NEFT YO‘LDOSH GAZINING METANLI QISMINI Mo/HZSM-5 KATALIZATORIDA DEGIDROAROMATIZATSIYA QILISHNING ILMIY ASOSLARI

Qurbonova Shaxnoza Damin qizi

Annotatsiya. Neft yo‘ldosh gazining metan ustun bo‘lgan qismi yengil C_2–C_4 alkanlariga qaraganda aromatik uglevodorodlarga bevosita aylantirish uchun ancha barqaror xomashyo hisoblanadi. Maqolada metanning oksidlovchisiz degidroaromatizatsiyasi, Mo/HZSM-5 katalizatorining faol markazlari, benzol va vodorod hosil bo‘lishi, koks sababli faolsizlanish va regeneratsiya masalalari tahlil qilinadi. Tadqiqot metodikasi metan tarkibli gazni tozalash va tahlil qilish, molibdenni HZSM-5 ga shimdirish, kalsinatsiya va reaktorda aktivlash, XRD, BET, NH_3-TPD, XPS va TGA/Raman orqali tavsiflash hamda yuqori haroratli oqim reaktorida mahsulotlarni GC bilan aniqlashga asoslanadi. Nashr qilingan manbalarda Mo/zeolit katalizatorlarida metan konversiyasi muvozanat bilan cheklanishi, benzol selektivligi yuqori bo‘lishi mumkinligi, ammo koks tez faolsizlanishga olib kelishi qayd etilgan. Mahalliy namunalarning o‘lchovlari berilmagani uchun natijalar adabiyot sintezi sifatida talqin qilinadi.

Kalit so‘zlar: metan, neft yo‘ldosh gazi, degidroaromatizatsiya, Mo/HZSM-5, benzol, vodorod, koks, regeneratsiya

Kirish

Metan ustun bo‘lgan neft yo‘ldosh gazi uchun C_2–C_4 aromatizatsiyasi bo‘yicha natijalarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri butun gazga ko‘chirib bo‘lmaydi. Metanning mustahkam C–H bog‘lari uning faollashishini qiyinlashtiradi; shu sababli uni benzol va vodorodga aylantirish uchun yuqori harorat hamda ko‘p funksiyali katalizator zarur. Reaksiyaning umumiy stexiometriyasi $6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$ bo‘lib, jarayon endotermik va muvozanat cheklovlariga ega [1].

Mo/HZSM-5 metan degidroaromatizatsiyasi uchun eng ko‘p o‘rganilgan katalizatorlardan biridir. Reaksiya vaqtida boshlang‘ich Mo-oksid turlari qisman qaytarilishi yoki karbidlanishi va faol markazlar hosil qilishi mumkin. Zeolitning kislotali markazlari aromatik mahsulotlar shakllanishida qatnashadi, ammo uglerodli depozitlar katalizator faolligini pasaytiradi [2,3].

Maqolaning maqsadi metan ustun bo‘lgan neft yo‘ldosh gazi uchun Mo/HZSM-5 yo‘nalishining mexanizmi va cheklovlarini bayon qilish hamda mahalliy mineral xomashyo asosidagi tashuvchida sinov o‘tkazish uchun metodik dastur taklif etishdir.

Tadqiqot metodikasi

Birinchi bosqichda haqiqiy neft yo‘ldosh gazi tarkibi GC orqali aniqlanadi; metan, C_2–C_4, CO_2, N_2, H_2S va suv miqdori qayd etiladi. H_2S va namlikni olib tashlashga oid oldindan ishlov shartlari katalizator tarkibi va reaktor xavfsizligiga muvofiq tanlanadi. Metanning tozaligi va C_2+ qo‘shimchalari miqdori alohida ko‘rsatilishi zarur, chunki aralashmadagi yengil alkanlar metandan farqli mexanizm orqali aromatiklar hosil qilishi mumkin.

HZSM-5 tashuvchiga ammoniy geptamolibdat eritmasi bilan ho‘l shimdirish orqali 2–10 massa % Mo oralig‘ida namuna qatori tayyorlanadi; aniq diapazon materiallar va laboratoriya imkoniyatiga qarab qisqartirilishi mumkin. Mahalliy bentonitdan sintezlangan tashuvchi tekshirilsa, MFI faza va Si/Al nisbati alohida tasdiqlanadi. Namunalar quritilib, kalsinatsiya qilinadi va reaksiya oldidan belgilangan gazda aktivlanadi. XRD, BET, NH_3-TPD, XPS, SEM-EDS va TGA/Raman tahlillari Mo tarqalishi, kislotalilik va ishlatilgan namunalardagi uglerodni baholashga xizmat qiladi.

Oksidlovchisiz reaksiya sabit qatlamli reaktorda taxminan 650–750 °C harorat oralig‘ida va belgilangan metan fazoviy tezligida o‘tkaziladi. Harorat, Mo miqdori, suv yoki CO_2 qo‘shimchalari mavjud bo‘lsa ularning ta’siri hamda vaqt bo‘yicha faollik o‘zgarishi tizimli tekshiriladi. Gaz mahsulotlari GC-TCD/FID bilan, kondensatsiyalanuvchi aromatiklar esa sovitgich-tuzoqdan keyin GC-MS/FID bilan tahlil

qilinadi. Metan konversiyasi, benzol selektivligi va chiqimi, H_2 hosil bo‘lishi hamda uglerod balansi birgalikda hisoblanadi. Ishlatilgan katalizator TGA/TPO bilan tahlil qilinib, regeneratsiyadan so‘ng qayta sinovdan o‘tkaziladi.

Tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi

Adabiyotlarda Mo/ZSM-5 va Mo/MCM-22 tizimlari uchun metan degidroaromatizatsiyasida benzol selektivligi 60–80 % va taxminan 700 °C da muvozanat bilan cheklangan 10–12 % konversiya ko‘rsatkichlari jamlangan [2]. Bu ma’lumot benzol selektivligini metan konversiyasidan alohida baholash zarurligini ko‘rsatadi. Yuqori selektivlik o‘z-o‘zidan yuqori metan sarfi yoki katta mahsulot unumdorligini kafolatlamaydi.

Mexanizmga oid manbalarda reaksiya sharoitida Mo markazlarining o‘zgarishi va cheklangan g‘ovaklarda uglerodli turlar paydo bo‘lishi faollik va faolsizlanish bilan bog‘liqligi ko‘rsatilgan [3,4]. Bu jarayonni faqat yangi katalizatorning XRD yoki BET ko‘rsatkichi bilan izohlab bo‘lmaydi. Yangi va ishlatilgan katalizatorlarni bir xil sharoitda XPS, Raman/TGA va kislotalilik tahlilidan o‘tkazish hamda natijalarni vaqt bo‘yicha katalitik ma’lumot bilan bog‘lash zarur.

Neft yo‘ldosh gazi tarkibida C_2–C_4 bo‘lsa, u metan bilan birgalikda yoki oldindan fraksiyalarga ajratib ishlanishi mumkin. Vosmerikova va hammualliflar C_2–C_4 aralashmalarida aromatiklar hosili metan ustun tabiiy gazga nisbatan yuqoriroq bo‘lishini metanning termodinamik barqarorligi bilan izohlagan [5]. Shu sababli texnologik tanlov gaz tarkibiga bog‘liq: C_2–C_4 ga boy gazda Zn/Ga-MFI aromatizatsiyasi, metan ustun bo‘lgan gazda esa Mo/HZSM-5 degidroaromatizatsiyasi alohida ko‘rib chiqiladi.

Ushbu maqolada mahalliy Mo/HZSM-5 namunasi tayyorlangani yoki muayyan konversiyaga erishilgani haqida da’vo qilinmaydi. Eksperimental natijalarni kiritish uchun Mo miqdori, aktivlash rejimi, reaksiya vaqti, GC xromatogrammasi, uglerod balansi, koks massasi va regeneratsiyadan keyingi faollikni tiklash ma’lumotlari zarur. Ushbu

ma’lumotlar olingach, ularni nashr qilingan adabiyot ko‘rsatkichlari bilan qiyoslash mumkin.

Xulosa

Metan ustun bo‘lgan neft yo‘ldosh gazini aromatiklarga aylantirish C_2–C_4 aromatizatsiyasidan farqli harorat va katalizator talab qiladi. Mo/HZSM-5 istiqbolli bo‘lsa-da, muvozanat bilan cheklangan konversiya va koksga bog‘liq faolsizlanishni bartaraf etish asosiy vazifa bo‘lib qoladi. Mahalliy tashuvchi bo‘yicha ishda gaz tarkibi, Mo turlari, vaqt bo‘yicha faollik va regeneratsiya natijalari to‘liq hisoblanishi kerak.

Foydalanilgan adabiyotlar

[1] Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane. Chemical Society Reviews. 2014;43(3):792–803. https://doi.org/10.1039/C3CS60259A

[2] Liu Y., et al. Understanding the Preparation and Reactivity of Mo/ZSM-5 Methane Dehydroaromatization Catalysts. Chemistry – A European Journal. 2022;28(24):e202103894. https://doi.org/10.1002/chem.202103894

[3] Kosinov N., et al. Reactivity, Selectivity, and Stability of Zeolite-Based Catalysts for Methane Dehydroaromatization. Advanced Materials. 2020;32(44):2002565. https://doi.org/10.1002/adma.202002565

[4] Kosinov N., Wijpkema A.S., Uslamin E., et al. Confined Carbon Mediating Dehydroaromatization of Methane over Mo/ZSM-5. Angewandte Chemie International Edition. 2018;57(4):1016–1020. https://doi.org/10.1002/anie.201711098

[5] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Conversion of the Components of Natural and Associated Petroleum Gases over Modified Zeolite Catalysts. Chemistry for Sustainable Development. 2020;28:226–235. https://doi.org/10.15372/CSD2020224

[6] Niu X., Gao J., Miao Q., et al. CO_2-assisted propane aromatization over phosphorus-modified Ga/ZSM-5 catalysts. Catalysis Science & Technology. 2020;10(6):1881–1888. https://doi.org/10.1039/C9CY02589H