КИРИШ

Жаҳон энергетикаси ва кимё саноатида углеводород хомашёсидан самарали фойдаланиш масаласи йилдан-йилга долзарб аҳамият касб этмоқда. Нефть ресурсларининг чекланганлиги ва уни чуқур қайта ишлаш билан боғлиқ технологик харажатларнинг ортиши альтернатив углерод манбаларидан фойдаланиш бўйича тадқиқотларни рағбатлантирмоқда. Кўмир ва биоресурслар билан бир қаторда табиий газ органик синтез саноати учун муҳим муқобил хомашё сифатида қаралади [1–3]. Табиий газ таркибида метаннинг улуши юқори бўлганлиги сабабли айнан ушбу бирикмани кимёвий маҳсулотларга мақсадли айлантириш газ-кимё технологиясининг асосий илмий йўналишларидан бири ҳисобланади.

Метан молекуласи юқори симметрияси, кичик қутбланувчанлиги ва C–H боғининг катта мустаҳкамлиги билан тавсифланади. Шу сабабли унинг селектив функционаллашуви катализ соҳасида мураккаб муаммолардан биридир. Анъанавий саноат жараёнларида метан асосан синтез-газ орқали қайта ишланади. Бироқ синтез-газ ишлаб чиқариш юқори ҳарорат, катта энергия сарфи ва қўшимча технологик босқичларни талаб этади. Метанни бевосита қимматбаҳо маҳсулотларга айлантириш ана шу оралиқ босқичларни қисқартириш имкониятини беради [4].

Метаннинг тўғридан-тўғри қайта ишлаш усуллари орасида унинг оксидланишли димерланиши ёки оксиконденсатланиши алоҳида ўрин эгаллайди. Жараёнда дастлаб метан молекулаларидан C–C боғи ҳосил қилиниб, этан ва этилен каби C_2-углеводородлар олинади. Этилен эса полиэтилен, этиленоксид, этиленгликоль, винилхлорид ва бошқа кўплаб саноат маҳсулотларини синтез қилишда асосий хомашёлардан бири ҳисобланади [5].

Метаннинг оксидланишли конденсациясини умумий ҳолда қуйидаги реакциялар билан ифодалаш мумкин:

$$4CH_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O$$

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O.$$

Бироқ бу жараённинг амалий самарадорлиги фақат метаннинг конверсия даражаси билан белгиланмайди. Метан ва ҳосил бўлган C_2-углеводородлар кислород иштирокида CO ва CO_2 гача чуқур оксидланиши мумкин. Шунинг учун юқори конверсия билан бир вақтда юқори C_2-селективликни таъминлаш ОСМ жараёнининг асосий илмий муаммосидир [6–8].

Метаннинг оксидланишли конденсацияси учун ишқорий ва ишқорий-ер металлари, нодир-ер элементлари, марганец, вольфрам, молибден ва бошқа металл оксидлари асосида кўплаб каталитик тизимлар таклиф қилинган. Марганец сақловчи катализаторларнинг афзаллиги уларнинг оксидланиш-қайтарилиш хусусиятлари ва турли оксидланиш даражалари ўртасида нисбатан осон ўтиши билан боғлиқ. Молибден ва вольфрам бирикмалари эса метан молекуласининг селектив фаолланиши учун зарур металл–кислород марказларини шакллантириши мумкин [9–11].

Марганец–натрий–вольфрам ва унга ўхшаш кўп компонентли системаларда катализатор фаоллигини битта компонент билан тушунтириб бўлмаслиги кўрсатилган. Бундай системаларда металл оксидлари, ишқорий компонентлар ва ташувчи фазалар ўртасидаги ўзаро таъсир катализаторнинг умумий хусусиятларини белгилайди [10–

12]. Молибденли системаларда ҳам шундай синергетик таъсирнинг мавжуд бўлиши кутилади.

Цирконий оксиди юқори термик барқарорлиги, кислотали-асосли хусусиятларини ўзгартириш имконияти ва актив компонентларни юқори дисперс ҳолатда ушлаб туриш қобилияти билан ажралиб туради. Метанни оксиконденсатлаш 700 °C дан юқори температураларда амалга оширилиши сабабли каталитик композициянинг юқори ҳароратда структурасини сақлаб қолиши муҳим аҳамиятга эга.

Метанни оксиконденсатлаш кинетикасини ўрганишда унинг мураккаб реакциялар тармоғидан ташкил топиши ҳам ҳисобга олиниши керак. Метандан этан ва этилен ҳосил бўлиши билан бир вақтда этаннинг этиленга айланиши, этиленнинг CO ва CO_2 гача оксидланиши, метаннинг тўғридан-тўғри тўлиқ оксидланиши каби жараёнлар ҳам содир бўлади [12–14]. Шу сабабли реакцион тармоқнинг ҳар бир йўналишини кинетик нуқтаи назардан баҳолаш катализаторнинг ҳақиқий самарадорлигини тушуниш учун зарур.

Адабиётларда метаннинг оксидланишли конденсацияси кўп ҳолларда гетероген-гомоген механизм бўйича бориши таъкидланган [15–17]. Ушбу тасаввурга кўра, метаннинг биринчи C–H боғи қаттиқ катализатор юзасидаги кислородли марказ таъсирида узилади ва метил радикали ҳосил бўлади. Кейин метил радикаллари газ фазасига чиқиб, ўзаро рекомбинацияланиши натижасида этан ҳосил қилади. Этан эса юқори ҳароратда каталитик ёки газ-фазавий дегидрогенланиш орқали этиленга айланиши мумкин.

Метил радикалларининг ҳосил бўлиши ОСМ механизмининг асосий босқичларидан бири бўлганлиги сабабли катализатор кислородининг табиати алоҳида аҳамиятга эга. Панжара кислороди, адсорбланган кислород турлари ва гидроксил радикаллари метандан водород атомини ажратишда турлича роль ўйнаши мумкин. Реакция давомида сарфланган панжара кислородининг газ фазасидаги O_2 ҳисобига қайта тикланиши катализаторнинг редокс циклини ташкил этади [17–19].

Шу нуқтаи назардан молибден–марганец–натрий–цирконий таркибли каталитик система метаннинг C_2-углеводородларга селектив конверсиясини ўрганиш учун қизиқарли объект ҳисобланади. Компонентларнинг функционал вазифаларини бирлаштириш метаннинг дастлабки фаолланиши, кислороднинг ҳаракатчанлиги ва катализатор структурасининг термик барқарорлигини бир вақтнинг ўзида бошқариш имконини бериши мумкин.

Мазкур ишнинг мақсади $(Mn_2O_3)x\cdot(Na_2MoO_4)y\cdot(ZrO_2)z$ композицияси иштирокида метанни оксидланишли конденсатлаш жараёнининг кинетик қонуниятларини аниқлаш, реакцион шароитларнинг метан конверсияси ва C_2-маҳсулотлар селективлигига таъсирини баҳолаш, катализатор таркибидаги кислород ва редокс марказларнинг функциясини асослаш ҳамда экспериментал, термодинамик ва квант-кимёвий натижалар асосида реакция механизмини таклиф қилишдан иборат.

ТАЖРИБА ҚИСМИ

Тадқиқотлар учун марганец, молибден, натрий ва цирконий компонентларини сақловчи каталитик намуналар тайёрланди. Композицияларни синтез қилишда золь–гель усулидан фойдаланилди. Ушбу усул компонентларни юқори дисперс ҳолатда тақсимлаш,

заррачаларнинг ўлчамини назорат қилиш ва бир нечта металл бирикмаларининг ўзаро яқин контактда бўлишини таъминлаш имконини беради.

Катализаторлар орасида $(Mn_2O_3)x\cdot(Na_2MoO_4)y\cdot(ZrO_2)z$ таркибли система асосий тадқиқот объекти сифатида танланди. Шунингдек, айрим компонентларнинг таъсирини баҳолаш учун молибден, марганец, натрий ва цирконий сақловчи турли таркибдаги намуналар таққосланди.

Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси Брунауэр–Эмметт–Теллер усули бўйича аниқланди. Адсорбцион ўлчашларда аргоннинг гелий–аргон аралашмасидаги термик десорбциясидан фойдаланилди.

Заррачалар морфологияси ва ўлчамлари просвечивающая электрон микроскопия усули билан ўрганилди. ПЭМ тасвирлари ЭМВ-100ЛМ электрон микроскопида 100 кВ тезлаштирувчи кучланишда олинди. Қурилманинг ажратиш қобилияти тахминан 0,3 нм ни ташкил қилди.

Катализаторларнинг фазавий таркиби электронографик ва рентгенофазавий усулларда текширилди. Рентген дифракцион тадқиқотлар XRD-6100 (Shimadzu, Japan) қурилмасида амалга оширилди. CuKα нурланиши, Ni β-фильтр, 30 mA ток ва 30 kV кучланишдан фойдаланилди. Дифрактограммалар 4–80° бурчак диапазонида қайд этилди. Олинган рефлекслар PDF/JCPDS стандарт рентгенографик маълумотлари билан таққосланди.

Каталитик тажрибалар оқимли кварц реакторда олиб борилди. Тажриба босими 0,1 МПа ни ташкил қилди. Катализатор навескаси асосий тажрибаларда 0,5 г бўлиб, катализатор қатламининг ҳажми шароитга қараб 0,5–2,0 мл оралиғида ўзгартирилди.

Метан ва кислороддан ташкил топган реакцион газ аралашмасида CH_4:O_2 нисбати 2–4 оралиғида сақланди. Газ аралашмасининг ҳажмий тезлиги асосан 1000 $соат^{-1}$ бўлиб, кинетик тадқиқотларда 600–1200 $соат^{-1}$ оралиғида ўзгартирилди.

Катализатор кварц реакторга жойлаштирилиб, реакцион аралашма муҳитида қиздирилди. Ҳароратни ошириш тезлиги тахминан 4 °C/мин ни ташкил қилди. Каталитик хусусиятлар асосан 700–850 °C оралиғида ўрганилди.

Реакторга кирувчи ва ундан чиқувчи газ аралашмаларининг таркиби газ хроматография усули билан аниқланди. Газ фазаси компонентлари «Цвет-100» хроматографида таҳлил қилинди. Конденсацияланувчи ва ён маҳсулотларни аниқлаш учун «Кристалл Люкс» газ хроматографидан фойдаланилди.

Метан ва кислород конверсиялари моддалар балансидан келиб чиққан ҳолда ҳисобланди. Мақсадли маҳсулотлар бўйича селективлик C_2H_6 ва C_2H_4 миқдорлари асосида, чуқур оксидланиш маҳсулотлари бўйича селективлик эса CO ва CO_2 концентрациялари асосида баҳоланди.

Реактор геометриясининг таъсирини аниқлаш мақсадида турли ҳажм ва диаметрга эга бўш кварц реакторларда қиёсий тажрибалар амалга оширилди. Газ оқимининг пастдан юқорига ва юқоридан пастга ҳаракати ҳам алоҳида текширилди.

Кинетик тадқиқотларда метан ёки кислороднинг парциал босими ўзгартирилганда иккинчи реагентнинг парциал босими доимий сақланди. Газ аралашмасининг умумий чизиқли тезлигини ўзгартирмаслик мақсадида инерт аргон газидан фойдаланилди.

Метан оксиконденсатланишида ҳосил бўлган углеродли қолдиқлар сканирловчи зондли микроскоп ёрдамида ўрганилди. Натижалар ИҚ-спектроскопия маълумотлари билан таққосланди.

Метанни OH• ва H• радикаллари билан фаоллаштириш реакцияларини тавсифлаш учун квант-кимёвий ҳисоблашлардан ҳам фойдаланилди. Ҳисоблашлар B3LYP/6-311++G(3df,3pd) даражасида амалга оширилиб, молекуляр системаларнинг тўлиқ энергияси, нолинчи тебраниш энергияси, энтропияси ва оралиқ ҳолат параметрлари баҳоланди.

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Тадқиқотларнинг дастлабки босқичида реакторнинг геометрик параметрлари маҳсулотлар таркибига қанчалик таъсир кўрсатиши баҳоланди. Катализаторсиз кварц реакторда олинган натижалар жараённинг фақат катализатор сирти билан чекланмаслигини кўрсатди.

1-жадвал

Бўш кварц реактор ҳажмининг метан оксидланишли конденсацияси маҳсулотларига таъсири

Кўрсаткич	**V = 38,3 см³; D = 11 мм**	**V = 122,8 см³; D = 22 мм**
Метан конверсияси, %	56,8	38,4
Кислород конверсияси, %	96,2	99,4
C_2H_2 селективлиги, %	6,4	19,3
C_2H_4 селективлиги, %	20,2	25,2
C_2H_6 селективлиги, %	5,0	5,8
CO селективлиги, %	46,4	18,4

Реактор ҳажми 38,3 см³ ва диаметри 11 мм бўлганда метан конверсияси 56,8 % ни ташкил этган. Реактор ҳажми 122,8 см³ ва диаметри 22 мм гача оширилганда эса метан конверсияси 38,4 % гача пасайган.

Бироқ маҳсулотлар селективлигида тескари тенденциялар кузатилди. Каттароқ реакторда этилен бўйича селективлик 20,2 дан 25,2 % гача ортган, CO бўйича селективлик эса 46,4 дан 18,4 % гача камайган. Бу натижалар реактор геометрияси ОСМ жараёнида мустақил технологик омил эканлигини кўрсатади. Реактор ҳажмининг ўзгариши газ фазасидаги радикаллар яшаш вақти, девор билан тўқнашиш эҳтимоли, локал температура профили ва реакцион аралашманинг ҳаракат режимига таъсир кўрсатади.

Метил, этил, гидроксил ва бошқа радикаллар ҳосил бўлиши мумкин бўлган юқори ҳароратли системада бундай ўзгаришлар маҳсулотлар тақсимотини кескин ўзгартириши табиийдир. Шунинг учун ОСМда катализаторнинг кимёвий таркибини реактор параметрларидан ажратилган ҳолда баҳолаш етарли эмас.

Газ аралашмасининг катализатор қатлами бўйлаб ҳаракат йўналиши ҳам жараён кўрсаткичларига сезиларли таъсир кўрсатди.

2-жадвал

Газ оқими йўналишининг реакция натижаларига таъсири

Кўрсаткич	Пастдан юқорига	Юқоридан пастга
Метан конверсияси, %	58,6	61,3
Кислород конверсияси, %	97,2	96,8
C_2H_2 селективлиги, %	6,4	4,7
C_2H_4 селективлиги, %	21,2	16,5
C_2H_6 селективлиги, %	3,8	2,8
CO селективлиги, %	20,9	40,1

Газ юқоридан пастга юборилганда метан конверсияси 61,3 % га етиб, пастдан юборилгандаги 58,6 % дан бироз юқори бўлган. Бироқ юқоридан юборишда этилен селективлиги 16,5 % гача камайган ва CO селективлиги 40,1 % гача кўтарилган.

Бу ҳолат реакторда газларнинг гидродинамик режими ва иссиқлик алмашинуви маҳсулот селективлигини белгилашда муҳим эканлигини тасдиқлайди. Метаннинг юқори конверсияси технологик жиҳатдан доимо ижобий натижа эмас. Агар қўшимча конверсия асосан CO ва CO_2 ҳосил бўлиши ҳисобига амалга ошса, мақсадли маҳсулот унуми камаяди.

Кинетик тадқиқотларда температура, контакт вақти ва реагентларнинг нисбати метан ва кислород конверсиясига ҳамда C_2 маҳсулотлар селективлигига турлича таъсир кўрсатиши аниқланди.

Контакт вақти ортиши билан метан ва кислород конверсияси кўпайди. Бу газ молекулаларининг катализатор сирти ва реакцион зонада узоқроқ бўлиши билан тушунтирилади. Бироқ этилен бўйича селективлик контакт вақти ортиши билан пасайиш тенденциясини кўрсатди.

Этилен метанга нисбатан оксидланишга мойилроқ. Шу сабабли реакторда унинг қолиш вақти ортиши:

$$C_2H_4 \rightarrow CO \rightarrow CO_2$$

каби кетма-кет оксидланиш реакцияларини тезлаштириши мумкин.

Шунинг учун ОСМда оптимал контакт вақти мавжуд. Жуда қисқа контакт вақтида метан етарлича конверсияланмайди, жуда узоқ контакт вақтида эса ҳосил бўлган C_2 маҳсулотлари иккиламчи реакцияларга киришади.

Ҳароратнинг кўтарилиши билан метан конверсияси ортиши қайд этилди. Бу, аввало, метан молекуласидаги мустаҳкам C–H боғининг фаолланиши учун зарур энергетик барьерни енгиш осонлашиши билан боғлиқ.

Бироқ температура таъсири ҳам селективлик нуқтаи назаридан бир маъноли эмас. Ҳарорат ортиши билан бир вақтнинг ўзида бир нечта жараён тезлашади:

метаннинг фаолланиши; метил радикалларининг ҳосил бўлиши; этаннинг этиленга айланиши; этиленнинг CO ва CO_2 гача оксидланиши.

Шунинг учун реакция температураси фақат метан конверсиясини максималлаштириш асосида танланмаслиги керак. Этилен унуми, C_2 селективлик ва COx ҳосил бўлиши биргаликда баҳоланиши лозим.

Кислород конверсияси температура ортиши билан жадал кўпайган. Манба маълумотларига кўра, пастроқ температурада кислороднинг юқори конверсиясига эришиш учун узоқроқ контакт вақти зарур бўлса, температура оширилганда худди шундай конверсия анча қисқа контакт вақтида кузатилган.

Кислород конверсиясининг ортиши ҳар доим ҳам селективликнинг яхшиланишини англатмаган. Аксинча, кислороднинг интенсив сарфланиши C_2 маҳсулотларининг чуқур оксидланишини кучайтириши мумкин.

$CH_4{}_2$ нисбати оширилганда метан ва кислород конверсиялари маълум даражада пасайган. Бироқ этан бўйича селективликнинг ортиши қайд этилган. Бу реакцион муҳитда кислороднинг нисбий концентрацияси камайганда чуқур оксидланиш йўналишининг чекланиши билан изоҳланиши мумкин.

Кислород ОСМ учун икки хил функция бажаради. Бир томондан, у катализаторнинг кислородли марказларини регенерация қилиш ва метанни фаоллаштириш учун зарур. Иккинчи томондан, кислород ортиқча бўлганда ҳосил бўлган этан ва этилен ҳам COx гача оксидланади.

Шунинг учун газ аралашмасидаги $CH_4{}_2$ нисбати жараённинг энг муҳим бошқарув параметрларидан бири ҳисобланади.

Реакторга алоҳида равишда этан, этилен, CO ва CO_2 киритилганда асосий маҳсулотлар ҳосил бўлиш тезлигининг пасайиши аниқланган. Бу ҳолат маҳсулотларнинг каталитик сиртда рақобатли адсорбцияланиши ёки радикал реакциялар занжирига таъсири билан боғлиқ бўлиши мумкин.

$(Mn_2O_3)x\cdot(Na_2MoO_4)y\cdot(ZrO_2)z$ таркибли катализатор учун метан сарфланишини дастлаб биринчи тартибли реакцияга яқин ифода билан тавсифлаш мумкин:

$$\mathbf{W = k_{эф}\cdot C(CH_4)}$$

бу ерда W — метаннинг сарфланиш тезлиги; $k_{эф}$ — эффектив тезлик константаси;

$C(CH_4)$ — метан концентрацияси.

Бу ерда $k_{эф}$ битта элементар реакциянинг константаси эмас. У сиртда метаннинг адсорбцияси, C–H боғининг узилиши, радикал ҳосил бўлиши, радикалнинг газ фазасига чиқиши ва параллел реакциялар каби кўплаб босқичларни умумлаштиради.

Оқимли реактор учун идеал сиқиб чиқариш режими қабул қилинганда:

$$\mathbf{k_{эф} = 1/\tau \cdot \ln[1/(1 - \alpha)]}$$

ифодасидан фойдаланиш мумкин.

Бу ерда α — метан конверсияси; τ — реактордаги шартли контакт вақти.

Температурага боғлиқлик Аррениус тенгламаси билан:

$$\mathbf{\ln k_{эф} = \ln A - Ea_{эф}/(RT)}$$

кўринишида ифодаланади.

Эксперимент натижаларини қайта ишлаш асосида жараёнда камида еттита асосий реакцион йўналишни ҳисобга олиш зарурлиги кўрсатилди:

1. $4CH_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O$
2. $2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$
3. $2C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$

4. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
5. $CH_4 + 1{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
6. $C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$
7. $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$.

Ушбу реакцион схема жараёнда метаннинг C_2 маҳсулотларига айланиши билан бир вақтда уларнинг кейинги сарфланиши ҳам содир бўлишини кўрсатади.

Шу сабабли реактор чиқишидаги этилен концентрацияси фақат унинг ҳосил бўлиш тезлиги билан эмас, балки COx га айланиш тезлиги билан ҳам белгиланади.

Экспериментал натижалар асосида реакциялар учун қуйидаги температурага боғлиқ кинетик константалар олинган:

$$\mathbf{lg\ k_1 = 24{,}56 - 18020/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_2 = 10{,}00 - 9997/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_3 = 38{,}72 - 34073/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_4 = 13{,}48 - 2855/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_5 = 18{,}21 - 6104/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_6 = 13{,}01 - 10904/T}$$
$$\mathbf{lg\ k_7 = 12{,}87 - 10114/T}$$

бу ерда T — абсолют температура, K.

Келтирилган боғланишлар реакцион тармоқнинг турли босқичлари температурага турлича сезгир эканлигини кўрсатади. Бу эса температурани ўзгартириш орқали маҳсулотлар нисбатини маълум даражада бошқариш мумкинлигини англатади.

Метан ва кислород бўйича реакция тартибларининг каср қийматларга эга бўлиши жараён оддий элементар газ-фазавий реакция эмаслигини кўрсатади. Бундай кинетик кўрсаткичлар сиртдаги адсорбция мувозанати, бир нечта турдаги фаол марказлар, реактив кислород формалари ва гетероген-гомоген босқичларнинг ўзаро таъсири натижаси бўлиши мумкин.

Реакция механизмини аниқлаш учун катализатор таркибидаги кислороднинг роли алоҳида ўрганилди.

Дастлаб реакторга ташқи кислородсиз фақат метан юборилди. Агар реакцияда фақат газ фазасидаги O_2 иштирок этса, бундай шароитда C_2 маҳсулотлари ҳосил бўлмаслиги керак эди.

Бироқ тажрибада дастлабки даврда этиленнинг ҳосил бўлиши кузатилди. Бу натижа катализатор таркибидаги кислород метаннинг оксиконденсатланишида бевосита иштирок этишини кўрсатади.

Реакция давом эттирилганда катализатордаги реакцион қобилиятли кислород сарфланиб борган ва фаоллик пасайган. Газ муҳитига кислород киритилганда каталитик активликнинг тикланиши катализаторда оксидланиш-қайтарилиш цикли мавжудлигини кўрсатади.

Бу жараён соддалаштирилган ҳолда:

$$\mathbf{Kat\text{–}O + CH_4 \rightarrow Kat\text{–}OH + CH_3\bullet}$$

ва:

$$\mathbf{Kat\text{–}\square + 1/2O_2 \rightarrow Kat\text{–}O}$$

тенгламалари билан ифодаланиши мумкин.

Бу ерда Kat–O — катализатордаги реактив кислород маркази; Kat–□ — кислород вакансияси.

Катализатор таркибидаги Mn_2O_3 миқдори камайтирилганда этилен унумининг пасайиши марганец оксидининг мазкур редокс циклда муҳим эканлигини тасдиқлади.
Марганецнинг оксидланиш даражалари ўртасидаги ўтишни шартли равишда:

$$\mathbf{Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}}$$

ва кейин:

$$\mathbf{Mn^{2+} + O_2 \rightarrow Mn^{3+}}$$

схемалари билан ифодалаш мумкин.

Марганец оксиди реакцияга қобилиятли кислородни таъминлаш билан бирга электрон алмашинувида ҳам иштирок этади.
Бироқ Mn_2O_3 миқдори ортиқча бўлганда ёки кислород жуда реакцион бўлганда метаннинг носелектив чуқур оксидланиши ҳам содир бўлиши мумкин:

$$\mathbf{Mn_2O_3 + CH_4 \rightarrow MnO + COx + H_2O.}$$

Шу сабабли марганец компонентининг оптимал миқдори каталитик селективлик учун муҳим.

Молибден сақловчи марказларда метаннинг селектив фаолланишини металл–кислород боғлари билан тушунтириш мумкин. Соддалаштирилган ҳолда:

$$\mathbf{\equiv Mo^{6+}\text{–}O\text{–} + CH_4 \rightarrow \equiv Mo\text{–}OH + CH_3\bullet}$$

жараёнида метил радикали ҳосил бўлиши мумкин.
Бунда молибден маркази қисман қайтарилади:

$$\mathbf{Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}.}$$

Кейин электрон марганец ёки кислород иштирокидаги редокс цикл орқали узатилиб, молибден яна юқори оксидланиш ҳолатига қайтиши мумкин.

Шу жиҳатдан молибден ва марганец компонентлари бир-бирини функционал жиҳатдан тўлдириши мумкин: молибден маркази метаннинг селектив фаолланишига ёрдам берса, марганец марказлари кислород ва электрон алмашинувини таъминлайди.

Цирконий оксиди реакцияда тўғридан-тўғри метанни фаоллаштирувчи асосий марказ бўлмаслиги мумкин. Аммо у каталитик композициянинг термик ва структур барқарорлиги учун муҳим аҳамиятга эга.

ОСМ юқори ҳароратда боргани учун фаол фазаларнинг агломерацияси ва заррачаларнинг йириклашиши кузатилиши мумкин. ZrO_2 нинг мавжудлиги актив компонентларнинг дисперслигини сақлаш ва фазалар ўртасидаги интерфейсларни барқарорлаштиришга ёрдам беради.

Натрий компоненти эса молибдат фазасининг хусусиятини ва сирт кислота-асос ҳолатини ўзгартириши мумкин. ОСМ учун кучли кислотали марказлар кўпинча мақбул эмас, чунки улар маҳсулотларнинг иккиламчи реакцияларини кучайтириши мумкин. Шу нуқтаи назардан ишқорий компонентлар сирт хусусиятларини селективлик учун қулай томонга ўзгартиришда иштирок этиши мумкин.

Метаннинг оксидланишли конденсация механизмида асосий оралиқ заррача метил радикали ҳисобланади.
Катализатор сиртида:

$$\mathbf{CH_4 + [O] \rightarrow CH_3\bullet + [OH]}$$

реакцияси содир бўлгач, метил радикали газ фазасига чиқиши мумкин.

Газ фазасида:

$$CH_3\bullet + CH_3\bullet \rightarrow C_2H_6$$

реакцияси натижасида C–C боғи ҳосил бўлади.
Бу босқич ОСМ реакциясининг асосий селектив йўналишидир.

Агар $CH_3\bullet$ радикаллари ўзаро тўқнашса, этан ҳосил бўлади. Агар улар кислород билан реакцияга киришса, кислородли оралиқ заррачалар орқали COx ҳосил бўлиш йўлига ўтиш мумкин. Демак, метил радикалининг газ фазасидаги кейинги реакцияси бутун жараён селективлигини белгилайди.

Ҳосил бўлган этан кейинчалик этиленга айланади. Бу жараён юқори температурада бир нечта йўл билан амалга ошиши мумкин:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

ёки:

$$C_2H_6 + [O] \rightarrow C_2H_4 + H_2O.$$

Катализатор сиртида босқичма-босқич дегидрогенланиш:

$$C_2H_6 + [O] \rightarrow C_2H_5\bullet + [OH]$$

ва кейин:

$$C_2H_5\bullet \rightarrow C_2H_4 + H\bullet$$

йўли билан ҳам ифодаланиши мумкин.

Манбада галоген сақловчи каталитик системалар учун $Cl\bullet$ радикалларининг этан дегидрогенланишини тезлаштириши мумкинлиги ҳақидаги механизм ҳам келтирилган. Бу радикал механизмларнинг $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4$ айланишида умумий аҳамияти борлигини кўрсатади.

Метанни $OH\bullet$ ва $H\bullet$ радикаллари билан фаоллаштиришнинг квант-кимёвий таҳлили ҳам гомоген босқичларни тушуниш учун муҳим маълумот берди.
$OH\bullet$ радикали билан:

$$CH_4 + OH\bullet \rightarrow CH_3\bullet + H_2O$$

реакцияси учун ҳисобланган Гиббс энергияси манфий бўлиб:

$$\Delta G^\circ_{298} \approx -64{,}3\ кЖ/моль$$

қийматга эга.
$H\bullet$ радикали билан:

$$CH_4 + H\bullet \rightarrow CH_3\bullet + H_2$$

реакцияси учун:

$$\Delta G^\circ_{298} \approx -4{,}8\ кЖ/моль$$

қиймати келтирилган.

Квант-кимёвий ҳисоблашларда $OH\bullet$ иштирокидаги фаолланиш реакцияси учун оралиқ ҳолат энергетик тўсиғи тахминан 8,2 кЖ/моль, $H\bullet$ иштирокидаги реакция учун эса тахминан 40 кЖ/моль қийматда баҳоланган.
Бу натижа $OH\bullet$ радикалларининг метан молекуласидан водород атомини ажратишда юқори самарадорлигини кўрсатади.

Катализатор сиртида ҳосил бўлган гидроксил турларининг бир қисми радикал жараёнларга киришиши мумкинлиги ҳисобга олинса, сирт ва газ фазаси ўртасидаги ўзаро таъсир янада равшанлашади.
Катализатор юзасида ҳосил бўлган икки гидроксил гуруҳи ўзаро таъсирлашиб:

$$2[OH] \rightarrow H_2O + [O] + [\square]$$

схемаси бўйича сув ва кислород вакансиясини ҳосил қилиши мумкин.
Кейин газ фазасидаги кислород:

$$O_2 + 2[\square] \rightarrow 2[O]$$

реакцияси орқали кислородли марказларни қайта тиклайди.

Шундай қилиб, катализаторнинг ишлаш цикли метанни фаоллаштириш ва кислород вакансияларини регенерация қилиш босқичларидан ташкил топади.

Экспериментал маълумотлар жараённи фақат гетероген механизм билан тушунтириш етарли эмаслигини кўрсатди.

Биринчидан, реакторнинг бўш ҳажми ва диаметри маҳсулотлар селективлигига катта таъсир кўрсатди.

Иккинчидан, метил радикалларининг газ фазасида рекомбинацияланиши C_2H_6 ҳосил бўлишининг мантиқий йўли ҳисобланади.

Учинчидан, OH• ва H• иштирокида метаннинг газ-фазавий активланиши энергетик жиҳатдан мумкин.

Шу билан бирга жараён фақат гомоген ҳам эмас, чунки ташқи кислород берилмаган шароитда катализатор панжараси кислородининг сарфланиши ва катализатор таркибининг маҳсулот унумига таъсири сирт босқичларининг муҳимлигини кўрсатади.

Шу сабабли метаннинг $(Mn_2O_3)x\cdot(Na_2MoO_4)y\cdot(ZrO_2)z$ катализаторидаги оксиконденсацияси **гетероген-гомоген радикал-редокс механизм** бўйича боради деб қараш мақсадга мувофиқ.

Жараён механизмини умумлаштирилган ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

O_2 + катализатор → фаол кислород маркази;

$$CH_4 + [O] \rightarrow CH_3\bullet + [OH];$$

$$2CH_3\bullet \rightarrow C_2H_6;$$

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2;$$

ёки:

$$C_2H_6 + [O] \rightarrow C_2H_4 + H_2O;$$

$$2[OH] \rightarrow H_2O + [O] + [\square];$$

$$O_2 + 2[\square] \rightarrow 2[O].$$

Бир вақтнинг ўзида рақобатчи реакциялар:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow COx + H_2O$$

ва:

$$C_2H_4 + O_2 \rightarrow COx + H_2O$$

содир бўлади.

Ушбу рақобат жараённинг якуний C_2 селективлигини белгилайди.

Кинетик натижаларни тўлиқ талқин қилиш учун асосий реакцияларнинг термодинамик характеристикалари ҳам таҳлил қилинди.

3-жадвал

Метан оксиконденсациясидаги асосий реакцияларнинг ҳисобланган термодинамик параметрлари

№	**Реакция**	**ΔH, кЖ/моль**	**ΔG, кЖ/моль**
1	$4CH_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O$	–176,6	–197,296
2	$2C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$	–104,7	–363,242
3	$2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	–281,314	–280,06
4	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	–756,162	–937,574

5	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	–801,724	–1006,544
6	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	–1321,716	–1286,186
7	$CH_4 + 1{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	–518,738	–609,026

Келтирилган қийматлар метандан C_2 маҳсулотлар ҳосил бўлиши термодинамик жиҳатдан мумкин эканлигини кўрсатади.

Бироқ CO ва CO_2 ҳосил бўлишига олиб келувчи реакцияларнинг ΔG қийматлари янада катта манфий қийматга эга.

Бу ҳолат ОСМ учун асосий фундаментал муаммонинг моҳиятини очиб беради: термодинамика кўпроқ чуқур оксидланишни қўллаб-қувватлайди, керакли C_2 маҳсулотлари эса асосан кинетик селективлик ҳисобига олинади.

Демак, катализатор термодинамик мувозанатни ўзгартирмайди, балки метаннинг C–C боғи ҳосил қилувчи реакцияларини тезлаштириши ва C_2 маҳсулотларнинг кейинги оксидланишини кинетик жиҳатдан чеклаши керак.

Этаннинг:

$$\mathbf{C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2}$$

реакцияси учун 1000 K атрофида ҳисобланган ΔH қиймати тахминан 136,9 кЖ/моль бўлиб, мувозанат константаси $Kp \approx 1{,}58$ ни ташкил этади.

Бу юқори температурада этаннинг этиленга айланиши амалга ошиши мумкинлигини тасдиқлайди. Шу сабабли ОСМда этиленнинг ҳосил бўлиш механизмини фақат метандан тўғридан-тўғри C_2H_4 ҳосил бўлиши билан чеклаш тўғри эмас. Этан кўп ҳолларда муҳим оралиқ маҳсулот вазифасини бажаради.

Катализатор барқарорлиги нуқтаи назаридан кокс ҳосил бўлиши ҳам муҳим. Юқори температурада метан ва C_2 углеводородлардан углеродли қолдиқлар ҳосил бўлиши мумкин. Бундай қатламлар фаол марказларни ёпиб, катализаторнинг узоқ муддатли иш қобилиятини пасайтириши мумкин.

Шу билан бирга кислородли реакцион муҳит углеродли қатламларни қисман оксидлаб, катализатор сиртини регенерация қилишга ёрдам беради. Бу ерда ҳам кислород концентрациясининг оптимал қийматини танлаш зарур: жуда кам кислород катализатор регенерациясини чеклайди, жуда кўп кислород эса C_2 маҳсулотларни чуқур оксидлайди.

Олинган барча натижалар катализаторнинг фаоллиги унинг алоҳида компонентлари фаоллигининг оддий йиғиндиси эмаслигини кўрсатади.

Марганец редокс ва кислород ташувчи марказ сифатида, молибден метаннинг селектив фаолланишида, натрий сиртнинг электрон ва кислотали-асосли ҳолатини тартибга солишда, цирконий эса структура ва термик барқарорликни таъминлашда иштирок этиши мумкин.

Бундай кўп функцияли каталитик система метаннинг дастлабки фаолланиши, радикалларнинг ҳосил бўлиши, кислороднинг регенерацияси ва C_2 маҳсулотларнинг кейинги реакцияларини ягона каталитик муҳитда бошқариш имконини беради.

Технологик нуқтаи назардан олинган натижалар бир нечта муҳим хулосаларни келтириб чиқаради. Биринчидан, реактор конструкцияси

катализатор таркиби каби муҳимдир. Иккинчидан, кислород концентрацияси селективликни белгилайдиган асосий омиллардан биридир. Учинчидан, контакт вақти C_2 маҳсулотларнинг реактордан ўз вақтида чиқариб олинишини таъминлайдиган даражада танланиши керак. Тўртинчидан, катализатор таркибидаги кислороднинг реакцион қобилиятини бошқариш селективликни ошириш учун асосий йўналишлардан бири ҳисобланади.

ХУЛОСА

Молибден–марганец–натрий–цирконий компонентларидан ташкил топган кўп компонентли оксид система метаннинг C_2-углеводородларга оксидланишли конверсияси учун самарали каталитик объект сифатида ўрганилди.

Золь–гель усулида олинган каталитик намуналарнинг физик-кимёвий хусусиятларини БЭТ, электрон микроскопия ва рентгенофазавий таҳлил усуллари билан баҳолаш кўп компонентли фазаларнинг юқори ҳароратли ОСМ жараёнида ишлаши мумкинлигини кўрсатди.

Реакторнинг ҳажми ва диаметри маҳсулотлар тақсимотига катта таъсир кўрсатиши аниқланди. Реактор геометрияси ўзгарганда метан конверсияси, этилен ва CO бўйича селективликлар сезиларли даражада ўзгарди. Бу ОСМ жараёнида газ-фазавий реакцияларнинг муҳим аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

Газ оқимининг йўналиши ҳам катализаторнинг кўринадиган самарадорлигига таъсир қилди. Метан конверсиясида катта фарқ кузатилмаган бўлса-да, C_2H_4 ва CO селективликларининг сезиларли ўзгариши гидродинамик ва температура режимларини оптималлаштириш зарурлигини тасдиқлади.

Температура ва контакт вақти ортиши метан конверсиясини ошириши аниқланди. Бироқ ушбу параметрларнинг ҳаддан ташқари ортиши ҳосил бўлган этиленнинг CO ва CO_2 гача кейинги оксидланишини кучайтириб, C_2 селективликни пасайтиради.

$CH_4$2 нисбати реакция селективлигини бошқарувчи муҳим параметр эканлиги кўрсатилди. Кислород метанни фаоллаштириш ва катализаторни регенерация қилиш учун зарур бўлса-да, унинг ортиқча миқдори чуқур оксидланиш реакцияларини кучайтиради.

$(Mn_2O_3)x·(Na_2MoO_4)y·(ZrO_2)z$ катализаторида метан сарфланишининг эффектив кинетик ифодаси ва асосий реакциялар учун температурага боғлиқ тезлик константалари аниқланди. Метан ва кислород бўйича каср реакция тартибларининг кузатилиши жараённинг кўп босқичли табиатини кўрсатади.

Ташқи кислород берилмаган шароитда дастлаб C_2 маҳсулотларининг ҳосил бўлиши катализатор панжараси кислородининг метанни фаоллаштиришда бевосита иштирок этишини кўрсатди. Катализатор кислороди сарфлангандан кейин активликнинг пасайиши ва O_2 берилганда унинг тикланиши редокс механизмни тасдиқлади.

Mn_2O_3 миқдори камайтирилганда этилен унумининг пасайиши марганец компонентининг ҳаракатчан кислород манбаи ва электрон алмашинув маркази сифатидаги аҳамиятини кўрсатди.

Метаннинг дастлабки фаолланиши қаттиқ оксидли катализатор сиртида C–H боғининг узилиши ва CH_3• радикалининг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Метил радикалларининг газ фазасида рекомбинацияси натижасида этан ҳосил бўлади, этан эса юқори температурада

дегидрогенланиш ёки оксидловчи дегидрогенланиш орқали этиленга айланади.

OH• ва H• радикаллари иштирокидаги квант-кимёвий ҳисоблашлар метанни газ фазасида ҳам фаоллаштириш мумкинлигини кўрсатди. Айниқса OH• радикали иштирокидаги водород ажралиши нисбатан паст энергетик тўсиқ билан амалга ошиши мумкин.

Термодинамик таҳлил метаннинг C_2-углеводородларга айланиши мумкинлигини, бироқ CO ва CO_2 ҳосил бўлиши янада термодинамик қулай эканлигини кўрсатди. Шу сабабли метан оксиконденсациясида юқори C_2 селективлик асосан кинетик назорат ва катализаторнинг махсус сирт хусусиятлари ҳисобига таъминланади.

Олинган натижаларга кўра, метаннинг $(Mn_2O_3)x\cdot(Na_2MoO_4)y\cdot(ZrO_2)z$ системасидаги оксиконденсацияси **гетероген-гомоген радикал-редокс механизм** бўйича содир бўлади. Метан сиртда фаоллашади, метил радикаллари газ фазасида C–C боғини ҳосил қилади, катализаторнинг кислородли марказлари эса газ фазасидаги O_2 ҳисобига узлуксиз регенерацияланади.

Келгусида мазкур каталитик тизимни такомиллаштиришнинг асосий йўналиши метанни селектив фаоллаштирадиган, аммо ҳосил бўлган C_2 маҳсулотларни чуқур оксидламайдиган кислород марказларини шакллантириш, Mn/Mo/Zr нисбатини мақбуллаштириш ва реакторда кислород ҳамда температура профилларини бошқаришдан иборат.

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Заборовский А.М., Ковалев М.М., Кузнецов А.С. Энергетика 2030: глобальные тренды и национальная энергетическая политика. — Минск: Изд. центр БГУ, 2013. — 150 с.
2. Сыркин А.М., Мовсумзаде А.М. Основы химии и переработки нефти и газа. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014. — 148 с.
3. Арутюнов В.С. Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. — М.: Алгоритм, 2016. — 208 с.
4. Ола Дж., Гепперт А., Прокаш С. Когда закончатся нефть и газ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 416 с.
5. Бобохужаев Ш.И. Постнезависимый период развития нефтегазовой отрасли Узбекистана: успехи, проблемы и перспективы // Научное обозрение. Экономические науки. — 2016. — №2. — С. 35–50.
6. Fayzullayev N.I. Metanni katalitik oksikondensatlab etilen olish. — Samarqand: SamDU, 2019. — 108 b.
7. Fayzullayev N.I., Tursunova N.S. Marganes saqlovchi katalizatorlarda metandan etilen olish // Kimyo va kimyo texnologiyasi. — 2018. — №1. — B. 24–28.
8. Fayzullayev N.I., Tursunova N.S., Nasimov H.M. Metanni katalitik dimerlash reaksiyasi yordamida etilen olish // SamDU ilmiy axborotnomasi. — 2017. — №5(105). — B. 130–136.
9. Fayzullayev N.I., Raxmatov Sh.B. Metanni katalitik oksikondensatlash // SamDU ilmiy axborotnomasi. — 2018. — №3(109). — B. 97–104.
10. Daneshpayeh M., Khodadadi A., Mostoufi N. et al. Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ catalyst // Fuel Processing Technology. — 2009. — Vol. 90(3). — P. 403–410.
11. Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т. и др. Полиморфные ОДМ-катализаторы $Mn/W/Na(K,Rb,Cs)/SiO_2$ // Журнал неорганической химии. — 2009. — Т.54. — №5. — С.723–726.

12. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. Кинетические закономерности окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов // Кинетика и катализ. — 2013. — Т.54. — №4. — С.474–486.
13. Fayzullaev N.I. Catalytic Oxicondensation of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science. — 2015. — Vol.4. — No.2. — P.49–54.
14. Файзуллаев Н.И., Курбанов А.М., Турдиев М.Ф. Обобщение результатов анализа и кинетических закономерностей глобальной оптимизации реакции окислительной конденсации метана // Вестник АИНГ. — 2016. — №4(40). — С.35–39.
15. Fayzullaev N.I., Kurbanov A.M., Turdiev M. et al. Global optimization of oxidative condensation reaction of methane // Scientific Journal of the Modern Education & Research Institute. — 2017. — Vol.5. — P.43–47.
16. Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О. и др. Окислительная конденсация метана в присутствии лантан-цериевых катализаторов: фундаментальный характер эффекта неаддитивности // Химия и технология топлив и масел. — 2010. — Т.46. — №2. — С.43–46.
17. Fayzullaev N.I., Rakhmatov Sh.B. Kinetics and mechanism of the catalytic oxycondensation reaction of methane // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. — 2019. — №5. — P.62–69.
18. Tabata K., Teng Y., Yamaguchi Y. et al. Experimental verification of theoretically calculated transition barriers of the reactions in a gaseous selective oxidation of CH_4–O_2–NO_2 // Journal of Physical Chemistry A. — 2000. — Vol.104. — P.2648–2654.
19. Ogura K., Kataoka M. Photochemical conversion of methane // Journal of Molecular Catalysis. — 1988. — Vol.43. — P.371–379.
20. Yan Z., Xiao C.-X., Kou Y. NOx-catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies // Catalysis Letters. — 2003. — Vol.85. — P.135–138.
21. Файзуллаев Н.И. Окислительная конденсация метана кислородом воздуха // Материалы 2-го Республиканского коллоквиума аспирантов и докторантов Узбекистана. — Ташкент: ФАН, 1998. — №3. — С.61–63.
22. Файзуллаев Н.И., Мурадов К.М., Сирлибоев Т., Эгамбердиев Р. Исследование реакции окислительной конденсации метана на нанесенных катализаторах // Узбекский химический журнал. — 1998. — №3. — С.61–63.
23. Файзуллаев Н.И., Муродов К.М., Файзуллаев О.О., Юсупов Д.Ю. Кинетика реакции окислительной конденсации метана на нанесенных оксидных катализаторах // Узбекский химический журнал. — 1998. — №4. — С.33–35.
24. Fayzullayev N.I. Metandan etilen sintezi reaktorini modellashtirish va maqbullashtirish // SamDU ilmiy axborotnomasi. — 2016. — №5. — B.147–153.
25. Fayzullayev N.I., Raxmatov Sh.B., Norqulov U.M. Metanni katalitik oksikondensatlab etilen olish texnologiyasi // SamDU ilmiy axborotnomasi. — 2018. — №5(109). — B.122–129.