

METANDAN MEZOG'OVAKLI UGLEROD OLISH REAKSIYASI TEZLIGIGA TURLI OMILLARNING TA'SIRI

Mamirzayev Mashrab Abdumalikovich

O'zbekiston-Finlandiya pedagogika inistituti Kimyo kafedrası o'qituvchisi,

Elektron pochta: mashrab87@mail.ru

Annotasiya. Ishda 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS va 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu*2%Mo/YuKS tarkibli katalizatorlar ishtirokida nanouglerodli qatlamlar hosil bo'lish tezligiga metanni katalitik pirolizlash jarayonining turli parametrlari (katalizator qavati qalinligi, gaz faza harakatlanish tezligi, jarayonni o'tkazish haroratlari) ning ta'siri o'rganilgan.

Kalit so'zlar: metan, katalizator, nanouglerod, vodorod, mahsulot unumi, chiziqli tezlik, tekstur xarakteristika.

Аннотация. В работе изучена скорость образования наноуглеродных слоев в присутствии 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/ЮКС и 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu*2. На катализаторах %Mo/ЮКС изучено влияние различных параметров каталитического пиролиза метана (толщина слоя катализатора, скорость движения газовой фазы, температуры процесса).

Ключевые слова: метан, катализатор, наноуглерод, водород, выход продукта, линейная скорость, текстурные характеристики.

Abstract. The rate of formation of nanocarbon layers in the presence of 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS and 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu*2%Mo/YuKS catalysts the effect of different parameters of catalytic pyrolysis of methane (catalyst layer thickness, gas phase movement speed, process temperatures) was studied.

Key words: methane, catalyst, nanocarbon, hydrogen, product yield, linear velocity, textural characteristics.

Fullerenlar [1], nanotrubbkalar [2-4] va gibrid grafen/uglerodli nanotrubbkalar [5] kabi uglerodli nano tuzilmalar ko'plab ajoyib mexanik, optik, elektr va issiqlik xususiyatlariga ega bo'lib, ularni ko'plab sanoat dasturlarida, ayniqsa nanotexnologiya sohasida foydalanish uchun istiqbolli materialga aylantiradi. Ko'pgina tadqiqotlar uglerod nanotrubbkalarining fizik shaklini aniq nazorat qilishga muvaffaqiyatli o'rinishdi [2,4].

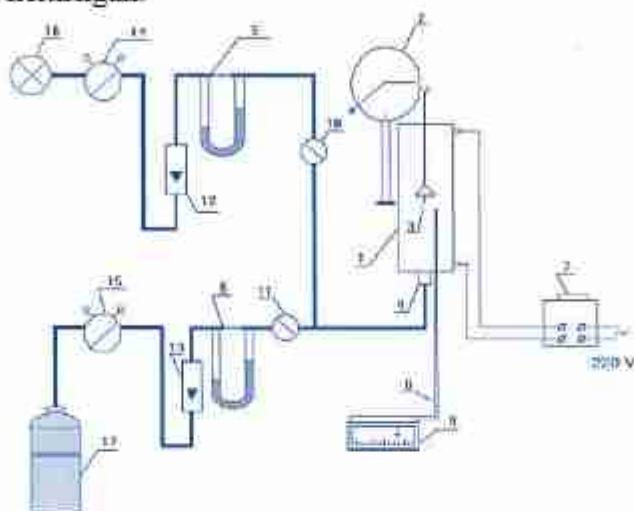
Uglerod manbai sifatida etilen, asetilen, metan, uglerod oksidi va etanol hozirgi vaqtda eng ko'p ishlatiladigan prekursorlari hisoblanadi. Nano o'lchovli o'tuvchi metall zarrachalari, oksidi yoki metall shakli yoki aralashmasi katalizator sifatida muvaffaqiyatli ishlatilgan [6,11]. Ular orasida Fye, Ni va Co tez eriydiganligi va yuqori haroratda uglerod atomlari uchun yuqori tarqalish tezligi tufayli eng ko'p ishlatiladigan katalizatorlardir [8]. Ma'lum qilinishicha, temir katalizatori uglevodorodlarning parchalanish jarayonida yuqori katalitik faollikka ega, bu uglerodning yuqori samaradorligiga olib keladi [9]. Bundan tashqari, kobalt katalizatoridan foydalanish nanouglerod trubkalarining grafitlangan bo'lishiga olib keladi, lekin ularning o'tkazuvchanligi juda past [10]. Temir yoki kobalt asosidagi katalizatorlarga molibden qo'shilishi ularning katalitik xususiyatini oshiradi va ingichka nanouglerod trubkasining sintezini rag'batlantiradi [11].

Bu ishda har xil katalizatorlarda $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ reaksiyasi bo'yicha metanning katalitik pirolizi bilan vodorod olish jarayoni ko'rib chiqiladi. Vodoroddan tashqari, reaksiya paytida qimmatbaho mahsulot - nanotolali uglerod hosil bo'ladi, uni, masalan, kompozit materiallarga to'ldiruvchi sifatida, o'tga chidamli materiallar sintezi uchun reaktiv sifatida ishlatish mumkin.

Ishda O'zbekiston Respublikasi, Navoiy viloyati, Navbahor tumanidan keltirilgan bentonitdan olingan yuqori kremniyli seolit (YuKS) va organik modda masalan, glisin va limon kislotasi aralashmasining havoda $\geq 500^\circ C$ haroratlarda o'zaro ta'sirlashishidan hosil bo'lgan kompozit ishlatildi. Olingan kompozitga $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O, Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ metall nitratlari va $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 24H_2O$ ammoniy molibdat 12 soat davomida yuttirildi. So'ngra olingan katalitik sistema $500^\circ C$ dan yuqori haroratda qizdirildi, bu vaqtda metallarning nitratlari va ammoniy molibdat parchalanib metallarning yupqa dispers oksidlari hosil bo'ladi. Navbahor tumanidan keltirilgan bentonitdan olingan mezog'ovakli yuqori kremniyli seolitlarning katalitik faolligi juda yuqori bo'lib, ushbu yuqori kremniyli seolitlarning fizik-kimyoviy va tekstur xarakteristikalari o'rganilgan va tabiiy

gazni, neft yo'ldosh gazlarini va propan-butan fraksiyalarini aromatlash [70-15]da va Fisher-Tropsh jarayonida hamda dimetilefirdan olefinlar olish [16-17]da qo'llanilgan.

Nanouglerod olish kinetikasini o'rganish uchun ichki diametri 60 mm va uzunligi 400 mm bo'lgan, yuboriladigan gaz aralashmasini bir maromda qizdirish uchun 100 mm ga nasadka bilan to'ldirilgan va pastki yon tomonidan gaz kiritish uchun shtuser bilan jihozlangan oqimli reaktor yig'ildi. Reaktorning sxemasi quyidagi 1-rasmda keltirilgan.

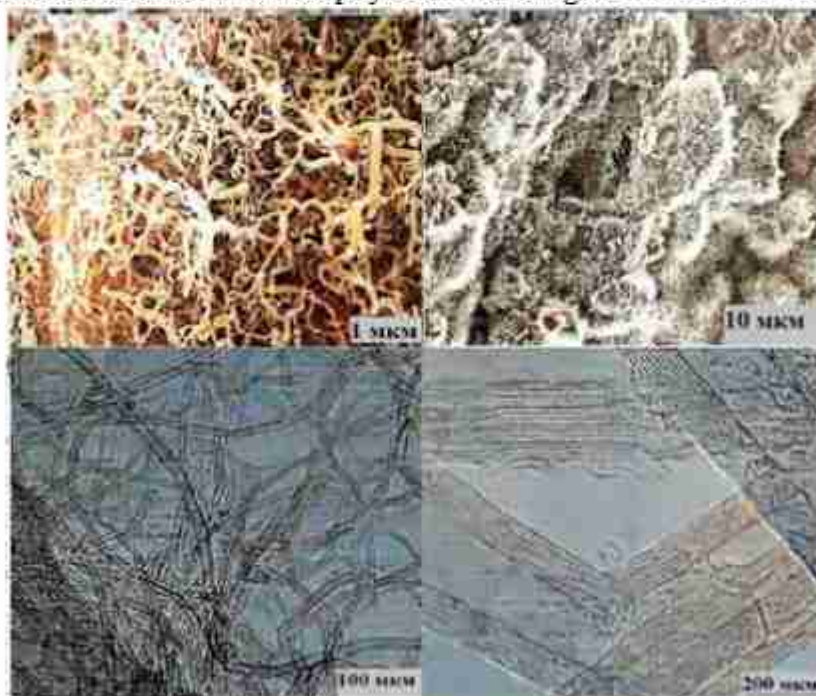


1 – reaktor, 2 – torsion tarozi VT-500; 3 – katalizatorli qayiqcha; 4 – gaz fazani kiritish uchun shtuser; 5, 6 – difmanometr; 7 – laborator avtotransformator; 8 – xromel-alyumelli termopara; 9 millivoltmetr; 10, 11 – bir yo'lakli kran; 12, 13 – rotametr RM-0,25G; 14, 15 – manometrli reduktolar; 16, 17 – gaz manbai.

1-rasm. Nanouglerod hosil bo'lishi kinetikasini o'rganish uchun eksperimental qurilma sxemasi

650°C haroratda va 4 g massali katalizatorida metanning 170 sm/daq chiziqli tezligida jarayon davomiyligining ortishi bilan nanouglerodning unumi ortib boradi va 200-240 daqiqadan so'ng doimiy qiymatga erishiladi.

Olingan mahsulotning o'lchami 15-60 nm va tozalik darajasi 96% ni tashkil etadi. Sintez qilingan nanouglerodning JSM-6460 elektron mikroskopi yordamida olingan mikrotasviri 3-rasmda keltirilgan.



2-rasm. 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS katalizatorida metan pirolizi mahsuloti mikrotasviri (harorat 650°C, metanning chiziqli tezligi 170 sm/daq, katalizator massasi 4 g)

Tajribalar 650°C haroratda va gazning 170 sm/daq chiziqli tezligida 240 daq davomida o'tkazildi. Gaz oqimi bo'yicha katalizator qanday tartibda joylashganiga bog'liq bo'lmasdan, balki qatlam qalinligining qiymatiga bog'liq bo'lib, nanouglerod unumi qiymatiga ta'sir qilmaydigan qalinlik 1,4 sm

dir. Keyingi tadqiqotlarda ichkidiffuzion sohaga to'g'ri kelmasligi uchun tajribalar 1 sm ga teng qalinlikda o'tkazildi.

1-jadval. Katalizator qavati qalinligining nanouglerod unumiga ta'siri (harorat 650°C, gazning 170 sm/daq chiziqli tezligi, tajriba davomiyligi 240 daq, katalizator - 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS)

№ konteynerlar	Katalizator massasi, g	Katalizator qavati qalinligi, sm	Mahsulot unumi, g/g
Reaktorda metan oqimi harakatlanishi yo'nalishi bo'yicha massa ortishi tartibida katalizatorning joylashishi			
1	20,1	0,5	58
2	29,7	0,7	72
3	40,1	0,9	95
4	60,2	1,4	123
5	80,7	1,8	143
Reaktorda metan oqimi harakatlanishi yo'nalishi bo'yicha massa kamayishi tartibida katalizatorning joylashishi			
1	19,6	0,5	53
2	29,7	0,7	74
3	41,1	0,9	93
4	59,2	1,4	112
5	79,7	1,8	135

Nanouglerod hosil bo'lish tezligiga gazning (metan) chiziqli tezligining ta'siri katalizator qavatining 1 sm qalinligida, jarayonni o'tkazishning 700 va 800°C haroratlarida 10-40 sm/daq oraliqda o'rganildi. O'tkazilgan tajriba natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval. 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS katalizatorida metanning turli chiziqli tezliklarida 150 g/g nanouglerod unumiga erishish vaqti

Tajriba №	700°C		Tajriba №	800°C	
	metanning chiziqli tezligi, sm/daq	vaqt, sekund		metanning chiziqli tezligi, sm/daq	vaqt, sekund
1	59,0	1835	1	82,6	780
2	88,5	1255	2	176,9	550
3	118,0	1290	3	206,4	280
4	206,4	1200	4	235,9	330
5	235,9	2390	5	294,9	1715

Gazning chiziqli tezligi oshirilganida 150 g/g nanouglerod unumiga erishish jarayoni tezligi ortadi, so'ngra gaz tezliklarining qandaydir oralig'ida vaqt doimiy qoladi, ma'lum vaqtdan keyin yana o'sishda davom etadi. Harorat ortishi bilan jarayonning tezligi gazning chiziqli tezligiga bog'liq bo'lmasdan gazning kichik tezliklarida, nanouglerod hosil bo'lish jarayoni tezligi reaktor orqali o'tadigan metanning kam miqdori bilan ushlab turiladi. Metanning o'rtacha tezliklarida jarayon kinetik sohada o'tadi, ya'ni uning tezligi katalizatorida sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar tezliklari bilan belgilanadi.

Jarayonning yuqori tezliklarini ta'minlash uchun jarayonni metanning 300 sm/daq atrofidagi chiziqli tezligida o'tkazish talab etiladi. Chiziqli tezlikning bu qiymatlarida jarayonning eng katta tezligi ta'minlanadi va metan tezligining eng katta chetlanishlari nanouglerod hosil bo'lish tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. Shuning uchun keyingi tadqiqotlar metanning 300 sm/daq chiziqli tezligida o'tkazildi.

Markazda 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS va 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu*2%Mo/YuKS tarkibli katalizator joylashgan reaktorda nanouglerodli qatlamlar hosil bo'lish tezligiga metanni katalitik pirolizlash jarayonining turli parametrlari: katalizator qavati qalinligi, gaz faza harakatlanish tezligi, jarayonni o'tkazish haroratlarining ta'siri bo'yicha eksperimental ma'lumotlar olingan. 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS katalizatorida nanouglerod hosil bo'lishiga harorat ta'siri bo'yicha tajribalar gaz harakatining 300 sm/daq chiziqli tezligida, katalizatorning 10 g massali va qatlamining 1 sm

atrofida qalinlikdagi miqdorlarida 600, 650 va 700°C haroratlarda amalga oshirildi. Tajribalar natijalariga ko'ra, katalizator 100 minut ishlashi davomida 600, 650 va 700°C haroratlarda mos ravishda 7,19; 17,34; 21,2 g/g_{kat} ni tashkil etdi. 3 soat davomida 10 g massali katalizatorlar ishtirokida, metanning chiziqli tezligi 300 sm/daq bo'lganda turli haroratda nanouglerodning hosil bo'lishi o'rganilganda 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu/YuKS da 750°C da 554 g/soat nanouglerod va 150 l/soat vodorod, 15%Ni*5%Co*5%Fe*5%Cu*2%Mo/YuKS da esa 598 g/soat nanouglerod va 192l/soat vodorod hosil bo'lishi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Баннов А. Г., Кувшинов Г. Г. // Материаловедение. 2011. Но 10. С. 47.
2. Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Соколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. Но 3-4. С. 22
3. Решетенко Т. В., Авдеева Л. Б., Исмагилов З. Р. et al. // Апплиед Каталисис А: Генерал 2003. Вол. 247. П. 51.
4. Кувшинов Г. Г., Чуканов И. С., Круцкий Й. Л. et al. // Сербон. 2009. Вол. 47. Р. 215.
5. Handbook of Nanophysics. Clusters and Fullerenes, edited by Klaus D. Sattler (CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC, 2010).
6. R. Sure, R. Tonner, P. Schwerdtfeger, A systematic study of rare gas atoms encapsulated in small fullerenes using dispersion corrected density functional theory // J. Comp. Chem. 36 (2015) 88.
7. P.W. Dunk, H. Niwa, H. Shinohara, A.G. Marshall, H.W. Kroto, Large fullerenes in mass spectra // Mol. Phys. 113 (2015) 2359.
8. Y. Jin, A. Perera, V.F. Lotrich, R.J. Bartlett, Couple cluster geometries and energies of C20 carbon cluster isomers // Chem. Phys. Lett. 629 (2015) 76.
9. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991, 354, 56–58.
10. Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature 1993, 363, 603–605.
11. Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. C60: Buckminsterfullerene. Nature 1985, 318, 162–163.
12. Bobomurodova, S.Y., Fayzullaev, N.I., Usmanova, K.A. Catalytic aromatization of oil satellite gases // International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(5), стр. 3031–3039.
13. Tursunova, N.S., Fayzullaev, N.I. Kinetics of the reaction of oxidative dimerization of methane // International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 440–446
14. Fayzullaev, N.I., Bobomurodova, S.Y., Catalytic change of C₁-C₄-alkanes // International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 827–835
15. Fayzullaev, N.I., Bobomurodova, S.Y., Xolmuminova, D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst // Journal of Critical Reviews, 2020, 7(7), стр. 917–920
16. Aslanov, S.C., Buxorov, A.Q., Fayzullayev, N.I. Catalytic synthesis of C₂-C₄-alkenes from dimethyl ether // International Journal of Engineering Trends and Technology, 2021, 69(4), стр. 67–75.
17. F N Temirov, J Kh Khamroyev, N I Fayzullayev, G Sh Haydarov and M Kh Jalilov. Hydrothermal synthesis of zeolite HSZ-30 based on kaolin // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 839 (2021) 042099. IOP Publishing doi:10.1088/1755-1315/839/4/042099