Ilmiy tadqiqotlar va ularning yechimlari jurnali
Aoka guvohnoma № 323759 ISSN: 3060-4818

PALLADIY BILAN MODIFIKATSIYALANGAN KREMNIY VA ALYUMINIY OKSIDLARI ASOSIDAGI MIKROG‘OVAK KATALIZATORLARDA METANNING OKSIDLOVCHISIZ SHAROITDA YUQORI UGLEVODORODLARGA AYLANISHI

G. X. Norqulova
stajiyor
U. K. O‘rinov
t.f.d., professor
Islom Karimov nomidagi Toshkent
davlat texnika universiteti
https://doi.org/10.5281/zenodo.23235749

Kirish. Bugungi kunda tabiiy gaz tarkibidagi metandan samarali foydalanish va uni yuqori qo‘shilgan qiymatga ega bo‘lgan kimyoviy mahsulotlarga aylantirish dolzarb masalalardan biri hisoblanadi. Tabiiy gazning asosiy qismini metan tashkil etadi. Metan tarkibidagi uglerod va vodoroddan turli xil foydali mahsulotlar olish imkoniyati mavjud. Biroq metan molekulasi kimyoviy jihatdan juda barqaror bo‘lgani sababli uni boshqa uglevodorodlarga aylantirish oddiy jarayon emas.Odatda metanni qayta ishlashda dastlab sintez-gaz olinadi va undan keyinchalik turli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqariladi. Bunday texnologiya bir necha bosqichdan tashkil topganligi sababli energiya sarfi yuqori bo‘lishi mumkin. Shuning uchun metanni bevosita, ya’ni oraliq bosqichlarsiz yuqori uglevodorodlarga aylantirish masalasi katta ilmiy va amaliy ahamiyatga ega.

Metanni oksidlovchi moddalar ishtirokisiz yuqori uglevodorodlarga aylantirish jarayoni ayniqsa qiziqarlidir. Bunda metanga kislorod kabi oksidlovchi komponentlar qo‘shilmaydi. Natijada metan molekulasidagi uglerod atomlari o‘zaro birikib, C_2 va undan yuqori uglevodorodlar hosil qilishi mumkin. Jarayon davomida vodorod ham hosil bo‘ladi.Ushbu ma’ruzada palladiy bilan modifikatsiyalangan kremniy va alyuminiy oksidlari, ya’ni $Pd/SiO_2–Al_2O_3$ asosidagi mikrog‘ovak katalizatorlarda metanning oksidlovchisiz sharoitda yuqori uglevodorodlarga aylanishi masalasi ko‘rib chiqiladi.

Tadqiqotning asosiy maqsadi. Ushbu tadqiqotning asosiy maqsadi metan molekulasining oksidlovchi ishtirokisiz sharoitda palladiy bilan modifikatsiyalangan $SiO_2–Al_2O_3$ mikrog‘ovak katalizatorlari ishtirokida qanday o‘zgarishini o‘rganishdan iborat.Bunda asosiy e’tibor metanning faollashishi, yuqori uglevodorodlarning hosil bo‘lishi, katalizatorning xossalari va jarayon sharoitlarining mahsulot tarkibiga ta’sirini aniqlashga qaratiladi.

Tadqiqot davomida, avvalo, katalizatorning tarkibi va tuzilishi o‘rganiladi. Keyin metanning ushbu katalizator yuzasidagi o‘zgarishi kuzatiladi. Shuningdek, haroratning oshishi bilan metan konversiyasining qanday o‘zgarishi va qanday uglevodorodlar hosil bo‘lishi aniqlanadi.

Metan molekulasining xususiyatlari. Metan eng sodda to‘yingan uglevodorod bo‘lib, uning kimyoviy formulasi CH_4 ko‘rinishida yoziladi. Molekulada bitta uglerod atomi to‘rtta vodorod atomi bilan bog‘langan.Metanning asosiy xususiyatlaridan biri uning yuqori barqarorligidir. Molekuladagi C–H bog‘lari mustahkam bo‘lgani sababli metanni boshqa birikmalarga aylantirish uchun ma’lum miqdorda energiya talab qilinadi.Shuning uchun katalizatorning asosiy vazifalaridan biri metan molekulasini faollashtirish, ya’ni uning C–H bog‘ini uzishga yordam berishdir.Katalizatorsiz sharoitda

bunday jarayon yuqori harorat talab qilishi mumkin. Katalizator esa reaksiyaning borishi uchun zarur bo‘lgan energiya to‘sig‘ini kamaytirishga yordam beradi.

Palladiyning katalizatordagi vazifasi. Tadqiq qilinayotgan katalizator tarkibiga palladiy kiritiladi. Palladiy — katalitik xususiyatlari bilan ajralib turadigan metallardan biridir.Palladiy zarrachalari SiO_2–Al_2O_3 tashuvchisi yuzasida joylashganda metan molekulasi bilan o‘zaro ta’sirlashuvchi faol markazlar hosil bo‘lishi mumkin.Bu yerda palladiyning miqdori juda muhim.

Palladiy miqdorini oshirish har doim ham katalizator faolligining oshishiga olib kelmaydi. Agar metall zarrachalari juda yiriklashib ketsa, katalizatorning faol yuzasi kamayishi mumkin.Shuning uchun palladiyning optimal miqdorini aniqlash tadqiqotning muhim vazifalaridan biri hisoblanadi.Palladiyning katalitik xususiyatlarini SiO_2–Al_2O_3 tashuvchisining xususiyatlari bilan birgalikda o‘rganish kerak. Chunki metall va tashuvchi o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir katalizatorning umumiy faolligiga ta’sir qilishi mumkin.

SiO_2–Al_2O_3 mikrog‘ovak tashuvchisining ahamiyati. Katalizatorning yana bir muhim qismi kremniy oksidi va alyuminiy oksididan tashkil topgan tashuvchidir.Kremniy oksidi, ya’ni SiO_2, katalizator uchun barqaror sirt va g‘ovak tuzilma hosil qilishda muhim rol o‘ynashi mumkin. Alyuminiy oksidi esa sirtning kimyoviy xususiyatlariga, jumladan kislota markazlarining shakllanishiga ta’sir qiladi.SiO_2 va Al_2O_3 nisbatini o‘zgartirish orqali katalizatorning sirt xususiyatlarini ma’lum darajada boshqarish mumkin.

Mikrog‘ovak tuzilma ham katta ahamiyatga ega. G‘ovaklarning mavjudligi katalizatorning faol sirtini oshirishi va reaksiya ishtirokchilarining faol markazlarga yetib borishiga yordam berishi mumkin.Shu sababli katalizatorning faqat kimyoviy tarkibini emas, balki uning g‘ovak tuzilishini ham o‘rganish zarur.

Metanning katalizator yuzasida o‘zgarishi. Endi metanning katalizator yuzasida qanday o‘zgarishi mumkinligini ko‘rib chiqamiz.Birinchi bosqichda metan molekulasi katalizatorning faol markaziga yaqinlashadi va sirt bilan o‘zaro ta’sirlashadi. Keyingi bosqichda metan tarkibidagi C–H bog‘laridan biri uzilishi mumkin.Natijada sirt bilan bog‘langan uglevodorodli oraliq zarrachalar hosil bo‘ladi.Soddalashtirilgan holda jarayonni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH^* \rightarrow C^{***}$$

Bu yerda yulduzcha belgisi zarrachaning katalizator yuzasidagi faol markaz bilan bog‘langanligini bildiradi.Hosil bo‘lgan oraliq zarrachalar keyinchalik bir-biri bilan reaksiyaga kirishib, ikki va undan ko‘p uglerodli uglevodorodlarning hosil bo‘lishiga olib kelishi mumkin.

Masalan, soddalashtirilgan holda etilen hosil bo‘lish reaksiyasini:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$$

ko‘rinishida ifodalash mumkin.

Aromatik uglevodorodlardan benzol hosil bo‘lishi uchun esa umumiy tenglama:

$$6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$$

ko‘rinishida yozilishi mumkin.

Bu tenglamalar jarayonning umumiy yo‘nalishini ko‘rsatadi. Haqiqiy katalitik jarayon esa bir nechta oraliq bosqichlardan tashkil topishi mumkin.

Yuqori uglevodorodlarning hosil bo‘lishi. Metan molekulalari faollashgandan keyin uglerod atomlarining o‘zaro birikishi boshlanadi. Natijada dastlab C_2 birikmalar, keyinchalik esa undan yuqori uglevodorodlar hosil bo‘lishi mumkin.Jarayon sharoitiga qarab alkanlar, alkenlar va aromatik uglevodorodlarning hosil bo‘lish ehtimoli mavjud.Ayniqsa yuqori haroratlarda aromatizatsiya jarayonlari kuchayishi mumkin. Bunda benzol va boshqa aromatik birikmalar hosil bo‘lishi ehtimoli ortadi.Ammo jarayonni juda yuqori haroratga olib chiqish ham har doim foydali emas. Chunki yuqori haroratda uglerodli cho‘kindilar, ya’ni koks hosil bo‘lishi kuchayishi mumkin.

Haroratning jarayonga ta’siri. Metanning oksidlovchisiz katalitik o‘zgarishida harorat eng muhim omillardan biridir.Harorat oshirilganda metan molekulalarining faollashishi osonlashadi. Shuning uchun ma’lum harorat oralig‘ida metan konversiyasi ortishi mumkin.Biroq haroratning haddan tashqari yuqori bo‘lishi ikkilamchi reaksiyalarni ham kuchaytiradi. Natijada katalizator yuzasida uglerodli cho‘kindilar hosil bo‘lishi mumkin.Shuning uchun tadqiqot davomida eng yuqori haroratni emas, balki **metan konversiyasi, yuqori uglevodorodlar selektivligi va katalizator barqarorligi uchun optimal haroratni** aniqlash muhimdir.Masalan, tajribada bir nechta harorat nuqtalarini tanlab, har bir haroratda metan konversiyasi va mahsulot tarkibini solishtirish mumkin.

Katalizatorning deaktivatsiyasi. Ushbu jarayonda yana bir muhim muammo katalizatorning vaqt o‘tishi bilan faolligini yo‘qotishidir.Metanning parchalanishi natijasida hosil bo‘lgan uglerodli zarrachalar katalizator sirtida to‘planishi mumkin. Bu jarayon koks hosil bo‘lishi deb ataladi.Koks katalizatorning faol markazlarini yopib qo‘yadi. Natijada metan molekulalarining faol markazlarga yetib borishi qiyinlashadi va katalizatorning faolligi pasayadi.Shuning uchun tajribada katalizatorning faqat boshlang‘ich faolligini emas, balki ma’lum vaqt davomida ishlagandan keyingi holatini ham o‘rganish kerak.Buning uchun metan konversiyasini vaqtga bog‘liq ravishda aniqlash mumkin.Agar konversiya vaqt o‘tishi bilan keskin kamayadigan bo‘lsa, katalizatorning tez deaktivatsiyaga uchrayotganidan dalolat beradi.

Katalizatorni fizik-kimyoviy o‘rganish

Tayyorlangan katalizatorning xususiyatlarini aniqlash uchun bir nechta zamonaviy usullardan foydalanish mumkin.

Birinchi navbatda, **XRD usuli** yordamida katalizator tarkibidagi fazalar aniqlanadi.

BET usuli yordamida katalizatorning solishtirma sirt maydoni, g‘ovak hajmi va g‘ovaklarning boshqa xususiyatlari aniqlanadi.

SEM yoki TEM yordamida katalizatorning sirt morfologiyasi va palladiy zarrachalarining taqsimlanishi o‘rganilishi mumkin.

XPS usuli palladiyning sirtidagi kimyoviy holatini aniqlash uchun qo‘llanishi mumkin.

Bundan tashqari, katalizatorning kislotalik xususiyatlarini aniqlash uchun NH_3-TPD yoki piridin adsorbsiyasiga asoslangan IR tahlilidan foydalanish mumkin.

Ushbu tahlillar yordamida katalizatorning tuzilishi va uning katalitik xususiyatlari o‘rtasidagi bog‘liqlikni aniqlash imkoniyati paydo bo‘ladi.

Katalitik tajribani baholash

Tajriba natijalarini baholashda eng asosiy ko‘rsatkichlardan biri metan konversiyasi hisoblanadi.

Metan konversiyasi quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$X(CH_4) = [(F_{in} - F_{out}) / F_{in}] \times 100\ \%$$

Bu yerda F_{in} — reaktorga kirayotgan metan miqdori, F_{out} esa reaktordan chiqayotgan metan miqdoridir.

Bundan tashqari, hosil bo‘lgan mahsulotlarning selektivligini ham aniqlash kerak.

Masalan, C_2+ uglevodorodlarning selektivligi, aromatik uglevodorodlarning selektivligi va vodorod hosil bo‘lish miqdori alohida baholanadi.

Bu ko‘rsatkichlar birgalikda katalizatorning haqiqiy samaradorligini ko‘rsatadi.

Tadqiqotning ilmiy ahamiyati. Ushbu tadqiqotning ilmiy ahamiyati shundan iboratki, metanning juda barqaror molekulasini oksidlovchi ishtirokisiz sharoitda yuqori uglevodorodlarga aylantirish imkoniyatlari o‘rganiladi.Ayniqsa, palladiyning SiO_2–Al_2O_3 mikrog‘ovak tashuvchisi bilan o‘zaro ta’siri va uning metanni faollashtirishdagi roli aniqlanishi mumkin.Shuningdek, Pd miqdori, SiO_2/Al_2O_3 nisbati, g‘ovak tuzilishi va reaksiya haroratining mahsulot tarkibiga ta’sirini aniqlash katalizatorni maqsadli ravishda optimallashtirish imkonini beradi.Tadqiqot natijalari asosida metandan to‘g‘ridan-to‘g‘ri yuqori uglevodorodlar olishning katalitik qonuniyatlarini tushuntirish mumkin.

Amaliy ahamiyati. Tadqiqotning amaliy ahamiyati tabiiy gaz tarkibidagi metanni qo‘shimcha qayta ishlash bosqichlarini kamaytirgan holda yuqori qiymatli mahsulotlarga aylantirish imkoniyati bilan bog‘liq.Agar katalizator yuqori faollik va barqarorlikni namoyon qilsa, kelajakda tabiiy gazni chuqur qayta ishlash texnologiyalarida foydalanish imkoniyati paydo bo‘lishi mumkin.Bundan tashqari, jarayon natijasida aromatik uglevodorodlar, yengil olefinlar va vodorod kabi muhim mahsulotlarni olish imkoniyati mavjud.

Xulosa

Xulosa qilib aytganda, metanni oksidlovchi ishtirokisiz yuqori uglevodorodlarga aylantirish zamonaviy katalitik kimyoning muhim va murakkab yo‘nalishlaridan biridir. Jarayonning murakkabligi, avvalo, metan molekulasidagi C–H bog‘ining yuqori barqarorligi bilan bog‘liq.Palladiy bilan modifikatsiyalangan SiO_2–Al_2O_3 mikrog‘ovak katalizatori metan molekulasini faollashtirish uchun istiqbolli katalitik tizim sifatida o‘rganilishi mumkin. Bunda palladiy faol metall markaz vazifasini bajarishi, SiO_2–Al_2O_3 esa metall zarrachalarining tarqalishi va katalizatorning sirt xususiyatlarini boshqarishda muhim rol o‘ynashi mumkin.Jarayon samaradorligini aniqlashda metan konversiyasi bilan bir qatorda yuqori uglevodorodlar selektivligi, vodorod hosil bo‘lishi, koks hosil bo‘lishi va katalizatorning uzoq muddatli barqarorligini ham hisobga olish zarur.

Tadqiqot davomida Pd miqdori, SiO_2/Al_2O_3 nisbati va reaksiya haroratining o‘zgarishi orqali katalizatorning optimal tarkibini aniqlash mumkin. Eng maqbul katalizator yuqori metan konversiyasi bilan birga yuqori C_2+ uglevodorodlar selektivligi va yaxshi barqarorlikni ta’minlashi kerak.Shunday qilib, palladiy bilan modifikatsiyalangan SiO_2–Al_2O_3 mikrog‘ovak katalizatorlarida metanning oksidlovchisiz sharoitda yuqori uglevodorodlarga aylanishini o‘rganish dissertatsiya tadqiqotining muhim tarkibiy qismi bo‘lib, metandan yuqori qiymatli kimyoviy mahsulotlar olishning yangi katalitik imkoniyatlarini aniqlashga xizmat qiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. Applied Catalysis A: General, 1999, 188, 53–67.
2. Kosinov N., Hensen E.J.M. Reactivity, Selectivity, and Stability of Zeolite-Based Catalysts for Methane Dehydroaromatization. Advanced Materials, 2020, 32, 2002565.
3. Recent advances in heterogeneous catalysis for the nonoxidative conversion of methane. Chemical Science, 2021.
4. Menon U., Rahman M., Khatib S.J. A critical literature review of the advances in methane dehydroaromatization over multifunctional metal-promoted zeolite catalysts. Applied Catalysis A: General, 2020, 608, 117870.
5. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22, 543–554.