

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
им. академика Ю.Г. Мамедалиева**

---

*На правах рукописи*

**УЛЬВИЯ НИЗАМИ КЫЗЫ КЕРИМОВА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ  
НА ОСНОВЕ ВОДЫ, МЕТАНА И CO<sub>2</sub>**

Специальность: 3321.01. – Переработка и технология  
нефти-газа-каменного угля

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химическим наукам

**Баку - 2015**

Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

**Касимов А.А.**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

**Мамедова П.Ш.**

доктор химических наук, профессор

**Расулов Ч.Г.**

Ведущая организация:

**Бакинский Государственный  
Университет, кафедра «Химии  
нефти и химической технологии»**

Защита состоится: «27» ноября 2015 г. в 12<sup>30</sup> часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031 в Институте нефтехимических процессов Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу:

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

e-mail: azmea\_nkpi@box.az; anipcp@dcaacs.science.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан «23» октября 2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01.031,

доктор химических наук, профессор

**М.Д. Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Конечная исчерпаемость мировых запасов углеродистых энергоносителей, их ценовая непредсказуемость в сочетании с геополитическими факторами и глобальное ухудшение экологической ситуации ставят перед человечеством задачу поиска новых экологически безопасных энергоносителей. Важной и реальной составляющей дальнейшего устойчивого развития цивилизации становится водородная энергетика – экономичное и экологичное направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями.

В Азербайджане основная часть производимого водорода получается в процессе каталитического риформинга. Дефицит водорода на нефтеперерабатывающих заводах носит хронический характер, что в значительной мере затрудняет внедрение новых перспективных гидрогенизационных процессов.

Масштабы потребления водорода в дальнейшем, как во всем мире, так и в Азербайджане, будут расти, но уже сейчас отмечается его нехватка, особенно с учетом потребностей уже строящегося в нашей стране современного нефтехимического комплекса. Компенсировать эту недостачу можно только путем разработки новых экономичных и экологически чистых методов получения водорода.

В настоящее время в мировой промышленности основным источником водорода является паровой риформинг метана в синтез-газ (смесь монооксида углерода и водорода), главными недостатками которого являются: необходимость работы с низкими объемными скоростями и быстрая потеря активности катализатора вследствие зауглероживания. Более перспективными являются процессы окислительного и углекислотного риформинга метана в синтез-газ. Углекислотный риформинг позволяет одновременно конвертировать основные возбудители парникового эффекта – диоксид углерода и метан. Синтез-газ, кроме того, является источником получения на его основе ряда ценных химических соединений ненефтяного происхождения.

Весьма заманчив также процесс получения водорода из воды. Круг научно-исследовательских работ, выполненных в данном

направлении, весьма ограничен, имеющиеся данные разрозненны, а предлагаемые катализаторы не являются интересными с практической точки зрения.

**Целью настоящей диссертации** является: разработка и исследование принципиально нового, энергетически малоёмкого и высокоэффективного метода получения водородсодержащих газовых смесей из воды, метана и  $\text{CO}_2$ , создание новых высокоактивных катализаторов для этих процессов, которые способны существенно повысить ресурсы водорода – экологически чистого энергоносителя и ключевого компонента процессов нефтехимии и нефтепереработки.

В задачи настоящего исследования входило:

-разработка оригинальной методики приготовления высокоэффективных железоникелевых катализаторов, способных проводить реакцию получения водорода из воды в непрерывных условиях при умеренных температурах ( $280\text{-}320^\circ\text{C}$ ) и высокой конверсии;

-изучение закономерностей протекания реакции конверсии воды на синтезированных катализаторах в зависимости от их химических, весовых и фазовых составов, условий предварительной обработки катализаторов и режимных параметров проведения опытов;

-исследование физико-химических характеристик синтезированных катализаторов адсорбционными и спектральными методами, определение их структуры, фазовых, поверхностных и объемных свойств;

-установление механизма протекания реакции конверсии воды, выяснение вклада отдельных компонентов каталитической системы в суммарный процесс;

-изучение процессов окислительного и углекислотного риформинга метана в синтез-газ в присутствии железоникелевых катализаторов;

-разработка оригинальной методики синтеза наноструктурированных катализаторов на основе Pt, Ru, Rh для процессов окислительного и углекислотного риформинга метана в синтез-газ;

-изучение процессов окислительного и углекислотного риформинга метана в синтез-газ в присутствии наноструктурированных катализаторов на основе Pt, Ru и Rh.

**Научная новизна.** Впервые разработаны новые высокоэффективные Fe, Ni- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы получения водорода из воды при умеренных температурах на основе оригинальной методики их приготовления при пониженном атмосферном давлении. Изучены

основные закономерности протекания процесса, установлена роль отдельных компонентов катализатора, предложена стадийная схема механизма.

На модифицированном  $\text{Fe,Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторе впервые показана принципиальная возможность получения метана взаимодействием диоксида углерода с водяным паром при умеренных температурах.

Предложена новая оригинальная методика синтеза наноструктурированных катализаторов на основе Pt, Ru и Rh для окислительного и углекислотного риформинга метана с низким содержанием металла (0.05% мас.; 0.005% мас..) на различных оксидных носителях, практическим отсутствием коксообразования и возможностью работы при малых временах контакта.

Установлена высокая активность никелевого компонента  $\text{Fe,Ni-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора конверсии воды в процессах углекислотной конверсии и парциального окисления метана в синтез-газ.

**Практическая ценность.** Разработанные в диссертации новые высокоэффективные  $\text{Fe,Ni-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы для получения водорода из воды при умеренных температурах могут быть приняты за основу при создании промышленного процесса получения водорода. Применение в качестве восстановителя монооксида углерода позволяет проводить процесс в непрерывных условиях, что чрезвычайно важно с практической точки зрения. Отсутствие кислорода на выходе из реакционной зоны снимает все проблемы, связанные с мерами по разделению конечных продуктов и обеспечению пожаро-взрывобезопасности процесса. Предлагаемая в диссертации оригинальная методика приготовления высокоэффективных каталитических систем конверсии воды в условиях пониженного давления может быть использована и при получении других гетерогенных катализаторов и рекомендована для разработки принципиально нового технологического процесса получения углеводородов метанового ряда взаимодействием диоксида углерода с водяным паром.

Предлагаемые в диссертации новые высокоэф-фективные Ru, Rh и Pt- содержащие наноструктурированные катализаторы, также как и никелевые катализаторы, для процессов окислительного и углекислотного риформинга метана, могут быть приняты за основу при создании в Азербайджане крупнотоннажного производства

синтез-газа для получения не только водорода, но и ряда других ценных химических продуктов.

Результаты диссертационной работы рекомендуются для организации соответствующих промышленных процессов на уже строящемся в Азербайджане современном нефтехимическом комплексе и Сумгайытском химическом индустриальном парке.

**Личный вклад автора.** Соискателю принадлежат основные идеи, определение цели и направлений работы, непосредственное участие в постановке и проведении эксперимента, анализ, систематизация и обсуждение полученных результатов, формулировка основных выводов, научной и практической ценности диссертации.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 33 научных труда, в том числе 2 патента, 11 статей и тезисы 20 докладов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались в виде устных и стендовых докладов на: республиканских научных конференциях, посвященных общенациональному лидеру Гейдару Алиеву (Баку, 2008, 2011, 2012); научных конференциях аспирантов НАН Азербайджана (Баку, 2009, 2010); международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Ялта, 2009); Азербайджано-Российском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010; Санкт-Петербург, 2013); II Всероссийской научной конференции с международным участием «Научное творчество XXI века» (Красноярск, 2010); международном симпозиуме «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); I Фестивале науки молодых ученых (Баку, 2011); Республиканской научной конференции молодых химиков (Сумгайыт, 2011); Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Новосибирск, 2011); XV Международном конгрессе по катализу (Мюнхен, Германия, 2012); симпозиуме «Современные проблемы нанокатализа» с международным участием (Ужгород, 2012); VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Баку, 2012); международной конференции “Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources” (Берлин, Германия, 2014);

конференции “Norddeutsches Doktoranden kolloquium de Anorganischen Chemi” (Росток, Германия, 2014); I международной конференции молодых ученых и специалистов “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)” (Баку, 2014); международной конференции “Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials” (Баку, 2015).

Диссертация выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – **Грант № EIF-2011-1(3)-82/63/4** и Фонда Науки Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (грант SOCAR EF 2012).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, основных выводов и списка литературы, включающего 218 наименований отечественных и зарубежных авторов и приложений. Общий объем работы составляет 190 страниц, включая 26 таблиц, 56 рисунков и схем.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы ее цель и задачи, охарактеризованы научная и практическая значимость результатов исследований.

В первой главе, являющейся литературным обзором, обсуждено современное состояние работ в области получения и применения водорода, перспективы и направления водородной энергетики, ключевые проблемы отрасли.

Во второй главе описаны методы анализа катализаторов, исходных и конечных компонентов реакционной смеси. Приведены методики проведения каталитических опытов, приготовления и исследования катализаторов, физико-химические характеристики исходных веществ.

В третьей главе приведены и обсуждены экспериментальные данные по каталитической активности синтезированных образцов в реакции конверсии воды, рассмотрены результаты опытов по измерению их адсорбционной способности по отношению к водороду, дано математическое описание процесса, приведен его полный материальный баланс.

В четвертой главе приведены результаты физико-химических измерений синтезированных образцов для процесса получения водорода из воды, в пятой – рассмотрен её предполагаемый механизм

и дано теоретическое обоснование взаимодействия водяного пара с диоксидом углерода с образованием углеводородов метанового ряда.

Шестая глава посвящена обсуждению результатов, полученных при изучении закономерностей реакций углекислотного и окислительного риформинга метана в синтез-газ в присутствии новых, наноструктурированных катализаторов на основе Pt, Ru и Rh и на железоникелевых катализаторах.

Диссертационная работы завершается приведением заключения, основных выводов, приложений и списком используемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Закономерности каталитической конверсии воды на железоникелевых оксидных композициях.** В данном разделе представлены результаты изучения активности разработанного и запатентованного нового высокоэффективного катализатора для процесса получения водородсодержащих газовых смесей путем конверсии воды на основе оксидов железа, никеля и алюминия (последний – в качестве связующего) различного весового состава, синтезированного при пониженном давлении.

Железо-никельсодержащие катализаторы готовили методом «мокрого» смешения на основе оксидов различных металлов с использованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве связующего (носителя) с последующей прокалкой при пониженном давлении ( $P_{\text{ост.}} = 10\text{-}15$  мм р.ст), что позволяло получить образцы с наноструктурированным строением.

Опыты по измерению каталитической активности синтезированных образцов в процессе получения водорода из воды проводили в лабораторной установке с проточным реактором. Наилучшие результаты были достигнуты на катализаторе следующего состава, % мас.:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 65; NiO – 15;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 20. Весь основной массив экспериментальных данных относится к данному образцу. Все другие катализаторы, синтезированные в обычных условиях при атмосферном давлении, показали крайне низкую активность в этом процессе.

Было установлено что конверсия воды происходит на поверхности восстановленного железа. Роль никеля в реакции превращения воды заключается в модификации и стабилизации восстановленного железа с определенной структурой и размером



частиц. Процесс этот происходит на стадии восстановления образцов исходных катализаторов в условиях вакуума при температуре 640<sup>0</sup>С. При этой температуре, как железо, так и никельсодержащие оксидные фазы восстанавливаются до «металлических» (Fe, Ni) и оксидных фаз с пониженным окислительным состоянием железа, никеля. Взаимодействие этих структур с водой при 280-300<sup>0</sup>С приводит к конверсии воды, в результате чего образуется водород.

Было изучено влияние различных параметров (температура, объемная скорость) процесса на конверсию воды и на выход водорода. Чтобы оценить влияние восстановителя на непрерывность протекания процесса, процесс проводили и без участия восстановителя.

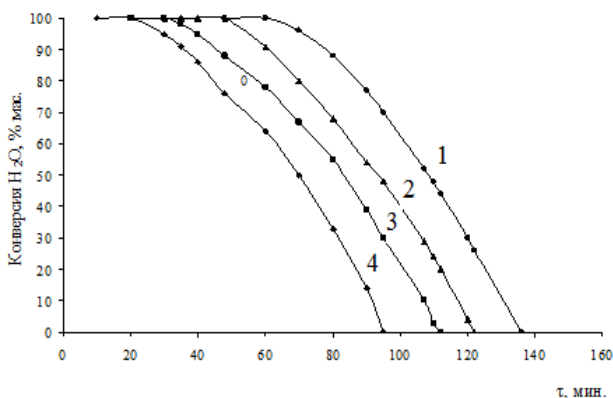


Рис.1. Зависимость изменения конверсии H<sub>2</sub>O от продолжительности реакции и объемной скорости: 1-V=0,11ч<sup>-1</sup>; 2-V=0,19 ч<sup>-1</sup>; 3-V=0,31 ч<sup>-1</sup>; 4-V= 0,41ч<sup>-1</sup>; T=280-300<sup>0</sup>С.

Установлено, что по мере увеличения объемной скорости подачи воды время, при котором наблюдается 100% конверсия воды, уменьшается от 60-65 мин. при объемной скорости 0,11 ч<sup>-1</sup> до 20 мин. при объемной скорости подачи воды 0,41 ч<sup>-1</sup> (рис.1). По мере увеличения объемной скорости подачи воды одинаковая конверсия достигается при меньшем времени реакции.

Для поддержания непрерывности процесса требуется восстановление оксидных систем в условиях реакции, т.е. при температуре 280-320<sup>0</sup>С. Активность катализатора сохраняется неизменной при наличии в реакционной зоне восстановителя (CO).

Для решения задачи разработки непрерывного процесса разложения воды в качестве основной причины дезактивации катализатора нами принято окисление  $\text{Fe}^0$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Снизить или полностью устранить это явление можно, вводя в реактор восстановитель – монооксид углерода. При этом в процессе конверсии воды монооксид углерода играет роль восстановителя оксидов железа. Для определения оптимального количества поданного  $\text{CO}$  процесс изучали в различных соотношениях  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$  (табл.1).

Таблица 1

Зависимость конверсии воды и выхода водорода  
от температуры опыта и соотношения  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$  (моль/моль)

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ , моль/моль	Объем паров смеси, л	Линейная скорость, см/сек.	Время конт., сек.	Выход водорода, % мас.	Конверсия воды, %
240	0.8:1	27.77	0.36	38.8	7.55	68
	1:1	30.85	0.4	35	8.22	74
	1.2:1	34.00	0.44	31.8	8.22	74
260	0.8:1	28.85	0.37	37.8	8.44	76
	1:1	32.00	0.41	34.1	8.88	80
	1.2:1	35.25	0.46	30.4	8.88	80
280	0.8:1	29.93	0.39	35.9	11.11	100
	1:1	33.25	0.43	32.5	11.11	100
	1.2:1	35.25	0.46	30.43	11.11	100
300	0.8:1	31.00	0.4	35	9.66	87
	1:1	34.46	0.45	31.1	11.11	100
	1.2:1	37.90	0.49	28.6	11.11	100
320	0.8:1	32.10	0.42	33.3	8.77	79
	1:1	35.66	0.46	30.43	9.11	82
	1.2:1	39.22	0.5	28	9.11	82

Конверсия воды на  $\text{Fe,Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в присутствии монооксида углерода предотвращает окисление свободного железа до его оксидов, что исключает дезактивацию катализатора. В результате проведенных экспериментов установлено, что оптимальными условиями реакции на данном катализаторе является соотношение монооксида углерода к

воде 1.0:1.0 моль/моль при температуре 280-300<sup>0</sup>С, при которых наблюдается 100%-е превращение воды, а выход водорода 11.11% мас.

Было установлено также, что в процессе наблюдается адсорбция части полученного водорода и образование гидридов внедрения Fe<sup>0</sup> и Ni<sup>0</sup>. Железо, и в меньшей степени, никель, обладают способностью сорбировать водород с образованием гидридов внедрения. Поэтому данное явление изучали более подробно. В табл. 2. приводятся значения конверсии воды в зависимости от температуры реакции и соответствующие количества водорода, израсходованные на образование гидридов внедрения и адсорбцию  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2

Зависимость конверсии воды от температуры опыта  
и распределение водорода по отдельным направлениям

Расход H <sub>2</sub> O	Температура	Объем паров воды	Объемная скорость паров H <sub>2</sub> O	Конверсия воды	Наблюдаемое количество H <sub>2</sub>		Количество H <sub>2</sub> , израсходованной на адсорбцию и на гидриды		Σ выход H <sub>2</sub>
					г/ч	%	г/ч	%	
г/ч	°С	л/ч	ч <sup>-1</sup>	% мас.	г/ч	% мас.	г/ч	% мас.	% мас.
4,2	350	10,6	425,2	66,7	0,25	80	0,06	20	53,5
3,8	300	9,3	391,6	94,7	0,26	65	0,14	25	61,2
4,0	280	9,5	379,2	100	0,17	63,2	0,1	36,8	61,2
4,1	250	9,2	366,4	78,1	0,22	61,1	0,14	38,9	48,6
3,9	200	7,9	315,2	41,0	0,05	30	0,128	70	11,7

Выход водорода из расчета на поданное количество воды в пределах температур 280-320<sup>0</sup>С находится на уровне 63-65 % мас., при конверсии H<sub>2</sub>O в пределах 94,7-100%. Остальное количество H<sub>2</sub> расходуется на образование гидридов внедрения металлов и на адсорбцию H<sub>2</sub> связующим  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 100% конверсия воды наблюдается при температуре 280<sup>0</sup>С. При повышении температуры выше ~300<sup>0</sup>С и при снижении температуры ниже ~280<sup>0</sup>С конверсия воды понижается.

В качестве образцов катализаторов для исследования их адсорбционных способностей по водороду были приготовлены одно-, двух-, и трехкомпонентные каталитические системы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni,Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным процентным содержанием активных компонентов и исходного связующего. Состав синтезированных образцов катализаторов приводится в табл.3., зависимость степени поглощения водорода для этих композиций - на рис.2.

Таблица 3

Состав приготовленных образцов каталитических систем

Оксиды	Содержание компонентов, % мас.				
	I	II	III	IV	V
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100	85	35	15	5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	15	65	65	80
$\text{NiO}$	0	0	0	20	15

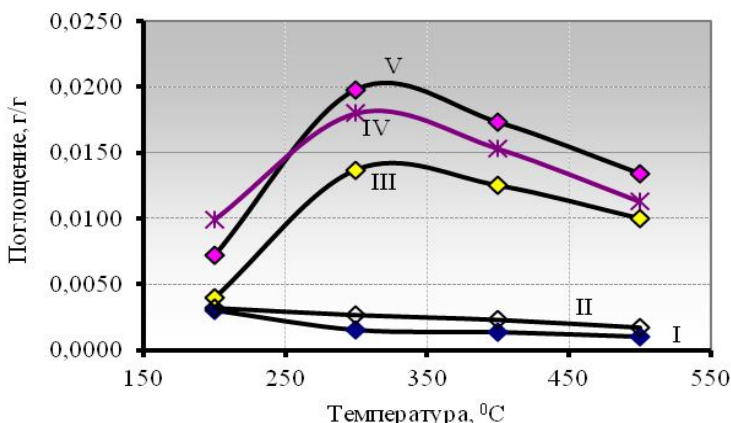


Рис.2. Зависимость степени поглощения водорода от температуры и состава катализатора (номера кривых соответствуют составам табл.2.).

Опыты по определению степени поглощения водорода проводили в стационарном слое катализатора в изотермическом реакторе в интервале температур 200-500°C при объемной скорости подачи водорода 300ч<sup>-1</sup>. Как видно из рис.2., наименьшей адсорбционной способностью по водороду обладает  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (образец I), значение которой снижается по мере повышения температуры в

зоне реакции, что связано с увеличением скорости процесса десорбции с поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При содержании NiO 15% в составе катализатора (образец II) также наблюдается снижение поглотительной способности образца в зависимости от температуры. На катализаторе, содержащем 65%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (образец III), наблюдается неизменный рост поглощения водорода до  $300^\circ\text{C}$ , обусловленный интенсивным формированием гидридов внедрения металла в составе образца, которые начинают распадаться уже при температурах выше  $350^\circ\text{C}$ .

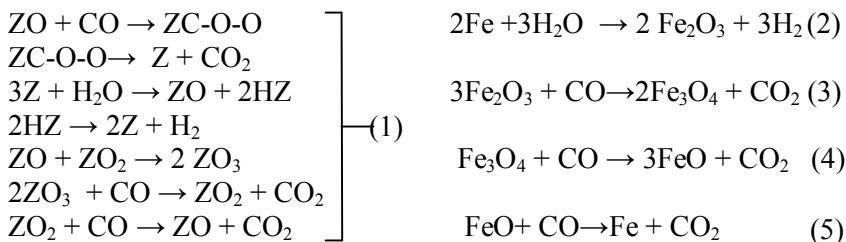
При внесении NiO (15%) в этот образец и при сохранении количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  неизменным (65%) (образец IV) наблюдается параллельный рост количества поглощенного водорода, что связано со снижением количества  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в составе катализатора за счет увеличения количества NiO. При увеличении количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе исходного образца до 80% (образец V) наблюдается еще больший рост поглощения водорода. Так, если при температуре  $300^\circ\text{C}$  при количестве  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе катализатора 65% поглотительная способность катализатора составляет 0,009 г/г, то при увеличении количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 80% поглощение составляет 0,011 г/г. В интервале температур  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  наблюдается рост количества поглощенного водорода. При дальнейшем же повышении температуры наблюдается спад поглощения водорода, как и в предыдущих образцах.

Возможность образования гидридов внедрения в нашем случае экспериментально подтверждено также и тем, что в результате их появления насыпной вес катализатора уменьшается из-за увеличения его объема, а параметры кристаллической решетки изменяются.

Синтезированные нами катализаторы всесторонне охарактеризованы комплексом современных инструментальных физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, рентгеновская флуоресценция, ЭМР–спектроскопия, элементный анализ, измерения электропроводности, термодинамические расчеты и определение каталитической активности. Рентгенофазовый анализ  $\text{Fe}_3\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатора ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}65\%$ ;  $\text{NiO-}15\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%$  мас.) после вакуумной обработки показал наличие фаз  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; после обработки восстановителем -  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; после работы с водой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , NiO,  $\alpha\text{-Fe}$ , Ni. NiO,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  кристаллизуются в кубической сингонии. До обработки восстановителем наблюдается незначительное образование  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и низкотемпературной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . После

обработки восстановителем наблюдается переход низкотемпературной фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в высокотемпературную. Высокотемпературная фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  более кристаллична и более упорядочена (имеется в виду расположение ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в кристаллической решетке). После проведения опыта по конверсии воды происходит окисление  $\alpha\text{-Fe}^0$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Ni}^0$  до  $\text{NiO}$ . В остатке остается неокисленная форма  $\alpha\text{-Fe}^0$  и  $\text{Ni}^0$ . Также наблюдается образование  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и формирование шпинелей типа  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) не обнаруживает наличие оксидов на внешней поверхности образцов, а в объеме фиксируется наличие оксидов железа и никеля. Окисление железа и никеля кислородом происходит вначале на внешней поверхности пор, а по мере работы в режиме превращения воды происходит накопление оксидов уже во внутренней поверхности. На это указывает появление в спектрах ЭСДО п.п. ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в составе фаз  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При термической обработке катализатора в условиях вакуумирования происходит упорядочение на поверхности кислородных вакансий (активных центров) с образованием наноструктурированных состояний (сверхсостояний). На этих центрах (Z), обедненных кислородом, адсорбируется вода, ослабляется связь кислород – водород и при температурах 280 – 320<sup>0</sup>С происходит полная конверсия воды с десорбцией водорода и образованием окисленных центров ( $\text{ZO}_n$ ), которые могут представлять собой  $\text{FeO}$  (ZO),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{ZO}_2$ ) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{ZO}_3$ ). Восстанавливающий агент CO, подаваемый в реакционную систему, связывает кислород в оксидах железа и способствует образованию восстановленных центров (Z). На основе этих данных рассмотрим предполагаемый механизм реакции конверсии воды. Это можно представить схематически (1) или в виде стехиометрических уравнений (2-5):



Участие монооксида углерода в реакции в качестве восстановителя позволяет избежать окисления нульвалентного железа, представляющего активную фазу катализатора, в оксиды в двух- и трехвалентном состоянии. В газовую фазу кислород практически не десорбируется, а расходуется целиком внутри реакционного цикла.

Использование CO в качестве восстановителя позволяет восстановить оксидные фазы, образующиеся в условиях реакции с водой. Таким образом, можно предположить, что при высокотемпературной обработке образцов образуются наноразмерные частицы, находящиеся в суперпара-/ферромагнитном состоянии, которые активны в процессе конверсии воды. В присутствии восстановителя (CO) эти оксидные структуры восстанавливаются до металлического состояния с выделением в результате реакции CO<sub>2</sub>. В этом случае процесс протекает в непрерывных условиях при температуре 280-300<sup>0</sup>С.

Впервые экспериментально установлена принципиальная возможность получения углеводородов (на примере метана) взаимодействием водяного пара с диоксидом углерода на синтезированном специальным образом катализаторе Fe,Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при умеренных температурах и атмосферном давлении. Водород, необходимый для конструирования углеводородной молекулы, не подается извне в реакционную зону, а образуется в самом процессе конверсии воды.

**Закономерности углекислотного и окислительного риформинга метана в синтез-газ.** В рамках совместных работ ИНХП НАНА и Института катализа (ФРГ, Росток) выполнены исследования по изучению каталитической активности синтезированных нами образцов железо-никелевых катализаторов в реакциях окислительной и углекислотной конверсии метана. Для реакций углекислотного риформинга метана



и его парциального окисления



были приготовлены индивидуальные оксиды железа и никеля (восстановленные и невосстановленные водородом) в композиции с γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при вакуумировании исходных образцов в процессе прокалики. Содержание оксидов железа и никеля в готовых прокаленных катализаторах соответствовало их процентному содержанию в катализаторе конверсии воды оптимального состава (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:65%; NiO:

15%;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20%). Автоматическая компьютерная обработка полученных результатов по специально разработанным программам позволяла получать точные количественные данные состава реакционной смеси в течение длительного промежутка времени и оперативно менять условия проведения эксперимента (рис.3,4).

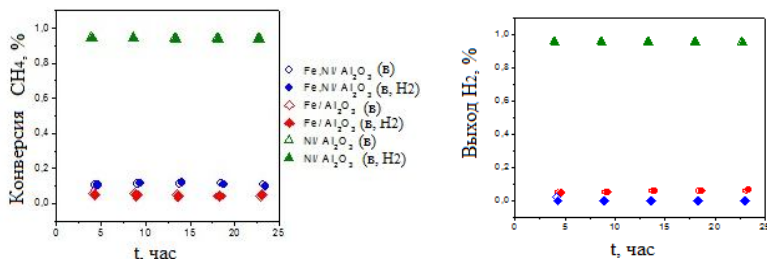


Рис.3. Изменения конверсии метана и выхода водорода в зависимости от времени реакции ( $T=800^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1\text{атм.}$ ;  $\tau_1=0.306\text{ г}\times\text{с/мл.}$ )

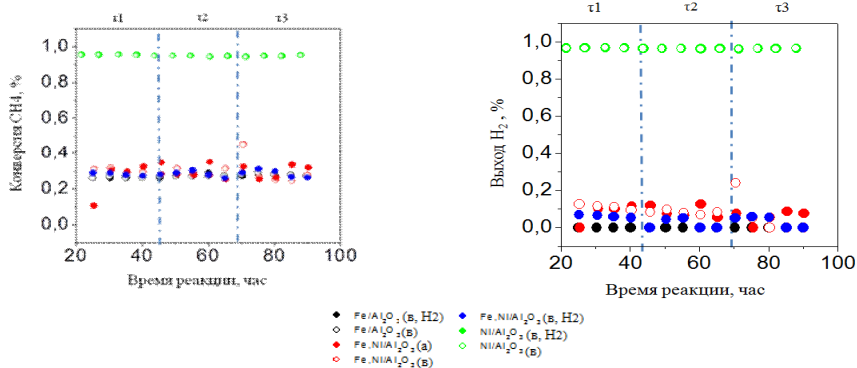


Рис.4. Изменения конверсии метана и выхода водорода в зависимости от времени реакции при разных временах контакта:  $\tau_1=0.306\text{ г}\times\text{с/мл.}$ ;  $\tau_2=0.22\text{ г}\times\text{с/мл.}$ ;  $\tau_3=0.131\text{ г}\times\text{с/мл.}$  ( $T=800^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1\text{атм.}$ )

Полученные экспериментальные данные показали, что никелевый катализатор проявил очень высокую активность в процессе углекислотного риформинга метана и его парциального окисления в синтез-газ. Основные достоинства процесса заключаются в высокой конверсии исходных реагентов, низкой степени закоксовыванности и длительности цикла работы в условии малых времен контакта (0.131-0.306 г×с/мл). В процессе окислительного риформинга метана



никелевый катализатор характеризуется полным использованием кислорода на выходе из реактора, что чрезвычайно важно с практической точки зрения, так как кислород является ядом для большинства каталитических процессов на основе синтез-газа. В отличие от никелевых катализаторов, Fe- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> неактивен в реакциях (6) и (7), как в исходном состоянии, так и предварительно восстановленным водородом. Несколько более лучшие результаты получены на системе Fe,Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но и они не представляют заметного практического интереса.

В рамках совместных работ ИНХП НАНА и Института катализа (Росток, ФРГ) синтезированы катализаторы на основе наночастиц Ru, Rh, Pt, нанесенные на различные подложки ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Siral1, Siral10, Pural MG70) методом «мокрой» пропитки (табл.4).

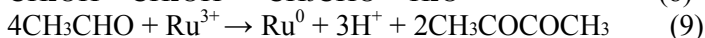
Таблица 4.

Катализаторы, полученные путем нанесения наночастиц Ru, Rh, Pt на различные подложки

Катализатор	Размер частиц, нм	Катализатор	Размер частиц, нм
1. 0.05%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-1.2	21. 0.05%Rh/Pural MG70	1-1.2
2. 0.05%Pt/Siral 1*	"—"	22. 0.05%Rh/Siral 1	"—"
3. 0.05%Pt/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"	23. 0.05%Rh/Siral 10	"—"
4. 0.05%Pt/ Siral 10**	"—"	24. 0.05%Rh/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"
5. 0.05%Pt/ Pural MG70***	"—"	25. 0.05%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"
6. 0.005%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"	26. 0.005%Rh/Pural MG70	"—"
7. 0.005%Pt/Siral 10	"—"	27. 0.005%Rh/Siral 1	"—"
8. 0.005%Pt/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"	28. 0.005%Rh/Siral 10	"—"
9. 0.005%Pt/Pural MG70	"—"	29. 0.005%Rh/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"
10. 0.005%Pt/Siral 1	"—"	30. 0.005%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"
11. 0.05%Ru/Pural MG70	"—"	31. 0.05%Rh/Pural MG70	3-3.5
12. 0.05%Ru/Siral 1	"—"	32. 0.05%Rh/Siral 1	"—"
13. 0.05%Ru/Siral 10	1-1.2	33. 0.05%Rh/Siral 10	3-3.5
14. 0.05%Ru/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"	34. 0.05%Rh/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"
15. 0.05%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"	35. 0.05%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"
16. 0.005%Ru/Pural MG70	"—"	36. 0.005%Rh/Pural MG70	"—"
17. 0.005%Ru/Siral 1	"—"	37. 0.005%Rh/Siral 1	"—"
18. 0.005%Ru/Siral 10	"—"	38. 0.005%Rh/Siral 10	"—"
19. 0.005%Ru/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"	39. 0.005%Rh/SiO <sub>2</sub> силикагель	"—"
20. 0.005%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"	40. 0.005%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"—"

Siral 1\* - SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% мас. SiO<sub>2</sub>); Siral 10\* - SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% мас. SiO<sub>2</sub>); Pural MG70\*\*\* - MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 %мас. MgO).

В качестве исходных реагентов были взяты хлоридные соли родия и рутения и гексахлорплатинат, а в качестве растворителя и восстанавливающего агента - этиленгликоль и додециламин. В качестве агента блокирующего и контролирующего размеры наночастиц использовали, поли(винилпирролидон). Гидроксид натрия использовали для регулировки pH среды. Тoluол в реакции участвует в качестве разбавителя. Совокупность протекающих при этом реакций можно представить следующей схемой (в качестве примера приводится реакция с Ru):



Диапазон распределения наночастиц по размерам рассчитан методом рассеяния рентгеновских лучей под малым углом и термоэмиссионной гравиметрией и составлял 1.0-1.2; 3.0-3.5 нм. Для их стабилизации был использован додециламин. Полученные наночастицы были нанесены на различные подложки.

Все синтезированные нами образцы показали высокую эффективность в реакциях (6) и (7). Выборочные экспериментальные данные для каждого из металлов приведены на рис.5 и 6.

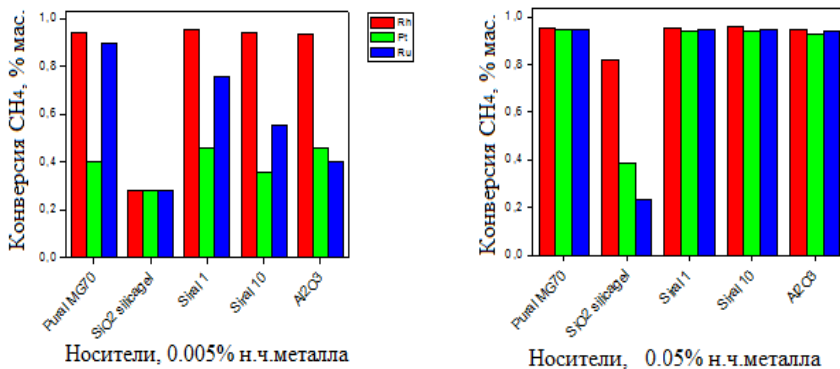
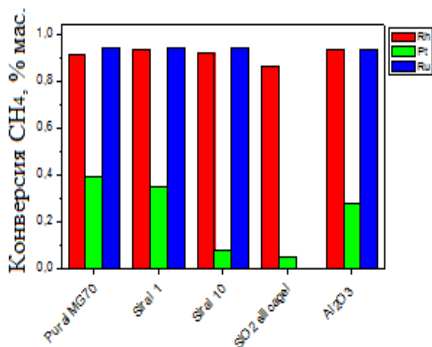
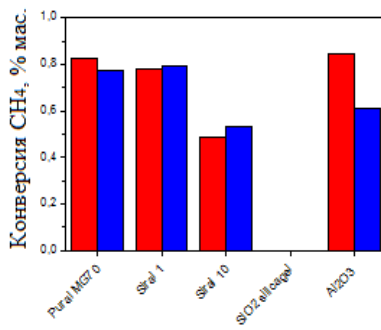


Рис.5. Изменение исходной конверсии CH<sub>4</sub> в зависимости от типа носителя, от вида и концентрации наночастиц металла в процессе парциального окисления метана



Носители, 0.05% н.ч.металла



Носители, 0.005% н.ч.металла

Рис.6. Изменение исходной конверсии CH<sub>4</sub> в зависимости от типа носителя, от вида и концентрации наночастиц металла в процессе углекислотной конверсии метана.

В присутствии катализатора с концентрацией активного компонента в количестве 0.05% мас. конверсия метана и кислорода в процессе парциального окисления составляла 93-95 и 100%. В процессе углекислотной конверсии метана конверсия метана снизилась до 83-85%, в то время как конверсия CO<sub>2</sub> была равна 95-98%. Катализаторы, содержащие наночастицы Ru и Rh, обладали относительно большей активностью. Наночастицы Ru, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1, 10% масс.SiO<sub>2</sub>) при времени работы 100-125 ч. не теряли свою активность, и работали стабильно без каких-либо изменений. После работы не было обнаружено отложения кокса на поверхности катализаторов. Pt-содержащие катализаторы показали сравнительно низкую активность и стабильность в обеих реакциях. Было обнаружено что природа носителей также влияет на конверсию метана. Металлы, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,10% масс.SiO<sub>2</sub>) более активны в процессах риформинга метана. SiO<sub>2</sub> обладает низкой, а MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -средней активностью.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1.Впервые разработаны и запатентованы новые высокоэффективные Fe, Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы для процесса получения водорода из воды при температурах 280-320<sup>0</sup>С на основе оригинальной

методики их приготовления в условиях пониженного атмосферного давления ( $P_{\text{ост.}} = 10\text{-}15$  мм р.ст).

2. Изучены закономерности протекания реакции конверсии воды на синтезированных катализаторах в зависимости от их химических, весовых и фазовых составов, вариантов предварительной обработки и режимных параметров проведения опытов; подобраны оптимальные каталитические системы и условия их работы, обеспечивающие 80-100% конверсию воды при температуре 280-320<sup>0</sup>С.

3. Установлено, что образующийся в реакции водород десорбируется в газовую фазу (~65%), а часть расходуется на образование гидридов внедрения (~35%), которые, в свою очередь, также могут восстанавливать оксиды Fe и Ni до их пониженных окислительных состояний.

4. Синтезированные катализаторы конверсии воды охарактеризованы спектральными и адсорбционными методами (ЭСДО, ЭПР, РФА, ЭА). Рентгенофазовый анализ Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после вакуумной обработки показал наличие фаз  $\alpha$ -Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; после обработки восстановителем -  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; после работы с водой Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO,  $\alpha$ -Fe, Ni. Метод (ЭСДО) не обнаруживает наличие оксидов на внешней поверхности образцов, а в объеме фиксируется наличие оксидов железа и никеля (метод РФА). Окисление железа и никеля кислородом происходит вначале на внешней поверхности пор, а по мере работы в режиме превращения воды происходит накопление оксидов уже во внутренней поверхности, на что указывает появление в спектрах ЭСДО п.п. ионов Ni<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в составе фаз NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5. Методом ЭПР установлено что, прокаливание катализатора в условиях пониженного давления приводит к образованию наноразмерных структур, радиусы которых составляет 8-12 нм, обладающих суперпара-ферромагнитными свойствами и активных в реакции получения водорода из воды при температуре 280-320<sup>0</sup>С.

6. Показано, что введение в реакционную зону монооксида углерода в качестве восстановителя обеспечивает проведение процесса в непрерывных условиях при стационарной активности катализатора. Предложена детализированная стадийная схема механизма конверсии воды на композиции Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

7. Показана принципиальная возможность получения метана взаимодействием диоксида углерода с водяным паром на модифицированном Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при температурах 280-320<sup>0</sup>С и атмосферном давлении.

8. В рамках совместных работ ИНХП НАН Азербайджана и Института катализа (Росток, ФРГ) по оригинальной методике синтезированы наночастицы благородных металлов (Pt, Ru, Rh), определено их распределение по размерам.

9. Разработаны новые высокоэффективные катализаторы для процессов парциального окисления и углекислотного риформинга метана в синтез-газ на основе наночастиц Pt, Ru и Rh, нанесенных на различные подложки.

10. Эти катализаторы характеризуются простотой и удобством приготовления, минимальным значением концентрации активного компонента, на носителе (0.05–0.005% мас.) устойчиво работают длительное время при малых временах контакта (0.131-0.306 г×с/мл) и постоянстве состава конечной реакционной смеси, близком к стехиометрическому, практически полным отсутствии коксообразования и остаточного кислорода в парциальном окислении метана.

11. На Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе показана эффективная возможность получения CO+H<sub>2</sub> в процессах углекислотной конверсии и парциального окисления метана. В течение 100-125 ч. была достигнута высокая конверсия CH<sub>4</sub> (90-95%) при селективности 95-97% по водороду.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Azərbaycan Respublikasının Patenti, İ 2009 0179
2. Azərbaycan Respublikasının Patenti, a 2011 0041
3. Kərimova Ü.N. Suyun katalitik parçalanması üsulu ilə hidrogenin alınması/ Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2008, s.92
4. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Гусейнова М.К.. Образование гидридов внедрения на катализаторе разложения воды/ Материалы конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» Ялта, Украина, 2009, с.34-35
5. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Джамалова С.А., Зейналова С.А. Разложение воды на Ni, Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе// Актуальные проблемы современной науки №6(50),2009, с.143-149
6. Керимова У.Н. Каталитическое разложение воды на Ni,Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе/ Материалы научной конференции аспирантов Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, Июнь-2009, с.152-155

7. Керимова У.Н. Водородопоглощительная способность Ni,Fe-содержащих систем / Материалы научной конференции аспирантов НАНА, Баку, 2010, с.165-168
8. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Садыхова У.Э., Аббасов Я.А., Ахвердиев Р.Б., Исмаилов Э.Г. Исследование Ni, Fe содержащих катализаторов разложения воды методами спектроскопии / Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку, 2010, с.206-207
9. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Садыхова У.Э., Зейналова С.А. Изучение характера изменения поглощительной способности от состава приготовленных систем на основе NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / II Всероссийская научная конференция с международным участием «Научное творчество XXI века», Красноярск, 2010, №4(10), Часть 10, с.33-34
10. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Ахвердиев Р.Б. Превращение воды на поверхности Ni,Fe, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-содержащих активных систем / Нефтепереработка, нефтехимия, катализ. Сборник трудов ИНХП НАНА, Баку-2010, с.185-192
11. Kərimova Ü.N., Qasimov A.Ə., İsmayılov E.H., Yusifov Y.H., Əliyev N.A., Nacızadə S.M., Zeynalova S.H. Fe, Ni, Al oksid əsəşli nanostrukturulu katalitik sistemlərin fiziki üsullarla tədqiqi və hidrogenin alınması istiqamətində istifadəsi imkanları / Ümummillı lider H.Əliyevin 88-ci ildönümünə həsr olunmuş respublika elmi konfransın materialları. Bakı, 2011, s.62
12. Керимова У.Н., Касимов А.А., Алиев Н.А., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Гаджизаде С.М. Исследование наноструктурированного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора разложения воды методом рентгенофлюоресцентной спектроскопии / Международный симпозиум «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» Минск, 2011, Сборник научных статей, с.242-247
13. Kərimova Ü.N., Qasimov A.Ə., İsmayılov E.H., Yusifov Y.H., Əliyev N.A., Nacızadə S.M. Nanostrukturulu dəmir əsəşli katalizatorların sintezi və sudan hidrogenin alınması reaksiyasında onların tədqiqi / Gənc alimlərin I Elm festivalı. Bakı, 2011, s.85
14. Керимова У.Н., Касимов А.А., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Алиев Н.А. Наноструктурированные катализаторы низкотемпературной генерации водорода / Материалы XIX Менделеевского съезда, Волгоград, 2011, с.25

15. Керимова У.Н., Касимов А.А., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Алиев Н.А. Наноструктурированные катализаторы получения водорода/ Материалы Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». 2011 г., т.2, с.239
16. Керимова У.Н. Наноструктурированные железосодержащие катализаторы получения водорода из воды: синтез и физико-химические характеристики / Azərbaycanın gənc kimyaçılarının respublika elmi konfransı. Sumqayıt, 2011, s.226-241
17. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Гаджизаде С.М. Механизм реакции превращения воды в присутствии катализатора Ni, Fe / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VI Respublika Elmi Konfransının materialları. 1Bakı, 2012, s.154
18. Керимова У.Н., Касимов А.А., Джафаров Р.П., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х., Тагиева Ш.Ф.. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующегося водорода / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку, 2012, с.353
19. Керимова У.Н., Касимов А.А., Тагиева Ш.Ф., Азизов А.Г., Гаджизаде В.С. Совместное превращение CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в углеводороды в присутствии гетерогенного катализатора Fe(Ni)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по нефтехимии. Баку, 2012, с.354
20. Касимов А.А., Джафаров Р.П., Тагиева Ш.Ф., Керимова У.Н., Гаджизаде С.М., Нуриев Ш.А., Зейналова С.Х.. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующегося водорода в присутствии гетерогенного катализатора Ni, Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Экоэнергетика, 2012, №2, с.38-43
21. Kerimova U.N., Gasimov A.A., Ismailov E.H., Yusifov Y.H, Hajizadeh S.M, Aliyev N.A. Nanostructured catalyst for decomposition of water based on activated alumina, iron, nickel oxides / Materials on 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. Munich, 2012, p.448
22. Керимова У.Н., Касимов А.А., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Аббасов, Я.А. In-situ ЭМР исследование наноструктурированных катализаторов разложения воды на основе активированных оксидов железа, алюминия и никеля / Материалы симпозиума «Современные проблемы нанокатализа» с международным участием. Ужгород, 2012, с.147-148.

23. Керимова У.Н., Касимов А.А., Ахмедов Ф.И., Кулиев А.Д., Тагиева Ш.Ф., Нуриев Ш.А. Влияние состава, способа приготовления и условий предварительной обработки оксидных Ni,Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов разложения воды на их электропроводность // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, №3(51), с.310-323
24. Рустамов М.И., Керимова У.Н., Касимов А.А., Гаджи-Касумов В.С., Тагиева Ш.Ф. К вопросу о методах получения водорода // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, №4, с.415-426
25. Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А., Азизов А.Г., Керимова У.Н., Гаджизаде С.М., Джафаров Р.П., Зейналова С.Х., Гаджи-Касумов В.С. Термодинамическое обоснование возможности получения углеводородов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, № 9, с.43-47
26. Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А., Азизов А.Г., Керимова У.Н., Нуриев Ш.А., Гаджи-Касумов В.С. Получение углеводородов из диоксида углерода и водяного пара / II Российско-Азербайджанский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Санкт-Петербург, 2013, с.79
27. Керимова У.Н. Механизм конверсии воды на FeNi- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе // Gənc Alimlərin Əsərləri, 2014, №9, s.67-71
28. Karimova U.N., Kasimov A.A., Rodemerck U., Kondratenko V.A., Sokolov S., Linke D., Kondratenko E.V. Effect of size and support on activity, selectivity and on-stream stability of Pt, Rh, and Ru nanoparticles in partial oxidation of methane to synthesis gas / Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources DGMK Conference . Berlin, 2014
29. Karimova U.N., Kasimov A.A., Kondratenko E.V., Gadjji-Kasumov V.S., Sokolov S.. POM performance of supported Rh, Ru and Pt nanoparticle catalysts/ 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists. Baku, 2014, p.359
30. Karimova U.N., Kasimov A.A., Rodemerck U., Kondratenko V.A., Sokolov S., Linke D., Kondratenko E.V. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Supported Well-defined Pt, Rh, and Ru Nanoparticles: Activity, Selectivity and Reaction Mechanism / International Conference Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, Berlin, 2014, p.237-242.



31. Керимова У.Н., Касимов А.А., Гаджизаде С.М., Тагиева Ш.Ф. Исследование влияния условий приготовления оксидных катализаторов на состав, морфологию поверхностного слоя методами сканирующей электронной и рентгеновской флуоресцентной микроскопии // Научно-технический журнал «ЭКОЭНЕРГЕТИКА», 2014, №2, с.38-45.
32. Karimova U., Kasimov A., Sokolov S., Kondratenko E.V. Partial oxidation of methane over supported well-defined Rh, Ru and Pt nanoparticles/ Norddeutsches Doktorandenkolloquium de Anorganischen Chemie. Rostock, 2014, p.67.
33. Karimova U., Kasimov A., Tagieva Sh., Jafarov R., Hajizadeh S., Ismailova Z. Thermodynamics of the process of generation hydrocarbons from water and carbon dioxide/ International conference "Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials". Baku, 2015, p.84.

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за помощь и консультации научному руководителю д.т.н, профессору Азеру Касимову, д.х.н., профессору Вели Гаджи-Касумову, д.х.н., профессору Евгению Кондратенко, доктору Давиду Линке (Росток, ФРГ), а также всем сотрудникам ИНХП НАНА и Института катализа (Росток, ФРГ), принимавшим участие в работе.*

## ÜLVİYYƏ NİZAMİ qızı KƏRİMOVA

### SU, METAN VƏ CO<sub>2</sub> ƏSASINDA HİDROGENLİ QAZ QARIŞIQLARININ ALINMASI PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI

#### Xülasə

Mülayim temperatur şəraitində suyun konversiyası üçün yüksəkeffektli Fe,Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tərkibli yeni katalitik sistemlər yaradılmış və patentləşdirilmişdir. Proses üçün, nümunələrin aşağı təzyiqlik şəraitində közərdilməsinə əsaslanan katalizatorların sintezinin orijinal üsulu təklif olunmuşdur. Sintez olunmuş katalizatorlar üzərində suyun konversiyasının getmə qanunauyğunluqları detallı şəkildə tədqiq edilmişdir. 280-320<sup>0</sup>C temperaturda suyun 85-90%-lik konversiyasını təmin edən katalizatorun optimal tərkibi və reksiyanın aparılma şəraiti seçilmişdir. Reaksiya qarışığına karbon monooksidin daxil edilməsi, prosesin katalizatorun davamlı aktivliyi şəraitində həyata keçirilməsini təmin edir. Sintez olunmuş katalizatorların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, onların quruluşu, faza, səth və həcm xassələri tədqiq edilmişdir. Suyun konversiyası reaksiyasının getmə mexanizmi müəyyən edilmiş, katalitik sistemin ayrı-ayrı komponentlərinin yekun prosesə təsiri araşdırılmışdır.

Modifikasiya olunmuş Fe,Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tərkibli katalizatorun iştirakında ilk dəfə olaraq mülayim temperatur şəraitində su buxarı ilə karbon dioksidin qarşılıqlı təsirindən metanın alınmasının prinsipial mümkünlüyü göstərilmişdir.

AMEA Neft Kimya Prosesləri İnstitutu və Kataliz İnstitutu (Rostok, Almaniya) ilə müştərək əməkdaşlıq çərçivəsində metanın sintez-qaza parsial oksidləşməsi və karbon dioksid iştirakı ilə riforminqi prosesləri üçün koksəmələgəlməyə qarşı yüksək dayanıqlılığa, kiçik kontakt müddətində işləyə bilmək qabiliyyətinə malik, Pt, Ru və Rh əsaslı nanoquruluşlu katalizatorların sintezinin orijinal üsulu işlənib hazırlanmışdır. Metanın sintez-qaza parsial oksidləşməsi və karbon dioksid iştirakı ilə riforminqi prosesləri həmçinin dəmir-nikel əsaslı katalizatorların iştirakında da tədqiq edilmişdir.

**ULVIYYA NIZAMI gizi KARIMOVA**

**INVESTIGATION OF OBTAINING PROCESSES OF  
HYDROGEN-CONTAINING GAS MIXTURES IN THE  
BASE OF WATER, METHANE AND CO<sub>2</sub>**

**Summary**

New high-performance catalytic systems of Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for conversion of water at moderate temperatures and high conversion have been developed and patented. The original method for synthesis of catalysts for this process, based on the calcinations of samples under low pressure has been offered. The pattern of relationship of conversion of water on synthesized catalysts has been studied in detail. The optimal compositions and reaction conditions providing 85-90% wt. conversion of water at 280-320<sup>0</sup>C have been selected. Introduction of carbon monoxide to the reaction mixture allows realizing the process under constant activity of catalyst. Oxygen in the final gas mixture is practically absent, and the whole cycle is consumed within the reaction. Physicochemical characteristics of the synthesized catalysts have been studied, as well as the structure, phase, surface and bulk properties have been defined. The mechanism of the water conversion reaction have been established, the contribution of individual components of the catalytic system in the overall process clarified.

For the first time, on the modified Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the principal possibility of obtaining of methane by the interaction of carbon dioxide with steam at moderate temperatures have been introduced.

As a part of the agreement between IPCP ANAS and the Institute of Catalysis (Germany, Rostock), the original method of synthesis of nanostructured catalysts based on Pt, Ru, and Rh that are highly resistant to coking and capable of operating at low contact times for the processes of partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas was designed. In addition, the processes of partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas in the presence of iron-nickel catalysts have been studied.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akademik Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV adına**  
**NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazma hüququnda*

**ÜLVİYYƏ NİZAMİ QIZI KƏRİMOVA**

**SU, METAN VƏ CO<sub>2</sub> ƏSASINDA HİDROGENLİ QAZ  
QARIŞIQLARININ ALINMASI PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 3321.01 - Neft-qaz-daş kömür emalı və texnologiyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**Bakı – 2015**