SiO_2/Al_2O_3 VA MoO_2-CoO KATALIZATORLARINING FIZIK-KIMYOVIY USULLARDA TAHLIL VA TEKSTUR XUSUSIYATLARI

Abdullaev Sherzod Shuxratjon o‘g‘li
Andijon davlat texnika instituti
Turdialiyev Umidjon Muxtoraliyevich
Andijon davlat texnika instituti
Abduraxmonov Eldor Baratovich
Termiz davlat pedagogika instituti

Annotasiya. Katalizatorlarda kislotali komponent sifatida yuqori kremniy tarkibli adsorbent o'z ichiga olgan aluminosilikatlar ishlatilsa, ularning o'ziga xos kreking faolligi umumiy katalitik samaradorlikka ta'sir qiluvchi asosiy omil bo'lib xizmat qiladi. Bunday tizimlarda og'ir uglevodorod molekulalarining dastlabki parchalanishi asosan qo'llab-quvvatlovchi materialning keng mezo g’ovakli sohalarida sodir bo'ladi, ikkinchi darajali jarayonlar-izomerizatsiya va oraliq uglevodorodlarning keyingi parchalanishi - kislotali joylarda osonlashadi

Kalit so‘zlar. Katalizator, kremniy, metal oksidlari, uglevodorodlar.

Аннотация. При использовании алюмосиликатов, содержащих адсорбент с высоким содержанием кремния, в качестве кислотного компонента катализаторов их удельная крекирующая активность является основным фактором, влияющим на общую каталитическую эффективность. В таких системах начальное разложение молекул тяжёлых углеводородов происходит преимущественно в крупных мезопорах носителя, тогда как вторичные процессы-изомеризация и последующее разложение промежуточных углеводородов – протекают в кислых областях.

Ключевые слова: Катализатор, кремний, оксиды металлов, углеводороды.

Annatation. When aluminosilicates containing a high silica content adsorbent are used as the acidic component in catalysts, their specific cracking activity is the main factor affecting the overall catalytic efficiency. In such systems, the initial decomposition of heavy hydrocarbon molecules occurs mainly in the large mesopore areas of the support material, while secondary processes - isomerization and subsequent decomposition of intermediate hydrocarbons - are facilitated in acidic areas.

Keywords. Catalyst, silica, metal oxides, hydrocarbons.

Kirish

Neftni qayta ishlash jarayonida gidrogenlash jarayonlari vodorodga boy muhitda maxsus ishlab chiqilgan materiallar bilan katalizlangan kimyoviy transformatsiyalarni o'z ichiga oladi. Ushbu jarayonlar orasida gidrokreking alohida o'rin tutadi, chunki u og'ir uglevodorod xom ashyolarini, masalan,

ISSN 3030-3907

vakuumli gaz moylari va neft qoldiqlarini chuqur konversiyalashda muhim rol o'ynaydi. Oltingugurt miqdorining pastligi va atrof-muhitga emissiyaning kamayishi bilan ajralib turadigan toza yoqilg'iga bo'lgan talabning ortib borishi zamonaviy neftni qayta ishlash zavodlarida gidrokreking texnologiyalarini ishlab chiqish va keng joriy etishni sezilarli darajada tezlashtirdi.

ADABIYOTLAR TAHLILI. Neft distillatlarining gidrokrekingi asosan gidrogenlanish va kreking reaktsiyalarini rag'batlantirishga qodir bo'lgan ikki funktsiyali katalizatorlarga bog'liq. Gidrogenatsiya-dehidrogenatsiya funktsiyalari, birinchi navbatda, o'tish metall sulfidlari, xususan, nikel-molibden (NiMo) va nikel-volfram (NiW) tomonidan osonlashtiriladi, ikkinchisi odatda yuqori gidrogenatsiya faolligini namoyish etadi. Ushbu maqsadlar uchun platina (Pt) va palladiy (Pd) kabi qimmatbaho metallardan ham foydalanish mumkin bo'lsa-da, iqtisodiy va operatsion cheklovlar tufayli ulardan sanoatda foydalanish cheklangan [1-3].

Gidrogenatsiya va kislotali joylar o'rtasidagi optimal muvozanatga erishish yuqori katalitik samaradorlikni saqlash uchun juda muhimdir. Haddan tashqari gidrogenatsiya yorilish reaktsiyalarini bostirishi va izomerizatsiya hukmron bo'lgan yo'llarga siljishiga olib kelishi mumkin, ammo etarli darajada gidrogenlash ortiqcha gaz hosil bo'lishi va koksning cho'kishi kabi nazoratsiz yon reaktsiyalarga olib kelishi mumkin [4-6].

Oltingugurtga boy xom ashyolarni qayta ishlash uchun gidrokreking katalizatorlari odatda xrom, molibden va volframdan olingan o'tish metall oksidlari yoki sulfidlarini o'z ichiga oladi. Ushbu komponentlar mono- yoki multimetal tizimlarda, shu jumladan nikel xromatlar, xromitlar, molibdatlar, nikel-volfram komplekslari, kobalt yoki temir oksidi va sulfidlarida tuzilishi mumkin. Ni, Co, Mo va Vt birikmalarini o'z ichiga olgan katalizatorlar 250-450 °C harorat oralig'ida faollikni namoyish etadi, bu ularni turli gidroprosessor sharoitlarida samarali qo'llash imkonini beradi [7].

Alyuminiy, kobalt va molibdenni birlashtirganlar kabi multimetall tizimlar monometalik analoglarga nisbatan yuqori katalitik faollikni namoyish etdi. Ushbu yaxshilanish ham barqarorlikni, ham umumiy ishlashni kuchaytiradigan sinergik effektlar bilan bog'liq [8-10].

Zamonaviy gidrokreking katalizatorlari kislotali komponentlar, gidrogenlashtiruvchi moddalar va strukturaviy bog'lovchilarni birlashtirish orqali ishlab chiqariladi. Kislotali fazalar - ko'pincha yuqori kremniy tarkibli adsorbentlar, aluminosilikatlar va alumina - yorilish va izomerizatsiya reaktsiyalarini osonlashtiradi. Ularning kislotaligi halogenlarni qo'shish orqali yanada kuchaytirilishi mumkin, shu bilan birga katalitik samaradorlik va

ISSN 3030-3907

chidamlilikni oshirish uchun reniy, rodiy, iridiy va ba'zi noyob tuproq elementlari kabi promouterlar qo'llaniladi [9].

Molibden (Mo) va volframning (Vt) targ'ib qilingan sulfid va oksid shakllari ikki funksiyali katalizatorlar bo'lib, gomolitik gidrogenatsiya-dehidrogenatsiyani, shuningdek, neft xom ashyosida geteroatom gidrogenolizini qo'llab-quvvatlaydi. Shunga qaramay, ularning uglerod-uglerod aloqalarini kesish qobiliyatining cheklanganligi samarali uglevodorod yorilishiga erishish uchun kislotali joylarni kiritishni talab qiladi. Natijada, an'anaviy gidrokreking jarayonlarida uch funktsiyali katalitik tizimlar keng qo'llaniladi, tetrafunktsional tizimlar esa ko'proq ixtisoslashgan, selektiv ilovalar uchun qo'llaniladi [10].

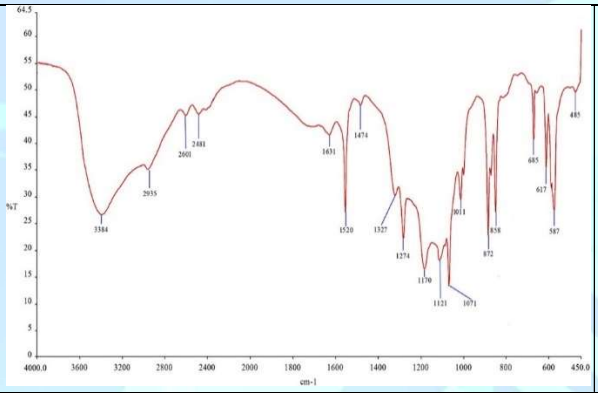
TADQIQOT METODOLOGIYASI. Muayyan sirt maydoni, g'ovak hajmi va g'ovak hajmi taqsimotining tavsifi ASAP 2020 asbobida (Micromeritics, AQSH) azot fizisorbsiyasi o'lchovlari yordamida amalga oshirildi. Har bir tahlil uchun 0,20-0,25 g katalizator namunasi tahlil xujayrasiga joylashtirildi. Namunalarni gazsizlantirish 4 soat davomida 30 mTorr yakuniy bosimga erishilgunga qadar 528 K da amalga oshirildi. Azot adsorbsion izotermlari 77 K da qayd etildi. Maxsus sirt maydoni BET (Brunauer-Emmett-Teller) va BJH (Barrett-Joyner-Halenda) usullari bilan baholandi, taxminiy o'lchov noaniqligi ±10%. G'ovak hajmi va g'ovak o'lchamining taqsimoti BJH usuli yordamida izotermaning desorbsion tarmog'idan olingan bo'lib, aniqlik ±13% ni tashkil qiladi. Bundan tashqari, g'ovak o'lchamlari taqsimoti taqqoslash uchun zichlik funktsional nazariyasi (DFT) usuli yordamida tahlil qilindi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR. Sintezlangan yuqori kremniyli adsorbentning infraqizil (IR) spektri 3.1.1-rasmda ko'rsatilgan. Yuqori kremniyli materiallar uchun asosiy yutilish hududi 450 va 2000 sm^{-1} oralig'ida joylashgan bo'lib, panjara tuzilishidagi AlO_4 va SiO_4 tetraedral birliklarining xarakterli tebranish rejimlariga mos keladi. Namuna 1300–900 sm^{-1}, 800 sm^{-1} va 400–600 sm^{-1} oralig‘ida kuzatilgan aniq yutilish chiziqlari bilan ko‘rsatilganidek, yuqori kremniyli adsorbent ekanligi tasdiqlangan. Taxminan 587 sm^{-1} atrofida aniq tasma mavjudligi uning pentasil strukturaviy oilasidagi tasnifini qo'llab-quvvatlaydi. SiO_2/Al_2O_3 molyar nisbati 52 bo'lgan sintezlangan adsorbent uchun kristallik darajasi yutilish zonalarining intensivlik nisbati yordamida 587 va 485 sm^{-1} (I_{560}/I_{460}) va 90,25% ga teng bo'lgan yutilish zonalari intensivligidan foydalangan holda hisoblangan.

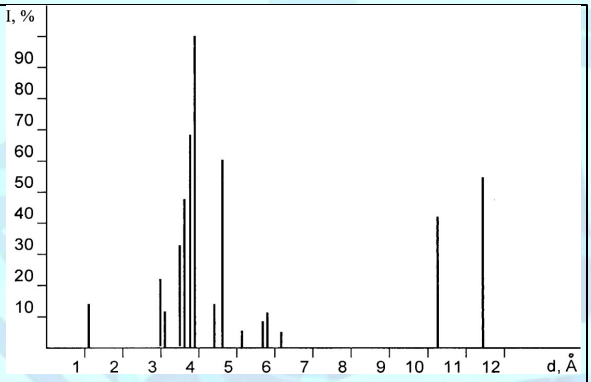
1-jadval va 1-rasmda nanosilikatdan olingan material uchun FT-IR tahlil natijalarining jamlangan xulosasi keltirilgan. Ma'lumotlar katalizatorda kutilgan funktsional guruhlar va bog'lanish xususiyatlarining mavjudligini tasdiqlaydi, bu organik-noorganik gibrid strukturaning shakllanishini tasdiqlaydi. Bundan

ISSN 3030-3907

tashqari, bu natijalar ilgari chop etilgan tadqiqotlar bilan yaxshi mos keladi.



1 –rasm. Yuqori kremniyli/0.5CoO-2.5MnO_3 katalizator IQ spektri



2 –rasm. Yuqori kremniyli/0.5CoO-2.5MnO_3 katalizator Lyuk – rentgenografiyasi

1-jadval

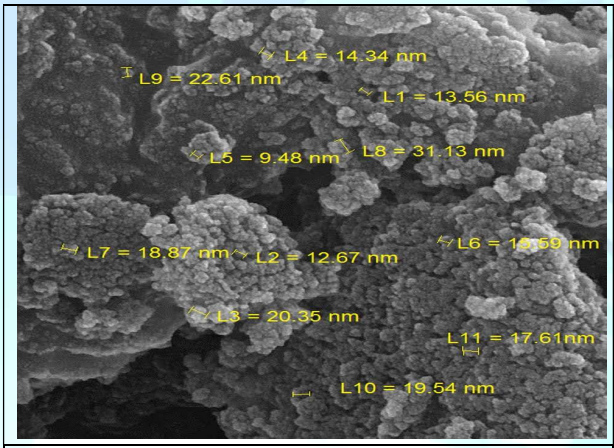
YuKT adsorbentning FT-IR ma'lumotlari

Guruhlar	Yutilish (cm^{-1})
SO_3H va OH guruhlarining OH guruhining kremniy yuzasida cho'zilishi	2400–3600
C-H ning cho'zilishi	2935
OH ning kremniy oksidi ustida egilishi	1631
C = C ning cho'zilishi	1520
C-H ning egilishi	1474
C-N cho'zilishi	1327
-SO_2- ning cho'zilishi	1170
Si–O–Si cho‘zilishi	1071
Si-C ning cho'zilishi	1011
N-S cho'zilishi	872
S–O ning cho‘zilishi	685
-SO_2- ning egilishi	587
Si–O ning tebranishi	485

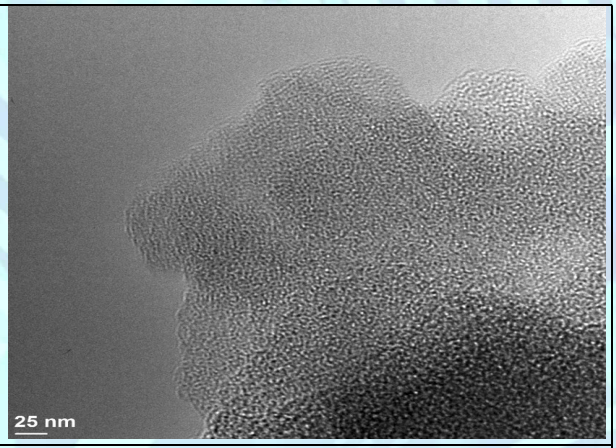
2-rasmda sintez qilingan namuna uchun olingan rentgen nurlari diffraktsiyasi (XRD) tasvirlari ko'rsatilgan. Adabiyotlardan olingan ma'lumotlar bilan taqqoslash shuni ko'rsatadiki, diffraktsiya cho'qqilarining joylashuvi va nisbiy intensivligi yuqori kremniyli adsorbentlarga xos bo'lganlari bilan chambarchas mos keladi va shu bilan sintez qilingan material ushbu tarkibiy o'ziga xoslikni namoyish etishini tasdiqlaydi [146; 781 b.].

ISSN 3030-3907

YuKT adsorbentning zarracha hajmi va morfologiyasini aniqlash uchun emission skanerlash elektron mikroskopiya usuli qo'llanildi (3-rasm). Ushbu usuldan olingan mikrografik bizning katalizator zarrachalarimiz asosan amorf shaklda va nanoshkalada (ya'ni, 100 nm dan kam, masalan, 9,48, 12,67, 13,56, 14,34, 15,59, 17,61, 18,82, 18,82, 18,895. 22,61 va 31,13 nm) ekanligini ko'rsatdi.

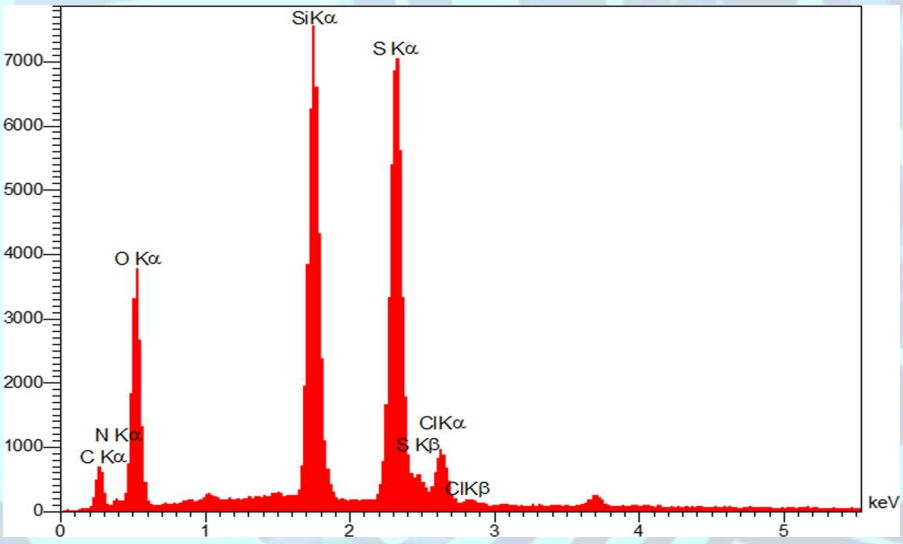


3-rasm. Yuqori kremniyli/0.5CoO-2.5MnO_3 katalizatorining FE-SEM tasvirlari



4-rasm. Yuqori kremniyli/0.5CoO-2.5MnO_3 katalizatorining yuqori aniqlikdagi transmissiya elektron mikroskopi (HRTEM) tasviri

Sintezlangan YuKT katalizatorning kristallografik xususiyatlarini o'rganish uchun yuqori aniqlikdagi transmissiya elektron mikroskopi (HRTEM) ishlatilgan. 4-rasmda ko'rsatilganidek, kremniy dioksidi namunasining HRTEM tasviri amorf yoki yoriqli tuzilish bilan tavsiflangan agregatlar yoki klasterlarning shakllanishini ko'rsatadi.



5-rasm. Yuqori kremniyli/0.5CoO-2.5MnO_3 katalizatorining EDX spektri

YuKT adsorbenti namunasining elementar tahlili alyuminiy, kislorod va kremniy mavjudligini aniqladi, ularning xarakterli cho'qqilari EDX spektrida aniq kuzatilgan va nopoklik bilan bog'liq signallarni ko'rsatadigan qo'shimcha cho'qqilar

ISSN 3030-3907

yo'q (5-rasm). Bundan tashqari, SiO_2 yuzasiga yuklangan kislotali katalitik turlarning miqdori NaOH eritmasi bilan titrlash yo'li bilan aniqlandi, yuklanish qiymati 1,94 mmol/g.

XULOSA VA TAKLIFLAR. O‘rganilgan SiO_2/Al_2O_3 asosida tayyorlangan MoO_3 va CoO tarkibli katalizatorlarning fizik-kimyoviy tahlillari ularning tuzilmasi, dispersligi va faol markazlarining tabiati haqidagi muhim ma’lumotlarni taqdim etdi. Rentgen difraksiyasi (XRD) natijalari katalizatorlarda MoO_3 va CoO fazalari noorganik oksidlar ko‘rinishida mavjudligini, ularning yuqori dispers holatda bo‘lishi esa katalitik faoliyatga ijobiy ta’sir ko‘rsatishini ko‘rsatdi. Termogravimetrik (TGA/DTA) va differensial skanerlovchi kalorimetriya (DSC) tahlillari asosida katalizatorlarning termik barqarorligi yuqori ekani aniqlandi, bu ularni yuqori haroratli jarayonlarda qo‘llash imkoniyatini beradi. Yuzaning BET usulida aniqlangan o‘zgarishlari katalizatorlarga faol komponentlarning (MoO_3 va CoO) yuklanishi bilan yuzaga keladigan tekstura o‘zgarishlarini ochib berdi. Katalizatorlarning sirt maydoni, poremik hajmi va diametri ularning adsorbsion va katalitik xossalariga bevosita ta’sir ko‘rsatadi. FTIR va DRIFT spektrlari orqali aniqlangan funksional guruhlar va faol markazlar bu katalizatorlarning adsorptiv-kimyoviy faoliyatiga taalluqli xususiyatlarini tasdiqlaydi. Umuman olganda, MoO_3 va CoO asosidagi SiO_2/Al_2O_3 katalizatorlari yuqori disperslik, termik barqarorlik va rivojlangan sirt maydoni kabi afzalliklarga ega bo‘lib, ularni gidrokreking, oksidlanish va boshqa murakkab neft-kimyo jarayonlarida samarali qo‘llash uchun istiqbolli deb hisoblash mumkin.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Ione, K.G. Polifunksionalniy kataliz na seolitax: monografiya / K.G. Ione; Pod red. d.x.n. V.D. Sokolovskogo. // Novosibirsk : Nauka, 1982. – 272 s.
2. Echevskiy, G.V. Poluchenie aromaticheskix uglevodorodov iz PNG i drugix legkix fraksiy / G.V.Echevskiy // Oil & Gas Journal Russia. – 2012. – № 3 – S. 83-88.
3. Terentev, A.I. Prevrashenie uglevodorodnix fraksiy na elementoalyumosilikatnix katalizatorax strukturnogo tipa seolita ZSM-5 / A.I. Terentev, A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin, Ya.E. Barbashin, L.N. Vosmerikova, A.L. Xlitin // Neftepererabotka i nefte-ximiya. – 2014. - № 3. – S. 12-17.
4. Terentev, A.I. Katalizatori novogo pokoleniya dlya proizvodstva visokokachestvennix topliv / A.I.Terentev, A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin, A.L. Xlitin, Ya.E. Barbashin // Oil&Gas Journal. – 2012 g. - № 1. – S. 89-93.
5. Terentev, A.I. Katalizatori na osnove elementoalyumosilikatov seolitnoy strukturi ZSM-5 dlya neftepererabativayushey promishlennosti / A.I. Terentev,

ISSN 3030-3907

A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin, A.L. Xlitin, Ya.E. Barbashin // Ximicheskaya texnika. – 2012 g. - № 1. – S. 34-37.
6. Terentev, A.I. Katalizatori novogo pokoleniya neftepererabotki i nefteximii / A.I. Terentev, A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin, A.L. Xlitin, Ya.E. Barbashin // Burenie i neft – 2011. - № 5. – S. 34-37.
7. Patent № RU 2672665C1, Rossiyskaya Federasiya, MPK B01J 29/40 B01J 21/04 B01J 37/04 B01J 37/08 B01J 37/32 C10G 35/095. Seolitsoderjashiy katalizator, sposob ego polucheniya i sposob prevrasheniya smesi nizkomolekulyarnix parafinovix i olefinovix uglevodorodov v konsentrat aromaticheskix uglevodorodov ili visokooktanoviy komponent benzina (varianti). № : zayavl. : 07.05.18 : opubl. 19.11.18. / Terentev A. I., Xlitin A. L., Buymov S. A. [i dr].; Otkritoe aksionernoe obshestvo "Novosibirskiy zavod ximkonsentratov" - 12 s.
8. Nekotorie strategicheskie prioriteti rossiyskogo neftegazovogo kompleksa / Levinbuk M.I., Netesanov S.D., Lebedev A.A. [i dr.] // Nefteximiya. – 2007. – T. 47. - № 4. – S. 252-268.
9. Konversiya etanola na sirkoniysoderjashem seolite ZSM-5 / Lunin V.V., Tretyakov V.F., Kuzmina R.I., Pilipenko A.Yu. // Vestnik moskovskogo universiteta. Ser. 2. Ximiya.– 2015. –T. 56. - №5 – S.255-260.
10. Vosmerikova, L.N. Pryamoe prevrashenie prirodnogo gaza v jidkost na modifisirovannix seolitax / L.N. Vosmerikova, A.V. Vosmerikov // Gazoximiya. – 2010. – № 3. – S. 54-56.

ISSN 3030-3907