



AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA ELMİN İNKİŞAFI FONDU

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkışafı Fonduun
elmi-tədqiqat programlarının, layihələrinin və digər elmi tədbirlərin
maliyyələşdirilməsi məqsədi ilə qrantların verilməsi üzrə
2011-ci ilin 1-ci müsabiqəsinin (EIF-2011-1(3)) qalibi olmuş
və yerinə yetirilmiş layihə üzrə

YEKUN ELMİ-TEXNİKİ HESABAT

Layihənin adı: Nanostrukturlaşmış Fe_2O_3 tərkibli katalizatorların sintezi və onların sudan hidrogenin alınması reaksiyasında tədqiqi

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: Qasımov Azər Əli Bala oğlu

Qrantın məbləği: 60 000 manat

Layihənin nömrəsi: EIF-2011-1(3)-82/63/4-M-63

Müqavilənin imzalanma tarixi: 22 dekabr 2011-ci il

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: 24 ay

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): 1 yanvar 2012-ci il – 1 yanvar 2014-cü il

Diqqət! Bütün məlumatlar 12 ölçülü Arial şrifti ilə, 1 intervalla doldurulmalıdır

Diqqət! Uyğun məlumat olmadığı təqdirdə müvafiq bölmə boş buraxılır

Hesabatda aşağıdakı məsələlər işıqlandırılmalıdır:

1 Layihənin həyata keçirilməsi üzrə yerinə yetirilmiş işlər, istifadə olunmuş üslub və yanaşmalar

Təqdim olunan layihənin yerinə yetirilməsi üçün ədəbiyyat materialları araşdırılmışdır. Dünyada oxşar tədqiqatlar aparılan elmi mərkəzlərin işi ilə tanış olmuşdur. Bu mövzuda 80-ə qədər ədəbiyyat toplanmışdır. Aparılaçaq elmi tədqiqat işlərinin həyata keçirilməsi üçün laboratoriyyada mövcud olan aparat və qurğular işçi vəziyyətə gətirilmişdir. Layihənin yerinə yetirilməsinin 2-ci mərhələsində suyun aşağı temperaturlu termokatalitik parçalanması üçün dəmir tərkibli katalizatorlar hazırlanmışdır. Suyun parçalanması reaksiyasının aparılmasında daha effektli katalizatorun seçilməsi üçün NiO , Fe_2O_3 və $\gamma-Al_2O_3$ tərkibli seriya katalizatorlar hazırlanaraq tədqiq edilmişdir. Nümunələrdə Fe_2O_3 -ün miqdari (%) geniş intervalda götürülmüşdür. Həmcinin katalizatorlar müxtəlif şəraitlərdə - atmosfer təzyiqində və aşağı təzyiq şəraitində (vakuum) hazırlanmışdır. Hazırlanma mərhələsində katalizatorların quruma və közərmə müddətləri, həmcinin temperaturları geniş diapazonda dəyişdirilərək bu parametrlərin katalizatorun

keyfiyyətinə, aktivliyinə, alınan fazaların konsentrasiyasına təsiri tədqiq olunmuşdur.

Katalizatorun faza tərkibi və strukturu rentgen-faza, rentgen-flüoressent, diffuz əksetmənin elektron spektroskopiyası, elektron maqnit rezonansı metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

Hazırlanmış katalizator nümunələri suyun katalitik çevrilməsi prosesinə tətbiq edilmişdir.

Proses, laboratoriya şəraitində, atmosfer təzyiqində axınlı qurğuda aparılmışdır Hesabat dövründə sintez olunmuş Ni, Fe/ γ -Al₂O₃ katalizatoru üzərində reduksiyaedicinin iştirakı ilə suyun termokatalitik çevrilməsi prosesində tədqiq edilmiş, CO-in, CO-CO₂ qarışığının prosesin fasılışlılığını və H₂O-nun konversiyasına, CO-nun iştirakı ilə H₂O-nun çevrilməsinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Eyni zamanda CO₂-nin H₂O ilə birgə termokatalitik çevrilməsi nəticəsində hidrogenin və karbohidrogenlərin alınması mümkünlüyü araşdırılmışdır.

Verilmiş şəraitdə reaksiyaların getmə mümkünluğunü qiymətləndirmək məqsədilə onların izobar-izotermiki potensialları hesablanmışdır. Tarazlıq sabitləri hesablanaraq tarazlıq qatılıqları tapılmışdır.

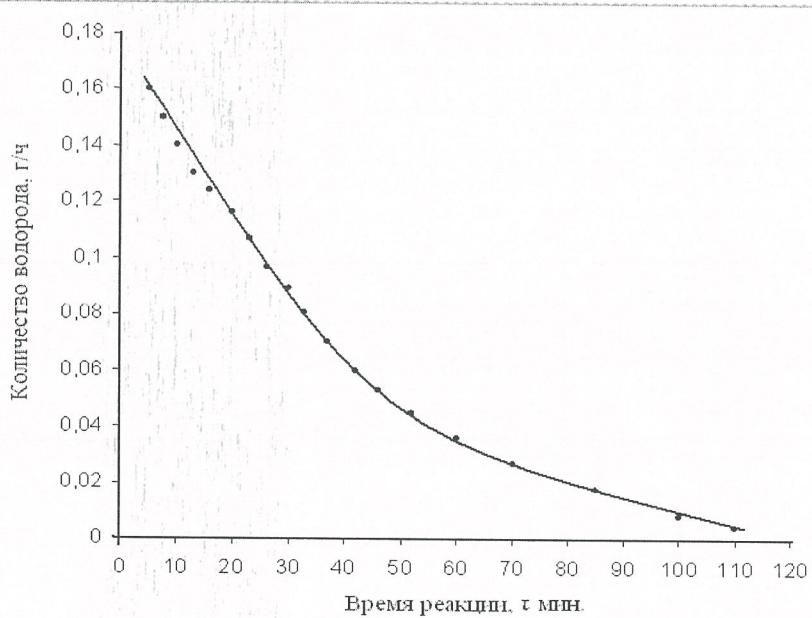
Tərkibi 4-cü dövrün VIII qrup elementləri - nikel və dəmirdən ibarət olan sistemlə hazırlanmışdır. Əlaqələndirici komponent kimi hissəciklərinin ölçüləri 0,05-0,063 mm ola γ -Al₂O₃ fraksiyasından istifadə olunmuşdur. Bu fraksiya nikel nitrat Ni(NO₃)₂·6H₂O və dəmir oksidi Fe₂O₃ ilə birgə mexaniki qarışdırma üsulu ilə qarışdırılaraq distillə olunmuş sə ilə məhlul hazırlanmışlar. Alınmış məhlul bərabər paylanma məqsədi ilə 48 saat müddətində saxlanılmışdır. Sonra bu qarışq 90-100°C temperatura qədər qurudularaq pasta şəklin gətirilmiş, diametrləri 2-3 mm olan dənəciklər şəklində formalasdırılmışdır. Formalasdırıldıqdan sonra katalizator dənəcikləri 24 saat müddətində 600-620°C temperaturunda aşağı təzyiq şəraitində közərdilmişdir. Nümunələrin aşağı təzyiq şəraitində hazırlanması yüksək xüsusi səthə malik nümunələrin alınmasına (120 m²/q) və nümunələrdəki məsamələrin dar intervalda dəyişməsinə şərait yaradır. Katalizatorda olan 8% məsamələrin diametri 6-10 nm intervalında dəyişir.

Közərdilmənin aşağı təzyiq şəraitində aparılması katalizatorun hissəciklərini nanostrukturlaşmış vəziyyətə keçməsinə səbəb olur. Bu zaman oksigen vakansiyaları yaranı ki, bu vakansiyalar da aktiv mərkəz rolunu oynayırlar. Bu mərkəzlərdə su molekulları adsorbsiya olunur və vakansiyalar oksigenlə dolur. Bu zaman hidrogenin ayrılır və katalizatorun aktivliyi aşağı düşür.

Hazırlanmış sistemlərin suyun parçalanması reaksiyada aktivliklərinin tədqiqi 280-300°C temperaturda axınlı reaktorda yoxlanılmışdır. Nəzərə alsaq ki, suyun parçalanması reduksiya olunmuş dəmir üzərində gedir (Fe⁰), katalizator bu məqsədlə əvvəcədən H₂ (CO) ilə 600-620°C temperaturlarda, 12-15 saat müddətində reduksiya olunmuşdur. Dəmirin reduksiya olunma dərəcəsi alınmış suyun miqdarına əsasən müəyyən olunmuşdur.

İkinci halda katalizatorun aktivləşdirilməsi suyun parçalanması reaksiyası zaman alınan hidrogenin hesabına baş vermişdir. Uyğun olaraq katalizatorun iş müddətinin alınmış hidrogenin miqdardan asılılığı müəyyən edilmişdir.

Hidrogenin miqdarının katalizatorun iş müddətindən asılılığını əks etdirən qrafik tərti edilmişdir. Sistemə su 7,2 sm³/ saat miqdarında verilmişdir.



115 dəqiqə müddətində alınmış hidrogenin ümumi miqdarnı təyin etmək üçün tənlik tərtib olunmuşdur:

$$y = 0,00002x^2 - 0,0033x + 0,1707$$

Tənliyi (1) ineqrallayaraq və ineqralı açaraq əyrinin sahəsini təyin edirik:

$$S = \left(0,00002 \frac{\tilde{o}^3}{3} - 0,0033 \frac{\tilde{o}^2}{2} + 0,1707 \tilde{o} \right) \Big|_{x_0}^{x_1}$$

x_0 və x_1 -in qiymətlərini yerinə yazılıraq sahə hesablanmışdır: $S = 0,3068 \text{ г/ч}$. Bu qiymət alınmış hidrogenin miqdarnı göstərir.

İlk 5 dəqiqə qazda müşahidə edilən hidrogenin miqdarı nəzərə alınmamışdır. Belə ki, təklif etdiyimiz metodikaya əsasən katalizatorun hazırlanması mərhələsində tam reduksiya etmək lazımdır. Bu zaman katalizator reduksiyaedici agent ilə edukiya olunur. Nəticədə hidrogenin bir hissəsi $G_2^{H_2}$ katalizatorun səthində adsorbsiya olunur və ya hidridlər şəklində $G_3^{H_2}$ yaxud reaksiya zonasında həcmidə $G_4^{H_2}$ saxlanılır. Sistemə suyun verilməsi zamanı hidrogenin sistemdən çıxarılması məqsədi ilə sistemə təsirsiz qaz (helium) verilir və hidrogenin sistemdən tam təmizlənməsinə qədər davam etdirilir $\sum(G_2 + G_3 + G_4)$. Təsirsiz qazın temperaturu suyun parçalanması temperaturuna uyğun olur ($t = 280-300^\circ\text{C}$).

İlk 5 dəqiqə müddətində adsorbsiya olunmuş hidrogenin tam desorbsiyası baş verir ki, bu hidrogen də prosesdən alınmış hidrogenlə cəmlənir.

$$\sum(G_2 + G_3 + G_4) = 0$$

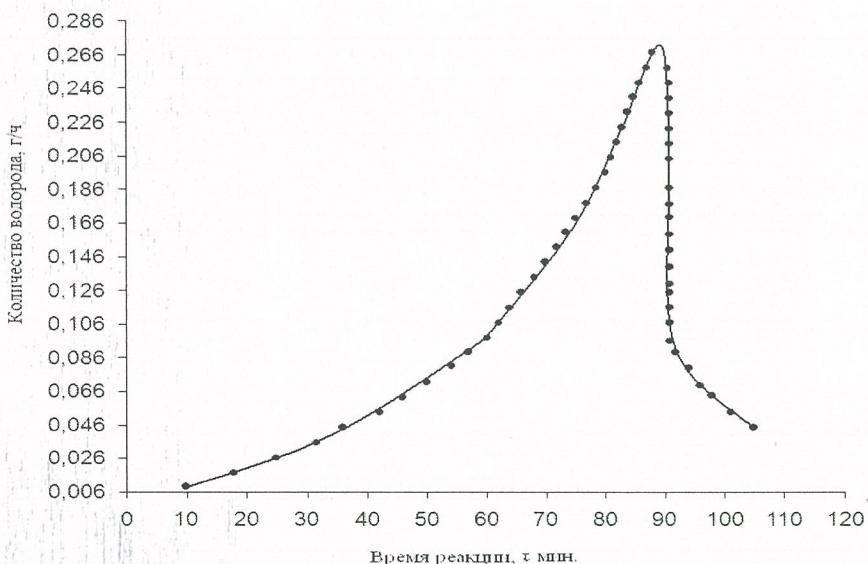
İkinci mərhələdə proses reduksiya olunmamış katalizatorun iştirakında öyrənilmişdir. Bu zaman prosesin ilkin mərhələsində alınmış hidrogen katalizatorun reduksiyasına sərf olunur. Həmçinin hidridlərin alınması ($G_3^{H_2}$) müşahidə olunur. Lakin Al_2O_3 ($G_2^{H_2}$) hidrogenin adsorbsiyası baş vermir. Belə ki su buxarı hidrogenin desorbsiyaedici agent hesab olunur və hidrogenin katalizator səthində adsorbsiyasının qarşısını alır. Prosesdə müşahidə olunan hidrogenin miqdarı aşağıdakı formul üzrə hesablanmışdır:

$$G_{\text{naði}}^{H_2} = G_1^{H_2} - G_5^{H_2}$$

Burada: $G_1^{H_2}$ - suyun parçalanmasından alınan hidrogenin miqdari;

$G_5^{H_2}$ - metal oksidlərinin reduksiyasına sərf olunan hidrogenin miqdari.

Proses qrafiki olaraq aşağıdakı şəkildə təsvir oluna bilər:



Burada əyrinin artan hissəsi metalların reduksiyasına sərf olunan hidrogenin miqdarının çıxməq şərti ilə prosesdə alınmış hidrogenin miqdarını göstərir. Prosesdə 90 dəqiqə müddətində oksidləşmə reaksiyalarının reduksiya reaksiyalarında daha sürətlə getməsi müşahidə olunur.

Əyrinin artan hissəsi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$y = 0,719x^3 - 0,2394x^2 + 0,1578x - 0,006$$

Bu tənliyi integrallayaraq aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$S = \left(0,179 \cdot \frac{x^4}{4} - 0,2394 \cdot \frac{x^3}{3} + 0,1578 \cdot \frac{x^2}{2} - 0,006x \right) \Big|_{x_0}^{x_1}$$

$x_0 = 0,0833$ və $x_1 = 1,4166$ qiymətlərini hesablayaraq $S = 0,10295$ г/г qiymətini alırıq ki, bu da prosesin 90 dəqiqəsində müşahidə olunan hidrogenin miqdarına uyğun gəlir.

Əyrinin azalan hissəsi üçün aşağıdakı tənlik tərtib olunmuşdur:

$$y = 1,1616x^2 - 4,319x + 4,0313$$

Tənliyi integrallayaraq və x_1 və x_2 -nin qiymətlərini yerinə qoysaq

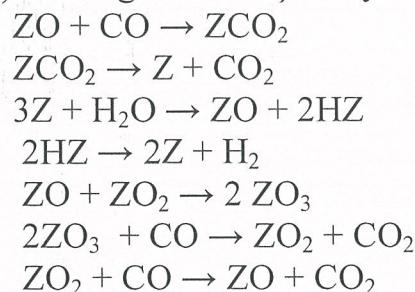
$$S = \left(1,1616 \cdot \frac{x^3}{3} - 4,319 \cdot \frac{x^2}{2} + 4,0313x \right) \Big|_{1,4166}^2 tənliyini almış oluruq ki, bu da prosesin 90$$

dəqiqəsindən 2 saata qədər olan muddətdə alınmış hidrogenin miqdarını göstərir.

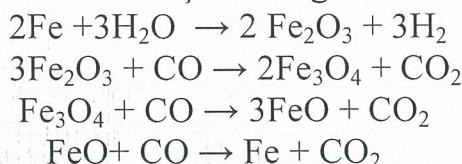
Əyrinin maksimim nöqtəsində 85 dəqiqədə hidrogenin miqdarı 0,379 q/saatə bərabərdir. Əgər bu miqdardan birinci hissədə müşahidə etdiyimiz hidrogenin miqdarını çıxsaq reduksiyaya sərf olunmuş hidrogenin miqdarını almış oluruq. 0,379 г. - 0,103 г. = 0,276 г.

Katalizatorun yüksək temperaturda və aşağı təzyiq şəraitində termiki emalı zamanı nanostrukturlaşmış vəziyyətin əmələ gəlməsi ilə katalizator səthindəki vakant yerlərin (aktiv

mərkəzlər) nizamlanması baş verir. Bu mərkəzlərdə (Z), su adsorbsiya olunur, oksigen-hidrogen əlaqəsi zəifləyir və $280-320^{\circ}\text{C}$ -də oksidləşmiş mərkəzlərin əmələ gəlməsi və hidrogenin desorbsiya olunması ilə suyun tam parçalanması baş verir. Oksidləşmiş mərkəzlər FeO (ZO), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZO}_2)$ və $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ZO}_3)$ ibarətdir. Sistemə verilən reduksiyaedici agent – oksidləşmiş mərkəzlərdə olan oksigenlə reaksiyaya daxil olur və reduksiya olunmuş mərkəzlərin (Z) əmələ gəlməsinə şərait yaradır. Bunu aşağıdakı mexanizm üzərzə:



və ya stexiometrik tənliliklər şəklində göstərmək olar.



Reaksiyada karbon monoooksidin reduksiyaedici kimi iştirakı katalizatorun aktiv fəzasi- sərbəst dəmirin oksidləşməsinin qarşısını alır. Karbon monoooksidi (CO) tərkibində CO olan qazlardan (termiki, katalitik krekinq qazları) əldə etmək olar.

Suyun parçalanması prosesinin material balansı

Vaxt, dəq.	Suyun sərfi, sm^3/saat	Katalizatorun tərkibində Fe miqdari, q	Verilən H_2O , q	Alınan hidrogenin nəzəri cəhətdən	Çevrilmiş suyun miqdarı, q (K_2)	Çevrilənməmiş suyun miqdarı, q	$\kappa = \frac{k_1}{k_2}$
115	7,2	8,46	13,44	3,63	9,10	4,34	2,51

Katalizatorun tərkibindəki dəmirin 8,46 q. 3,63 q. miqdardında su çevrilə bilər. Lakin bu miqdar (k_1) bizim halda 9,1 q.-dır (k_2). K – alınan hidrogenin nəzəri cəhətdən mümkün miqdarinin alınmış miqdara olan nisbətidir və bu qiymət $2,51$ ($\kappa = \frac{k_1}{k_2}$) təşkil edir.

İkinci mərhələdə proses reduksiyaedici agentin iştirakında öyrənilmişdir. Prosesdə istifadə olunan reaktorun həcmi 2 litr götürülmüşdür. Katalizatorun tərkibi - Fe_2O_3 , NiO , Al_2O_3 -dən ibarətdir. Katalizatorun tökmə sıxlığı - 0.8083q/sm^3 -dir. Bunlara əsasən, hesablama yolu ilə müəyyən olunmuşdur ki, proses üçün 1,60 kq katalizator lazımdır. Katalizatorun tərkibinin -65% Fe_2O_3 , 15% NiO , 20% Al_2O_3 ibarət olduğunu nəzərə alsaq, onda, katalizatorun tərkibində Fe_2O_3 -ün miqdarı 1.05 kq olacaq. Oksidin tərkibdə dəmirin

miqdarı 0,74kq-dır.

Reaksiya üzrə sudan hidrogen alınmasında lazım olan CO-nun miqdarı 311q/s, və ya 249 litr/s-dır. Bu zaman miqdarı 489q/ s və ya 249 litr/ s olan CO_2 əmələ gəlir.

CO alınması qovşağının material balansı, q/saat $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$		
Verilir	Alınır	
CO_2	C	CO
245	67	311

Gələcəkdə karbon monooksidin istehsalında alınan karbon dioksidin karbonun yenidən reaktora qaytarılması məsələsi də nəzərdə tutulur. Reaksiyaya əsasən C sərfi 0,13kq-dır.

Hidrogenin alınması qovşağının material balansı, q/saat $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$			
Verilir	Alınır		
H_2O	CO	H_2	CO_2
200	311	22	489

Proses endotermik şəraitdə (enerjinin udulması ilə) baş verir.

Hesabat dövründə sintez olunmuş Ni, Fe/ γ - Al_2O_3 katalizatoru üzrində reduksiyaedicinin iştirakı ilə suyun termokatalitik çevrilməsi prosesində tədqiq edilmiş, CO-in, CO-CO₂ qarışığının prosesin fasılısızlığını və H₂O-nun konversiyasına, CO-nun iştirakı ilə H₂O-nun çevrilməsinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Eyni zamanda CO₂-nin H₂O ilə birgə termokatalitik çevrilməsi nəticəsində hidrogenin və karbohidrogenlərin alınması mümkünüyü araşdırılmışdır.

Verilmiş şəraitdə reaksiyaların getmə mümkünüyünü qiymətləndirmək məqsədilə onların izobar-izotermiki potensialları hesablanmışdır. Tarazlıq sabitləri hesablanaraq tarazlıq qatılıqları tapılmışdır.

Hesabat dövründə layihənin əvvəlki mərhələlərində aparılmış tədqiqatlardan alınmış nəticələr ümumiləşdirilərək yekun elmi-texniki hesabat hazırlanmışdır

- 2 illik-100%
Yerinə yetirilib - 100%
(burada doldurmali)

- 3 Hesabat dövründə alınmış **elmi nəticələr** (onların yenilik dərəcəsi, elmi və təcrubi əhəmiyyəti, nəticələrin istifadəsi və tətbiqi mümkün olan sahələr aydın şəkildə göstərilməlidir)

Rentgen-faza analizinin nəticələri göstərmişdir ki, katalizatorun tərkibində FeO , Fe_2O_3 , NiO , NiAl_2O_4 , FeAl_2O_4 tipli oksid və spinel tipli birləşmələr mövcuddur. NiAl_2O_4 , FeAl_2O_4 spinel tipli birləşmələr katalizatorun mexaniki möhkəmliyini təmin edir. Diffuz əksetmənin elektron spektroskopiyası metodu da həmçinin katalizatorda bu birləşmələrin mövcudluğunu təsdiq etmişdir. FeO və Fe_2O_3 katalizatorun aktivləşdirilməsi zamanı reduksiya olunaraq Fe^0 vəziyyətinə keçir. Katalizatorun aktivləşdirilməsi vakuum şəraitində aparılır. Elektron maqnit rezonansı spektroskopiyasının nəticələri göstərir ki, vakuum şəraitində hazırlanmış katalizatorlarda aktiv

komponentlər nanostrukturlaşmış vəziyyətdədir. Rentgen-fluorescent spektroskopiya metodu ilə katalizatorun strukturu tədqiq olunaraq müəyyən olunmuşdur kiç vakuum şəraitində hazırlanmış katalizator nümunələrində oksigen vakansiyaları yaranır. Bu vakansiyalar katalizatorda aktiv mərkəz rolunu oynayır.

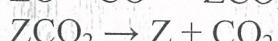
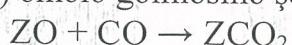
Elektron magnit rezonansı (EMR) metodu ilə müəyyən olunmuşdur ki, istər atmosfer, istərsə də vakuumin şəraitində hazırlanmış katalizatorlarda tərkibində aktiv komponent kimi yalnız Ni saxlayan nümunələr regenerasiyadan sonra effektib g-faktoru 2,2 bərabər və nikel/nikel oksidin ultradispers superpara/ferromaqnit hissəciklərinə aid signallarının eni $\Delta H = 105\text{--}260$ mT olan cüzi assimmetrik EMR signallar verirlər. Bu hissəciklərin EMR signalları 3-4 dəfəli oksidləşmə-reduksiya prosesləri zamanı dəyişməz olaraq qalır. Tərkibində nikelden əlavə dəmir də saxlayan nümunələrdə signalların eni $\Delta H = 115\text{--}260$ mT və $g = 2.0 \text{ -- } 3.4$ superpara/ və ferromaqnit hissəcikləri müşahidə olunur.

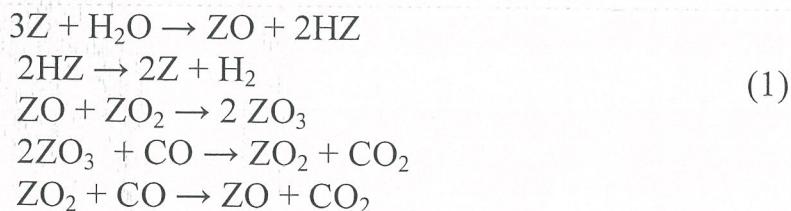
Bu tədqiqatların nəticələri nümunələrdəki aktiv komponentlərin halini diferensiallamağa, nümunələrdə reduksiya mühitində yaranmış metallik və oksid fazaları, həmçinin nanoölçülü maqnit hissəciklərini identifikasiya etməyə imkan verir. Müəyyən olunmuşdur ki, aktiv komponenətlərin superparamaqnit hissəciklərini özündə saxlayan nümunələr suyun parçalanması reaksiyasında daha çox aktivlik göstərirlər. Katalitik xüsusiyyətlərin yoxlanılması üçün müxtəlif tərkibli nümunələr reaksiya mühitində yoxlanılaraq optimal tərkibli nümunə seçilmişdir.

Tədqiqatlar göstərmışdır ki, tərkibində 15% - NiO, 65% - Fe_2O_3 və 20% - Al_2O_3 olan nümunələr daha çox aktivlik göstərirlər. Həmin katalizator üzərində prosesin müxtəlif parametrləri – xammalın həcmi süreti, temperaturun prosesə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, həcmi süretin 0.11 saat^{-1} -dən 0.41 saat^{-1} -ə qədər artırılması ilə konversiya nəzərə çarpacaq dərəcədə aşağı düşür. Həmçinin temperaturun 260°C -dən aşağı və 300°C -dən yuxarı qaldırılması da öz növbəsində prosesə mənfi təsir göstərir, konversiya azalır. Suyun çevrilməsi reaksiyası reduksiya olunmuş dəmir üzərində baş verir. Nikel isə reaksiyada iştirak etmir. Onun rolu dəmirin müəyyən ölçüyə malik hissəciklərinin modifikasiya etmək və stabillaşdırılməkdən ibarətdir. Prosesin fasılısızlığını təmin etmək üçün reaksiya zamanı alınan oksid strukturların reaksiya şəraitində reduksiya edilməsi nəzərdə tutulmuşdur. Bunun üçün proses reduksiyaedici mühitində aparılır. Reduksiyaedici kimi CO-nun istifadə olunması oksid fazaları reduksiya edərək onların aktiv halda saxlanılmasını təmin edir. Beləliklə də prosesin fasılısızlığı təmin olunur

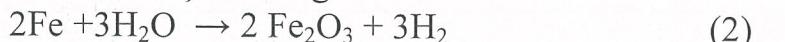
Oksid katalizatorları üzərində reduksiyaedicinin iştirakı ilə suyun çevrilməsi prosesinin mexanizmi hazırlanmışdır. Hidrogenin alınması prosesinin riyazi modeli və sistemə verilən reduksiyaedicinin miqdardından asılı olaraq material balansı tərtib edilmişdir. Elmi yenilik – müəlliflər tərəfindən reduksiyaedici kimi istifadə olunan hidrogenin əvəzinə karbon monooksidin istifadə olunmasıdır. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, verilmiş katalizatorlar üzərində, H_2 -nin iştirakı ilə CO_2 -nin H_2O -nun birgə termokatalitik çevrilməsindən karbohidrogenlər (CH_4 və C_2H_6) alınır.

Katalizator aşağı temperaturda və atmosfer təzyiqində termiki emala məruz qalır. Bu zaman nanostrukturlaşmış vəziyyətin əmələ gəlməsi ilə katalizator səthindəki vakant yerlərin (aktiv mərkəzlər) nizamlanması baş verir. Bu mərkəzlərdə (Z), su adsorbsiya olunur, oksigen-hidrogen əlaqəsi zəifləyir və $280\text{--}320^\circ\text{C}$ -də oksidləşmiş mərkəzlərin əmələ gəlməsi və hidrogenin desorbsiya olunması ilə suyun tam parçalanması baş verir. Oksidləşmiş mərkəzlər FeO (ZO), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZO}_2)$ və $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ZO}_3)$ ibarətdir. Sistemə verilən reduksiya olunmuş CO agenti dəmir oksidində olan oksigeni bağlayır və reduksiya olunmuş mərkəzlərin (Z) əmələ gəlməsinə şərait yaradır. Sxem üzrə bunu bu aşağıdakı mexanizm





və ya stexiometrik tənliklər şəklində göstərmək olar.



Karbon monooksidin rolü reaksiyada suyun parçalanması nəticəsində əmələ gələn oksigenlə qarşılıqlı əlaqə ilə bağlıdır. Reaksiyada karbon monooksidin reduksiyaedici kimi iştirakı katalizatorun aktiv fazası- sərbəst dəmirin oksidləşməsinin qarşısını alır. Karbon monooksidi (CO) tərkibində CO olan qazlardan (termiki, katalitik krekinq qazları) əldə etmək olar.

Təcrübələr 280^0C temperaturda, karbon monooksid ilə sistemə verilən suyun müxtəlif mol nisbətində aparılmışdır. Reaksiya zonasına verilən suyun sürəti $1,2 \text{ s}^{-1}$ (mayeyə görə) təşkil edir. Göstərilən şəraitdə hidrogenin çıxımı $11,11\%$ olmaqla suyun 100% çevrilməsi baş verir. 1000 saat ərzində katalizatorun aktivliyinin aşağı düşməsi müşahidə olunmamışdır.

Karbon monooksidin verilən suya nisbəti $1,2:1,0$ mol/mol olduqda çevrilmiş suyun miqdarı 100% , hidrogenin çıxımı $11,11\%$ küt. olur. Reaksiyanın temperaturunu 300^0C -ə qədər qaldırıldığda hidrogenin çıxımı $11,11\%$ olmaqla suyun konversiyası $100\%-təşkil$ edir. Lakin temperatur 320^0C artırıldığda suyun konversiyası və hidrogenin çıxımının aşağı düşməsi müşahidə olunur.

Karbon monooksidin aşağı qatılıqlarında $0,8:1,0$ mol/mol, 240 , 260 , 280 və 320^0C temperaturlarda suyun konversiyası və hidrogenin çıxımının aşağı düşməsi müşahidə olunur.

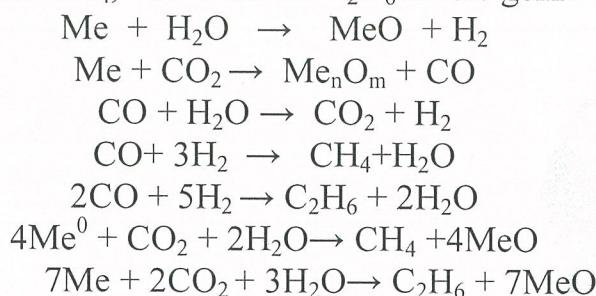
Aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, optimal şəraitdə verilən katalizator iştirakı ilə suyun çevrilməsi reaksiyasında karbon monooksidin suya nisbəti $1,0:1,0$ mol/mol, 280 - 300^0C -də suyun $100\%-li$ çevrilməsi baş verir. Hidrogenin çıxımı $11,11\%$ olur.

Cədvəl 1

CO:H₂O-nun müxtəlif nisbətlərində 240-320°C temperaturlarda Fe-tərkibli katalizator iştirakı ilə suyun çevrilməsi (prosesin getmə müddəti>1000 saat)

Nö	Temperatur, °C	CO:H ₂ O nisbəti	Konvers, küt%	H ₂ çıxımı,küt %
1	280	1,0:1,0	100	11,11
2	280	1,2:1,0	100	11,11
3	300	1,0:1,0	100	11,11
4	300	1,2:1,0	100	11,11
5	280	0,8:1,0	87	9,60
6	300	0,8:1,0	87	9,60
7	240	0,8:1,0	68	7,56
8	240	1,0:1,0	74	8,22
9	240	1,2:1,0	74	8,22
10	260	0,8:1,0	76	8,44
11	260	1,0:1,0	80	8,88
12	260	1,2:1,0	80	8,88
13	320	0,8:1,0	79	8,78
14	320	1,0:1,0	82	9,11
15	320	1,2:1,0	82	9,11

Prosesin texniki parametrləri- həcmi sürət, kontakt müddəti və s. təyin edilmişdir. Reaksiya atmosfer təzyiqində və $280\text{-}400^{\circ}\text{C}$ temperaturlarında aparılıb. İlkin tədqiqatlar göstərdiki, 300°C temperaturda CH_4 , 400°C -də isə C_2H_6 əmələ gəlir.



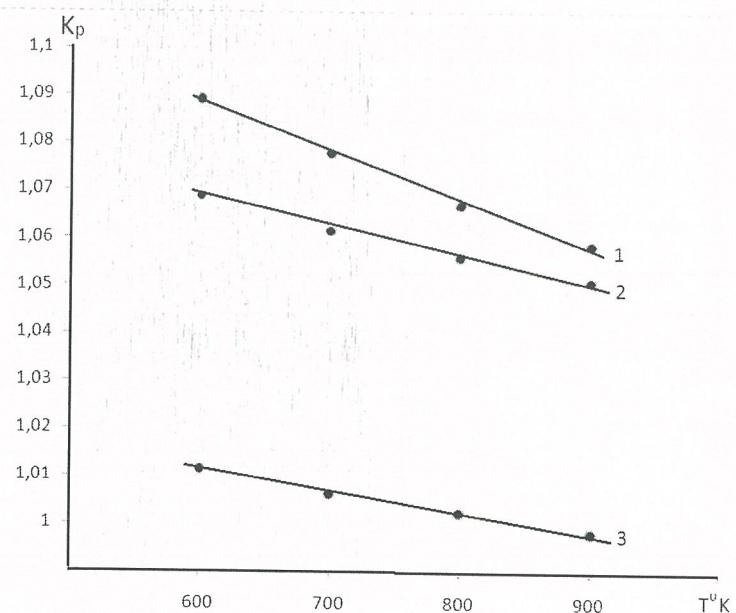
Burada, katalizatorun aktivliyinin saxlanılmasını təmin edən hidrogen, oksid katalizatorun iştirakı ilə suyun parçalanmasından əmələ gəlir. Əmələ gələn hidrogen katalizatorun yenidən reduksiyasına sərf olunur. Reaksiyaların izobar-izotermiki potensialı və tövsiyə olunan reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. Cədvəl 2. Verilmiş temperaturlarda reaksiyaların tarazlıq sabitlərinin qiymətləri

№	Reaksiyalar	Kp	Temperatur, K			
			600	700	800	900
1	$\text{H}_2\text{O} + \text{Me}^0 \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$	Kp	1,0063	1,00631	1,00632	1,00634
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Kp	0,9967	0,9976	0,9983	0,99947
3	$\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Me}^0$	Kp	0,9966	0,9975	0,9951	0,9945
4	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Kp	1,037	1,00825	1,00348	0,9986
5	$2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	Kp	0,9695	1,00423	0,99623	0,9878
6	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Kp	1,01126	1,00604	1,00207	0,9989
7	$11\text{Me}^0 + 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + 11\text{MeO}$	Kp	1,0890	1,0779	1,0669	1,0585
8	$15\text{Me}^0 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + 15\text{MeO}$	Kp	1,06892	1,0611	1,0558	1,0509
9	$5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + 6\text{O}_2$	Kp	0,5716	0,6274	0,6642	0,6942
10	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Kp	1,0033	1,0022	1,0014	1,00070

Cədvəl 3. Təqdim olunan reaksiyaların izobar-izotermiki potensiallarının qiymətləri (kkal/mol)

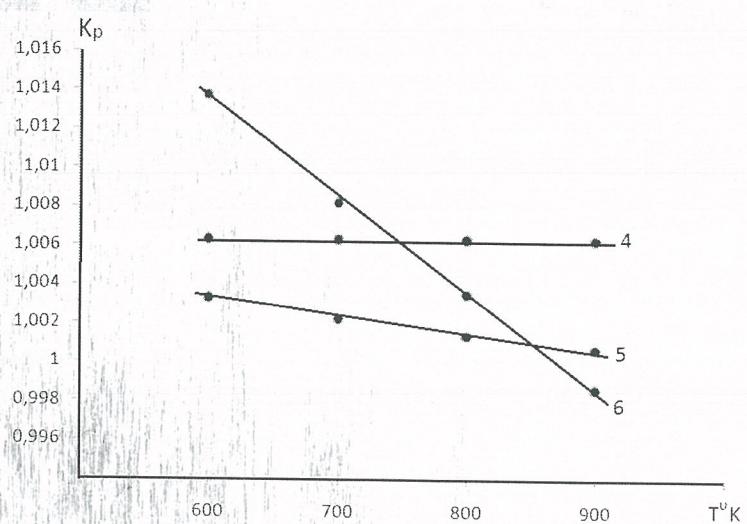
№	Reaksiyalar	ΔZ	Temperatur, K			
			600	700	800	900
1	$H_2O + Me^0 \rightarrow MeO + H_2$	ΔZ	-7,506	-8,75	-10,02	-11,31
2	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	ΔZ	3,932	3,057	2,219	1,415
3	$MeO + CO \rightarrow CO_2 + Me^0$	ΔZ	3,574	5,742	7,798	9,898
4	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	ΔZ	-17,286	-11,437	-5,516	0,479
5	$2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	ΔZ	-17,622	-5,876	5,988	21,938
6	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	ΔZ	-13,354	-8,38	-3,297	1,894
7	$11Me^0 + 3CO_2 + 5H_2O \rightarrow CH_4 + C_2H_4 + 11MeO$	ΔZ	- 105,678	- 104,357	- 103,058	- 101,781
8	$15Me^0 + 5CO_2 + 5H_2O \rightarrow C_2H_4 + H_2C=C=CH_2 + H_2 + 15MeO$	ΔZ	-79,512	-82,499	-86,27	-88,691
9	$5CO_2 + 3H_2O + 2H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_3C-C\equiv CH + 6O_2$	ΔZ	646,021	648,252	650,463	652,67
10	$CO + H_2O = CO + H_2$	ΔZ	-3,932	-3,057	-2,219	-1,4150

CO_2 -nin H_2O ilə tövsiyyə olunan katalizatorlar üzərində karbohidrogenlər almaq məqsədi ilə aparılan birgə reaksiyası zamanı cədvəl 5 və 6-da təqdim olunan reaksiyaların getməsi ehtimal olunur.



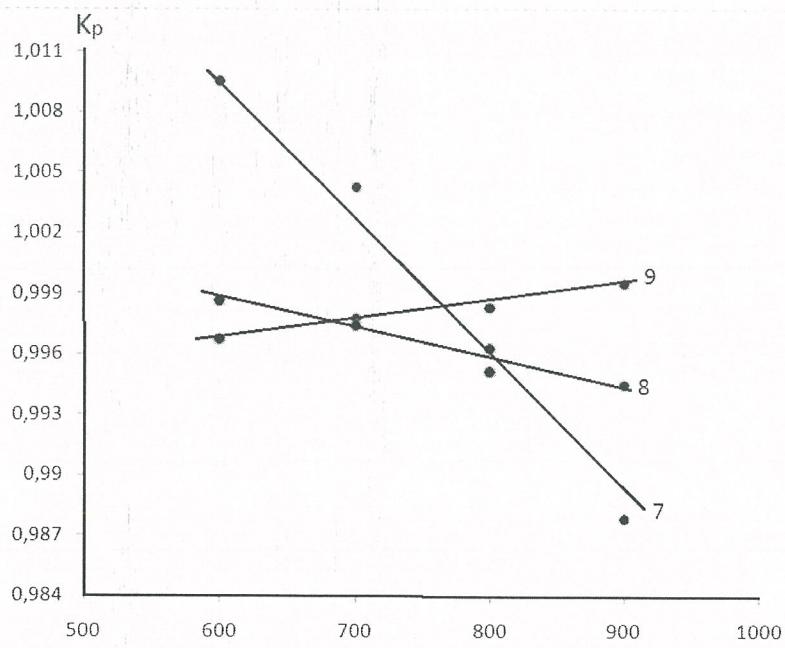
Şəkil 1. $600\text{-}900^{\circ}\text{K}$ temperaturlarında reaksiyanın tarazlıq sabiti

1. $11\text{Me}^0 + 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + 11\text{MeO}$
2. $15\text{Me}^0 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + 15\text{MeO}$
3. $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



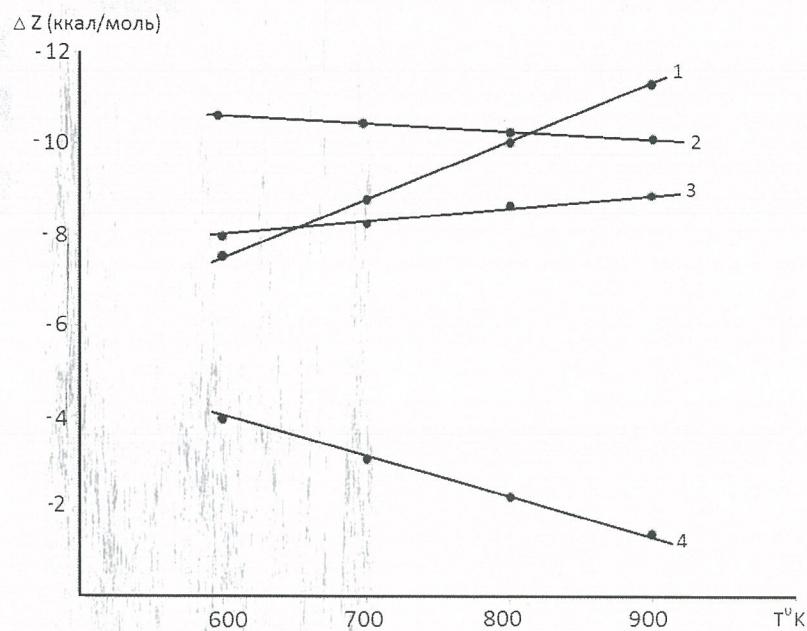
Şəkil 2. $600\text{-}900^{\circ}\text{K}$ temperaturlarında reaksiyanın tarazlıq sabiti

1. $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{H}_2\text{O} + \text{Me}^0 \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$
3. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$



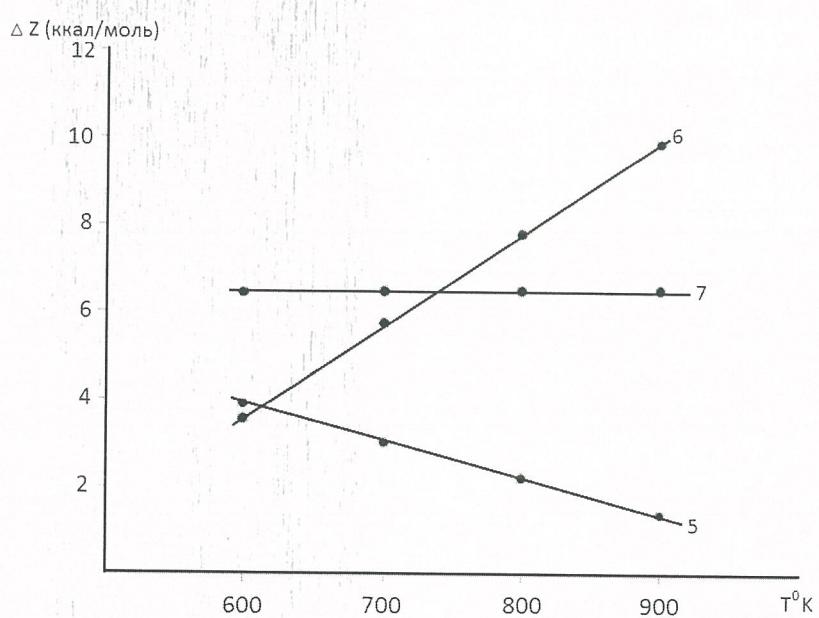
Şəkil 3. 600-900⁰K temperaturlarda reaksiyanın tarazlıq sabiti

1. $2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Me}^0$
3. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$



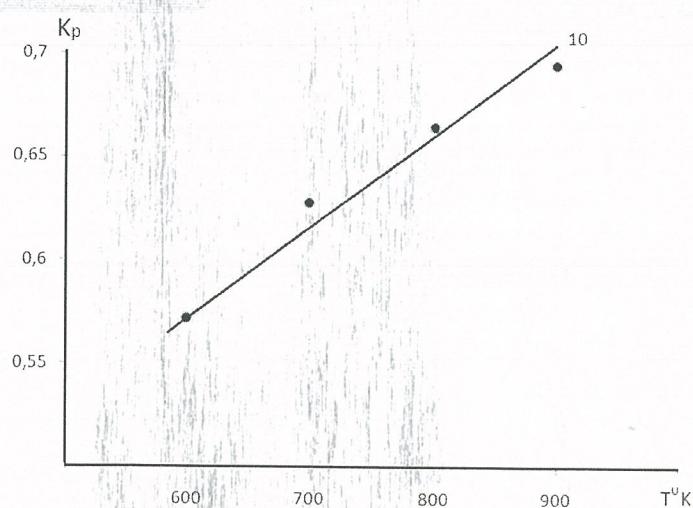
Şəkil 4. 600-900⁰K temperaturlarda reaksiyanın sərbəst əmələgəlmə enerjisi ($\Delta Z_{2,3} \cdot 10^{-1}$)

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Me}^0 \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2$
2. $11\text{Me}^0 + 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + 11\text{MeO}$
3. $15\text{Me}^0 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + 15\text{MeO}$
4. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$



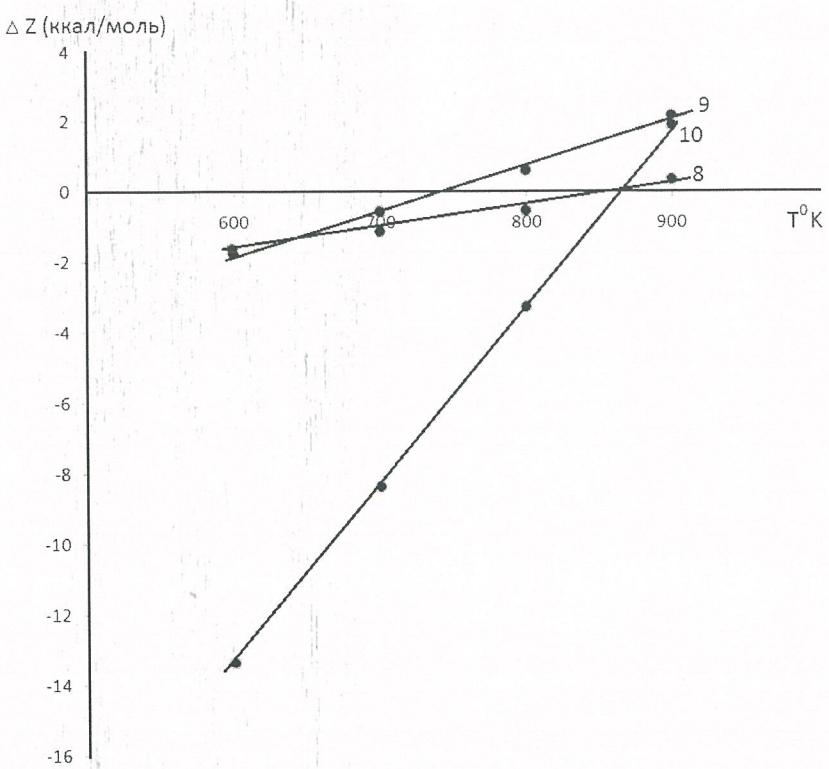
Şəkil 5. 600-900⁰K temperaturlarda reaksiyanın sərbəst əmələgəlmə enerjisi ($\Delta Z_7 \cdot 10^{-2}$)

1. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Me}^0$
3. $5\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{H}_3\text{C}=\text{CH} + 6\text{O}_2$



Şəkil 6. 600-900⁰K temperaturlarında reaksiyanın tarazlıq sabiti

1. $5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + 6\text{O}_2$



Şəkil 7. 600-900⁰K temperaturlarda reaksiyanın sərbəst əmələgəlmə enerjisi ($\Delta Z_{8,9} \cdot 10^{-1}$)

1. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
2. $2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$
3. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Verilmiş reaksiyaların izobar-izotermiki potensiallarının qiymətlərinin müqayisəsi göstəri ki, metanın alınması üçün temperatur $\approx 300^0C$, etanın alınması üçün temperatur $\approx 400^0C$ dir.

İlkin təcrübələrin nəticələri göstərir ki, 300^0C -də metanın çıxımı $\approx 15\%$, 400^0C -də $\approx 20\%$ olur.

Alınmış nəticələrin yeniliyi prosesin CO reduksiyadecisinin iştirakı ilə fasılısız şəraitdə getməsidir. Bizə CH_4 və C_2H_6 alınması ilə birgə suyun parçalanma prosesinin CO iştirakı ilə

1. $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
2. $2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$

reaksiyası üzrə aparılması təklif olunmuşdu. Bu halda H_2 iştirakı ilə CO_2 CO əmələ gəlməklə parçalanır.

Reaksiya zonasında oksidləşmiş formada olan (FeO) dəmir Fe^0 -ə qədər reduksiy olunur. Bunun nəticəsində H_2O parçalanması reaksiyasında H_2 alınır. Eyni zamanda O

katalizatorun həcmində desorbsiya olmur, katalizatorun səthində adsorbsiya gedir.

Təklif olunan H_2O -nun alınma üsulunun yeniliyi, ondadır ki, verilən üsul CO_2 və H_2 -dən CH_4 və C_2H_6 əmələ gəlməsi reaksiyalarında istifadə edilə bilər. Prosesin fasılısızlığı reaksiya məhsullarında CO -un artıq olması ilə təmin edilir.

1. Layihə üzrə **elmi nəşrlər** (elmi jurnallarda məqalələr, monoqrafiyalar, icmallar, konfrans materiallarında məqalələr, tezislər) (dərc olunmuş, çapa qəbul olunmuş və çapa göndərilmişləri ayrılıqda qeyd etməklə, uyğun məlumat - jurnalın adı, nömrəsi, cildi, səhifələri, nəşriyyat, indeksi, Impact Factor, həmmüəlliflər və s. bunun kimi məlumatlar - ciddi şəkildə dəqiqlik olaraq göstərilməlidir) (*surətlərinin kağız üzərində və CD şəklində əlavə etməli!*)

1. Керимова.У.Н.,Ахмедов.Ф.И.,Кулиев.А.Д. и др. Влияние состава, способа приготовления и условий предварительной обработки оксидных Ni , $Fe/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов разложения воды на их электропроводность. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, т.13, №3(51), С.310-323

2. Джараров Р.П., Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующегося водорода в присутствии гетерогенного катализатора Ni , $Fe/\gamma-Al_2O_3$. //Научно-технический журнал, «ЭКОЭНЕРГЕТИКА», 2012, №2, С.38-43

3. Рустамов М.И., Керимова У.Н., Гаджи-Касумов В.С., Тагиева Ш.Ф., Касимов А.А. К вопросу о методах получения водорода// «Процессы нефтехимии и нефтепереработки», 2012, т.13, №4(52), ст.37-47.

4. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Гаджизаде С.М. Механизм реакции превращения воды в присутствии катализатора Ni , $Fe/\gamma-Al_2O_3$.// Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ" VI Respublika Elmi Konfransının materialları, 15-16 may, Bakı, 2012-ci il, S.154

5. Керимова У.Н., Джараров Р.П., Гаджизаде С.М. и др. Влияние продолжительности реакции превращения воды на количество образующегося водорода. //Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, Баку-2012, С.353

6. Керимова У.Н., Тагиева Ш.Ф., Азизов А.Г. и др. Совместное превращение CO_2 и H_2O в углеводороды в присутствии гетерогенного катализатора Fe (Ni) $/\gamma-Al_2O_3$.// Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, Баку-2012, С.354

7.Ш.Ф.Тагиева,А.А.Касимов,А.Г.Азизов,С.М.Гаджизаде,У.Н.Керимова, Р.П.Джафаров,С.Х.Зейналова,В.С.Гаджи –Касумов. Термодинамическое обоснование возможности получения углеводородов из CO_2 и H_2O .//Нефтехимия и нефтепереработка, 2013,№9.

Layihə üzrə 1 tezis 18-19 sentyabr 2013-cü il tarixində Sankt-Peterburqda keçiriləcək «II Российско-Азербайджанском симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» simposiumuna göndərilmiş, 1 məqalə “Нефтепереработка и нефтехимия” (Rusiya) jurnalına, 1 məqalə

- “Прикладная химия” (Rusiya) jurnalına, 1 məqalə isə “Gənc Alimlərin Əsərləri” jurnalına çapa təqdim olunmuşdur.
- 5 İxtira və patentlər, səmərələşdirici təkliflər
(burada doldurmali)
- Layihə üzrə 1 patent hazırlanaraq Standartlaşdırma, Metrologiya və Patent üzrə dövlət agentliyinə təqdim olunmuşdur
- 6 Layihə üzrə ezamiyyətlər (ezamiyyə baş tutmuş təşkilatın adı, şəhər və ölkə, ezamiyyə tarixləri, həmçinin ezamiyyə vaxtı baş tutmuş müzakirələr, görüşlər, seminarlarda çıxışlar və s. dəqiq göstərilməlidir)
(burada doldurmali)
- 7 Layihə üzrə elmi ekspedisiyalarda iştirak (əgər varsa)
(burada doldurmali)
- 8 Layihə üzrə digər tədbirlərdə iştirak
(burada doldurmali)
- 9 Layihə mövzusu üzrə elmi məruzələr (seminar, dəyirmi masa, konfrans, qurultay, simpozium və s. çıxışlar) (məlumat tam şəkildə göstərilməlidir: a) məruzənin növü: plenar, dəvətli, şifahi və ya divar məruzəsi; b) tədbirin kateqoriyası: ölkədaxili, regional, beynəlxalq)
1. (burada doldurmali) “Kimyanın Aktual Problemləri” VI Respublika Elmi Konfransı, 15-16 may, Bakı – 1 şifahi məruzə (ölkədaxili); Neftkimyası üzrə VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı – 1 şifahi, 1 divar məruzəsi (beynəlxalq
- 1 Layihə üzrə əldə olunmuş cihaz, avadanlıq və qurğular, mal və materiallar,
0 komplektləşdirmə məmulatları
1. (burada doldurmali) **Analitik tərəzi VIBRA HTR-220CE** - (120 qr., dəqiqlik – 0,0001q, daxili kalibrasiya, LCD – maye –kristal display, RS 232 davamlı interfeys, qapaq ölçülü diaqram. 80mm, seçilən filter dərəcəsi, kəsiklərin hesablanması funksiyası, nəzarətedici tərəzi, faiz tərəzisi, S/N: 111852564)
 2. **ARCOM – 37** – Universal ölçmə-tənzimləyici cihaz
 3. **Planetar Dəyirman Retsch PM100** (Retsch PM100, sirkonium oksid ələyə malik (250 mm), 2 dəst sirkonium oksid ələyi (30 mm), 1 dəst sirkonium oksid ələyi (3 mm), 1 dəst sirkonium oksid ələyi (0,1 mm), tutum üçün qoruyucu örtük cihazı, əlavə çəki 1 kq, 2012-ci il istehsalı, Part No. 20.540.0001, S/N:1212100803H)

4. Mikrodozalaşdırıcı nasos Bürkürt 7604 (Micro pump 11 mm) Type 7604, korpus – PEEK; sıxılma – FFKM, ştuserlə bərkidilmiş, qurulmuş tezlik tənzimləyicisi, İd.No.00163782, S/N: 17766

¹
¹ Yerli həmkarlarla əlaqələr

(burada doldurmali) AMEA NKPI-da 1 və 23 sayılı Fiziki-kimyəvi analiz metodları laboratoriyanın əməkdaşları ilə

¹
² Xarici həmkarlarla əlaqələr

(burada doldurmali)

¹
³ Layihə mövzusu üzrə kadr hazırlığı (əgər varsa)

(burada doldurmali)

Layihə mövzusu üzrə 1 aspirant texniki elmlər üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün müdafiəyə hazırlaşır

¹
⁴ Sərgilərdə iştirak (əgər baş tutubsa)

(burada doldurmali)

¹
⁵ Təcrübəartırmada iştirak və təcrübə mübadiləsi (əgər baş tutubsa)

(burada doldurmali)

¹
⁶ Layihə mövzusu ilə bağlı elmi-kütləvi nəşrlər, kütləvi informasiya vasitələrində çıxışlar, yeni yaradılmış internet səhifələri və s. (məlumatı tam şəkildə göstərilməlidir)

(burada doldurmali)

SİFARIŞÇI:
Elmin İnkışafı Fondu

Baş məsləhətçi
Həsənova Günel Cahangir qızı

(imza)

"—" 201_-ci il

Dəxmənova N. N.

Müşavir

Babayeva Ədilə Əli qızı

(imza)

İCRAÇI:

Layihə rəhbəri
Qasimov Azər Əli Bala oğlu

Nes

(imza)

"—" 201_-ci il

28 dekab 2013-ci il



AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA ELMIN İNKİŞAFI FONDU

MÜQAVİLƏYƏ ƏLAVƏ

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkışafı Fonduun
elmi-tədqiqat programlarının, layihələrinin və digər elmi tədbirlərin
maliyyələşdirilməsi məqsədi ilə qrantların verilməsi üzrə
2011-ci ilin 1-ci müsabiqəsinin (EIF-2011-1(3)) qalibi olmuş
və yerinə yetirilmiş layihə üzrə

ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN ƏMƏLİ (TƏCRÜBİ) HƏYATA KEÇİRİLMƏSİ VƏ LAYİHƏNİN NƏTİCƏLƏRİNDƏN GƏLƏCƏK TƏDQİQATLARDA İSTİFADƏ PERSPEKTİVLƏRİ HAQQINDA MƏLUMAT VƏRƏQİ (Qaydalar üzrə Əlavə 16)

Layihənin adı: Nanostrukturlaşmış Fe₂O₃ tərkibli katalizatorların sintezi və onların sudan hidrogenin alınması reaksiyasında tədqiqi

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: Qasımov Azər Əli Bala oğlu

Qrantın məbləği: 60 000 manat

Layihənin nömrəsi: EIF-2011-1(3)-82/63/4-M-63

Müqavilənin imzalanma tarixi: 22 dekabr 2011-ci il

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: 24 ay

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): 1 yanvar 2012-ci il – 1 yanvar 2014-cü il

1. Layihənin nəticələrinin əməli (təcrübi) həyata keçirilməsi

1 Layihənin əsas əməli (təcrübi) nəticələri, bu nəticələrin məlum analoqlar ilə müqayisəli xarakteristikası

(burada doldurmalı) Hidrogenin sudakı və üzvi birləşmələrdəki ehtiyatları onun bu birləşmələrdən müxtəlif üsullarla ayrılaraq yanacaq kimi istifadəsinə imkan verir. Hal hazırda bu sahədə bir sıra dünya alımları və aparıcı elm təşkilatları tərəfindən geniş tədqiqatlar aparılır. Aparılan bəzi tədqiqatların müqayisəli icmali aşağıda verilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, hidrogenin ənənəvi alınma üsulları hidrogen energetikası üçün əlverişsiz hesab olunur. Sudan hidrogenin alınması üçün bir sıra məlum üsullar mövcuddur. Bu üsullara kimyəvi, termokimyəvi, elektroliz və s. üsulları aid etmək olar. Lakin onların hamısının eyni bir əsas çatışmayan cəhəti vardır ki, bu da hidrogen alınmasının texnoloji prosesində yüksək potensiallı enerjinin sərf olunmasıdır. Belə ki, sərf olunan enerji tükənən faydalı qazıntı yanacaqlarının (kömür, təbii qaz, neftdən alınan yanacaqlar) və yaxud da elektrik

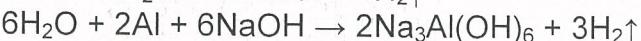
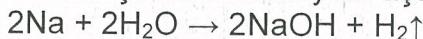
stansiyalarında istehsal olunan elektrik enerjisinin istifadəsi ilə əldə olunur.

Dünyanın bir sıra dövlətlərində hidrogenin alınması istiqamətində aparılan tədqiqat işlərinin nəticələrinin analizi göstərir ki, hələ də bu istiqamətdə həll olunmamış məsələlər qalmaqdadır. Aşağıda bu işlərin bəzilərinin qısa xülasəsi verilmişdir.

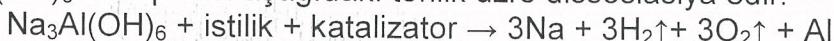
Patent [1] karbohidrogen xammalından katalitik riforminq üsulu ilə hidrogenlə zəngin qazın istehsali texnologiyasına həsr olunub. Təklif olunan üsulda proses iki hissəli reaktorda $400\text{-}700^{\circ}\text{C}$ temperaturda aparılır. Burada xammalın su buxarı və reaktorun aktiv reforminq katalizatoru ilə kontaktı baş verir. Katalizator kimi, riforminq prosesində tətbiq olunan və tərkibi VIII qrup elementlərindən ibarət riforminq katalizatorları istifadə olunur.

Patent [2]-də suyun hidrogen və oksigenə katalitik parçalanmasının yeni üsulu təqdim olunmuşdur. Verilmiş ixtira heç bir potensial təhlükə olmadan Na + Al əsasında katalizatorların iştirakı ilə suyun hidrogen və oksigenə dissosiasiyası üsuluna həsr olunub. Katalizatorun tərkibində digər elementlər - Pt, Cu, Sb, Cr da ola bilər.

Ümumi şəkildə reaksiyanı aşağıdakı kimi təsvir etmək olar :



Növbəti mərhələdə tərkibi Pt, Cu, Sb, Cr ibarət katalitik sistemlərin təsiri altında $\text{Na}_3\text{Al(OH)}_6$ kompleksi aşağıdakı tənlik üzrə dissosiasiya edir:



Patent [3]-də hidrogen və onun izotoplarının sudan və karbohidrogenlərdən reduksiyası üsulu verilmişdir. Verilmiş ixtirada hidrogenin karbohidrogenlərdən və sudan reduksiyasının eyni zamanda aparılması nəzərdə tutulmuşdur. Bu zaman Ni əsaslı katalizatorlardan və Pd-membrandan istifadə olunmuşdur.

Qaz-xammal qarışığının reaktora, katalizator üzərinə verilir. Alınmış hidrogen Pd/Ag membranında nasosla boruda yaradılmış təzyiq vasitəsilə tutulur. Membrani keçməyən qazlar reaktorun aşağısından çıxır. Su, qaz qarışığına «şpris nasos» vasitəsilə daxil edilir. Reaktorda temperatur katalizatorun növündən (Ni, FeCr, CuZn) asılı olaraq 160°C -dən 500°C qədər dəyişə bilər.

Patent [4]-da molekulyar hidrogenin alınması üsulu verilmişdir. Verilmiş ixtirada asan alovlanan maddələrin su buxarı ilə konversiyası üçün aparat təklif olunmuşdur. Adətən asan alovlanan maddə kimi karbohidrogenlər istifadə olunur ki, onlardan da konversiya (riforminq) yolu ilə hidrogen alınır. İxtirada təklif olunan aparat konversiya reaksiyası gedən reaksiya qatının yerləşdiyi birinci reaksiya kamerası və reaksiya qatı yerləşən ikinci reaksiya kamerasından ibarətdir. Birinci reaksiya kamerasında temperatur $625\text{-}725^{\circ}\text{C}$, ikinci reaksiya kamerasında isə $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ həddlərində saxlanılır. Təzyiq isə həm birinci, həm də ikinci reaksiya kameralarında eyni olur - 5,0 atm.

Patent [5] suyun termiki parçalanması ilə hidrogenin alınması metoduna həsr olunmuşdur. Burada kömür tozu ilə suyun CaO-in iştirakı ilə $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ intervalında oksidləşdirici agentlərin iştirakı olmadan çevrilməsi öyrənilmişdir.

Aparılmış təcrübələr əsasında RST [6] sistemi üzrə suyun parçalanması üçün sadə səmərəli bir qurğu və ondan "elektrohidrogen generatoru" (EHG) adlı elektrolit məhlulun elektrolizi üsulu ilə ucuz hidrogenin istehsali (inersiya) hazırlanmış və patent verilmişdir. EHG-a ötürüləcək suyun parçalanması prosesində artıq mexaniki enerji 80% elektrik enerjisine çevrilə bilər ki, bu da sonradan istənilən istifadəçi tərəfindən xarici faydalı yük üçün istifadə oluna bilər.

Sudan sənaye miqyasında hidrogenin alınması üçün fotoelektrokimyəvi üsul yarımkəçiricilərdə fotoeffektə əsaslanır. Bu işdə eynicinsli platin kompleksinin iştirakı ilə sudan fotokimyəvi üsulla hidrogenin alınması tədqiq edilmişdir.

Digər bir tədqiqatçı qrupu [7] keçid qələvi metalların nitridlərinin iştirakı ilə suyun termokimyəvi parçalanmasını təklif edirlər. İş prosesində katalizator kimi J_2 tətbiqi təklif edilir. Prosesdə hidrogendən əlavə, oksigen də alınır. Lakin prosesdə katalizator qismində istifadə olunan yodun (J_2) miqdarının çox olması hal-hazırkı işə marağı azaldır.

National Energy Technology Laboratory (ABŞ) və Argonne National Laboratory (ABŞ) tərəfindən təklif edilən və işlənib hazırlanmış üsul [8] suyun katalitik parçalanması ilə hidrogenin alınmasına əsaslanır. Yeni texnologiya - ənənəvi, suyun elektrolizi ilə hidrogenin

alınması üsulu ilə müqayisədə elektrik enerjisini kifayət qədər az sərf edir. Qurğunun işi zamanı su buxarı fasilesiz olaraq kimyəvi reaktora daxil olur və burada molekulların ionlaşmasından sonra 900°C -də proton-elektron daşıyıcı membranın səthində hidrogenin ayrılması baş verir. Elektronlar və protonlar membrandan keçərək eks tərəflərdə rekombinasiya olunurlar, oksigen isə reaksiya kamerasında qalır. Prosesdə istifadə olunan membranlar tərkibinə ittrium, barium həmçinin nikel və palladium daxil olan metal-keramika birləşmələri əsasında hazırlanırlar.

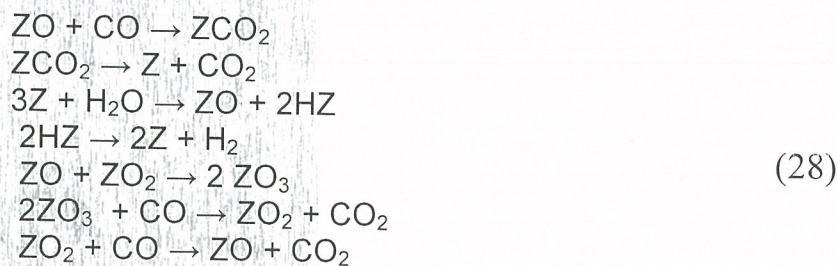
Göstərilən istinadlara əsasən deyə bilerik ki, bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar, təklif olunan üsullar temperaturun yüksək olması ilə xarakterizə olunurlar. Həmçinin proseslərdə tətbiq olunan katalizatorların nadir metallar və yaxud da zəhərli elementlərdən ibarət olması bu proseslərin istehsalatda geniş miqyaslı tətbiqini məhdudlaşdırır. Göstərilən istinadların bəzilərində proseslər yüksək təzyiq altında aparılır ki, bu da eyni zamanda arzuolunmaz göstəricidir.

Bu sahədə aparılan tədqiqat işlərində hələ də həll olunmayan məsələlər qalmaqdadır. Bu məsələlərə alınan hidrogenin çıxımı, prosesə sərf olunan enerjinin miqdarı, effektiv, ekoloji cəhətdən zərərsiz və iqtisadi baxımdan ucuz başa gələn katalizatorun seçilməsi, prosesin fasilesizliyinin təmin olunması və s. aid etmək olar.

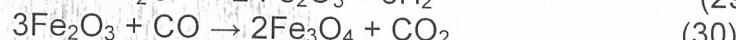
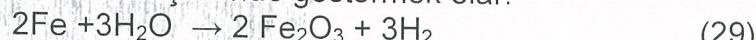
Tərəfimizdən, bu istiqamətdə aparılan ilkin tədqiqatlar nəticəsində hazırlanmış katalizatorun suyun çevrilməsi reaksiyasında yüksək effektivlik göstərməsi müəyyən olunmuşdur [9-14]. Bu nəticələrə əsasən Hidrogenin alınması üçün katalizatora Azərbaycan Respublikasının Patenti alınmışdır [15].

Suyun katalitik parçalanmasına gələcəkdə hidrogen alınması üçün ən əlverişli üsul kimi baxılır. Bu istiqamətdə NPKİ-da 10 sayılı laboratoriyyada bir sıra tədqiqatlar aparılmışdır.

Katalizator əvvəlcədən aşağı temperaturda və atmosfer təzyiqində termiki emala məruz qalır. Bu zaman nanostrukturturlaşmış veziyətin əmələ gəlməsi ilə katalizator səthindəki vakant yerlərin (aktiv mərkəzlər) nizamlanması baş verir. Bu mərkəzlərdə (Z), su adsorbsiya olunur, oksigen-hidrogen əlaqəsi zəifləyir və $280\text{-}320^{\circ}\text{C}$ -də oksidləşmiş mərkəzlərin əmələ gəlməsi və hidrogenin desorbsiya olunması ilə suyun tam parçalanması baş verir. Oksidləşmiş mərkəzlər FeO (ZO), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ZO}_2)$ və $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{ZO}_3)$ ibarətdir. Sistemə verilən reduksiya olunmuş CO agenti dəmir oksidində olan oksigeni baglayır və reduksiya olunmuş mərkəzlərin (Z) əmələ gəlməsinə şərait yaradır. Sxem üzrə bunu bu aşağıdakı mexanizm



və ya stexiometrik tənliklər şəklində göstərmək olar.



Karbon monooksidin rolü reaksiyada suyun parçalanması nəticəsində əmələ gələn oksigenlə qarşılıqlı əlaqə ilə bağlıdır. Reaksiyada karbon monooksidin reduksiyaedici kimi iştiraki katalizatorun aktiv fazası- sərbəst dəmirin oksidləşməsinin qarşısını alır. Karbon monooksidi (CO) tərkibində CO olan qazlardan (termiki, katalitik kreking qazları) əldə etmək olar.

Təcrübələr 280°C temperaturda, karbon monooksid ilə sistemə verilən suyun müxtəlif mol nisbətində aparılmışdır. Reaksiya zonasına verilən suyun sürəti $1,2 \text{ s}^{-1}$ (mayeyə görə) təşkil edir. Göstərilən şəraitdə hidrogenin çıxımı $11,11\%$ olmaqla suyun 100% çevrilməsi baş verir. 1000 saat ərzində katalizatorun aktivliyinin aşağı düşməsi müşahidə olunmamışdır.

Karbon monooksidin verilən suya nisbəti $1,2:1,0$ mol/mol olduqda çevrilmiş suyun miqdarı 100%, hidrogenin çıxımı $11,11\%$ küt. olur. Reaksiyanın temperaturunu 300°C -ə qədər qaldırıldığda hidrogenin çıxımı $11,11\%$ olmaqla suyun konversiyası 100%-təşkil edir. Lakin

temperatur 320°C artırıldığda suyun konversiyası və hidrogenin çıxımının aşağı düşməsi müşahidə olunur.

Karbon monooksidin aşağı qatılıqlarında 0,8:1,0 mol/mol, 240, 260, 280 və 320°C temperaturlarda suyun konversiyası və hidrogenin çıxımının aşağı düşməsi müşahidə olunur.

Aparılan tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, optimal şəraitdə verilən katalizator iştirakı ilə suyun çevrilməsi reaksiyasında karbon monooksidin suya nisbəti 1,0:1,0 mol/mol, $280\text{-}300^{\circ}\text{C}$ -də suyun 100%-li çevrilməsi baş verir. Hidrogenin çıxımı 11,11% olur.

1. Патент Российской Федерации RU 2266946, 2001.01.10
2. United States Patent No.: US 6,969,417 B2. Nov.29,2005
3. United States Patent No.: 5,525,322. Jun. 11,1996
4. United States Patent No.: US7,014,834 B2 Mar. 21, 2006
5. Патент Российской Федерации RU2275323, 2003.10.14
6. Патент Российской Федерации RU 2174162, 2001.27.09
7. Sakai K, Ozawa H. // Homogeneous catalysis of platinum (II) complexes in photochemical hydrogen production from water. Coordination Chemistry Review 251 (2007)2753-2766
8. Патент Российской Федерации , RU 2040328, 1991
9. Hydrogen is produced from water, without electrolysis. Chem. Eng. (USA)/2003/ 110, № 1, c.19.
10. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Зейналова С.А., Касимов А.А., Джамалова С.А. //Разложение воды на $\text{Ni}_x\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе // Ж.Актуальные проблемы современной науки №6(50), стр.143-149, Москва-2009.
11. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Садыхова У.Э., Аббасов Я.А., Ахвердиев Р.Б., Исмаилов Э.Г. // Исследование Ni_xFe содержащих катализаторов разложения воды методами спектроскопии. Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» 28-30 сентября, Баку-2010
12. Керимова У.Н. Водород поглотительная способность Ni_xFe содержащих систем. Материалы научной конференции аспирантов Национальной Академии Наук Азербайджана, июнь 2010 год.
13. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Зейналова С.Х., Гусейнова М.К., Касимов А.А. // Образование гидридов внедрения на катализаторе разложения воды.// Материалы конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» Ялта, Украина, 25-31 август ICHMS'2009, XI International Conference ,Yalta – Crimea – UKRAINE August 25–31, 2009
14. Керимова У.Н., Алиев Н.А., Зейналова С.Х., Садыхова У.Э., Касимов А.А.// Изучение характера изменения поглотительной способности от состава приготовленных систем на основе NiO , Fe_2O_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. // Ж. В мире научных открытий, 2010, №4(10), Часть 10, стр.33-34, г.Красноярск, РФ.
15. Rüstəmov M.İ., Qasımov A.Ə., Əliyev N.A, Camalova S.Ə, Zeynalova S.H., Kərimova Ü.N. və b. Patent (Az) İxtira I 20090179 Hidrogenin alınması üçün katalizator

Layihənin nəticələrinin əməli (təcrübi) həyata keçirilməsi haqqında məlumat (istehsalatda tətbiq (tətbiqin aktını əlavə etməli); tədris və təhsildə (nəşr olunmuş elmi əsərlər və s. – təhsil sistemində tətbiqin aktını əlavə etməli); bağlanmış xarici müqavilələr və ya beynəlxalq layihələr (kimlə bağlanıb, müqavilənin və ya layihənin nömrəsi, adı, tarixi və dəyəri); dövlət proqramlarında (dövlət orqanının adı, qərarın nömrəsi və tarixi); ixtira üçün alınmış patentlərdə (patentin nömrəsi, verilmə tarixi, ixtiranın adı); və digərlərində)

(burada doldurmali)

2. Layihənin nəticələrindən gələcək tədqiqatlarda istifadə perspektivləri

1

Nəticələrin istifadəsi perspektivləri (fundamental, tətbiqi və axtarış-innovasiya yönlü elmi-tədqiqat layihə və programlarında; dövlət programlarında; dövlət qurumlarının sahə tədqiqat programlarında; ixtira və patent üçün verilmiş ərizələrdə; beynəlxalq layihələrdə; və digərlərində)

(burada doldurmali) Sudan hidrogenin alınması məqsədi ilə sintez olunmuş nanostrukturlaşmış Fe_2O_3 tərkibli katalizatorlar digər proseslərdə də tətbiq oluna bilər. Bu məqsədlə, sintez olunmuş katalizatorların iştirakı ilə H_2O və CO_2 -nin birgə çevrilməsindən karbohidrogenlərin alınmasının mümkünüyü araşdırılmışdır. Bu həm atmosferə atılan CO_2 -ni utilizasiya edərək ekoloji problemlərin müəyyən dərəcədə həll ediilməsinə, həmçinin qiymətli karbohidrogenlərin alınmasına imkan verə bilər.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatları genişləndirmək məqsədi ilə Azərbaycan Respublikası Dövlət Neft Şirkətinin Elm Fonduun Qrant layihələri müsabiqəsinə təqdim olunan "CO₂ və H₂O-nun karbohidrogenlərə birgə termokatalitik çevrilməsi" adlı layihə qalib olmuşdur və bu sahədə fundamental xarakterli tədqiqatların aparılmasına başlanılmışdır

SİFARIŞÇI:

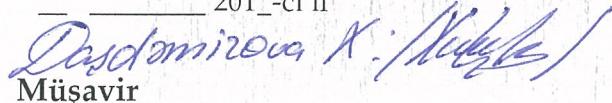
Elmin İnkışafı Fondu

Baş məsləhətçi

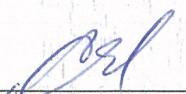
Həsənova Günel Cahangir qızı

(imza)

"—" 201-ci il


Müşavir

Babayeva Ədilə Əli qızı



(imza)

"—" 201-ci il

İCRAÇI:

Layihə rəhbəri

Qasimov Azər Əli Bala oğlu



(imza)

28 dekabr 2013-ci il



AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA ELMİN İNKİŞAFI FONDU

MÜQAVİLƏYƏ ƏLAVƏ

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkışafı Fonduun
elmi-tədqiqat programlarının, layihələrinin və digər elmi tədbirlərin
maliyyələşdirilməsi məqsədi ilə qrantların verilməsi üzrə
2011-ci ilin 1-ci müsabiqəsinin (EIF-2011-1(3)) qalibi olmuş
və yerinə yetirilmiş layihə üzrə

ALINMIŞ ELMİ MƏHSUL HAQQINDA MƏLUMAT (Qaydalar üzrə Əlavə 17)

Layihənin adı: Nanostrukturlaşmış Fe₂O₃ tərkibli katalizatorların sintezi və onların sudan hidrogenin alınması reaksiyasında tədqiqi

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: Qasımov Azər Əli Bala oğlu

Qrantın məbləği: 60 000 manat

Layihənin nömrəsi: EIF-2011-1(3)-82/63/4-M-63

Müqavilənin imzalanma tarixi: 22 dekabr 2011-ci il

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: 24 ay

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): 1 yanvar 2012-ci il – 1 yanvar 2014-cü il

Diqqət! Bütün məlumatlar 12 ölçülü Arial şrifti ilə, 1 intervalla doldurulmalıdır

1. Elmi əsərlər (sayı)

№	Tamlıq dərəcəsi Elmi məhsulun növü	Dərc olunmuş həmçinin, xaricdə çap olunmuş	Çapa qəbul olunmuş və ya çapda olan	Çapa göndərilmiş
1.	Monoqrafiyalar			
2.	Məqalələr	7 həmçinin xarici nəşrlərdə	1	

3.	Konfrans materiallarında məqalələr O cümlədən, beynəlxalq konfras materiallarında
4.	Məruzələrin tezisləri həmçinin, beynəlxalq tədbirlərin toplusunda
5.	Digər (icmal, atlas, kataloq və s.)

2. İxtira və patentlər (sayı)

Nº	Elmi məhsulun növü	Alınmış	Verilmiş	Ərizəsi verilmiş
1.	Patent, patent almaq üçün ərizə			
2.	İxtira			
3.	Səmərələşdirici təklif			

3. Elmi tədbirlərdə məruzələr (sayı)

Nº	Tədbirin adı (seminar, dəyirmi masa, konfrans, qurultay, simpozium və s.)	Tədbirin kateqoriyası (ölkədaxili, regional, beynəlxalq)	Məruzənin növü (plenar, dəvətli, şifahi, divar)	Sayı
1.	“KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VI Respublika Elmi Konfransı, 15-16 may, Bakı	Ölkədaxili	şifahi	1
2.	VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, Баку-2012	Beynəlxalq	şifahi	1
3.	VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, Баку-2012	Beynəlxalq	divar	1

SİFARIŞÇİ:
Elmin İnkışafı Fondu

Baş məsləhətçi

Həsənova Günel Cahangir qızı

(imza)

"—" 201-ci il

Dəvətənizova N. N. Kalyan

Müşavir

Babayeva Ədilə Əli qızı

Ədil

(imza)

"—" 201-ci il

Layihə rəhbəri

Qasimov Azər Əli Bala oğlu

N. S.

(imza)

"28" dekabr 2013-ci il