

**ТОШКЕНТ ИННОВАЦИОН КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-
ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК – ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

ШАЙМАРДАНОВ ТЎЛҚИН БОЙМУРАДОВИЧ

**МЕТАННИ КАРБОНАТЛИ КОНВЕРСИЯЛАШ ВА УНИНГ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14-“Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси”

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) Contents
of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Шаймарданов Тўлқин Боймурадович Метанни карбонатли конверсиялаш ва унинг технологияси.....	3
Шаймарданов Тулқин Боймурадович Карбонатная конверсия метана и ее технология.....	21
Shaymardanov To'lqin Boymuradovich Carbonate conversion of methane and its technology.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	42

**ТОШКЕНТ ИННОВАЦИОН КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-
ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК – ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ

ШАЙМАРДАНОВ ТЎЛҚИН БОЙМУРАДОВИЧ

**МЕТАННИ КАРБОНАТЛИ КОНВЕРСИЯЛАШ ВА УНИНГ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14-“Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси”

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2023

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Олий таълим фан ва инновациялар Вазирлиги хузуридаги Олий аттестация комиссиясида **B2021.2.PhD/T2258** рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институтида бажарилган. Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (<https://tik-titi.uz>) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziyo.net) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич**
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Тураев Эркин Рустамович**
техника фанлари доктори

Амонов Мухтор Рахматович
кимёфанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот: **Навоий давлат кончилиқ ва технологиялар университети**

Диссертация ҳимояси Тошкент инновацион кимёвий технология илмий тадқиқот институти хузуридаги PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01 рақамли Илмий кенгашнинг «23» 05 2023 йил соат 15 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил:100104, Тошкент шаҳар, Бешқўрғон кўчаси, 10 уй. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71, e-mail:tiktimm@gmail.com)

Диссертацияси билан Тошкент инновацион кимёвий технология илмий тадқиқот институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№21 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил:100104, Тошкент шаҳар, Бешқўрғон кўчаси, 10 уй. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71 , e-mail:tiktimm@gmail.com)

Диссертация автореферати 2023 йил «10» 05 куни тарқатилган.

(2023 йил «10» 05 даги № 19 рақамли реестр баённомаси).

**С.Машарипов**
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., проф.

**Н.Ф.Юсупова**
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.н., доц.

**А.С.Сидиков**
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., проф.



КИРИШ(фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳон микёсида карбонат ангидрид кўп миқдорда атмосферага чиқариб ташланмоқда. Бу эса глобал экологик ва иқтисодий муаммоларни келтириб чиқаради. Ушбу экологик муаммони ҳал қилишнинг энг истиқболли усули карбонат ангидридни метан билан конверсиялаб синтез-газ ишлаб чиқаришдир. Метанни карбонат ангидридли конверсиялаб, “синтез-газ” олиш жараёни «парник эффект»ини чақирувчи икки турдаги газ: метан ва карбонат ангидриднинг бирданига фойдали мақсадларда ишлатилиши билан ҳам истиқболли усул бўлиб, бу жараёни амалга ошириш учун юқори селективлик ва фаолликка эга бўлган янги авлод катализаторларини яратиш муҳим экологик ва иқтисодий аҳамиятга эга.

Жаҳонда бугунги кунда метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёни бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда: метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаш реакцияси учун юқори унумдорликка, селективликка, фаолликка ва барқарорликка эга бўлган катализаторлар яратиш; метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёнининг кинетикаси ва механизмини батафсил ўрганиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш, катализаторлар самарадорлигини ошириш ва синтез-газ ишлаб чиқариш, табиий газдан синтез-газни максимал унум билан олиш мақсадида юқори унумдорликка эга бўлган катализаторлар танлаш ҳамда энергия ва ресурстежамкор технология яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда охириги йилларда саноатнинг турли соҳаларида бўлгани каби табиий газни қайта ишлашда ҳам хомашё базасини маҳаллийлаштириш ва улар асосида импортга йўналтирилган маҳсулотлар ишлаб чиқаришга катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатдан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, табиий газдан синтез-газ ишлаб чиқариш жараёнининг технологик ҳамда ишчи параметрларини моделлаштириш ва мақбуллаштириш, яратилган экологик хавфсиз, энергия ва ресурстежамкор технологияни ишлаб чиқаришга жорий этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги” Фармони

такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида” ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон "Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида"ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг IV.«Кимё, кимёвий технологиянинг назарий асослари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.

Илмий-техник адабиётларда метаннинг карбонатли конверсиясини ўрганиш ва синтез-газ олиш технологияларини яратиш, метандан синтез-газ синтез қилишда селектив нанокатализаторлар қўллаш бўйича катта ҳажмдаги маълумотлар мавжуд бўлиб, бу соҳада Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А., Шульмин Д. А., Арутюнов В.С., Крылов О.В., Giardini-Naxos, Chen P., Zhang H.B., Lin G.D., Tsai K.R., Crisafulli C., Scire S., Maggiore R., Gronchi P., Centola P., Kaddouri A., Del Rosso R., Christensen T.S., Christensen P.S., Dybkjaer I., Павлова С.Н., Садыков В.А., Боброва И.И., Сигаева С.С., Лихолобов В.А., Цырульников П.Г. ва бошқа шу каби олимлар томонидан фундаментал тадқиқотлар олиб борилган.

Республикамизда метаннинг карбонатли конверсияси ва янги нанокатализаторлар яратишда С.М.Туробжонов, М.П.Юнусов ва Н.И.Файзуллаевлар каби олимлар томонидан фундаментал тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшганлар.

Адабиётларни таҳлил қилиш жараёнида шу нарса аниқландики, метанни карбонатли конверсиялаш жараёни бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилганлигига қарамадан унумдорлиги, барқарорлиги ва селективлиги юқори бўлган, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, коксланишни камайтирадиган катализаторлар етарли даражада ўрганилмаган. Метанни каталитик карбонатлаш жараёнининг механизмини ўрганиш, унинг математик моделини яратиш, моделлар адекватлигини баҳолаган ҳолда жараёни мақбуллаштириш, кинетик жараёнларнинг автоматлаштирилган бошқариш тизимини яратиш муҳимдир. Шунинг учун ҳам метандан қимматли хомашёлар бўлган синтез газ ва у асосида метанолни бир босқичда олиш учун карбонатлаш жараёнининг термодинамик қонуниятларини ўрганиш, специфик таъсир этувчи ва самарали катализаторлар танлаш, улар иштирокида борадиган жараёни моделлаштириш ва мақбуллаштиришни дифференциал реактор шароитида ўрганиш мақсадга мувофиқ.

Шу билан бирга каталитик қурилманинг ишчи параметрларини маҳсулотларнинг максимал унуми бўйича мақбуллаштириш, жараёнларнинг

технологик параметрларини ва реакторларни моделлаштириш, энергия ва ресурсларни тежайдиган, чиқиндисиз технологияларини ишлаб чиқиш ва тадбиқ этиш йўналишида илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институтининг илмий тадқиқот ишлари режасининг “Юқори молекулали бирикмалар ва ноорганик моддалар ишлаб чиқаришда маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиш технологиялари ва уларни тадқиқ қилиш” (2017-2021 йй) мавзусидаги амалий лойиҳаси ва Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетининг (№ 01910052214) илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ОТ-А12-46 «Маҳаллий хомашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараёнини мақбуллаштириш» (2017-2018 йй.) амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади метанни карбонатли конверсиялаш жараёнини маҳаллий хом ашёлардан тайёрланган янги таркибли катализаторларда синтез-газ ишлаб чиқариш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиб олинган катализаторларнинг термик барқарорлигини, механик пухталигини, унумдорлигини, селективлигини ва фаоллигини физик ҳамда физик-кимёвий характеристикаларини хроматография усулларида тадқиқ этиш;

Маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиб олинган катализаторларни метанни карбонатли конверсиялаб синтез-газ олиш реакцияларида қўлланилиш имкониятларини тадқиқ этиш;

физик-кимёвий усулларда катализаторнинг тузилишини ва таркибини ўрганиш ҳамда катализаторлар тузилишининг унинг каталитик фаоллигига боғлиқлигини аниқлаш;

даврий режимда танланган катализатор иштирокида метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганиш асосида реакциянинг кинетик моделларини танлаш ва бориш механизмларини таклиф этиш;

синтез-газ синтезининг илмий асослари ишлаб чиқиш ҳамда ушбу жараёнларни ва катализаторни ишлаб чиқаришга жорий этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида метан, кислород, карбонат ангидрид, синтез-газ, сув буғлари ва катализатор олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий ўзгаришлар, конверсия, оксидлаш, жараёнлар кинетикаси, катализаторнинг физик-кимёвий кўрсаткичларини аниқлаш, метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш ва жараённинг технологиясини ишлаб чиқиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий (газ хроматографияси, сканирловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, рентгенфазовий таҳлил) усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашёлар асосида юқори фаоллиги, термик барқарорлиги, унумдорлиги, селективлиги ва коксланишга бардошлилиги билан характерланидиган янги таркибли никель, кобальт, цирконий ва бор сақловчи катализатор олинган ва мақбул таркиби танланган;

илк бор $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторнинг тузилиши ва таркиби физик-кимёвий усулларда текширилган ҳамда катализаторлар тузилиши билан унинг каталитик фаоллиги орасидаги боғлиқлиги аниқланган;

даврий режимда никель, кобальт, цирконий ва бор сақловчи $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторда метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаш реакциясининг кинетик қонуниятлари аниқланган;

танланган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор иштирокида жараёнларнинг кинетикаси асосида реакциянинг кинетик моделлари танланган ва бориш механизмлари ишлаб чиқилган;

илк бор $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторни саноатда олиш технологияси яратилган;

метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёни мақбуллаштирилган ва жараённинг илмий асослари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳсулот унуми бўйича реакция боришининг мақбул шароитлари танланган;

даврий режимда дифференциал реактор шароитида метандан синтез-газ олиш реакциясининг унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори танлаб таъсир этувчи ва иш қобилияти юқори бўлган катализатор яратилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Яратилган катализаторни ваолинган маҳсулотларни таҳлил қилишда рентгенфазада, газ хроматографик тадқиқот усулларида ишлатилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги, экспериментал тадқиқотларда стандартлаштирилган услубларнинг қўлланилиши, назарий ва экспериментал натижаларнинг бир хиллиги ишончли натижалар олишни таъминлайди. Олинган натижаларнинг ишончлилиги статистик усуллар ёрдамида баҳоланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёнининг кинетик қонуниятлари ўрганилганлиги, реакциянинг бориш механизмлари ҳамда кинетик тенглама таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёни учун маҳаллий хомашёлар асосида катализаторлар ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилганлиги натижасида органик синтез учун муҳим бўлган хомашё – синтез-газ олиш имкониятини оширишга, табиий газдан унумли фойдаланишга ва табиий хомашё сарфларини тежашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. маҳаллий хомашёлардан олинган катализатор иштирокида метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаш жараёнининг илмий-технологик асослари ишлаб чиқишбўйича олинган илмий натижалар асосида:

метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ синтези учун танланган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖнинг 2020 йил 30 августдаги №929/GK-08-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор импорт ўрнини босувчи катализатор сифатида қўллаш имконини берган;

метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш учун танланган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖнинг 2020 йил 30 августдаги №929/GK-08-сон маълумотномаси). Натижада $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор ишлаб чиқишнинг технологик схемасини ва унинг асосида пилот қурилмасини яратиш ҳамда иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 4 та халқаро ва 8 та Республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 12 та илмий иш нашр этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия қилинган илмий нашрларда 5 та мақола – 4 таси хорижий ва 1 таси республика илмий журналларида чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 119 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

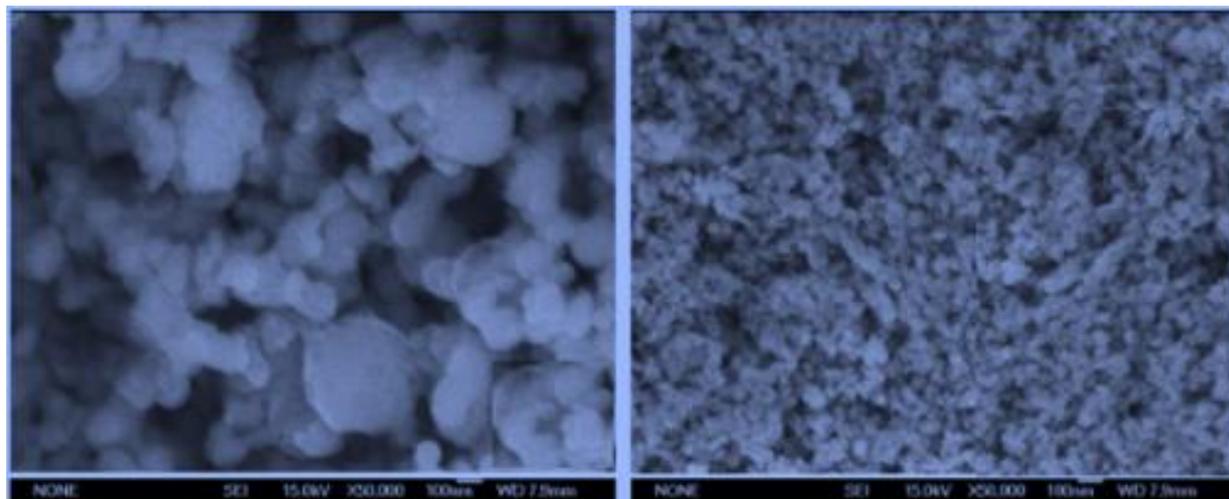
Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Метанни каталитик конверсиялаш усуллари, ҳозирги ҳолати ва истиқболлари (адабиётлар шарҳи)**» деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил ёритилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган ҳамда илмий адабиётлардаги

маълумотлардан келиб чиққан ҳолда диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг «**Метанни карбонатли конверсиялаш жараёни учун катализатор олиш ва унинг текстур характеристикаларини ўрганиш**» деб номланган иккинчи бобида метанни каталитик карбонатли конверсиялаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганишнинг тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш методикаси ёритилган. Катализатор синтези бўйича тадқиқотлар берилган. Катализаторнинг характеристикалари физик-кимёвий усулларда ўрганилган. Реакция маҳсулотлари унуми ва таркиби газ-суюқлик хроматографияси усулида аниқланган.

Катализаторга иссиқлик ишлов бериш водород оқимида 30 дақиқа давомида 300-600°C ҳароратлар оралиғида, шунингдек 100-400°C ҳароратларда 0,01 мм. сим. уст. атрофида вакуумда ўтказилди. Дастлабки нанокукун 26 м²/г солиштирма юза, заррачаларнинг тегишли ўртача ўлчами 26 нм га эга. Қиздириш ҳарорати - 10°C/дақ, водородда ишлов беришдан кейин кукунни совутиш ҳавода, вакуумда ишлов беришдан сўнг – печь билан ўтказилди.



1.1 - $S_{\text{сол}}=23$ м²/г, заррачалар ўртача ўлчами 26 нм; 1.2 - $S_{\text{сол}}=4,5$ м²/г, заррачалар ўртача ўлчами 150 нм. 1-расм. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Co}_2\text{O}_3)_y / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор кукун-лари SEM микросуратлари

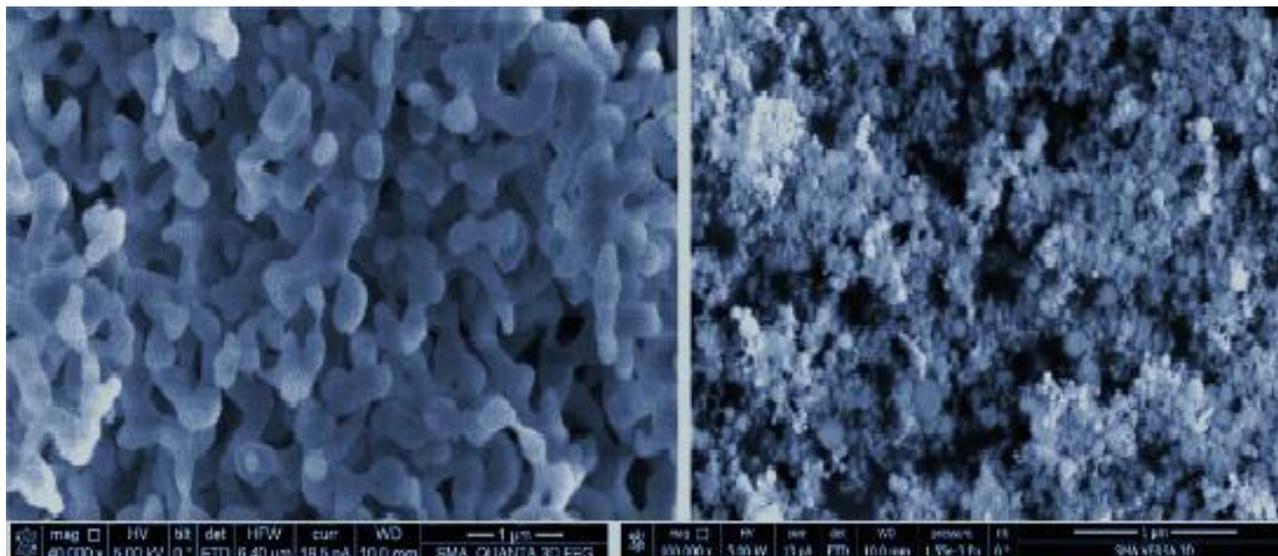
Водородда ишлов беришнинг минимал ҳароратида (300°C) заррачалар ўртача ўлчамининг 1080 нм гача сезиларли катталашиви содир бўлади, 600°C да эса заррачаларнинг ўртача ўлчами 8 мкм га етиши олинди. Вакуумда ишлов беришда заррачаларнинг ўлчамининг катталашиви 200°C дан бошланади, катализатор нанозаррачаларининг ўртача ўлчами бунда 33 нм ни ташкил қилади. Иссиқлик ишлов бериш ҳароратини 300 ва 400°C гача ошириш заррачалар ўртача ўлчамининг 85 ва 160 нм, мос равишда ўсишга олиб келади. Дастлабки нанокукуннинг ва солиштирма юзаси $S_{\text{сол}}=4,5$ м²/г эга кукун микросуратлари 1-расмда ифодаланган.

Юқорида кўрсатилганидек, иссиқлик билан ишлов берилган катализатор нанокукунда, заррачалар юзасида оксид парда мавжуд. Вакуумда иссиқлик

ишлов беришда бу парда сақланади ва нанозаррачаларнинг ёпишишига тўсқинлик қилади, шу вақтда эса водородда иссиқлик ишлов бериш шароитларида бу парда металлгача қайтарилади ва металл заррачалари коагулланади.

Шундай қилиб, шаклланадиган қаватда катализатор нанозаррачаларининг ёпишиши содир бўладиган ҳароратда нафақат ҳарорат билан, балки газ муҳит таркиби билан ҳам белгиланади.

Тадқиқ қилинаётган кукунларнинг солиштирма сирт юзаси қиймати $26 \text{ м}^2/\text{г}$ ни ташкил қилди, бу заррачаларнинг 60 нм ўртача ўлчамига мос келади (2.1-расм). Ишлов бериш ҳарорати 200 дан 1300°C гача оралиқда ётди.



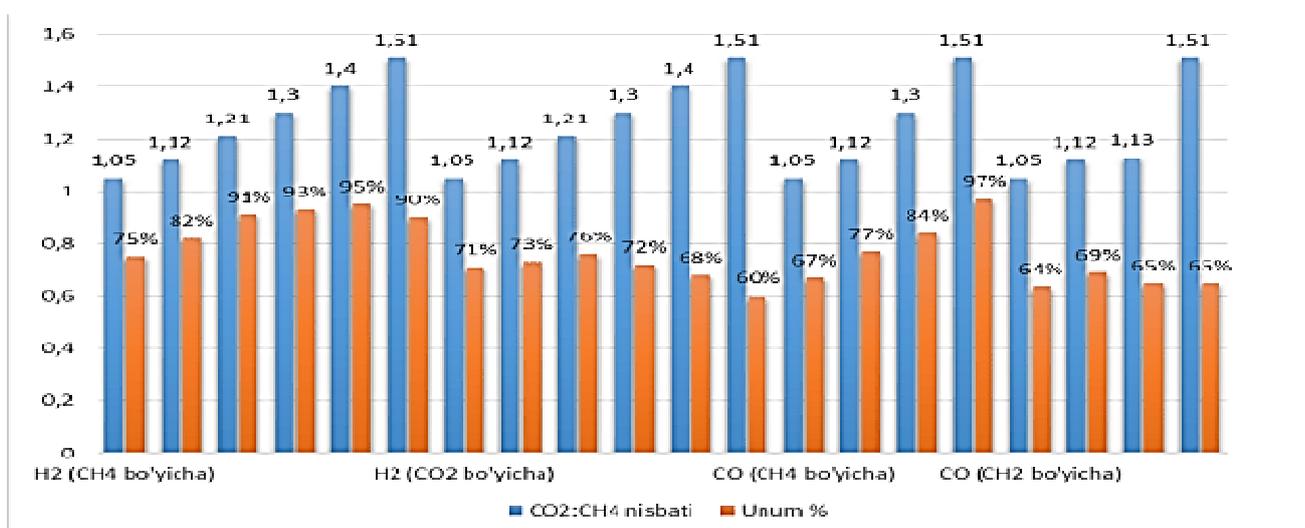
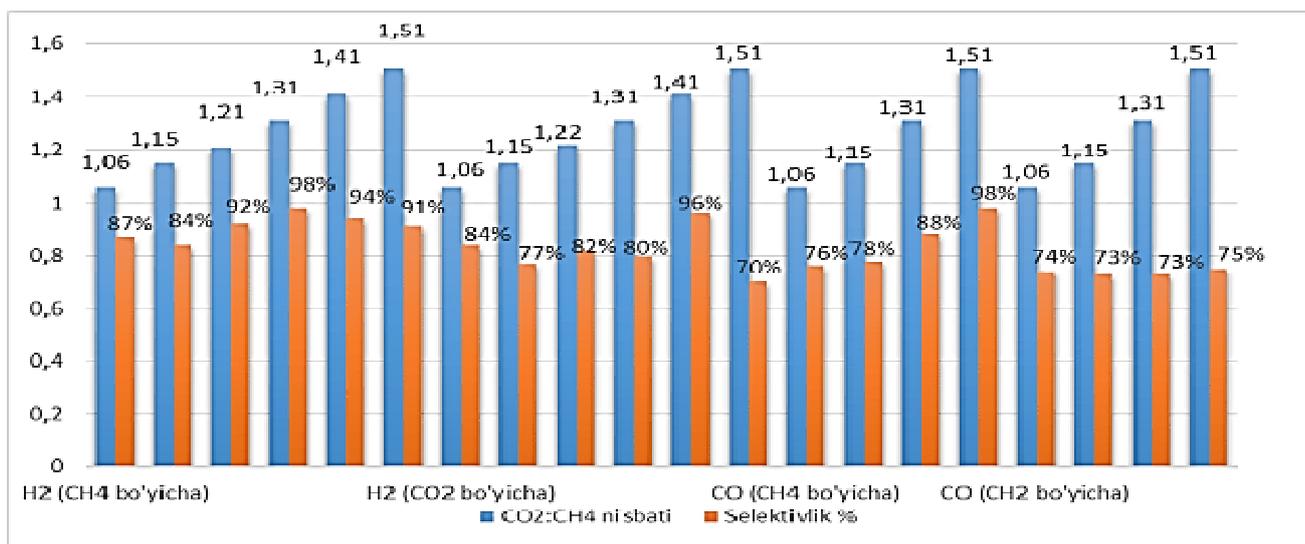
2.1 - $S_{\text{сол}}=23 \text{ м}^2/\text{г}$, заррачалар ўртача ўлчами 60 нм ; 2.2 - $S_{\text{сол}}=4 \text{ м}^2/\text{г}$, заррачалар ўртача ўлчами 260 нм

2-расм. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор кукунлари SEM микросуратлари

Ўрнатилдики, катализатор нанозаррачалари солиштирма юзаси қийматининг сезиларли ўзгариши ишлов бериш ҳароратини 1000°C га оширганда бошланади. 1200°C да остонадан ўтганда алюминий нанозаррачалари ўртача ўлчамининг кескин ортиши бошланади: 71 нм дан 1000°C учун 260 нм гача 1300°C ҳароратда (2.2-расм).

Диссертациянинг «Тажриба натижалари ва уларнинг муҳокамаси» деб номланган учинчи бобидажараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва кинетик моделлар ишлаб чиқилган.

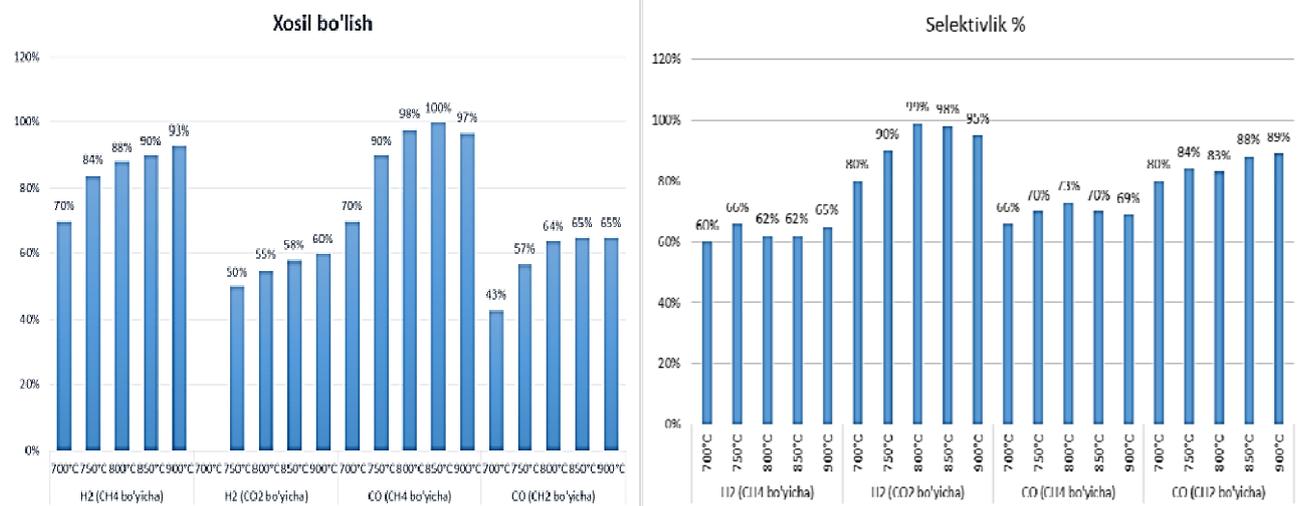
Карбонат ангидрид:метан моль нисбатининг таъсири. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида водороднинг энг катта унуми $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1,45$ бўлганда кузатилди. Карбонат ангидрид ва метаннинг нисбатлари ушбу қийматдан ошгандан сўнг водороднинг унуми камая боради ва реакция маҳсулотлари таркибида карбонат ангидрид миқдори ортади (3-расм).



3-расм. Водород ва ис гази унумига CO₂:CH₄ нисбатининг таъсири

Реакция маҳсулотларида ис газининг миқдори карбонат ангидрид ва метан нисбатлари 1,50 га тенг бўлганда кузатилади. Бу вақтда ис газининг карбонат ангидридга нисбатан унуми 70% ни ташкил этади.

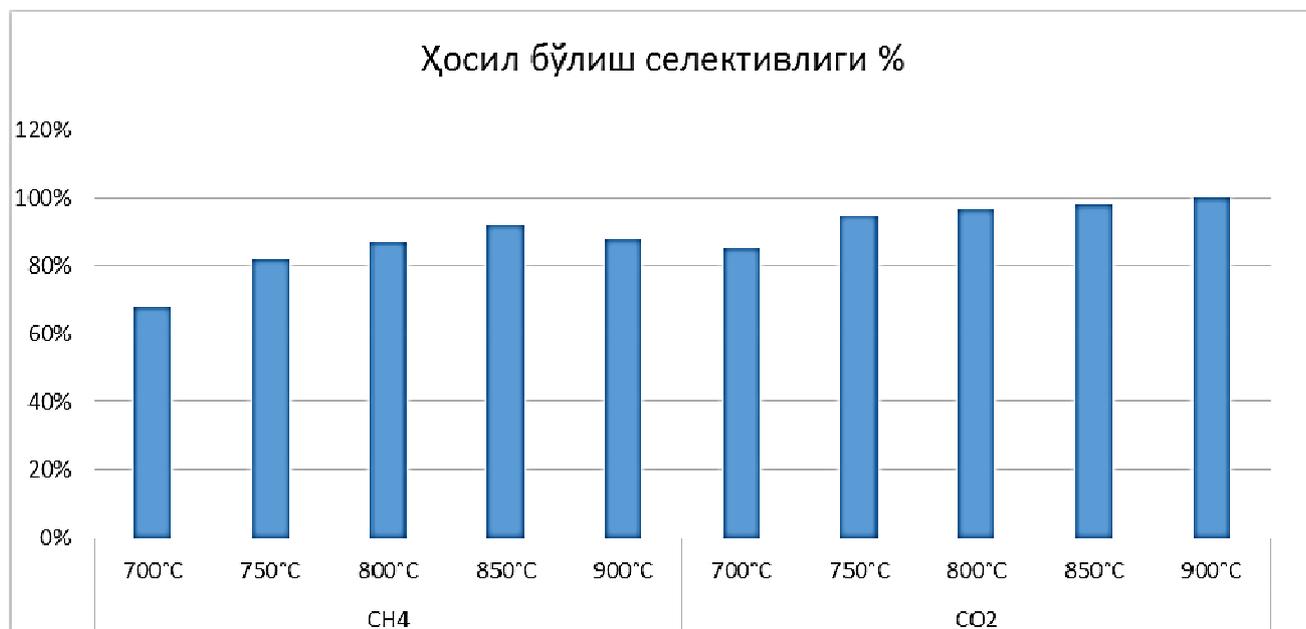
Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси унумига ва маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш селективлигига ҳароратнинг таъсири. Ҳароратнинг таъсири метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси маҳсулотлари унумига ва танлаб таъсир этувчанлигига карбонат ангидрид: метан нисбати 1,51 га тенг бўлган шароитда ўрганилди. Чунки нисбат 1,51 га тенг бўлганда кокс ҳосил бўлиши энг кичик кийматга эга бўлади. Ҳароратнинг таъсири 700-900°C оралиғида ўрганилди (4-расм). Ҳарорат 700°C дан кўтарилган сари водороднинг унуми ортади. Ис газининг энг юқори унуми 850°C етганда кузатилади. Ундан сўнг ис газининг унуми камаяди.



4-расм. Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси унумига ва маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш селективлигига ҳароратнинг таъсири

Буни ҳарорат кўтарилган сари метаннинг углерод ва водородга термик элементларга ажралиши билан тушунтириш мумкин. Водороднинг танлаб таъсир этувчанлиги метанга нисбатан метаннинг элементларга ажралиши бориши сабабли ортади, карбонат ангидридга нисбатан ҳисобланганда эса қўшимча жараёнлар содир бўлиши туфайли камаяди. Ис газининг ҳосил бўлиш танлаб таъсир этувчанлиги 850°C да 100% га яқинлашади. Ҳарорат яна оширилса CO нисбатан танлаб таъсир этувчанлик камаяди.

Карбонат ангидридга нисбатан ҳисобланганда эса қўшимча жараёнлар содир бўлиши туфайли камаяди.

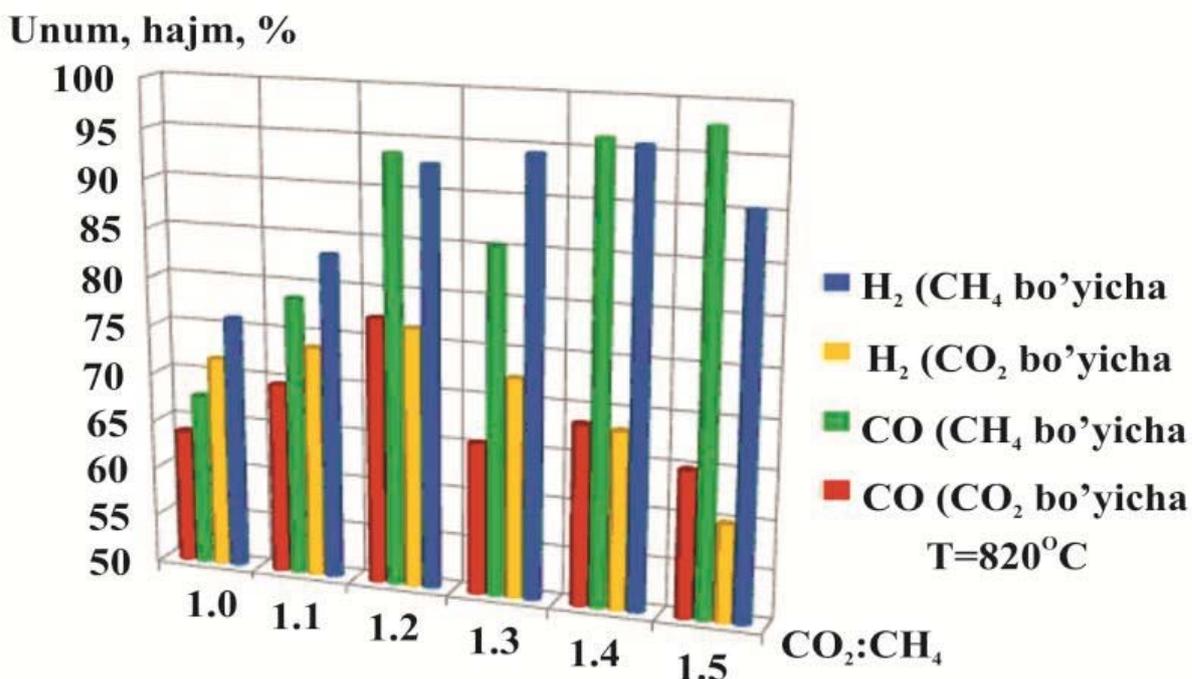


5-расм. Метан ва карбонат ангидрид катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришининг ҳароратга боғлиқлиги

Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси унумига ва маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш селективлигига ҳажмий тезликнинг таъсири. Карбонат ангидрид: метан ҳажмий нисбатларининг ва ҳароратнинг таъсирини ўрганиш натижасида метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясининг мақбул шароити танланди.

Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясида карбонат ангидрид:метан моль нисбатининг маҳсулотлар унумига таъсири. Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси ўтишининг мақбул шароитини топиш учун жараёнга турли омиллар ($\text{CO}_2:\text{CH}_4$) нисбати, ҳарорат, бошланғич моддалар ҳажмий тезликлари ва бошқа омилларнинг таъсири, мақсадли маҳсулотлар унуми, жараённинг катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариши ва танлаб таъсир этувчанлиги, шунингдек катализатор фаоллигига турли промоторларнинг таъсири ўрганилди.

Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясининг тезлигига ва мақсадли маҳсулотлар унумига бошланғич моддалар нисбатларининг таъсирини ўрганиш учун $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ нисбатлари 1 дан 1,5 гача ораликда ўзгартириб кўрилди. Тажриба натижалари 6-расмда келтирилган.

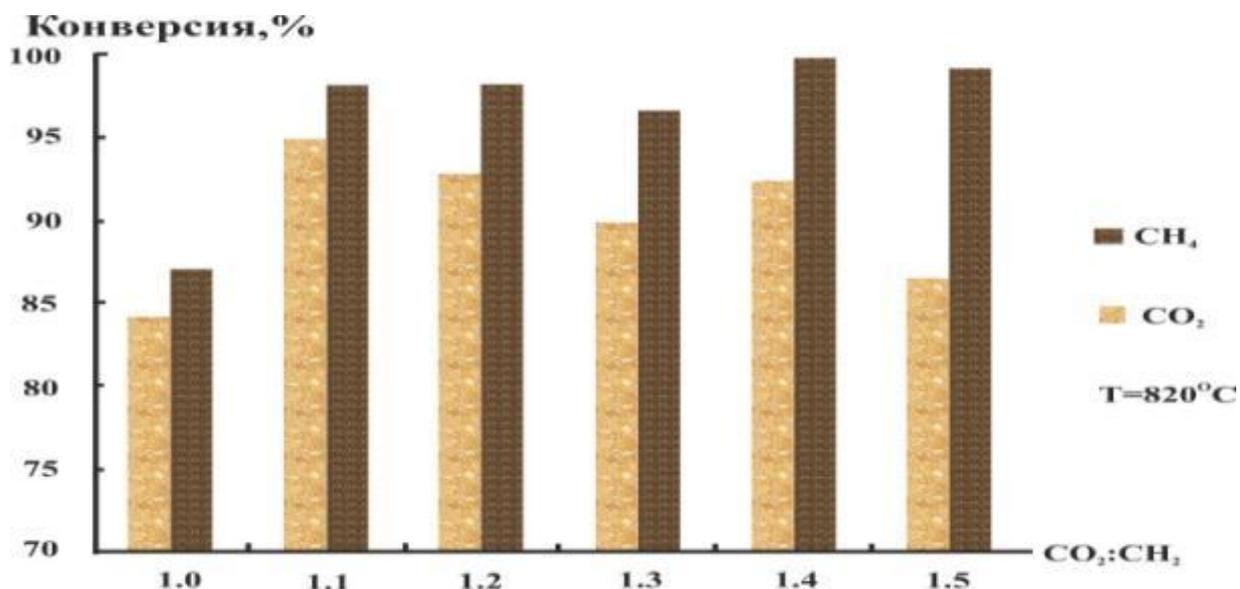


6-расм. Карбонат ангидрид: метан нисбатининг маҳсулотлар унумига таъсири

6-расмдан кўриниб турибдики, водороднинг унуми юқори бўлиши учун бошланғич моддаларнинг мақбул нисбатлари 1,4 бўлиши керак. CO_2 нинг миқдори ортиши билан водороднинг унуми ортади, бошланғич моддалар нисбати 1,4 дан ошгандан сўнг водороднинг унуми камайиши кузатилади. Метанга нисбатан ҳисоблаганда CO нинг унуми $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1,5$ гача ошади, сўнгра эса камаяди. $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ нисбатининг ортиши билан водород олиш танлаб таъсир этувчанлиги аввалига $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1,3$ бўлганда 98% гача ортади, (7-расм)

сўнгра нисбат 1,5 га тенг бўлганда 91% гача камаяди. Карбонат ангидридга нисбатан ҳисоблаганда танлаб таъсир этувчанлик метанга нисбатан ҳисоблаганга қараганда ҳар доим кичик кийматга эга бўлади. Бунинг сабаби карбонат ангидридлар ортиқча миқдорда олинишидир.

Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясида карбонат ангидрид:метан моль нисбатининг бошланғич моддалар коверсиясига таъсири. Бошланғич аралашма таркибида CO_2 миқдорининг ортиши билан (стехиометрик нисбатдан ташқари ҳолларда) метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик ўзгариши 96-99% ораликда ўзгаради. $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ нисбатининг ўсиши билан CO_2 нинг катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариши 86% гача камаяди (7-расм).



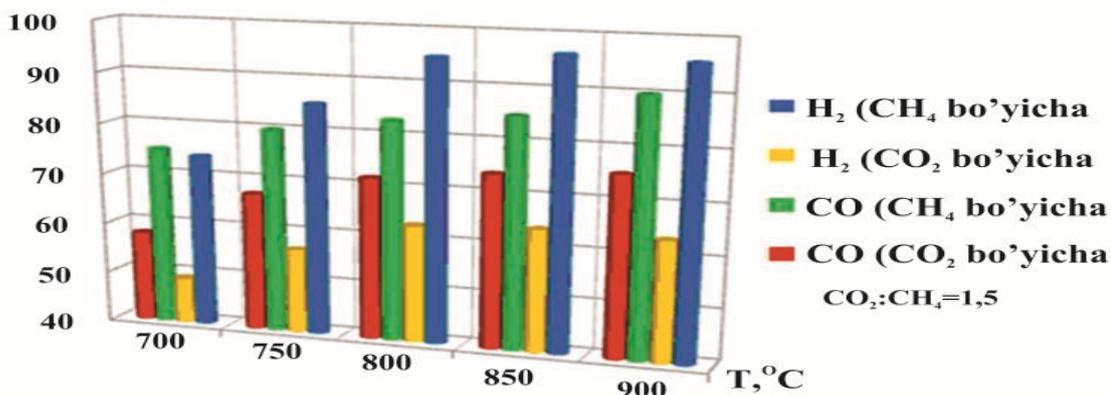
7-расм. Карбонат ангидрид: метан моль нисбатининг бошланғич моддалар коверсиясига таъсири

Олинган натижалар асосида, метаннинг карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариши реакциясида $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ нинг мақбул нисбати 1,5 га тенглиги тўғрисида хулоса қилиш мумкин. Бу шароитда CO нинг максимал унуми 97% ни, водороднинг унуми 90% ни ташкил этади.

H_2+CO унумига ҳароратнинг таъсири. Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакцияси тезлигига ҳароратнинг таъсири 700-900°C ораликда 50°C қадам билан $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1,5$ нисбат бўлган шароитда ўрганилди. Ҳарорат ортиши билан (8-расм) ҳосил бўлаётган CO нинг миқдори ошади, шу шароитда водороднинг миқдори 820°C гача ортади ва 820°C дан юқорида метаннинг углерод ва водород ҳосил қилиб парчаланиши ҳисобига камаяди.

800°C дан бошлаб, CO ни олиш танлаб таъсир этувчанлиги ортади, бундан паст ҳароратда CO Будсуар реакцияси бўйича диспропорционаланиб углерод ва карбонат ангидрид ҳосил қилади.

Unum, hajmiy % larda

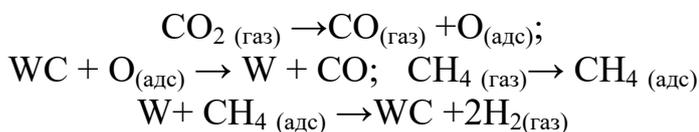


8-расм. H₂+CO унумига ҳароратнинг таъсири

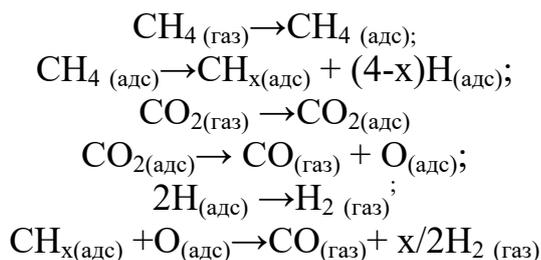
Метанни карбонатли конверсиялаш реакциясининг механизми. Ўрганган кинетик қонуниятлар асосида реакциянинг механизми тўғрисида гапириш мумкин. Реакция радикал механизми бўйича боради. Шунинг учун ҳам $(Ni_2O_3)_x \cdot (Co_2O_3)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k / Al_2O_3$ катализатори иштирокида метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясининг фаолланиш энергияси (E_a) ни аниқлаш катализатор самарадорлиги ва реакция механизмини баҳолашда муҳим маълумот беради. Мазкур катализаторда метаннинг буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришланиш реакцияси учун фаолланиш энергияси (E_a) аниқланди.

Метаннинг каталитик ўзгаришини 2 хил механизм билан тушунтириш мумкин:

1. Оксидланиш –қайтарилиш механизми



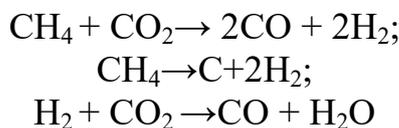
2. Аналогик механизм:

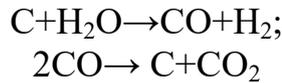


Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш реакциясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

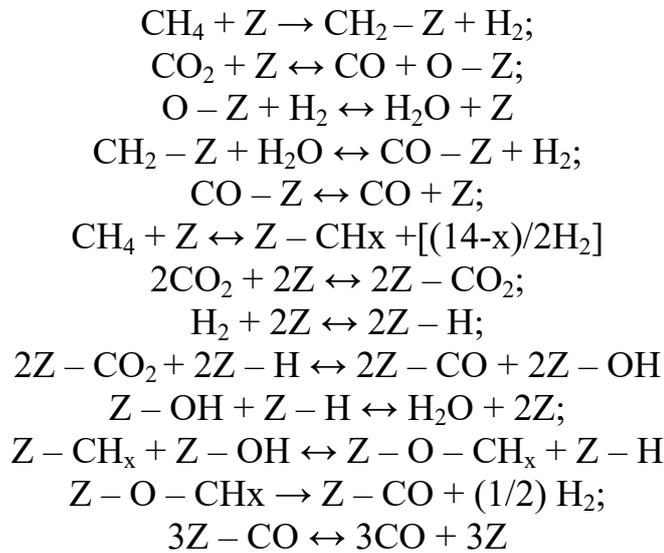


Метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик карбонатлаш жараёнида қуйидаги қўшимча реакциялар содир бўлади:





Биз карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришланиш реакцияси маҳсулотлари ҳосил бўлишининг қуйидаги механизмини таклиф қиламиз:



бу ерда Z-катализаторнинг вакант фаол маркази.

Метанни буғ-карбонатли конверсиялаш жараёни параметрлари, дастлабки газ аралашмасидаги CH₄, CO₂ ва H₂O нинг турли нисбатлари

1-жадвалда метаннинг буғ ва буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариш жараёни параметрлари, дастлабки газ аралашмасидаги CH₄, CO₂ ва H₂O нинг турли нисбатлари келтирилган.

1-жадвал

Метаннинг буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришининг моддий баланси (CH₄: H₂O: CO₂ = 1: 0,73: 0,33)

Таркибий қисм	T = 850°C				T = 900°C			
	м,г	%	мС,г	%	м,г	%	м С,г	%
Кириш								
CH ₄	49,29	34,12	36,69	74,98	50,93	34,12	38,20	75,00
H ₂ O	50,00	34,61	-	0	51,67	34,61	-	0
CO ₂	45,18	31,27	12,32	25,01	46,68	31,27	12,73	25,00
Жами:	144,46	100	49,29	100	149,28	100	50,93	100
Чиқиш								
CH ₄	0,54	0,37	0,41	0,83	0,50	0,33	0,37	0,73
H ₂	17,08	11,82	-	0	17,61	11,80	-	0
CO	101,02	69,93	43,29	87,83	102,13	68,42	43,77	85,94
CO ₂	15,32	10,61	4,18	8,48	20,88	13,99	5,70	11,19
H ₂ O	4,20	2,91	-	0	4,50	3,01	-	0
Жами:	138,16	95,64	47,88	97,14	145,62	97,55	49,84	97,86
С+ Йўқотиш	6,3	4,36	1,41	2,86	3,66	2,45	1,09	2,14
Жами:	144,46	100	49,29	100	149,28	100	50,93	100

Полиметалли $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторларда метанни буғ-карбонатли конверсиясини ўрганиш.

Водород билан ис газининг аралашмасида водород миқдорини ошириш мақсадида $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторда реагентларнинг қуйидаги ҳажмий нисбатида $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:0,2$, атмосфера босимида, 1000 соат^{-1} ҳажмий тезликда ва ҳароратни $350-800^\circ\text{C}$ доирада ўзгартириш билан метаннинг буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариши ўтказишга уриниб кўрилди. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор метаннинг буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришида жуда паст фаолликни намоян қилади. $350-800^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида метанни карбонат ангидриди билан катализаторлар иштирокида газ фазада каталитик ўзгариши $0,5-5,9\%$, углерод диоксидининг катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариш даражаси эса $-2,5-4,9\%$ доирада ўзгаради. Водород билан ис газининг аралашмаси ягона маҳсулот ҳисобланади ва $\geq 700^\circ\text{C}$ ҳароратда ҳосил бўлади. $T < 700^\circ\text{C}$ да водород билан ис газининг аралашмаси таркибий қисми ҳисобланадиган CO ҳосил бўлиши содир бўлмайди. Ҳароратга боғлиқ ҳолда, H_2/CO ўзаро нисбати $0,9-1,2$ га тенг (2-жадвал).

2-жадвал

Метаннинг буғ-карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгаришининг моддий баланси ($\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 0,73 : 0,17$)

Компонент	$T = 850^\circ\text{C}$				$T = 900^\circ\text{C}$			
	м,г	%	мС,г	%	м,г	%	мС,г	%
Кириш								
CH_4	103,91	40,44	77,93	85,71	78,04	40,44	58,53	85,72
H_2O	105,42	41,02	-	0	79,17	41,02	-	0
CO_2	47,63	18,54	12,99	14,29	35,77	18,54	9,75	14,28

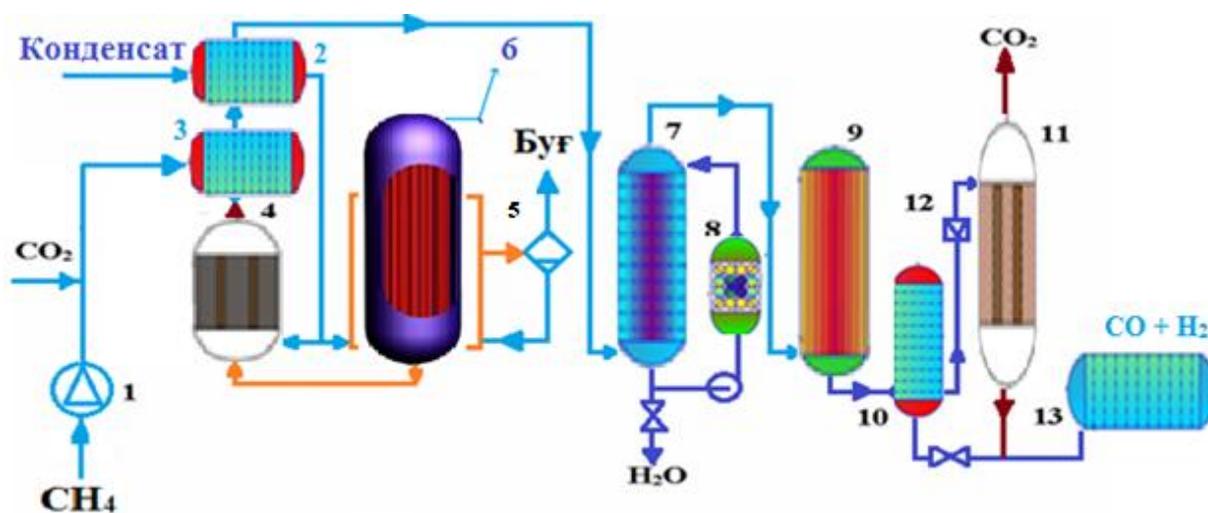
Шундай қилиб, полиметалли $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторга сув буғларининг таъсирини ўрганиш сувнинг салбий таъсирини кўрсатди. Бунинг эҳтимолли сабаби электрон микроскопия усули орқали аниқланган, мазкур реакцияда нофаол Co ва Ni гидроксидларининг ҳосил бўлишига олиб келадиган, сув билан Co ва Ni металлининг оксидланиши ҳисобланади. Шунингдек ПЭМ орқали метаннинг карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариш жараёнида ишлатилган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори сиртида графитнинг ҳосил бўлиши аниқланган эди.

Кобальтли катализаторни модифицирлаш мақсадида биметалли $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторлари синтез қилинди, бу ерда $\text{M} - \text{VI}$ гуруҳ элементларидан металл. Co ва Ni миқдори доимий -4% масс. қолдирилди, Zr ва Me металлнинг миқдори эса катализатор массасидан $0,25$ дан 4% гача ораликда ўзгартирилди.

$(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторида метанни буғ-карбонатли конверсиялашда CH_4 ва CO_2 каталитик ўзгариш даражасига ҳароратнинг таъсири. Жараёнлар оқимли реакция ўтказиладиган қурилмада атмосфера босимида сув буғи йўқлигида (метаннинг карбонатли катализаторлар

иштирокида каталитик ўзгариши) ва иштирокида (метан буғ карбонатли катализаторлар иштирокида каталитик ўзгариши) CH_4/CO_2 нинг 1:1 га тенг ўзаро нисбатида, хомашё берилишининг $1000 \text{ соат}^{-1} (V_0)$ ҳажмий тезлигида ва жараён ҳароратини 300 дан 755°C гача ўзгартириш орқали ўтказилди. Реакциянинг бошланғич ва якуний маҳсулотлари таҳлили “on-line” режимда газли хроматография ёрдамида ўтказилди. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k * \text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторлар 5 ва 10 мас.% M_7 металл қўшиш билан синтез қилинди. Ишлатилган катализаторларни кокс ҳосил бўлишини аниқлаш мақсадида ҳароратни 800°C гача чизикли кўтариш билан H_2 муҳитида термодастурланган қайтарилиши ўтказилди.

Диссертациянинг «**Метанни карбонатли конверсиялаб синтез-газ ишлаб чиқариш технологияси**» деб номланган тўртинчи бобида метанни каталитик карбонатли конверсиялаб синтез газ ишлаб чиқаришнинг кам чиқиндилли ва энергия ҳамда ресурстежамкор технологияси яратилган.



9-расм. Метанни карбонатли конверсиялаш жараёнининг технологик схемаси.

1-турбокомпрессор; 2, 3, 10-иссиқлик алмашувчилари; 4-қозон утилизатор; 5-буғ коллекторлари; 6-реактор; 7-скруббер; 8-музлатгич; 9-абсорбер; 11-десорбер; 12-дроссел вентиль; 13-қозон.

Табиий газ 0,7-0,8 атм ортиқча босим остида 2, 3-иссиқлик алмаштиргичга киради, у ерда карбонат ангидрид конверсиясидан кейин чиқадиган газларнинг иссиқлиги туфайли 380°C ҳароратгача иситилади. Иссиқлик алмаштиргичдан табиий газ олтингугуртли бирикмаларни тозалаш учун мис оксиди билан тўлдирилган йиғувчи 9-аппаратга берилади. 380°C ҳароратли карбонат ангидрид-метан аралашмаси махсус иссиқликка бардошли пўлатдан ясалган 6-цилиндрсимон найли реакторга киради. Трубалар умумий ҳажми $7,5\text{ м}^3$ бўлган $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторини ўз ичига олади. Ташқарида, цилиндрсимон найлар ҳар қандай газнинг ёниши натижасида ҳосил бўлган тутунли газлар билан иситилади. Карбонат ангидрид-метан аралашмаси катализатор орқали юқоридан пастгача ўтади, ҳарорат аста-секин 400 дан 800°C гача кўтарилади.

Биринчи босқичда метан конверсияси 90% га етади. Қолдиқ метан 850-900°С хароратда деярли тўлиқ реакцияга $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторида киришади. Иккинчи босқичдан кейин айлантирилган газ таркибида 0,5% гача метан бор. Метан конверторидан иссиқлик алмашинувчига 3га киради, кейин чиқинди иссиқлик қозонига 4 ва кейин (400°С да) конвертор 6 га киради.

ХУЛОСА

1. Маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиб олинган катализаторларнинг термик барқарорлиги, механик пухталиги, унумдорлиги, селективлиги ва фаоллиги ҳамда коксланишга бардошлилиги билан характерланадиган янги таркибли никель, кобальт, цирконий ва бор сақловчи катализатор олинди ва мақбул таркиби танланиб, физик ҳамда физик-кимёвий характеристикалари хроматография усулларида тадқиқ этилди ва метанни карбонатли конверсиялаб синтез-газ олиш реакцияларида қўлланилиш имкониятлари ўрганилди.

2. Илк бор $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторнинг тузилиши ва таркиби ўрганилди ҳамда катализаторлар тузилишининг унинг каталитик фаоллигига боғлиқлиги аниқланди.

3. Даврий режимда танланган катализатор иштирокида метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганиш асосида реакциянинг кинетик моделлари танланди ва бориш механизмлари таклиф этилди.

4. Метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ олиш жараёни мақбуллаштирилди ва жараённинг илмий асослари ишлаб чиқилди.

5. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ таркибли катализаторни саноатда олиш технологияси яратилди ва метанни карбонат ангидрид билан газ фазада каталитик конверсиялаб синтез-газ синтези учун танланган катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда амалиётга жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ИННОВАЦИОННО-
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

КАРШИНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ШАЙМАРДАНОВ ТЎЛКИН БОЙМУРАДОВИЧ

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА КАРБОНАТАМИ И ЕЁ ТЕХНОЛОГИЯ

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент–2023

ВВЕДЕНИЕ(аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. Во всем мире углекислый газ выбрасывается в атмосферу в больших количествах. Это вызывает глобальные экологические и экономические проблемы. Наиболее перспективным способом решения этой экологической проблемы является производство синтетического газа путем преобразования углекислого газа в метан. Процесс получения «синтез-газа» путем конверсии метана диоксидом углерода является перспективным методом с одновременным использованием в полезных целях двух видов газов - метана и диоксида углерода, вызывающих «парниковый эффект», создание которых имеет важное экологическое и экономическое значение.

В настоящее время в мире существует ряд процессов получения синтез-газа путем каталитической конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе, в том числе по следующим приоритетным направлениям: создание катализаторов с высокой производительностью, селективностью, активностью и стабильностью для каталитических процессов; реакция конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе. Проводятся исследования по детальному изучению кинетики и механизма получения синтез-газа каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе. В связи с этим получение синтез-газа путем каталитической конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе, повышение эффективности катализаторов и получение синтез-газа,

В последние годы в нашей республике, как в переработке природного газа, так и в различных областях промышленности большое внимание уделяется локализации сырьевой базы и производству на их основе импортоориентированной продукции, а также определенных результаты достигаются. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан «дальнейшая модернизация и диверсификация отрасли путем перехода на качественно новый этап, направленная на опережающее развитие высокотехнологичных перерабатывающих производств, в первую очередь, производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья»¹ определены такие важные задачи. В связи с этим важно смоделировать и оптимизировать технологические и эксплуатационные параметры процесса получения синтез-газа из природного газа, а также внедрить в производство созданную экологически безопасную, энерго- и ресурсоэффективную технологию.

Постановление Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», № ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию Экспортно-импортная деятельность организаций химической промышленности», № ПК-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по обеспечению стабильного обеспечения отраслей экономики страны востребованной продукцией и сырьем», № ПК-4265 от 3 апреля 2019 г.

¹Указ Президента Республики Узбекистан № ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

«Дальнейшее реформирование химической промышленности и повышение ее инвестиционной привлекательности» и результаты данного диссертационного исследования в определенной степени полезны при реализации задач, определенных в постановлениях от 12 августа 2020 г. PQ-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в областях химии и биологии» и других нормативно-правовых документов, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и техники республики. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетным направлениям развития науки и технологий республики Узбекистан входит в IV часть республиканского развития науки и техники «Химия, теоретические основы химической технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы: В научно-технических литературах имеются материалы в больших объемах по изучению карбонатной конверсии метана и созданию технологии получения синтез-газ, по применению селективных нанокатализаторов при синтезе синтез-газов из метана. В этой области проведены фундаментальные исследования со стороны ученых как: Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Скудин В. В., Шамкина Н. А., Шульмин Д. А., Шульмин Д. А., Арутюнов В.С., Крылов О.В., Giardini-Naxos, Chen P., Zhang H.B., Lin G.D., Tsai K.R., Crisafulli C., Scire S., Maggiore R., Gronchi P., Centola P., Kaddouri A., Del Rosso R., Christensen T.S., Christensen P.S., Dybkjaer I., Павлова С.Н., Садыков В.А., Боброва И.И., Сигаева С.С., Лихолобов В.А., Цырульников П.Г. и других ученых. В Республике в сфере создания технологии карбонатной конверсии метана и новых нанокатализаторов ученые как: С.М.Туробжонов, М.П.Юнусов, Н.П. Файзуллаев внесли большой вклад со своими фундаментальными исследованиями.

Изучение процесса каталитической карбонизации метана, создание его математической модели, оптимизация процесса с оценением адекватности моделей, создание автоматизированной системы кинетических процессов, является весьма важной задачей.

Поэтому считается целесообразным изучение термодинамических закономерностей процесса карбонизации для одноступенчатого получения метанола на основе синтез-газа, выбор специфически влияющего и эффективного катализатора и изучение с их участием моделирования и оптимизация проводимого процесса в условиях дифференциального реактора.

А также ведутся научные исследования в направлении оптимизации рабочих параметров каталитической установки по максимальной производительности выпускаемой продукции, моделированию технологических параметров процессов и реакторов, по разработке безотходных технологий и их внедрению. В то же время, несмотря на то, что проведено множество исследований процесса каталитической конверсии метана диоксидом углерода в газовой фазе, катализатор с высокой производительностью и селективностью, высокой стабильностью, устойчивостью, стабильностью, дешевый и активный, и снижающий коксования достаточно неизучен. Также проводится ряд научных работ в направлении всестороннего изучения факторов, влияющих на скорость

реакции, выяснения механизма и кинетики образования промежуточных продуктов, внедрения в промышленность, создания технологий производства.

Связь исследования с планами научно-исследовательской работы высшего учебного учреждения, в котором выполняется диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках практического проекта по теме: “Технология использования местного сырья при производстве высокомолекулярных и неорганических веществ и их исследования” плана научно-исследовательских работ Каршинского инженерно-экономического института (2017-2021гг), а также в соответствии плана научно-исследовательских работ (№ 01910052214) ОТ –А12-46 в рамках практического проекта Самаркандского Государственного университета им Шарафа Рашидова по теме: “Создание катализаторов на основе местного сырья для реакции оксиконденсации метана, их исследования и оптиматизация процесса” (2017-2018гг).

Целью исследования является создание технологии получения синтез-газа для процесса конверсии метана в карбонаты с использованием катализаторов нового состава из местного сырья.

Задачи исследования:

Исследование термической стабильности, механической точности, производительности, селективности и активности катализаторов, полученных с использованием местного сырья, физических и физико-химических характеристик в хроматографических методах;

Изучение возможности использования катализаторов, полученных из местного сырья, в синтез-газовых реакциях конверсией метана с карбонатом;

изучение структуру и состав катализатора физико-химическими методами и установить зависимость строения катализатора от его каталитической активности;

выбор в периодическом режиме кинетические модели реакции и предложить механизмы реакции на основе изучения кинетических закономерностей реакции каталитической конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе в присутствии катализатора;

разработка научных основ синтеза синтез-газа и внедрение этих процессов и катализатора в производство.

Объектами исследования являются такие материалы как: метан, кислород, двуокись углерода, синтетический газ, водяной пар и катализатор.

Предметом исследования являются химические превращения, конверсия, окисление, кинетика процесса, определение физико-химических параметров катализатора, получение синтез-газа путем каталитической конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе и разработка технологии процесса.

Методы исследования. В диссертации использовали физико-химические (газовая хроматография, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенопространственный анализ) методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

на основе местного сырья, никеля, кобальта, циркония и бора с новым составом, характеризующимся высокой активностью, термической

стабильностью, производительностью, селективностью и коксостойкостью получен катализатор-накопитель и подобран оптимальный состав;

Во-первых, это $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ физико-химическими методами проверены структура и состав композиционного катализатора и установлена связь между структурой катализатора и его каталитической активностью;

Кинетические закономерности реакции каталитической конверсии метана с диоксидом углерода в газовой фазе определены в периодическом режиме на катализаторе, содержащем никель, кобальт, цирконий и бор $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$;

на основании кинетики процессов в присутствии выбранного катализатора $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ подобраны кинетические модели реакции и разработаны механизмы;

впервые в промышленности создана технология получения катализатора состава $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$;

получение синтез-газа каталитической конверсией метана диоксидом углерода в газовой фазе, процесс был оптимизирован и научная основа процесса была разработана.

Практическими результатами исследования являются:

подбраны оптимальные условия протекания реакции по выходу продукта; созданы условия, позволяющие увеличить выход реакции синтез-газа из метана в условиях дифференциального реактора в периодическом режиме, катализатор с высокой селективностью и высокой производительностью;

Достоверность результатов исследования. Созданный катализатор и рентгенофазовый анализ полученных продуктов, современность оборудования, используемого в газохроматографических методах исследования, использование стандартизированных методов в экспериментальных исследованиях, единство теоретических и экспериментальных результатов обеспечивают получение достоверных результатов. Достоверность полученных результатов оценивали статистическими методами.

Научно-практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований синтез-газа каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе. Это объясняется тем, что изучены кинетические закономерности производственного процесса, предложены механизмы реакции и кинетическое уравнение.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что в результате разработки технологии производства катализаторов на основе местного сырья для процесса получения синтез-газа каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе, можно увеличить возможность получения синтез-газа, что важно для органического синтеза, рациональное использование природного газа и потребление природного сырья служит экономии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов разработки научно-технологических основ процесса каталитической конверсии метана диоксидом углерода в газовой фазе в присутствии катализатора,

полученного из местного сырья:

синтез-газ каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе. Выбранный для синтеза катализатор с $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ внедрен в практику на АО «Мубаракский ГПЗ» (АО «Мубаракский ГПЗ» 30 августа 2020 г. № 929/ГК-08). В результате разработанный катализатор, содержащий $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$, позволил использовать его в качестве заменителя импортного катализатора;

В АО “Mubarak Gas Processing” внедрен катализатор в составе $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$, выбранный для получения синтез-газа каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе. АО «Завод» (исх. № 929/ГК-08 от 30.08.2020 АО «Мубаракский ГПЗ»). В результате удалось создать технологическую схему разработки катализатора, состоящего из $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ и пилотной установки на его основе, т.к. так и для достижения экономической эффективности.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований обсуждались на 4-х международных и 8-ми республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 5 статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций – 4 в зарубежных и 1 в национальных научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 119 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость исследования, описываются цель и задачи, объекты и предметы исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники республики, научная новизна описываются и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, результаты исследования внедряются в практику, введение, опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

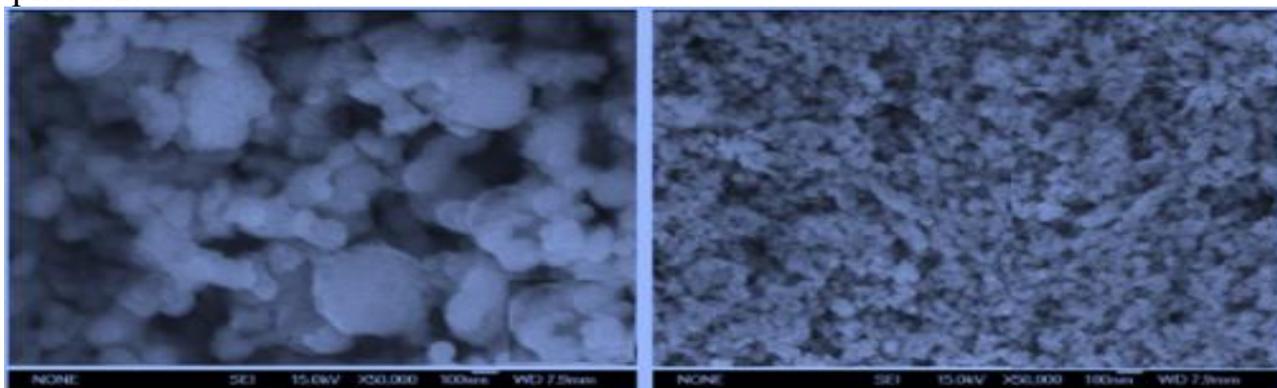
Первая глава диссертации «Методы каталитической конверсии метана, современное состояние и перспективы (обзор литературы)» содержит результаты исследований по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы. Были обобщены данные и сделаны научно-аналитические выводы, а также на основе информации в научной литературе определены цель, задачи, актуальность и значимость диссертационной работы.

Во второй главе диссертации под названием «Получение катализатора процесса конверсии карбоната метана и исследование его текстурных характеристик» описана экспериментальная установка для изучения кинетических закономерностей реакции каталитической конверсии карбоната

метана, методика проведения эксперимента и анализ продукты реакции. Приведены исследования по синтезу катализаторов. Характеристики катализатора исследованы физико-химическими методами. Выход и состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии.

Термическая обработка катализатора в токе водорода в течение 30 минут в диапазоне температур 300-600°C, а также при 100-400°C и выше в пределах вакуума 0,01 мм рт.ст. Исходный нанопорошок имеет удельную поверхность 26 м²/г и соответствующий средний размер частиц 26 нм. Температура нагрева - 10°C /мин, после обработки в водороде порошок охлаждали на воздухе, после обработки в вакууме - в печи.

При минимальной температуре обработки в водороде (300°C) наблюдается значительное увеличение среднего размера частиц до 1080 нм, 600°C и было получено, что средний размер частиц достигает 8 мкм. Увеличение размера частиц начинается при вакуумной обработке 200°C, средний размер наночастиц катализатора составляет 33 нм. Температура термообработки 300 и 400°C. Увеличение среднего размера частиц до 85 и 160 нм соответственно приводит к увеличению. Исходный нанопорошок и относительная поверхность $S_{уд.вес.}=4,5\text{ м}^2/\text{г}$. Микрофотографии порошка плотностью 4,5 м²/г представлены на рис. 1.2.



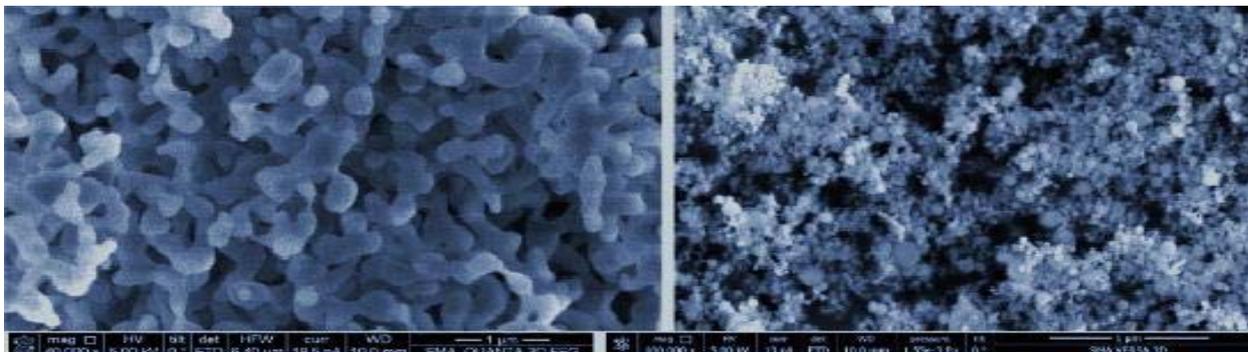
1.1 – $S_{уд.вес.}=23\text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 26 нм; 1.2 – $S_{уд.вес.}=4,5\text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 150 нм.

Рисунок 1. $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x*(\text{Co}_2\text{O}_3)_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ состав катализатора СЭМ-микрофотографии порошков

Работа с теплом, как показано выше, в нанопорошке катализатора на поверхности частиц имеется оксидная пленка. При вакуумной термообработке эта пленка сохраняется и препятствует слипанию наночастиц, а в условиях водородной термообработки эта пленка восстанавливается до металла и частицы металла коагулируют (рис.1.2).

Итак, в формирующем слое температура, при которой происходит адгезия наночастиц катализатора, определяется не только температурой, но и составом газовой среды.

Удельная поверхность исследуемых порошков составляет 26 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц 60нм (рис.2.1). Температура обработки от 200 до 1300°C лежать между.



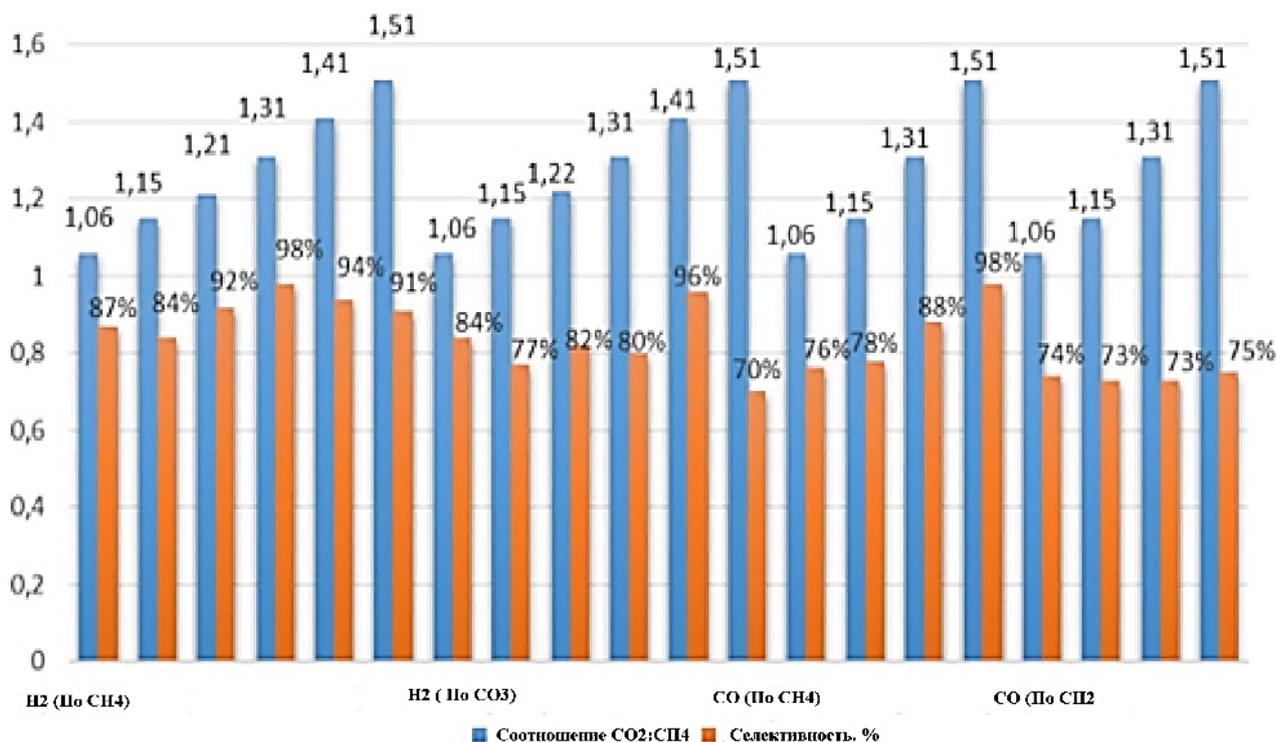
2.1 – $S_{уд,вес}=23$ м²/г, средний размер частиц 60 нм; 2.2 – $S_{уд,вес}=4$ м²/г, средний размер частиц 260 нм.

Рисунок 2. $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ состав катализатора СЭМ-микротографии порошков

Установлено, что значительное изменение величины удельной поверхности наночастиц катализатора повышает температуру обработки до 1000°C, при увеличении температуры до 1200°C начинается резкое увеличение среднего размера наночастиц алюминия при пересечении порога: с 71 нм до температуры 1000°C, от 1300°C до 260 нм для (рис. 2.1-2).

В третьей главе диссертации под названием «Экспериментальные результаты и их обсуждение» изучались кинетические закономерности процессов и разрабатывались кинетические модели.

Влияние молярного соотношения углекислый газ:метан. В результате проведенных исследований наибольший выход водорода наблюдался при $CO_2 : CH_4 = 1,45$. Когда соотношение диоксида углерода и метана превышает это значение, снижается выход водорода и увеличивается количество диоксида углерода в продуктах реакции (рис. 3).



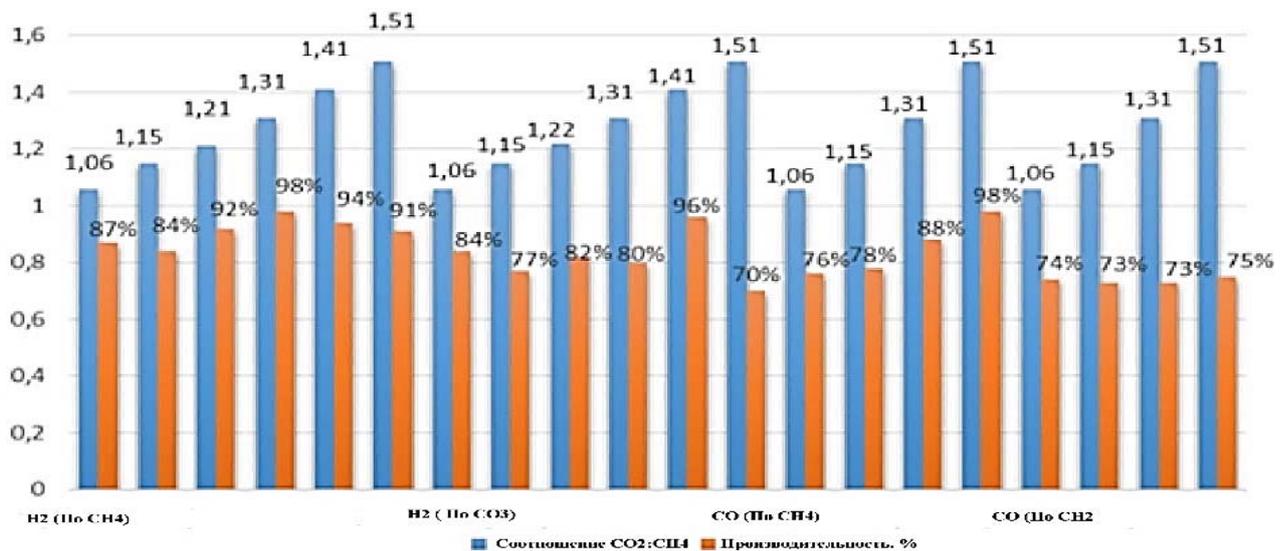


Рисунок 3. Влияние соотношения CO₂:CH₄ на выходы водорода и углекислого газа.

Количество диоксида углерода в продуктах реакции наблюдали при соотношении диоксида углерода и метана, равном 1,50. В это время выход диоксида углерода составляет 70%.

Влияние температуры на выход и продуктовую селективность реакции каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе. Влияние температуры на выход и селективность продуктов каталитической реакции карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе исследовали в условиях соотношения - диоксид углерода: метан, равного 1,51. Потому что при соотношении равном 1,51 образование кокса будет иметь наименьшую величину. Влияние температуры изучено в диапазоне температур 700-900°C (рис.4). При повышении температуры выше 700°C выход водорода увеличивается. Наибольший выход газа CO наблюдается при достижении им 850°C. После этого выход газообразного CO снижается.

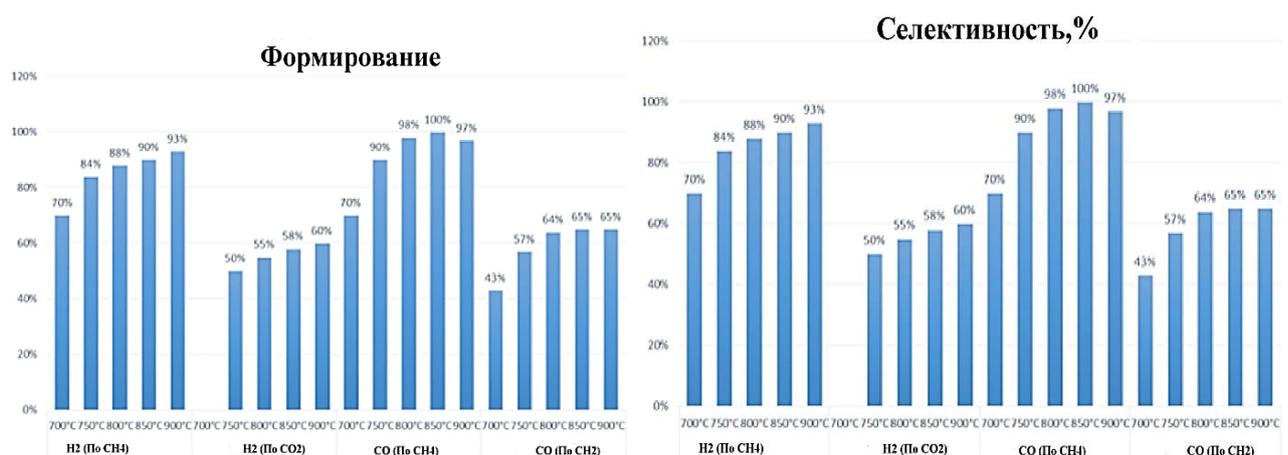


Рисунок 4. Влияние температуры на выход реакции каталитической карбонизации в газовой фазе в присутствии катализаторов метана с диоксидом углерода и селективность образования продуктов

Это можно объяснить термическим разложением метана на углерод и водород при повышении температуры. Селективность по водороду

увеличивается по отношению к метану за счет протекания разложения метана на элементы, а при расчете по углекислому газу снижается за счет протекания дополнительных процессов. Селективность образования газа CO 850°C приближается к 100%. При дальнейшем повышении температуры селективность по CO снижается.

По сравнению с углекислым газом уменьшается за счет протекания дополнительных процессов.

Формирование селективность, %

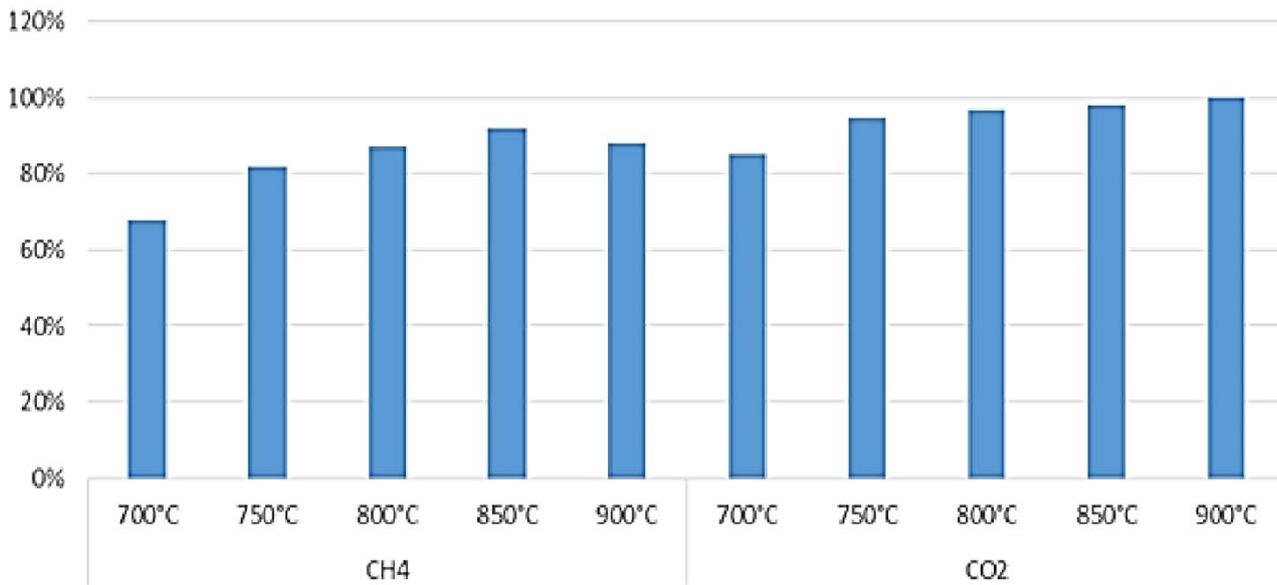


Рисунок 5. Температурная зависимость каталитического превращения метана и диоксида углерода в присутствии катализаторов

Влияние объемной скорости на выход и селективность продуктов каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе. В результате изучения влияния объемных соотношений - диоксид углерода : метан и температуры подобраны оптимальные условия протекания реакции каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе.

Влияние мольного соотношения диоксид углерода:метан на выход продуктов каталитической реакции карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе. Для поиска оптимальных условий протекания реакции каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе учитывались различные факторы (соотношение CO₂:CH₄, температура, объемные скорости исходных материалов и др., выход целевых продуктов). , каталитическое изменение и селективность процесса в присутствии катализаторов, а также влияние различных промоторов на активность катализатора.

Соотношения CH₄:CO₂ варьировали от 1 до 1,5 для изучения влияния соотношения исходных материалов на скорость и выход целевых продуктов в реакции газофазного каталитического карбонизации метана с использованием углекислотных катализаторов. Результаты эксперимента представлены на рисунке 6.

Производительность, %

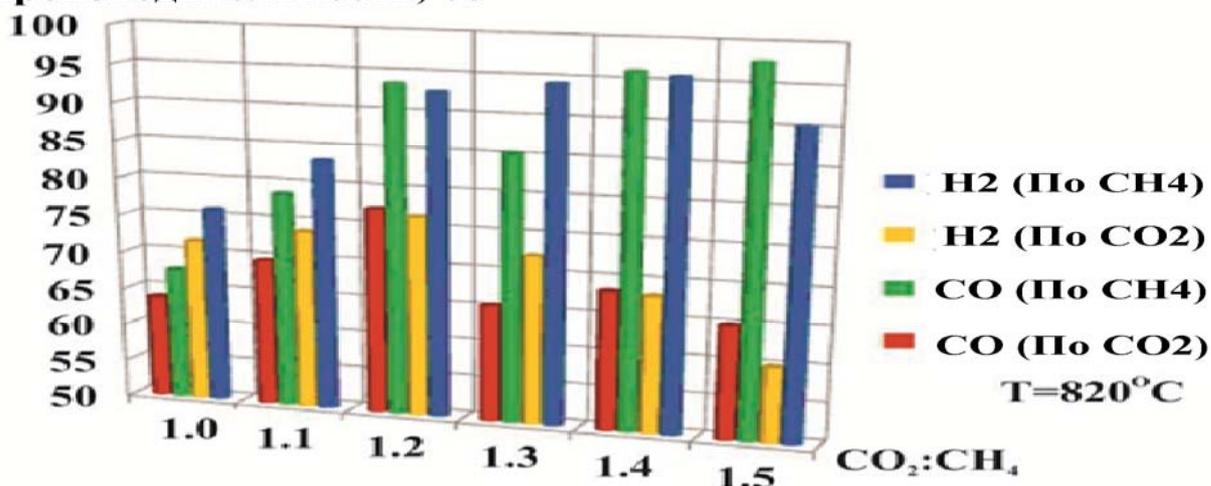


Рисунок 6. Влияние соотношения углекислый газ:метан на выход продукта

Как видно из рисунка 4, оптимальное соотношение исходных материалов должно быть 1,4 для высокого выхода водорода. С увеличением количества CO₂ увеличивается выход водорода, после того как соотношение исходных материалов превышает 1,4, наблюдается снижение выхода водорода. По сравнению с метаном выход CO увеличивается до CO₂:CH₄ = 1,5, а затем снижается. По мере увеличения соотношения CO₂:CH₄ селективность поглощения водорода сначала увеличивается до 98 % при CO₂:CH₄ = 1,3 (рис. 5), а затем снижается до 91 % при соотношении 1,5. Селективность по диоксиду углерода всегда имеет меньшее значение, чем по метану. Причиной этого является чрезмерное потребление углекислого газа.

Влияние мольного соотношения диоксид углерода:метан на конверсию исходных веществ в реакции каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе.

При увеличении количества CO₂ в исходной смеси (вне стехиометрического соотношения) каталитическая конверсия метана в газовой фазе в присутствии катализаторов с диоксидом углерода изменяется в пределах 96-99%. С увеличением соотношения CO₂:CH₄ каталитическая конверсия CO₂ в присутствии катализаторов снижается до 86% (рис. 7).

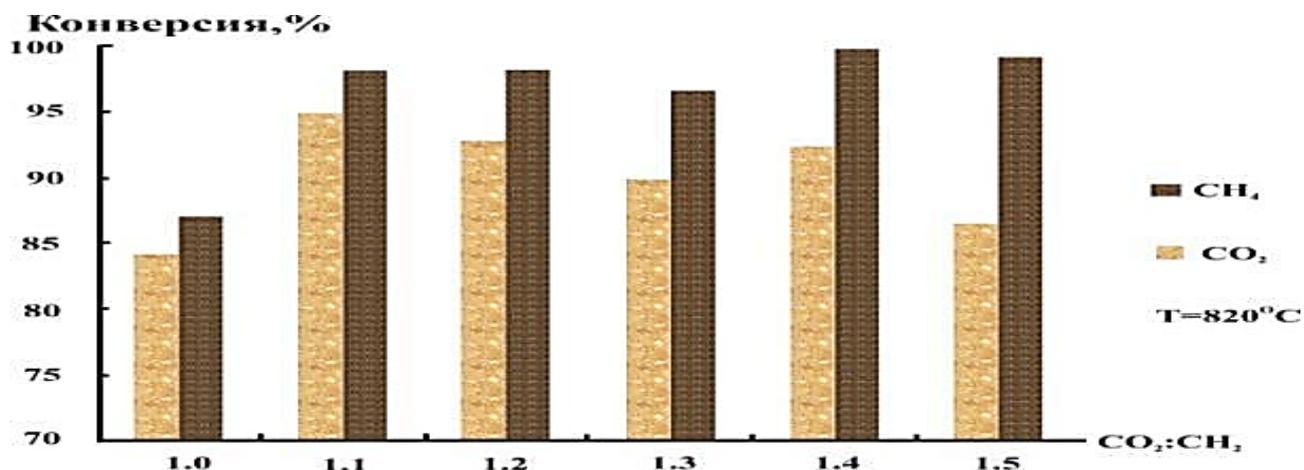


Рисунок 7. Влияние молярного соотношения диоксид углерода:метан на конверсию сырья

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальное соотношение $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ равно 1,5 в реакции каталитической конверсии метана в присутствии карбонатных катализаторов. В этих условиях максимальный выход CO составляет 97 %, а выход водорода — 90 %.

Влияние температуры на выход H_2+CO . Влияние температуры на скорость реакции каталитической карбонизации в газовой фазе в присутствии катализаторов метана с диоксидом углерода изучали в интервале $700-900^\circ\text{C}$ с шагом 50°C в условиях $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1,5$ отношение. С повышением температуры (рис.8) увеличивается количество образующегося CO , в этих условиях увеличивается количество водорода до 820°C , а выше 820°C уменьшается за счет разложения метана на углерод и водород.

Начиная с 800°C селективность извлечения CO возрастает, ниже этой температуры CO диспропорционирует с образованием углерода и диоксида углерода по реакции Будсуара.

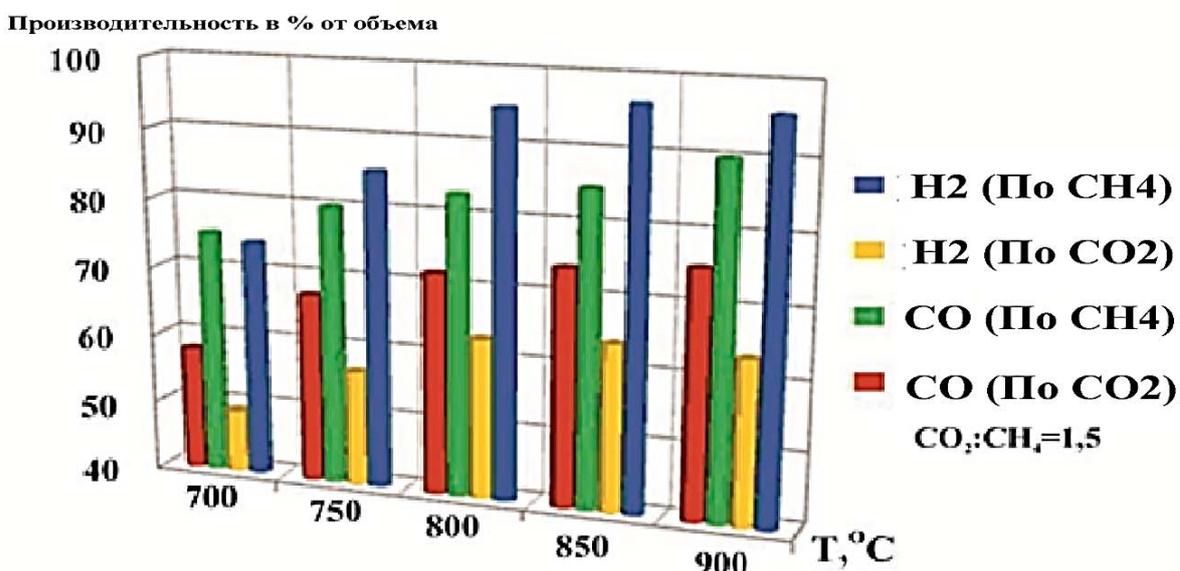
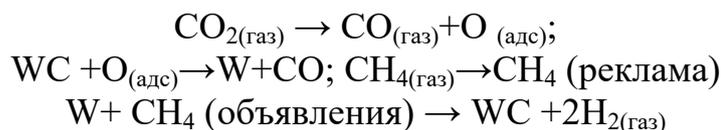


Рисунок 8. Влияние температуры на выход H_2+CO

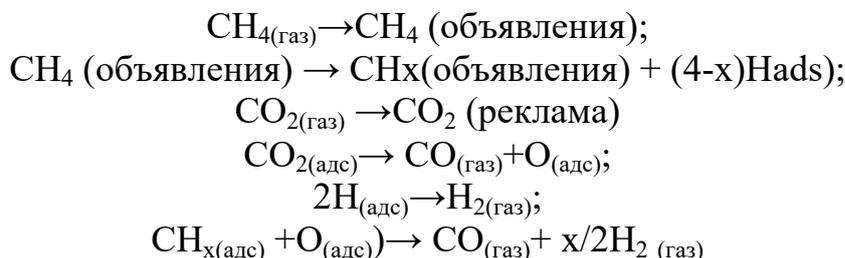
Механизм реакции превращения карбоната метана. На основании изученных кинетических закономерностей можно говорить о механизме реакции. Реакция протекает по радикальному механизму. Поэтому определение энергии активации (E_a) реакции каталитической карбонизации в газовой фазе в присутствии катализатора $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x*(\text{Co}_2\text{O}_3)_y*(\text{ZrO}_2)_z*(\text{B}_2\text{O}_3)_k/\text{ЮКЦ}$ в присутствии метана с катализаторы диоксида углерода в оценке эффективности катализатора и механизма реакции дает важную информацию. На этом катализаторе определяли энергию активации (E_a) реакции каталитического превращения метана в присутствии парокarbonатных катализаторов.

Каталитическую конверсию метана можно объяснить двумя различными механизмами.:

1. Окислительно-восстановительный механизм



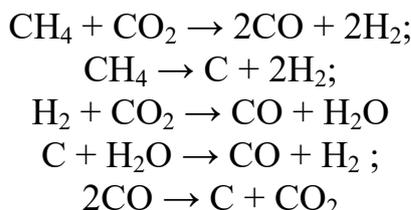
2. Аналоговый механизм:



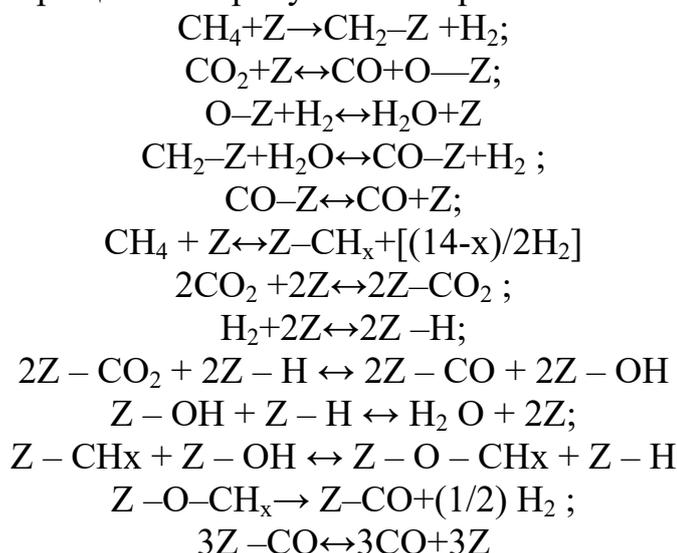
Реакцию каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе можно выразить следующим уравнением:



В процессе каталитической карбонизации метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе протекают следующие дополнительные реакции:



Мы предлагаем следующий механизм образования продуктов реакции каталитического превращения в присутствии карбонатных катализаторов:



где Z — свободный активный центр катализатора.

Параметры процесса парокарбонатной конверсии метана, различное соотношение CH₄, CO₂ и H₂O в исходной газовой смеси

В табл. 1 представлены параметры процесса каталитической конверсии метана в присутствии парового и парокарбонатного катализаторов, различного соотношения CH₄, CO₂ и H₂O в исходной газовой смеси.

Таблица 1

Материальный баланс каталитической конверсии метана в присутствии парокarbonатных катализаторов (CH₄:H₂O:CO₂=1:0,73:0,33)

Составная часть	T = 850°C				T = 900°C			
	м, г	%	мКл, г	%	м, г	%	м С, г	%
доступ								
CH ₄	49,29	34,12	36,69	74,98	50,93	34,12	38,20	75,00
H ₂ O	50,00	34,61	-	0	51,67	34,61	-	0
CO ₂	45,18	31,27	12,32	25,01	46,68	31,27	12,73	25,00
Общий:	144,46	100	49,29	100	149,28	100	50,93	100
Выход								
CH ₄	0,54	0,37	0,41	0,83	0,50	0,33	0,37	0,73
N ₂	17,08	11,82	-	0	17,61	11,80	-	0
CO	101,02	69,93	43,29	87,83	102,13	68,42	43,77	85,94
CO ₂	15,32	10,61	4,18	8,48	20,88	13,99	5,70	11,19
H ₂ O	4,20	2,91	-	0	4,50	3,01	-	0
Общий:	138,16	95,64	47,88	97,14	145,62	97,55	49,84	97,86
C+ Потеря	6,3	4,36	1,41	2,86	3,66	2,45	1,09	2,14
Общий:	144,46	100	49,29	100	149,28	100	50,93	100

Исследование парокarbonатной конверсии метана в полиметаллических катализаторах (Ni₂O₃)_x*(Co₂O₃)_y*(ZrO₂)_z*(B₂O₃)_k/Al₂O₃. Для увеличения количества водорода в смеси водорода и углекислого газа используют катализатор (Ni₂O₃)_x*(Co₂O₃)_y*(ZrO₂)_z*(B₂O₃)_k/Al₂O₃ при следующем объемном соотношении реагентов CH₄:CO₂:H₂O=1:1:0,2 была предпринята попытка провести каталитическую конверсию метана в присутствии паровых carbonатных катализаторов при атмосферном давлении, объемной скорости 1000 ч⁻¹ и изменении температуры в пределах 350-800°C. Катализатор (Ni₂O₃)_x*(Co₂O₃)_y*(ZrO₂)_z*(B₂O₃)_k/Al₂O₃ проявляет очень низкую активность в каталитической конверсии метана в присутствии паровых carbonатных катализаторов. В интервале температур 350-800°C каталитическая конверсия метана диоксидом углерода в присутствии катализаторов в газовой фазе составляет 0,5-5,9%, а уровень каталитической конверсии диоксида углерода в присутствии катализаторов составляет 2,5-5,9%. 4,9%. Смесь водорода и углекислого газа является единственным продуктом и образуется при температуре ≥700°C. При T<700°C образования CO, входящего в состав смеси водорода и углекислого газа, не происходит. В зависимости от температуры отношение H₂/CO составляет 0,9-1,2 (табл. 2).

Таблица 2

Материальный баланс каталитической конверсии метана в присутствии парокarbonатных катализаторов (CH₄:H₂O:CO₂ = 1:0,73:0,17)

Компоне нт	T = 850°C				T = 900°C			
	м, г	%	м С, г	%	м, г	%	мКл, г	%
Входить								
CH ₄	103,91	40,44	77,93	85,71	78,04	40,44	58,53	85,72
H ₂ O	105,42	41,02	-	0	79,17	41,02	-	0
CO ₂	47,63	18,54	12,99	14,29	35,77	18,54	9,75	14,28

Таким образом, исследование влияния паров воды на полиметаллический катализатор $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ показало отрицательное влияние воды. Вероятной причиной этого является окисление металлического Co и Ni водой, приводящее к образованию в этой реакции неактивных гидроксидов So и Ni, что определяется с помощью электронной микроскопии. Также исследовано образование графита на поверхности катализатора $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$, используемого в процессе каталитического превращения метана с карбонатными катализаторами через ПОМ. определенный.

Для модификации кобальтового катализатора были синтезированы биметаллические катализаторы $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ где М–металл из элементов VI группы. Количество Co и Ni постоянно - 4% по массе. оставляли, а количество металлических Zr и Me изменяли в пределах от 0,25 до 4% от массы катализатора.

Влияние температуры на скорость каталитической конверсии CH_4 и CO_2 при парокarbonатной конверсии метана на катализаторе $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ Процессы осуществляют в проточном реакционном аппарате при атмосферном давлении в отсутствие паров воды (каталитическая конверсия метана в присутствии карбонатных катализаторов) и в присутствии (каталитическая конверсия метана парами в присутствии карбонатных катализаторов) в взаимное соотношение CH_4/CO_2 равное 1:1, 1000 часов⁻¹ (V_0) подачи сырья осуществляли, варьируя объемную скорость и температуру процесса от 300 до 755°C. Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводили с помощью газовой хроматографии в режиме «on-line». Катализаторы $(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ были синтезированы добавлением 5 и 10 мас.% металла М7. Для определения коксообразования использованные катализаторы подвергали термопрограммированному восстановлению в атмосфере азота с линейным повышением температуры до 800°C.

$(Ni_2O_3)_x*(Co_2O_3)_y*(ZrO_2)_z*(B_2O_3)_k/Al_2O_3$ ($CH_4:CO_2 = 1:1$; $P = 0,1$ МПа; $V_0 = 1000$ ч⁻¹)

В четвертой главе диссертации на тему «Технология получения синтез-газа конверсией метана карбонатом» создана малоотходная, энергои ресурс осберегающая технология производства синтез-газа конверсией метана каталитическим карбонатом.

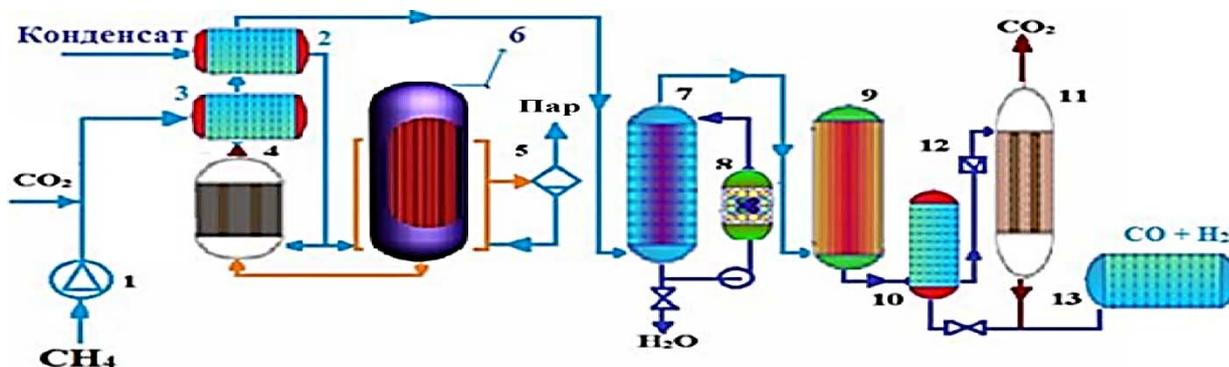


Рисунок 10. Технологическая схема процесса конверсии карбоната метана
 1-турбокомпрессор; 2, 3, 10-теплообменники; 4 котла-утилизатора; 5-паровые коллекторы; 6 – реактор; 7 – скруббер; 8 – холодильник; 9 – амортизатор; 11 – десорбер; 12- дроссельная заслонка; 13- котел.

Природный газ поступает во 2-й, 3-й теплообменник под избыточным давлением 0,7-0,8 атм, где нагревается до температуры 380°C за счет тепла газов, выделяющихся после конверсии углекислого газа. Природный газ из теплообменника поступает в коллектор 9, заполненный окисью меди для удаления соединений серы. Углекисло-метановая смесь с температурой 380°C поступает в 6-цилиндровый трубчатый реактор из специальной жаропрочной стали. В трубах находится катализатор общим объемом 7,5 м³ $(Ni_2O_3)_x * (Co_2O_3)_y * (ZrO_2)_z * (B_2O_3)_k / Al_2O_3$.

Снаружи цилиндрические трубы обогреваются дымными газами, образующимися при сгорании любого газа. Углекисло-метановая смесь проходит через катализатор сверху вниз, температура постепенно повышается от 400 до 800°C.

На первой стадии конверсия метана достигает 90%. Остаточный метан практически полностью реагирует при температуре 850-900°C в катализаторе, состоящем из $(Ni_2O_3)_x * (Co_2O_3)_y * (ZrO_2)_z * (B_2O_3)_k / Al_2O_3$. После второй стадии конвертированный газ содержит до 0,5% метана. Метан из конвертера поступает в теплообменник 3, затем в котел-утилизатор 4 и далее (при 400°C) в конвертор 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Никель, кобальт, цирконий и бор нового состава, характеризующиеся термической стабильностью, механической прочностью, производительностью, селективностью и активностью катализаторов, полученных с использованием местного сырья, а также стойкостью к закоксовыванию получен катализатор-накопитель и подобран оптимальный состав, изучены его физические и физико-химические характеристики хроматографическими методами, изучена возможность его использования в реакциях синтез-газа конверсией метана с карбонатом.

2. Во-первых, это $(Ni_2O_3)_x * (Co_2O_3)_y * (ZrO_2)_z * (B_2O_3)_k / Al_2O_3$ изучена структура и состав катализатора и установлена зависимость строения катализатора от его каталитической активности.

3. Выбирается в периодическом режиме. На основе изучения кинетических закономерностей реакции каталитической конверсии метана с углекислым газом в присутствии катализатора выбраны кинетические модели реакции и предложены механизмы.

4. Производство синтез-газа каталитической конверсией метана с диоксидом углерода в газовой фазе процесс был оптимизирован и разработана научная основа процесса.

5. Создана технология промышленного производства катализатора состава $(Ni_2O_3)_x * (Co_2O_3)_y * (ZrO_2)_z * (B_2O_3)_k / Al_2O_3$ и выбран катализатор для синтез-газа каталитической конверсией метана с углеродом. диоксида в газовой фазе и внедрено в АО «Мубаракский ГПЗ».

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.23/30.07.2022.K/T.150.01 FOR AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT THE TASHKENT SCIENTIFIC RESEARCH
INSTITUTE OF INNOVATIVE CHEMICAL TECHNOLOGY**

KARSHI ENGINEERING–ECONOMIC INSTITUTE

SHAYMARDANOV TO'LQIN

METHANE CONVERSION WITH CARBONATES AND ITS TECHNOLOGY

02.00.14–Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent -2023

The dissertation topic of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the numbers of B2021.2.PhD/T2258

The dissertation has been prepared at the Karshi engineering economic institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online <https://tik-titi.uz> and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyo.net.

Scientific supervisor: **Normurot Fayzullayev**
Doctor of technical science, professor

Official opponents: **Muxtor Amanov**
Doctor of technical science, professor

Erkin Turayev
Doctor of technical science

Leading organization: **Navoi state university of mining and technology**

The defense of the dissertation will take place on «23» 05 2023 in «15⁰⁰» at the meeting of Scientific council PhD.23/30.07.2022.K/T. 150.01 at the “Tashkent research institute of innovative chemical technology” (Address: 100104, 10 Beshkurgon Street, Tashkent city. Phone: (+99890) 317-72-77, fax: (+99895) 515-77-71, e-mail: tiktimm@gmail.com).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Tashkent research institute of innovative chemical technology” at: under № 21 (Address: 100104, 10 Beshkurgon Street, Tashkent city. Phone: (+99890) 317-72-77, fax: (+99895) 515-77-71, e-mail: tiktimm@gmail.com).

The abstract of the dissertation has been distributed on «10» 05 2023 year
Protocol at the register № 19 dated «10» 05 2023 year


S. Masharipov
Chairman of the Scientific Council for
Awarding of the scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, prof


N. Yusupova
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific Degrees,
Candidate of Chemical Sciences, docent


A. Siddiqov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, prof



INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research is to create synthesis-gas production technology for the conversion process of methane to carbonates using new composition catalysts made from local raw materials.

The Objects of research are methane, oxygen, carbon dioxide, syngas, steam, and catalyst. The scientific novelty for the research.

On the basis of local raw materials, nickel, cobalt, zirconium and boron with a new composition, characterized by high activity, thermal stability, productivity, selectivity and coke resistance, a storage catalyst was obtained and the optimal composition was selected;

Firstly, it is $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ that the structure and composition of the composite catalyst were checked by physicochemical methods and the relationship between the catalyst structure and its catalytic activity was established;

The kinetic regularities of the reaction of the catalytic conversion of methane with carbon dioxide in the gas phase were determined in batch mode on a catalyst containing nickel, cobalt, zirconium, and boron $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$

-based on the kinetics of the processes in the presence of the selected $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the kinetic models of the reaction were selected and the mechanisms were developed;

-for the first time in the industry, a technology has been created for producing a catalyst with the composition $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$

-syngas production by catalytic conversion of methane with carbon dioxide in the gas phase, the process has been optimized and the scientific basis of the process has been developed.

Implementation of exploration results. Based on the scientific results of the development of scientific and technological foundations for the process of catalytic conversion of methane by carbon dioxide in the gas phase in the presence of a catalyst obtained from local raw materials:

synthesis gas by catalytic conversion of methane with carbon dioxide in the gas phase GPZ" August 30, 2020 No. 929 / GK-08). As a result, the developed catalyst containing $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ made it possible to use it as a substitute for an imported catalyst;

A catalyst consisting of $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ selected for obtaining synthesis gas by catalytic conversion of methane with carbon dioxide in the gas phase was put into practice at Mubarak Gas Processing Plant JSC (" Reference No. 929/GK-08 dated August 30, 2020 of Mubarak Gas Processing Plant» JSC). As a result, it was possible to create a technological scheme for the development of a catalyst consisting of $(\text{Ni}_2\text{O}_3)_x * (\text{Co}_2\text{O}_3)_y * (\text{ZrO}_2)_z * (\text{B}_2\text{O}_3)_k / \text{Al}_2\text{O}_3$ and a pilot device based on it, as well as to achieve economic efficiency.

The structure and scope of the dissertation.

The dissertation includes an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 108 pages.

СПИСОК РЕКЛАМИРУЕМЫХ РАБОТ
СПИСОК ПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
СПИСОК ИЗДАНЫХ РАБОТ
I бўлим (I часть, I parts)

1. Shoymardonov T.B.Fayzullaev N. I.Rakhmatov X. B. Study of the kinetic regularities of the reaction of methane carbonate conversion. Asian Journal of Multidimensional Research. Impact Factor: SJIF 2021=7.699; Vol 10 (2) 19-25. DOI:10.5958/2278-4853.2021.00044.6

2. Шаймарданов Тўлкин Боймурадович. Основные характеристики пароуглекислого конверсии метана // Универсум: химия и биология. 2021. №10-2 (88). URL:DOI-10.32743/unichem.2021.88.10.12286 (данные обращения: 28.11.2022).

3. Т.Б.Шоймарданов, Назаров Ф.Ф. Хамидов Д.Р. Файзуллаев Н.И. Паровая карбонатная конверсия метана // Фан ва технологиялар тараққиёти илмий-техникавий журнал. Бухоро 2021 год, № 4. 57-64 с https://www.researchgate.net/publication/355552734_8_

II бўлим (II часть, II part)

4. N.I.Fayzullayev., T.B.Shoymardanov., D.M. Begimqulova, D.R.Hamidov., Kh.B. Rakhmatov. Kinetic Laws of Methane Carbonate Conversion Reaction. International Journal of Control and Automation, 13(4), 2020. 268 - 276. Retrieved from <http://serisc.org/journals/index.php/IJCA/article/view/16078>

5. N. I. Fayzullaev., T. B. Shoymardanov., D. R. Hamidov, B. Sh. Omanov. Synthesis Gas by Conversion of Methane with Carbonate Anhydride. International Journal of Advanced Science and Technology, 29(05), 2020.5991-6000. Retrieved from <http://serisc.org/journals/index.php/IJAST/article/view/15576>

6. Шоймарданов Т., Джураев А., Файзуллаев Н. Изучение кинетических законодательств реакции превращения метана в карбонаты. Материалы международной конференции LÓGOS, 2020. 106-110. <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.24>

7. Шоймарданов, Т., Файзуллаев, Н. Основные характеристики пароуглекислотной конверсии метана. Материалы международной конференции ЛОГОС, 2020. 115-120. <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.26>

8. Шоймарданов Т; Бегимкулова Д; Файзуллаев Н. Главные свойства пароуглекислотной конверсии метана. / Материалы международной конференции <https://doi.org/10.36074/20.11.2020.v2.08> ноябрь 23, 2020

9. Т.Б.Шоймарданов, Н.И.Файзуллаев. С. Ю. Бобомуродова. Карбонатная конверсия метана //Иновации в нефтегазовой промышленности, современная энергетика и актуальные проблемы. Материалы международной конференции 26 мая 2020 г., Ташкент, Узбекистан.

10. Н.И.Файзуллаев. Шаймарданов Т.Б. Синтез-газирование с карбонатной конверсией метана//Перспективы развития науки и образования. Материалы международной конференции 27 апреля 2020. 616.б.

11. Шоймарданов, Т. Карбонатная конверсия метана. Материалы международной конференции LÓGOS, 2020. 115-119.
<https://doi.org/10.36074/18.09.2020.v1.39>

12. Шоймарданов, Т. Получение синтез-газ из метана и двуокиси углерода. Материалы международной конференции LÓGOS, 2020. 121-126.
<https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.27>

Автореферат “**Sohibqiron yulduzi**” журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб,
ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3,5. Адади 100 дона. Буюртма № 32/23.

Гувоҳнома № 851684.
«Тірографф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.