматическими углеводородами нефти / М.А.Наджафова, Ш.Ф.Тагиева, А.П.Мамедов [и др.] // Журн. Экоэнергетика, – Баку: –2010. №4, – с. 31-35.
4. Наджафова, М.А. Природные и синтетические цеолиты – фотокатализаторы получения водорода при фотосенсibilизированном разложении воды / М.А.Наджафова, А.П.Мамедов, Ш.Ф.Тагиева // Журнал Эко-энергетика, – Баку: – 2011. №4, –с. 30-34.
5. Керимова, У.Н. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующегося водорода в присутствии гетерогенного катализатора Ni, Fe/ γ -Al₂O₃ / У.Н.Керимова, Р.П.Джафаров, А.А.Касимов, Ш.Ф.Тагиева // Ж.Экоэнергетика, – Баку: – 2012. №2, – с.39-43.
6. Рустамов, М.И. К вопросу о методах получения водорода / М.И.Рустамов, У.Н.Керимова, Ш.Ф.Тагиева [и др.] // Журн. процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: –2012. т.13, №4(52), –с. 415-426.
7. Мамедов, А.П. Фотосенсibilизированное ароматическими углеводородами нефти, восстановление ионов металлов для фоторазложения воды / А.П.Мамедов, Ш.Ф.Тагиева, М.А.Наджафова [и др.] //Журнал химические проблемы, – Баку: – 2012. № 2, –с. 163-173.
8. Тагиева, Ш.Ф. Некоторые особенности реакции углекислого риформинга метана / Ш.Ф.Тагиева, В.С.Гаджи-касумов, М.И.Рустамов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, – Баку: – 2012. т.13, №2(50), –с.191-194.
9. Ахмедов, Ф.И. Влияние состава, способа приготовления приготовления и условий предварительной обработки, оксидных Fe,Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторов разложения воды на их электропроводность / Ф.И.Ахмедов, А.Д.Кулиев, У.Н.Керимова, Ш.Ф.Тагиева [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: – 2012. т.13, №3(51), – с. 310-323.
10. Наджафова, М.А. Фоторазложение воды в цеолитах, сенсibilизированное полициклическими ароматическими углеводородами нефти / М.А.Наджафова, С.Ф.Ахмедбекова,

- Ш.Ф.Тагиева, А.М.Мамедов [и др.] // Журнал процессы нефтехимии и нефтепереработки, –Баку: – 2013. т.14, №2(54), – с.157-164.
11. Тагиева, Ш.Ф., Термодинамическое обоснование возможности получения углеводородов из CO_2 и H_2O / Ш.Ф.Тагиева, А.А.Касимов, А.Г. Азизов, [и др.] // Нефтехимия и нефтепереработка, – Москва: – 2013. № 9, – с.43-47.
 12. Касимов, А.А. Исследование влияния условий приготовления $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ оксидных катализаторов на состав, морфологию поверхностного слоя методами сканирующей электронной и рентгеновской флуоресцентной микроскопии / А.А.Касимов, У.Н.Керимова, С.Н.Гаджизаде, Ш.Ф.Тагиева [и др.] //Журнал Экоэнергетика, – Баку: – 2014. №2, – с.38-45.
 13. Тагиева, Ш.Ф. Изучение процесса получения CH_4 , H_2 и CO в присутствии наноструктурированного катализатора $\text{Fe, Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ взаимодействием диоксида углерода и водяного пара / Ш.Ф.Тагиева, В.С.Гаджи-Касумов. А.А.Касимов, З.Р.Исмаилова //Журн. экологическая химия, – Москва: – 2015. № 24(2), – с.77-81.
 14. Taghiyeva, Sh.F. The nature of interaction between carbon dioxide, water vapor and $\text{Fe, Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst surface / Sh.F.Taghiyeva, U.N.Karimova, Z.R.Ismailova [et al.] //Journal of Qafqaz Univer-situ-chemistruand biology, – Баку: – 2015. v3, № 2, –p.105-112.
 15. Тагиева, Ш.Ф. Оптимизация процесса получения метана из диоксида углерода в присутствии водяного пара на наноструктурированных катализаторах $\text{Fe, Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Ш.Ф.Тагиева, Р.П.Джафаров, А.А.Касимов [и др.] // Журнал мир нефтепродуктов, –Москва: – 2016. №2, – с. 6-10.
 16. Тагиева, Ш.Ф. Термодинамический анализ процесса получения метана из диоксида углерода и водяного пара в присутствии наноструктурированного катализатора $\text{Fe, Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Ш.Ф.Тагиева // Журнал Экоэнергетика, – Баку: – 2016. №1, – с. 85-89.
 17. Taghiyeva, Sh.F. Kinetic model of hydrogenation of carbon dioxide on the catalyst $\text{Fe, Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Sh.F.Taghiyeva, R.P.Jafarov, A.A.Kasimov // Processes of Petrochemistry and Oil Refining

- (PPOR), –Баку: – 2017. v.18, №1, – p. 62-68.
18. Тагиева, Ш.Ф. О вкладе иоксида углерода в абиогенный синтез углеводородов нефтегазовых месторождений / Ш.Ф.Тагиева // Нефтехимия и нефтепереработка, –Москва: –2017. № 4, –с. 41-43.
 19. Тагиева, Ш.Ф. Структура и магнитные свойства оксидных катализаторов Fe, Ni(Zr)/Alв условиях реакции метанирования диоксида углерода / Ш.Ф.Тагиева, Н.М.Алиева, Э.Г.Исмаилов [и др.] // Журнал теоретическая и экспериментальная химия (ТЕХ), – Киев: – 2018. т. 54, №4, – с. 251-257.
 20. Taghiyeva, Sh.F. Phase composition, magnetik and catalytic properties of Fe, Ni/ γ -Al₂O₃ oxide systems in the carbon dioxide hydrogenation reaction /Sh.F.Taghiyeva // Processes of petrochemistry and oil refining, –Баку: –2019. v. 20, № 3, –p.297-305.
 21. Тагиева, Ш.Ф. Гетерогенное каталитическое гидрирование CO₂ в метанол: последние достижения и перспективы / Ш.Ф.Тагиева // Журн. Бутлеровские сообщения, – Казань: – 2020. т. 61, № 2, – с. 57-67.
 22. Taghiyeva, Sh.F. Heterogeneous catalytic hydrogenation of carbon dioxide into hydrocarbons: achievements and prospects / Sh.F.Taghiyeva, E.H.Ismailov // Chemicals problems, – Баку: – 2020. v. 18, № 4, –p.485-500.
 23. Тагиева, Ш.Ф. Фазовый состав, магнитные и каталитические свойства, наноструктурных Fe,Ni/ γ -Al₂O₃ оксидных систем в реакции метанирования диоксида углерода / Ш.Ф.Тагиева, А.Д.Кулиев, Э.Г.Исмаилов [и др.] // Журн. химическая промышленность сегодня, – Москва: – 2021. №2, – с. 38-41.
 24. Taghiyeva, Sh.F. Influence of the Conditions Of Preliminary Heat Treatment on the Magnetic And Catalytic properties of Fe, Ni/Al Oxide System in the reaction of Carbon Dioxide Hydrogenation / Sh.F.Taghiyeva //American Scientific Journal, –2021. v. 2, № 45, – p.33-39.
 25. Тагиева, Ш.Ф. Фазовый состав, магнитные и каталитические свойства алюмосиликатов Siral, модифицированных Co и Pd, в реакции гидрирования диоксида углерода / Ш.Ф.Тагиева, Н.М.Алиева, Э.Г.Исмаилов [и др.] // Журн. Бутлеровские сообщения, –Казань: – 2022. т.69, №1, – с.73-79.

26. Тагиева, Ш.Ф. Гидрирование диоксида углерода на алюмосиликатах сирал, модифицированных кобальтом и палладием / Ш.Ф.Тагиева // Азербайджанский журнал химических новостей, – Баку: –2022. № 1, Т.4, –с.81-86.
27. Керимова, У.Н., Джафаров, Р.П., С.М.Гаджи-заде, Тагиева, Ш.Ф., Касимов, А.А. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующего водорода // Тезисы докладов VIII Бакинской междунар. Маамедалиевская конфер. по нефтехимии, октябрь, –Баку: –2012, –с.352.
28. Алиева, Р.В., Азизов, А.Г., Тагиева, Ш.Ф., Гаджи-Касумов, В.С. Ni-содержащие полимерные нанокомпозиты в углекислотной конверсии метана // Тезисы докладов II-Российско - Азерб. Симпозиум «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», –С.-Петербург: – 17-19-сентябрь, –2013, – с.65.
29. Тагиева, Ш.Ф., Джафаров, Р.П. Касимов, А.А., Исмаилова, З.Р. Термодинамический анализ получения метана из диоксида углерода и водяного пара в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы // Тезисы докладов Республ. Научно-практическая конф., посвящен. 100-летию Академика С.Д.Мехтиева, I Том, – Баку: – 2014, –с.68.
30. Kerimova, U.N., Taghiyeva Sh.F., Kasimov, A.A., Jafarov, R.P., Gadizade, S.M., Ismailova, Z.R. Thermodynamics of the Process of Ceneration Hydrocarbons from Water and Carbon Dioxide // THERMAM-2015 International Conference; «Thermo physical and Mechanical Properties of Advanced Materials», – Baku: Azerbaijan, – 17-18 September, –2015, – p.84.
31. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Gasimova, L.X., Yusifov, Y.H., Ismailov, E.H. Hydrogenation of carbon dioxide over Zr/Al and Zr/Si oxide catalysts // II International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Bulgaria, –Varna: – 6-9 September, –2015, –p.22-23.
32. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Gasimova, L.X. Ismailov, E.H. Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe–Zr/Al and Fe–Zr/Si Oxide Catalysts // ICCSA-International Conference on Chemical Sciences and Application, Alex., – Egypt, – 6-9 Aug. – 2016, – p.111,112.
33. Тагиева, Ш.Ф., Гасимова, Л.Х., Алиева, Н.М., Юсифов, Ю.Г.,

- Исмаилов, Э.Г. XXVII Симпозиум Современная химическая физика, 1 октябрь, Россия, –Туапсе: –2015, – с.119.
34. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Gasimova, L.X., Mamadov, E.E., Ismailov, E.H. Surface and phase composition of Fe-Zr/Al and Fe–Ni/Al oxide catalysts for hydrogenation of carbon dioxide // ITWCCST II International Turkic World Conference On Chemical Sciences and Technologies. Skopja, – Macedonia: – 26-30/10, – 2016, – p. 258.
 35. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Гасымова, Л.Х., Исмаилов, Э.Г. Гидрирование CO₂ на наноструктурированных Zr-Fe/Al и Zr/Al оксидных катализаторах // Тезисы докладов IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, ИНХП, – Баку: – 4-5 октябрь, – 2016, – с.158.
 36. Тагиева, Ш.Ф., Касимов, А.А., Гаджи-Касумов, В.С. О вкладе диоксида углерода в абиогенный синтез углеводородов нефтегазовых месторождений // Тезисы докладов IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, ИНХП, – Баку: – 4-5 октябрь, – 2016, – с.162.
 37. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Гасымова, Л.Х., Исмаилов, Э.Г. Влияние условий приготовления Fe–Ni–Al оксидной системы на ее каталитические свойства в реакции гидрирования диоксида углерода // NANOCAT-Конференция Физико-химия наноструктурированных катализаторов. – Звенигород: – 11-15 апрель, – 2016, – с.105.
 38. Тагиева, Ш.Ф., Сулейманова, С.А., Алиева, Н.М., Исмаилов, Э.Г. Элементный состав поверхности, фазовый состав и магнитные свойства Fe, Ni-содержащих катализаторов метанирования диоксида углерода // II Всероссийская научная конф. (с международным участием), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», – г. Плётс, Иваново, –2017, –с.249-251.
 39. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Ismailov, E.H. Methanation of carbon dioxide over Fe–Ni(Zr)/Alumina catalysts // NANOCAT, II Symposium «Modern Problems of Nanocatalysis», Ukraine, – Kyiv, –September, – 24-29, – 2017, –p. 10,11.
 40. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Mamadov, E.E., Ismailov E.H. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol over catalysts based

- on silica – alumina modified with Zr-,Pd-salts // The 3rd International Conference on Nanomaterials Fundamentals and Applications, – Slovak Republic,-Bratislava, –09-11 October, –2017, –p. 88.
41. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Suleymanova, S.A., Ismailov, E.H. Thermally desorption of methanol from the surface of the aluminosilicate SIRAL used as carrier of the catalyst for the hydrogenation of CO₂ into methanol based on data of thermal analysis, chromatography and IR spectroscopy methods // ICINSE, I-ST Intern. Conference On Innovations In Natural Science And Engineering, –Turkish Republic of Northern Cyprus, –3-6 January, – 2018, – p.92.
 42. Taghiyeva, Sh.F., Ismailov, E.H., Mamadov, E.E., Aliyeva, N.M., Qasimov, R.J. Magnetic and catalytic properties of the Fe–Ni–Al oxide catalyst in hydrogenation of carbon dioxide // Twelfth International Symposium on Heterogeneous Catalysis: a motor of economy Sofia, –Bulgaria: –26-29 August, – 2018, –p. 58.
 43. Suleymanova, S.A., Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Ismailov, E.H., Osmanova, S.N. Acid properties of silica-aluminas based catalysts on the data of EPR spectroscopy of adsorbed nitroxide radicals // Intern. Conf. on Catalysis Science, Engineering and Technology, Sweden, –Stockholm: – 4-7 November, –2018, – p. 31.
 44. Suleymanova, S.A., Taghiyeva, Sh.F., Kerimova, U.A., Ismailov, E.H. In Situ EMR and Dynamic Light Scattering Studies of Liquid Phase Hydroxylation of Phenol to Dihydroxybenzenes in the Presence of FeO_x/Siral Catalysts //5th Intern. School-Conf. on Catalysis for Young Scientists, – Moscow: – May 20-23, – 2018, – p.66, 67.
 45. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Исмаилов, Э.Г., Гасымов, Р.Д. Магнитные свойства Fe, Ni/Al и Fe, Zr/Al оксидных катализаторов в реакции гидрирования CO₂// Международная научно-практическая конф. «Иновативные перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии», посвященная 110-летию академика В.С.Алиева, ИНХП, – Баку: – октябрь, – 2018, – с.146.
 46. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Eyyubova, S.M., Ismailov, E.H. Magnetic and Catalytic Properties of Co,Pd-Containing Silica-Alumina for Hydrogenation of Carbon Dioxide // ITWCCST-20195th Intern. Turkis World Conf. on Chemical Sciences and Technologies, –Sakarya/Turkey, – 25-29 October, – 2019, – p.59.

47. Тагиева, Ш.Ф., Гасымова, Ф.И., Алиева, Н.М., Исмаилов, Э.Г. Фазовый состав, магнитные и каталитические свойства Fe,Ni/Al содержащих оксидных систем в реакции гидрирования диоксида углерода // IV Всесоюзного (с международным участием) научный симпозиум "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов", –Иваново-Суздаль, –1-3 июля, –2019, –с. 404-407.
48. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Qasimova F.İ., Mamadov, E.E., Osmanova, S.N., Ismailov, E.H. Acid Properties of Silica-Aluminas Based Catalysts on the Data of EPR Spectroscopy of Adsorbed Nitroxide Radicals // ITWCCST-2019 5th International Turkish World Conference on Chemical Sciences and Technologies, – Sakarya/Turkey, –25-29 October, –2019, –р. 22, 23.
49. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Исмаилов, Э.Г. Гидрирование диоксида углерода в метанол на алюмосиликатах, модифицированные солями Co(II) и Pd(II) // The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, – Baku: – October 2-4, – 2019, – с. 372.
50. Taghiyeva, Sh.F., Suleymanova, Aliyeva, N.M., S.A., Osmanova, S.N., Ismailov, E.H. Acid Properties of Silica-Aluminas Based Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide to methanol on the Data of EPR spectroscopy of adsorbed nitroxide radicals // The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical, –Baku: – October 2-4, –2019, –р. 394.
51. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Гасымова, Ф.И., Алиева А.А., Исмаилов, Э.Г. Физико-химические методы исследование Co/S-10и Co,Pd/S-10 катализаторов гидрирования CO₂ // The 1st International student research and science conferences, – Baku, Azerbaijan, – 08-11 June, – 2020, – p.119-121.
52. Тагиева, Ш.Ф., Алиева, Н.М., Исмаилов, Э.Г. Кислотно-основные свойства катализаторов на основе алюмосиликата по данным спектроскопии ЭПР адсорбированных нитроксиль-

- ных радикалов и термодесорбции адсорбированного металла // РОСКАТАЛИЗ IV Российский конгресс по катализу, – Казань, Россия, –20-25 сентябрь, – 2021, – р. 761, 762.
53. Taghiyeva, Sh.F., Osmanova, S.N., Aliyeva, N.M., Ismailov, E.H. Acid-base properties of catalysts based on aluminosilicate for hydrogenation of carbon dioxide according to EPR spectroscopy of adsorbed nitroxyl radicals and thermal desorption of adsorbed methanol. Ukrainian Conference with International. Participation //«Chemistry, Physics and Technology of Surface». – Kiev Ukraine, –26-27 May, – 2021, – p.156.
54. Тагиева, Ш.Ф., Наджафова, М.А. Цеолиты-фотокатализаторы получения водорода при фотосенсибилизированном разложении воды // XII Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» с Международным участием, г. Грозный, посвящен памяти С.Н.Хаджиева, – 5-9 октябрь, –2021, – с.132-134.
55. Taghiyeva, Sh.F., Aliyeva, N.M., Kuliyeu, A.D. Methanol dehydrogenation on Co-, Pd-containing aluminosilicate-based catalysts according to thermal analysis/mass spectrometry data // Intern. Conf. “Modern problems of theoretical and experimental chemistry” BSU, – Baku, – 29.09, –2022, – p. 311.



Dissertasiyanın müdafiəsi 22 fevral 2024-cü il tarixində saat 10:00 Azərbaycan Pespublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Katalizvə Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Pespublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

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

Avtoreferat 18 yanvar 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 21.12.2023

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 82063

Tiraj: 30