

UDC 541.128.13, 542.943.7, 541.183

DOI 10.52171/herald.299

Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metals Oxides

I.H. Malikova, A.J. Efendi, N.F. Aykan, H.M. Farajov, F.A. Yunisova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of the Ministry of Education of the Republic of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)

For correspondence:

İrada Malikova / e-mail: iradam@rambler.ru

Abstract

One of the main solutions to prevent air pollution is the reduction of CO by oxidation to CO₂. Although it has been known since the beginning of the 20th century that some oxides show significant activity, recently, due to the increase in the price of noble metals and special advances in oxide synthesis, the catalytic oxidation of carbon monoxide over oxide catalysts has gained interest. In this article, the kinetics and mechanism of CO oxidation in simple and mixed oxides, as well as the structures of the catalysts, are investigated.

Keywords: carbon monoxide, heterogeneous catalysis, reaction mechanism, transition metals.

Submitted 11 February 2025

Published 22 September 2025

For citation:

I.H. Malikova, A.J. Efendi, N.F. Aykan, H.M. Farajov, F.A. Yunisova

[Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metals Oxides]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2025, vol. 17 (3), pp. 82-90

Karbon monoksidin keçid metallarının oksidləri üzərində katalitik oksidləşməsi

İ.H. Məlikova, A.C. Əfəndi, N.F. Aykan, H.M. Fərəcov, F.Ə. Yunisova

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu (Bakı, Azərbaycan)

Xülasə

Havanın çirklənməsinin qarşısının alınmasının əsas həlli yollarından biri CO-nun CO₂-yə oksidləşməsidir. 20-ci əsrin əvvəllərindən bəzi oksidlərin nəzərəcarpacaq dərəcədə aktivlik göstərməsi məlum olsa da, son vaxtlar nəcib metalların qiymətinin artmasına və oksid sintezindəki xüsusi irəliləyişlərə görə karbonmonoksidin oksid katalizatorlar üzərində katalitik oksidləşməsi maraqlı qazanmışdır. Bu məqalədə katalizatorların quruluşları ilə yanaşı sadə və qarışıq oksidlərdə CO-nun oksidləşməsinin kinetikasi və mexanizmi araşdırılmışdır.

Açar sözlər: karbon monoksid, heterogen kataliz, reaksiya mexanizmi, keçid metallar.

Каталитическое окисление оксида углерода над оксидами переходных металлов

И.Г. Меликова, А.Д. Эфенди, Н.Ф. Айкан, Г.М. Фараджев, Ф.А. Юнисова

Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан)

Аннотация

Окисление до CO₂ является основным решением проблемы снижения выбросов CO при очистке воздуха от загрязнений. Из-за роста цен на благородные металлы и значительного прогресса в синтезе оксидов в последнее время возрос интерес к каталитическому окислению монооксида углерода над оксидными катализаторами, даже если известно, что некоторые оксиды проявляют заметную активность с начала 20 века. В статье рассмотрены кинетика и механизм окисления CO на простых и смешанных оксидах, а также структуры катализаторов.

Ключевые слова: оксид углерода, гетерогенный катализ, механизмы реакции, переходные металлы.

Giriş

Karbon monoksid ərimə temperaturu – 205.02°C, qaynama temperaturu – 191.5°C olan rəngsiz iysiz qazdır. Hemoqlobinə olan hərisliyinə görə insan və heyvan orqanizmləri üçün çox toksikdir. Bu qaza maksimal məruz qalma müddəti 8 saatda 25 ppm-dən və ya 4 saatda 50 ppm-dən çox olmamalıdır, halbuki getdikcə dəm qazının bu həddi keçən zərərli təsirləri, hətta qazın 650-700 ppm öldürücü qatılığında müşahidə olunur [1-4], qatılığın bu qiyməti 1 Mpa qiymətinə qədər ümumi təzyiqdən az dərəcədə asılıdır [3]. Dünyada böyük miqdarda dəm qazı (2000-ci ildə 1.09 milyard ton), əsasən nəqliyyat, elektrik stansiyaları, sənaye və məişət fəaliyyətləri nəticəsində ətraf mühitə atılır [5–7].

Karbonmonoksid, həm də ciddi tənəffüs problemlərinə səbəb olan yerin ozon təbəqəsinin vəziyyəti haqqında məlumat verir. Bu qaz suda çox da yaxşı həll olmur ($23\text{mL}_{\text{CO(g)}}\text{L}_{\text{H}_2\text{O(l)}}^{-1}$ və ya $0.026\text{g}_{\text{CO(g)}}\text{L}_{\text{H}_2\text{O(l)}}^{-1}$), bu da onun maye işləmədən keçərək havadan ayrılmasını məhdudlaşdırır.

Bütün bu səbəblər, CO-nun CO₂-yə oksidləşməsi yolu ilə azaldılmasını havanın çirklənməsinin qarşısının alınmasında əsas həll yoluna çevirir. Karbonmonoksid də çox tez alışan qazdır; onun havada yanması 12 ilə 75% arasında baş verə bilər [8]. Lakin əksər hallarda havanın çirklənməsinə səbəb olan qaz qarışıqlarında CO-nun qatılığı daha aşağı olur, adətən 50-50 000 ppm diapazonunda olur ki, bu da CO-nun homogen yanmasının faktiki olaraq qeyri-mümkün olması deməkdir. CO-nun azaldılmasına nail olmaq üçün onun oksidləşməsini katalizator iştirakında aparmaq lazımdır. Katalizatorun rollarından biri onun səthində tullantı maddəsinin qatılaşdırılmasıdır ki, bu da oksidləşmə reaksiyasının kifayət qədər sürətlə getməsinə imkan verir.

20-ci əsrin əvvəllərindən başlayaraq, hopkalit kimi bəzi oksidlərin ətraf mühit temperaturunda CO-ni oksidləşdirdiyi məlumdur. Hopkalit ikili amorf Mn-Cu oksididir, onun səthinin quruluşunu CaO, Al₂O₃ və ya bentonit gili əlavə edərək sabitləşdirmək mümkündür.

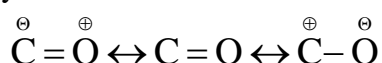
Qeyd etmək lazımdır ki, alınmış katalizator nümunələrinin aktivlikliyini sənayedə (CuO, ZnO, CaO, Cr₂O₃) və ya avtomobil nəqliyyat vasitələrində Pt (ABŞ) tətbiq olunan katalizator nümunələri ilə müqayisə etsək görərik ki, bizim aldığımız katalizatorların iştirakında karbon monooksidin çevrilməsində Pt (ABŞ) katalizatorları ilə eyni səviyyədə aktivlik göstərir. Baxmayaraq ki, sənaye katalizatoru propanın 100% çevrilməsini çox yüksək temperaturda 933 K-də təmin edə bilər. Temperaturun isə belə proseslərdə 200–400K aşağı salınması külli miqdarda enerjiyə qənaət etmək deməkdir. 1990-cı illərdə Avropada katalitik çeviricilərin inkişafı CO-nun oksidləşməsində istifadə olunan nəcib metalların (Pt, Pd, Rh) yüksək aktivliyini [9] və yüksək oksigen toplanma rejiminə (OTR) malik oksidlərin xüsusi rolunu vurğulayaraq, metalın dövrü şəraitdə davamlı işləməsinə imkan vermişdir [10]. Bununla belə, nəcib metalların qiyməti artdığı üçün və oksid sintezində nəzərəcarpacaq irəliləyişlərə görə karbon monoksidin oksid katalizatorları üzərində katalitik oksidləşməsi son vaxtlar böyük maraq kəsb etmişdir. Bundan əlavə, CO-nun oksidləşməsi oksid səthinin xarakteristikası üçün maraqlı bir tədqiqat reaksiyası hesab edilə bilər.

Burada bizim əsas məqsədimiz bu mövzuya həsr olunmuş son ədəbiyyat materiallarını nəzərdən keçirməkdir. Metallar üzərində CO-nun oksidləşməsi həm makroskopik səviyyədə, həm də molekulyar

miqyasda ədəbiyyatlarda təfərrüatlı şəkildə tədqiq edildiyi üçün, sadə və qarışıq oksid katalizatorları üzərində reaksiyanı tədqiq etməmişdən əvvəl metallar üzərində ən çox ehtimal olunan mexanizmlər qısaca nəzərdən keçirilmişdir [11, 12].

Metal Katalizatorlar üzərində CO-nun oksidləşməsi

Metallar üzərində karbon monoksid və oksigenin xemosorbsiyası. Karbon monoksid üç rezonanslı quruluşa malik molekuldur, bu da onun unikal adsorbsiya xassələrini və bu molekulun oksid və metal səthləri üzərində reaktivliyini izah edir:



Sol tərəfdəki quruluş, karbon və hər bir atomdakı elektron cütü ilə yaranan mənfi yük çox üstünlüyə malikdir. Blyholder ilk müəllifdir ki, 1800–2200 cm^{-1} tezlik intervalında müxtəlif vibrasiya infraqırmızı spektrlərini izah edərək, CO-nun metallar üzərində xemosorbsiyasının elektron modelini təklif etmişdir. CO əsasən C-də yerləşən 5s-orbitalı vasitəsilə s-elektron donoru kimi və dağıdıcı $2\pi^*$ -orbitalı vasitəsilə p-elektron akseptoru kimi çıxış edir. CO bir (xətti quruluş) və ya bir neçə metal atomu (körpü quruluşu) ilə koordinasiya edə bilər. Sheppard və Nguyenə görə, CO-nun adsorbsiya zolaqlarının beş spektral aralığından danışmaq olar:

• $\nu_{\text{CO}}=1700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$; 4 metal atomu ilə rəbitə yaratmış CO;

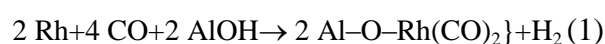
• $\nu_{\text{CO}}=1800\text{--}1920 \text{ cm}^{-1}$; 3 metal atomu ilə rəbitə yaratmış CO;

• $\nu_{\text{CO}}=1860\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$; 2 metal atomu ilə rəbitə yaratmış CO;

• $\nu_{\text{CO}}=2000\text{--}2130 \text{ cm}^{-1}$; xətti adsorbsiya olunmuş molekullar;

• $\nu_{\text{CO}}=2130\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$; metal ionları ilə rəbitə yaratmış CO.

Müəyyən bir metal üçün IR zolaqlarının dəqiq mövqeyi metal sahəsinin təbiətindən və hissəcik ölçüsündən asılıdır. Məsələn, Brandt və b. CO-nun Pt/SiO₂ üzərində 2067 cm^{-1} (Pt-nin uc nöqtələrində izolə olunmuş CO molekullarına aid), 2080 cm^{-1} (Pt(100) üzərindəki CO molekullarının sahələrinə və ya kənar uclardakı CO molekullarının qruplarına aid) və 2088 cm^{-1} -ə uyğun (Pt(111) səthində CO molekullarının sahələrinə aid) üç ν_{CO} vibrasiya zolağının yaranması qənaətinə gəlmişdir. Rodium həmçinin iki CO molekulunun bir RhI mərkəzi ilə koordinasiya olduğu gem-dikarbonil molekullarının alınmasına səbəb ola bilər. Bu rejim 2052 cm^{-1} -də CO xətti zolağının hər iki tərəfində iki IR zolağı (2095 cm^{-1} -də simmetrik və 2027 cm^{-1} -də antisimmetrik) yaradır. Bu gem-dikarbonil zolaqları əsasən kiçik daşıyıcı Rh klasterlərində ortaya çıxır. Belə maraqlı xüsusiyyət (Rh CO-nun kimyəvi sorbsiyası hesabına oksidləşə bilər) bir çox müəllifləri bu hadisəyə inandırıcı izahat tapmağa sövq etdi. Bəzi müəlliflər belə bir fikir irəli sürdülər ki, Rh çox kiçik klasterlər şəklində olduqda əvvəlcədən oksidləşə bilər. Primet belə nəticəyə gəldi ki, CO, dissosiasiyadan alınan O atomu vasitəsi ilə Rh-nun korrelyativ oksidləşməsi ilə xemosorbsiya zamanı dissosiasiya edə bilər. Bir çox digər müəlliflərə görə, Rh-nun oksidləşməsi CO molekulu və daşıyıcının OH qrupları arasında baş verən kooperativ reaksiyadan meydana çıxır:



Gem-dikarbonil zolaqlarının artması, sonuncu izahı dəstəkləyən ν_{OH} zolağının azalması ilə paralel baş verə bilər. Bununla

belə, mühitdə qarışıq fazalı Rh^0/Rh^{n+} -in olması Rh^0 üzərində gem-dikarbonil molekullarının alınmasına da səbəb olur. Bu katalizatorlarda rodium sadəcə qismən əvvəlcədən oksidləşir və daşıyıcı (alüminium oksid) ilə sabitləşən rodium oksidi reduksiya olunmuş metal fazanın elektron xüsusiyyətlərini dəyişdirə bilər. Bir qayda olaraq, karbon monoksid çox faydalı bir IR tədqiqat molekuludur; o, metalların dispersiya və reduksiya

halları, eləcə də təsirə məruz qalan səthlərin təbiəti haqqında məlumat verə bilər. Palladium katalizatorları da kimyəvi adsorbsiya olunmuş CO-nun çox sayda FTIR spektrlərinin analizinin olması baxımından parlaq bir nümunədir.

Kiçik bir sahədə və ya sıfır ekstrapolyasiya edilmiş sahədə CO-nun kimyəvi sorbsiyasının təcrübi alınmış istilik qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1 – Metallar üzərində CO-nun (Q_{CO} – $kCmol^{-1}$ ilə) kimyəvi adsorbsiya istiliklərinin qiyməti. Qiymətlər ən aşağı oblasta və ya sıfır oblastına ekstrapolyasiya edilmişdir

Table 1 – Values of chemical adsorption heats of CO (in Q_{CO} – $kCmol^{-1}$) on metals. The values are extrapolated to the lowest region or zero region

Metal (tərəf)	İstinad [7,8]	İstinad [8,9]	İstinad [10,11]	İstinad [12]
Pt(111)	138	126	135	190
Pt(100)	134	–	–	220
Pt(110)	109	109	119	–
Rh(111)	130	130	132	–
Rh(100)	121	–	125	117
Rh(110)	–	130	–	–
Pd(111)	142	142	153	–
Pd(100)	153	–	–	170
Pd(110)	168	168	167	–
Ir(111)	142	126	185	–
Ir(100)	147	–	–	–
Ir(110)	155	147	–	–
Ni(111)	–	111	122	131
Ni(100)	–	–	117	123
Ni(110)	–	126	115	133
Ru(111)	122	122	131	–
Ru(110)	109	–	–	–
Co(111)	–	103	–	–
Cu(111)	–	–	51	–

Bu məlumatlardan mühüm nəticələr çıxarmaq olar:

• Aşağıda verilmiş sıraya uyğun olaraq, platin, rodium və rutheniumun xemosorbsiya istilikləri metal səthinin sıxlığından asılı olaraq artır: (111)>(100)>(110).

• Aşağıda verilmiş sıra (111) tərəfləri üzərində xemosorbsiya istiliklərini ifadə edir:

$$Pd, Ir > Pt > Rh > Ru, Ni > Co >> Cu \quad (1)$$

• Ümumiyyətlə, xemosorbsiya istilikləri səthin CO ilə örtülməsi θ_{CO} ilə azalır. Platin bu θ_{CO} -dən asılılığa ən həssas olan metal kimi

özünü aparır. Bradford və Vannice xemosorbsiya istiliyini Q_{ad} aşağıdakı sadə tənliklə ifadə etmişdir:

$$Q_{ad} = D_0(CO) = D_{C-O} = \eta D_{M-C} \quad (2)$$

Burada, $D_0(CO)$ qaz fazada CO molekulunun rabitə dissosiasiya enerjisi ($1071 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}$), D_{C-O} adsorbsiya olunmuş CO-nun rabitə dissosiasiya enerjisi, D_{M-C} hər bir metal-karbon rabitələrinin rabitə dissosiasiya enerjisi və η adsorbsiya koordinasiya ədədidir (yəni, M-C rabitələrinin sayı). D_{C-O} və D_{M-C} uyğun vibrasiyanın qüvvə sabitinin k müəyyən funksiyalarıdır və aşağıdakı kimi hesablanır:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

burada, μ – ikiatomlu molekulun azaldılmış kütləsidir (sistemin fiziki parametrlərindən və onun hərəkət qanunundan asılı olaraq hərəkət edən mexaniki və ya qarışıq sistemdə kütlələrin paylanmasının şərti xarakteristikası). Bradford və Vannice 30 ikiatomlu molekulun ədəbiyyat məlumatlarından D – və k – arasında istənilən ikiatomlu vibratora uyğun ümumi əlaqə vermişdilər.

Bu $D=k$ ifadəsindən vibrasiya spektrlərinə görə dissosiasiya enerjisinin qiymətlərini təcrübi olaraq hesablamaq və (2) tənliyinə əsasən adsorbsiya istiliklərini qiymətləndirmək üçün istifadə edilmişdir. Bir qayda olaraq, istiliyin təcrübi qiymətləri və istiliyin (2) tənliyinə əsasən tapılmış qiymətləri, Pt üçün alınan qiymətlər istisna olmaqla, koherentdir. Tənlik (2)-yə əsasən hesablanmış istiliyin qiyməti Pt metalı üçün mənfəət verir. Adsorbsiya istiliklərinin təcrübi və hesablanmış qiymətləri arasındakı bu böyük uyğunsuzluq CO-nun xemosorbsiyasından sonra platin səthinin ciddi dərəcədə yenidən formalaşması ilə əlaqədar ola bilər. Tənlik (2)-də D_{M-M} -nin sabit olduğu fərz

edilir, lakin səthin yenidən formalaşması baş verdikdə bu sabitlik pozulur.

Cədvəl 1-dəki qiymətlər King və həmkarları tərəfindən Ni, Pt və Pd metalları ilə, Smedh və b. tərəfindən Rh metalı ilə təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir.

Adsorbsiya istiliklərinin təcrübi qiymətləri (cədvəl 1) sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) ilə müəyyən edilən nəzəri assosiativ xemosorbsiya enerjiləri ilə uyğundur. Metalların fcc (211) səthi üçün Bligaard və b. nəzəri olaraq aşağıdakı qiymətləri almışlar ($\text{kC} \cdot \text{mol}^{-1}$ ilə): Pt 182; Rh 173; Pd 168; Ir 189; Ni 160; Ru 171; Cu 60; Au 34. CO-nun mis və qızıl üzərində zəif adsorbsiya olduğu DFT hesablamaları ilə təsdiq edilmişdir. Adsorbsiya istiliklərinin təcrübi (kalorimetrik tədqiqatlarla) və nəzəri qiymətlərinin mükəmməl uyğunluğu metal səthlərdə ən müasir DFT hesablamalarından istifadə etməklə təsdiqlənmişdi.

Bianchi və əməkdaşları Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pt/ ZrO₂, və Cu/Al₂O₃ üzərində CO ilə örtülən sahəni ölçmək üçün FTIR spektroskopiyasından istifadə etmişdilər. Adsorbsiya temperaturunun təsiri ilə IQ zolaqlarının intensivliyinin dəyişməsi (xətti, körpü və Pt üçün üçqat koordinasiya olunmuş CO) adsorbsiya olmuş digər müxtəlif molekulların CO təbəqəsinin dəyişməsinə nəzarət etmək üçün istifadə edilmişdir. Bu, bəzi müəliflərə artmaqda olan təbəqədə hər bir molekulun kimyəvi adsorbsiya istiliyini hesablamağa imkan verdi (Cədvəl 2). Bütün məlumatlar təsdiq etmişdir ki, CO molekullarının təbiətindən asılı olmayaraq, adsorbsiya istilikləri CO təbəqəsinin artması ilə azalır. Lakin fərqli molekullarda Q_{CO} əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Pd və Cu katalizatorları maraqlı xüsusiyyətlər göstərir; CO-nun xətti molekulları Pt və Rh ilə daha güclü birləşdiyi halda,

Pd və Cu üçün əksini müşahidə etmək olar. Mis metalı isə nəcib metallardan fərqlənir. Belə qəbul edilir ki, bu metal heç vaxt alüminium oksiddə tamamilə reduksiya olunmur. 2120 cm^{-1} -də müşahidə olunan ikinci xətti zolağı Cu^+ hissəcikləri üzərində adsorbsiya olmuş CO-ya aid edilə bilər. CO bu

ionlu mis sahələrində daha güclü adsorbsiya olunur (sıfır oblastında $Q=115 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ və bütün oblastda $58 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$). Buna baxmayaraq, körpü koordinasiyalı molekulların sayı mis üzərində çox azdır və onlar yalnız katalizatorun dezaktivləşməsindən sonra görünür.

Cədvəl 2 – CO ilə səth örtülməsi (θ_{CO}) ilə müqayisədə xətti və çoxrabitəli CO-nun (kCmol^{-1} -də Q_{CO}) kimyəvi adsorbsiya istiliklərinin qiyməti

Table 2 – Values of chemical adsorption heats of linear and polyvalent CO (kCmol^{-1} in Q_{CO}) compared to CO surface coverage (θ_{CO})

CO molekulları	Pt		Rh		Pd		Cu	
	θ_{CO}	Q_{CO}	θ_{CO}	Q_{CO}	θ_{CO}	Q_{CO}	θ_{CO}	Q_{CO}
Xətti (L)[a]	0	206	0	195	0	92	0	82
	1	115	1	103	1	54	1	57
Körpü (B)[b]	0	94	0	125	0	168	0	130
	1	45	1	75	1	92	1	78
Üçqat koordi- nasiyalı (3FC)[c]	0	135	–	–	–	–	–	–
	1	104	–	–	–	–	–	–

[a] L $v=2075$ (Pt), 2065 (Rh), 2072 (Pd), 2092 sm^{-1} (Cu); [b] B $v=1878$, 1835, 1824 (Pt), 1981 (Rh), 1980, 1942 (Pd), 2003 sm^{-1} (Cu); [c] 3FC $v=1800 \text{ sm}^{-1}$ (Pt).

Oksidləşdirici katalizin kinetik modelində CO ilə səth örtülməsindən asılı olaraq kimyəvi adsorbsiyanın xeyli dərəcədə dəyişməsi nəzərə alınmalıdır. Ümumi halda aşağıdakı xətti asılılıq istifadə edilir:

$$Q_{\text{CO}} = -\Delta H_{\text{CO}} = a - b\theta_{\text{CO}} \quad (4)$$

Məsələn, bir sıra müəlliflərin [9, 10] və bizim işlərimizdə [11] təqdim olunan qiymətlərə uyğun olaraq polikristal Pt üzərində etanın oksidləşməsinin kinetik modelləşdirilməsində 82 sadə mərhələdən aşağıdakı asılılıq alınmışdır:

$$Q_{\text{CO}} = 146 - 33 \theta_{\text{CO}} \quad (5)$$

Ümumiyyətlə, Q_{CO} və θ_{CO} arasındakı xətti asılılıq nəcib metallar üçün istifadə edilə bilər. lakin onların əmsalları digər qazların iştirak etməsindən xeyli dərəcədə asılı ola bilər. Mühitdə başqa molekulların CO-nun adsorbsiyasının gücünə tormozlayıcı təsiri nəzərə alınarsa, ümumi xətti tənlik çox vaxt (6) ifadəsi kimi təklif olunur:

$$Q_{\text{CO}} = -\Delta H_{\text{CO}} = a - b \theta_{\text{CO}} - c \theta_{\text{X}} \quad (6)$$

burada, X CO ilə birgə adsorbsiya olunmuş qazdır. Əksinə, bir çox hallarda CO-nun iştirakı birgə adsorbsiya olunmuş molekulların adsorbsiya istiliyini azaldır.

CO-nun sadə oksid katalizatorlar üzərində oksidləşməsi. Çox istifadə olunan metal oksid katalizatorları üzərində CO-nun oksidləşməsinə həsr edilmiş ədəbiyyat materialları iki fərqli dövrə bölünə bilər: a) 1975-80-ci ilə qədər tədqiqatçıların bu istiqamətdəki marağı – nəcib metal katalizatorlarının avtomobillərintullantı qazlarının katalitik işlənməsindəki üstünlüyü qəbul edilməzdən əvvəl; b) son zamanlardakı stasionar tətbiqlər [uçucu üzvi birləşmənin (VOC) azaldılması] və nəcib metalların daha ucuz katalizatorlarla əvəz edilməsi üçün belə oksid katalizatorlarına olan marağın olduğu dövr.

Cədvəl 3-də Heck və Farrauto [10]-a əsasən 300°C-də CO oksidləşməsi üçün nəcib metalların və çox istifadə olunan metalların nisbi aktivlikləri göstərilmişdir. Sonuncular nəcib metallardan daha passivdir.

Cədvəl 3 – 300°C-də nəcib metalların və çox işlənən metalların oksid katalizatorlarının nisbi aktivliyi

Table 3 – The Relative activities of oxide catalysts of noble metals and the much-used metals at 300°C

Aktiv faza	Nisbi aktivlik	Aktiv faza	Nisbi aktivlik
Pd	500	Au	15
Pt	100	MnO ₂	4.4
Co ₂ O ₃	80	Fe ₂ O ₃	0.4
CuO	45	Cr ₂ O ₃	0.03
CuO/Cr ₂ O ₃	40	NiO	0.013
LaCoO	3 35		
Reaksiya şəraiti: O ₂ artığında 1% CO			

Bununla belə, bəzi oksidlər, xüsusən Co və Cu oksidləri CO oksidləşməsində özünü maraqlı aparır. Onların katalitik təsiredici qabiliyyətlərinin azalmasının əsas səbəbi dövrü qeyri-stasionar şəraitdə arzuolunmaz davranışları və kükürd və suyun təsiri ilə deaktivləşməyə yüksək həssaslıqlarıdır. Yanacaqlarda

kükürdün miqdarının çox azalması və oksid katalizatorlarının sintezində irəliləmiş çox bilinən metal oksidlərinin praktik tətbiqlər üçün yenidən nəzərdən keçirilməsinə imkan verdi. Bizim tərəfimizdən aparılan hərtərəfli tədqiqatlar nəcib metaldan azad katalizatorların çox yüksək aktivlik göstərdiyini təsdiqlədi [11]. CO oksidləşməsində kobalt və mis oksidlərinin çox yaxşı göstəricilərini nəzərə alaraq, burada icmalın əsas hissəsi bu materiallara həsr edilmişdir.

Bütün lazımi hesablamalar “Optim Me” proqram paketindən istifadə etməklə aparılmışdır [12].

Nəticə

Dəm qazının katalitik oksidləşməsi iki əsas səbəbə görə geniş şəkildə tədqiq edilmişdir: a) CO toksik molekuldur və avtomobil tullantı qazlarından və stasionar mənbələrdən kənar edilməlidir; b) CO-nun oksidləşməsi yeni materialların katalitik aktivliyini qiymətləndirmək üçün geniş istifadə olunan sadə reaksiyadır. 1960–1970-ci illərdə nəcib metallardan ibarət katalitik təsiredicilərin inkişafı metal katalizatorlar, xüsusilə Pt, Pd və Rh haqqında kütləvi sayda nəşrlərə səbəb olmuşdur. Katalizdə CO-nun oksidləşməsində olduğu kimi reaksiyanın daxili (dərin) mexanizmi haqqında belə yüksək məlumat səviyyəsi əldə etmək nadir haldır. Buna görə də, metal katalizatorlar üzərində aparılmış bu tədqiqatların əsas nəticələri icmalın birinci hissəsində qısaca nəzərdən keçirilmişdir.

CO-nun oksidləşmə reaksiyasında oksid katalizatorlar metal katalizatorlardan daha yüksək dərəcədə çoxfunksionallı katalizator kimi özünü aparır. Co₃O₄, CuO_x, yaxud MnO_x kimi ən aktiv oksidlərin aktivliyi reaksiya şəraitindən (CO/O₂ nisbəti, qazda su buxarının və ya digər qarışıqların olması) xeyli dərəcədə

asıldır. İcmalın ikinci hissəsi isə sadə oksidlər üzərində CO-nun oksidləşməsinin kinetikasına və mexanizminə həsr edilmişdir.

Ən aktiv katalizatorların əldə edilməsinə zəmin yaradan oksid quruluşunun öyrənilməsinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Ədəbiyyatlarında təqdim olunmuş nəticələrin əksəriyyətini, eləcə də CO-nun və O₂-nin adsorbsiyası və reaksiyası üçün ən çox ehtimal olunan sahələri və katalizatorun deaktivləşməsinə gətirib

çıxaran hadisələri başa düşmək üçün bu quruluşlardakı kation vəziyyətinin çoxyönlülüyü (Co³⁺/Co²⁺; Cu²⁺/Cu⁺/Cu⁰; Mn⁴⁺/Mn³⁺/Mn²⁺) yoxlanılmışdır.

Maraqlar münaqişəsi

Müəlliflər bu məqalədə araşdırılması tələb olunan maraqlar münaqişəsinin olmadığını qeyd edirlər.

REFERENCES

1. **Melikova I.G., Efendi A.J., Faradzhev G.M. i dr.** Kataliticheskoe okislenie hloruglevodorodov na katalizatorah iz blagorodnyh metallov // Achievements and prospects of modern scientific research. Abstracts of I International scientific and practical conference. 2020. Buenos Aires, pp. 87-92.
2. **Chen-Bin Wang, Chih-Wei Tanga, Hsin-Chi Tsai, and Shu-Hua Chien.** Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Over Supported Cobalt Catalysts //Catalysis Letters. 2006, v. 107, pp.3-4.
3. **Zeynalov E.T., Hüseynova E.Ə., Bağirova N.N., Əcəmov K.Y.** Aktivləşmə üsulunun nikel katalizatorunun aktivliyinə təsiri// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri. 2016. Cild 8. №2. Səh 72-77.
4. **Chul Min Bae, Jung Bong Ko, Dong Hyun Kim.** Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts // Catalysis Communications. 2005, v.6, pp. 507–511.
5. **Engel T., Ertl G.** Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals // Adv. Catal. 1979, v. 28, pp.1–78.
6. **Nieuwenhuys B. E.** Correlation between work function change and degree of electron back-donation in the adsorption of carbon monoxide and nitrogen on group VIII metals //Surf. Sci. 1981, v. 105, pp. 505–516.
7. **Nieuwenhuys B. E.** Adsorption and reactions of CO, NO, H₂ and O₂ on group VIII metal surfaces // Surf. Sci. 1983, v. 126, pp.307–336.
8. **Malikova I., Efendi A., Babayev E., İsmayilova B., Aykan N.** Gas phase heterogeneous catalytic oxidation of chlorohydrocarbons. //Azerbaijan Chemistry Journal, 2016, № 3, c. 193-205.
9. **Heck R. M., Farrauto R. J.** Catalytic air pollution control: Commercial technology, 2nd editio Wiley, 2002, chap. 6, pp. 69 – 129.
10. **Rəsulov S.R., Səlimova N.A., Mustafayeva Q.R., Hüseynova L.V.** C₃-C₄ karbohidrogen emalının yüksək effektivli katalizatorlarının tədqiqi və hazırlanması // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri. 2015. Cild 7. №2. Səh. 71-82
11. **Melikova, I.H.** Oxidation of chlorotoluene, toluene and chlorobenzene in the presence of Ag/MnO₂ catalyst //Azerbaijan Oil Industry, 2022, v. 10, pp.47-52.
12. **Manafov M.R.** Software application for solving some typical problems of chemical technology //Azerbaijan Chemical Journal, 2016. №4. Pp. 89–94.