



GIBRID KATALIZATORLAR ISHTIROKIDA SINTEZ

Anvarova Iroda Anvarovna

Qarshi muhandislik iqtisodiyot instituti

"Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi" kafedra o'qituvchisi

O'rozov Asilbek Abdujalil o'g'li

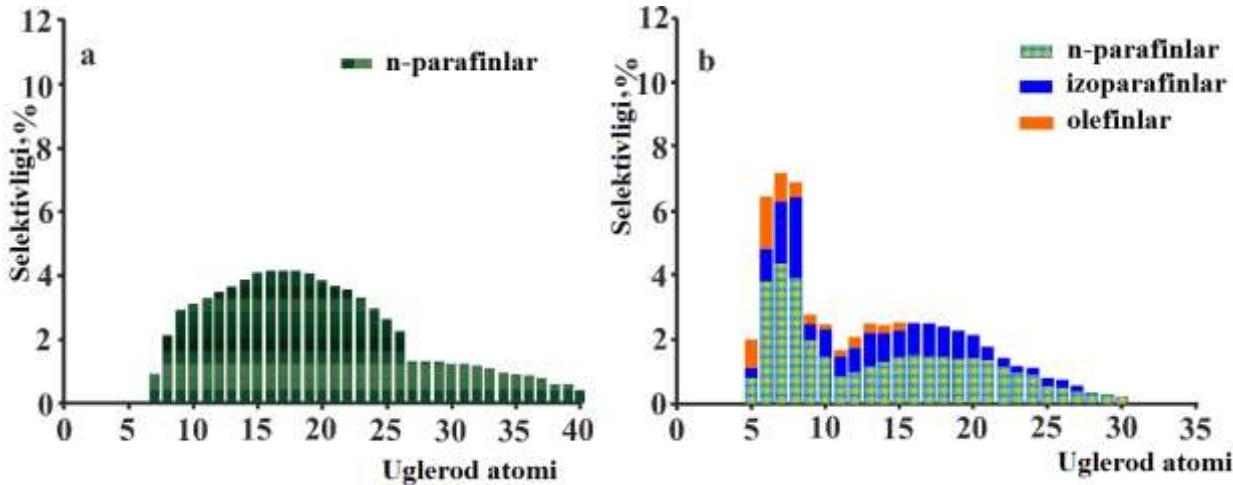
Qarshi muhandislik iqtisodiyot instituti

"Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi" kafedra talabasi

KIRISH

Kalit so'zlar: izomerizatsiya, kreking, kompozitsion katalizator.

Sintez qilingan uglevodorodlarning barcha fraktsiyalarida ikkilamchi o'zgarishlar (kreking, izomerizatsiya) mahsulotlarining katta miqdori-izoparafinlar va olefinlar topilgan. Izoparafinlarning ko'pgina miqdori kompozitsion katalizator uchun qayd etilgan-izo/n parametri 0,6 ga teng, bu uning gidroyaxshilash reaktsiyalarida singdirilgan katalizatorlarga nisbatan faolligi oshganligidan dalolat beradi. Kobalt miqdori past bo'lgan katalizatorlar uchun olefinlarning yuqori konsentratsiyasi topilgan, bu ularning to'yinmagan uglevodorodlarga nisbatan past gidrogenlash qobiliyatiga bog'liq [33-35].



1-rasm. Katalizatorlar ishtirokida olingan C₅₊ uglevodorodlarning molekulyar-massa taqsimoti: a-Co-Fe-Ni-ZrO₂/YUKS+ Fe₃O₄+δ-FeOOH; b-singdiruvchi, tarkibida 6,5% temir.

Gibrid katalizatorlar tarkibida tseolitdan foydalanish molekulyar-massa taqsimoti ASHF tenglamasiga bo'ysunmaydigan C₅₊ uglevodorodlarni olish imkonini beradi. Maksimal MMD C₅-C₁₀ uglevodorodlariga to'g'ri keladi. Mahsulotlar asosan suyuq uglevodoroddan iborat. Singdiruvchi katalizatorlar uchun C₅-C₁₈ uglevodorodlar hosil bo'lishiда selektivlik 46-49%, kompozitsion uchun 62.6% ni tashkil qiladi (2.1-rasm). Shunday qilib, hosil bo'lgan tashuvchiga singdirish orqali kobaltni aralashtirish



va kobaltni cho'ktirish usullaridan foydalanish gibriddan katalizatorlarning fizik-kimyoviy va katalitik xususiyatlariiga sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlandi.

Gibriddan katalizatorlarni olish uchun singdirish usulidan foydalanish uglevodorodlarni sintez qilish jarayonida kompozitsion katalizatorga nisbatan pastroq katalitik xususiyatlarni ko'rsatadigan tizimni hosil qiladi. Bu, ehtimol, ikkala diffuziya omiliga, cho'kindi kobalt bilan g'ovaklarni blokirovkalashga va oksidi-oksidning o'zaro ta'sirining tiklanishi qiyin bo'lgan kobalt va alyuminiy oksidlarining birikmalarining paydo bo'lishiga bog'liq.

Singdiruvchi katalizatorlarida uglevodorodlarni sintez qilish markazlari va tseolit kislota uchastkalari bir-biri bilan chambarchas aloqada bo'lib, bu ikkinchi darajali jarayonlarning kuchayishiga yordam berishi kerak. Shu bilan birga, C₅₊ uglevodorodlar tarkibida suyuq uglevodorodlarning miqdori (C₅-C₁₈) taxminan 83% ni tashkil etadi, bu esa kompozit katalizatorga nisbatan 12% kamdir.

Komponentlarni aralashtirish yo'li bilan tayyorlangan kompozit katalizator uchun oksid va oksidning o'zaro ta'siri topilmadi, tseolitning g'ovaklari kobalt bilan to'sib qo'yilmaydi, bu esa reaktivlarni uglevodorod sintezining faol qismiga samarali etkazib berishga imkon beradi.

Bunday katalizator uglevodorodlarni sintez qilishda yuqori faollikka ega-CO ning konversiya darajasi 74,2%, C₅₊ uglevodorodlar uchun unumdorlik va selektivlik 91,7 kg/m³ kat soat va 66,5% ni tashkil qiladi.

Kremniy oksidida mhaliylashtirilgan kompozit katalizatorda kislota markazi Co-Fe-Ni-ZrO₂/YUKS+Fe₃O₄+δ-FeOOH katalizatoridagi kremniy oksidi ustida joylashgan kobalt bilan to'sib qo'yilmaydi. Uglevodorodlar uchun ham tashqi, ham ichki markazlar mavjud, buning natijasida kompozit katalizator gidrotizollash reaksiyalarida faollikni oshiradi-suyuq uglevodorodlarning miqdori 95% ga etadi. Shu nuqtai nazardan, gibriddan katalizatorlarni tayyorlashning afzal usuli faol komponentlarni biriktiruvchi yordamida aralashtirishdir [36-38].

Aktivatsiya bosqichidagi CO bosimining sintezning asosiy ko'rsatkich-lariga ta'siri.

CO bosimining aktivatsiya bosqichida **15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/YUKS FeOH** nanoo'lchamli katalizatorning faolligiga ta'siri to'g'risidagi ko'proq ma'lumotni olish maqsadida biz tomondan batafsil tadqiqotlar o'tkazildi. CO turli bosimida aktivatsiya bilan olingan katalizatorlarda sintezning asosiy ko'rsatkichlari 1-jadvalda keltirilgan. Vodorod holatida bo'lganidek CO bosimi nanogeterogen katalizatorda CO va H₂ dan uglevodorodlar sintezi asosiy parametrlariga jiddiy ta'sir ko'rsatmasligini ko'rish mumkin. Bosimlarning barcha o'rganilgan intervalida CO konversiyasi~76% ni tashkil etdi, sintezning suyuq mahsulotlari unumi~118 g/m³, C₅₊ bo'yicha selektivlik-62%, unumdorlik-472.2 g/kg·kat·soat [39].

1-jadval

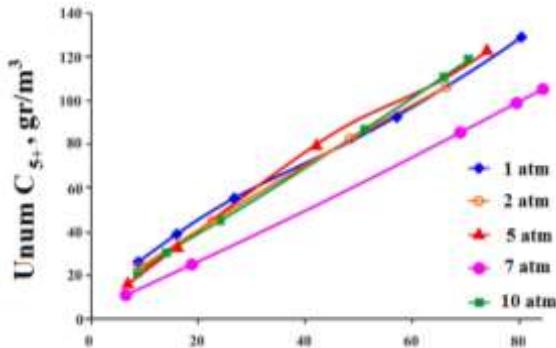
15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/YUKS FeOH tarkibli nano katalizatorni regeneratsiya qilish sharoitlari ta'siri Regeneratsiya sharoitlari: 300°C

Sintez sharoitlari: T_{opt}=300°C, 1CO+1H₂, 25l/ch.



Nº	P, atm	K_{CO} %	Unum, $C_{5+} g / m^3$	S, C_{5+} , %	Unumdorlik, kat·soat.
1	1	82	132	47	517
2	2	68	109	63	441
3	5	76	118	65	454
4	7	80	107	75	465
5	10	74	124	60	484

2.2-rasmda sintezning maqsadli mahsulotlari-suyuq uglevodorodlar chiqishining CO konversiyasiga bog'liqligi ko'rsatilgan. Jadvaldan ko'rinishib turibdiki, olingan bog'liqliklar regeneratsiya bosqichida CO bosimiga deyarli bog'liq emasligi haqidagi xulosaga kelish mumkin. Ularning barchasi deyarli chiziqli hisoblanadi, bu issiqlikni yaxshi chiqarishi haqida dalolat beradi [40].



2-rasm. CO bosimining aktivatsiya bosqichida ta'siri.

Is gazi bosimi regeneratsiya bosqichida sintezning maqsadli mahsulotlari-suyuq uglevodorodlarning fraksion va guruhli tarkibiga deyarli ta'sir ko'rsatmaydi (2-jadval). Biroq bosim oshganida qo'shimcha mahsulotlar oksigenatlar, ayniqsa etanol ko'proq hosil bo'lishi kuzatiladi [41].

2 -jadval

CO bosimining 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/YUKS FeOH katalizator aktivatsiya bosqichida suyuq uglevodorodlar tarkibiga ta'siri

Aktivatsiya sharoitlari: 300°C

Sintez sharoitlari: T_{opt}=300°C, 1CO+1H₂, 25 l/soat.

Nº	Bosim, atm	Suyuq uglevodorodlar				Oksigenatlar, %			
		$C_5 - C_{10}$	$C_{11} - C_{18}$	C_{19+}	Olefinlar	[Oxy]	$(CH_3)_2O$	C_1	C_2
1	1	79	12	9	47	20	1	2	14
2	2	82	15	3	52	20	1	2	13
3	5	80	17	3	51	23	1	3	16
4	7	83	13	4	46	32	1	3	23
5	10	82	13	5	48	26	1	2	20

2. Sintez sharoitlarining ta'siri. Sintez sharoitlari 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/YUKS FeOH katalizatori ishtirokida o'rganildi.



Harorat. Fisher-Tropsh sintezining yangi regeneratsiyalangan katalizatorlari avval past faollikni namoyon qiladi, so'ngra sintez-gaz ta'siri ostida oshadi. Katalizatorni regeneratsiyalash odatda haroratni sekin astalik bilan oshirgan holda amalga oshiriladi.

3-jadvalda haroratning Fisher-Tropsh sintezi suyuq mahsulotlari tarkibiga ta'siri bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

3-jadval

Haroratning suyuq mahsulotlari tarkibiga ta'siri

T, ⁰ C	Suyuq mahsulotlar								
	Uglevodorodlar, C ₅₊				Oksigenatlar, %				
	C ₅ – C ₁₀	C ₁₁ – C ₁₈	C ₁₉₊	Olefinlar	[Oxy]	(CH ₃) ₂ O	C ₁	C ₂	C ₃₊
240	-	-	-	-	5	-	0,5	0,5	0,6
260	48	42	16	25	6	0,3	0,9	1,5	1,3
280	73	25	2	38	23	3	3	15	3
300	80	18	2	43	28	3	3	19	5
310	86	15	1	50	31	3	3	21	6

Harorat oshgan sari mahsulotlarning ham uglevodorodli, ham suvli qismi tarkibi jiddiy tarzda o'zgaradi. Benzinli fraksiya ulushi 260°C da 48% dan 310°C da 86% gacha oshadi, dizel fraksiyasi va qattiq uglevodorodlar ulushi esa pasayadi. Etilen qatori uglevodorodlar tarkibi ham 25% dan 50% gacha keskin ravishda oshadi, bu harorat oshgan sari katalizatorning gidratlovchi faolligi pasayganligidan dalolat beradi. Shuningdek suvli qatlama spirtlar tarkibi 5 dan 31% mas. gacha oshadi [42].

Kompozit katalizatorlar kobalt o'z ichiga olgan komponent, tseolit ZSM-6 (MCHJ Ishimboy ixtisoslashtirilgan kimyoviy katalizatorlar zavodi) ning kukunlarini SiO₂/Al₂O₃ FeOH=50 nisbati bilan proton shaklida va biriktiruvchi, bemit (FeOOH) bilan aralashtirish orqali tayyorlandi. Tarkibida kobalt tutgan komponent sifatida Co-Al₂O₃/SiO₂ FeOH katalizatori (20% Co, 1% Al₂O₃) ishlatilgan. Co-Al₂O₃/SiO₂ FeOH katalitik tizimi yuqori molekulyar uglevodorodlarni (og'ir mumlar, serezin) tanlab olish uchun ishlab chiqilgan [19-21]. Zarracha kattaligi 0,1 mm dan kam bo'lgan kukunlar aralashmasini plastiklashtirish uchun nitrat kislotasi bilan trietilen glikolning suvli-spirtli eritmasi ishlatilgan. Katalizator granulalari ekstruziya usulida qolipda rerakli sharlga keltirib olinda, 30-35°C da 24 soat, 90-100°C da 5 soat, 120-160°C da 4 soat quritildi, 480°C da 5 soat davomida toplandi. Tayyor katalizator granulalari 2-3 mm o'lchamdag'i zarrachalarga maydalandi. Katalizatorlarning zarracha kattaligini taqsimlashni aniqlash GOST 21560.1-82 bo'yicha amalga oshirildi [43].

3. Kiritilgan (singdirilgan) katalizatorlarni tayyorlash.

Kiritilgan katalizatorlarning tashuvchilarini kobalt nitrat eritmasi bilan singdirish orqali tayyorlandi, ular ZSM-5 tseolit va bemit kukunlarini aralashtirish yo'li bilan olindi. Zarracha kattaligi 0,1 mm dan kam bo'lgan kukunlarni plastiklashtirish, tashuvchilarni qoliplash va quritish 2.1.1-bandga o'xshash tarzda amalga oshirildi.



Toblash ishlari 5 soat davomida 550°C da amalga oshirildi. Tayyor tashuvchilar 2-3 mm gacha bo'lgan zarracha hajmiga qadar maydalandi.

Tashuvchilar kobalt nitratning suvli eritmasi bilan 70°C haroratda 0,5 soat davomida singdirildi. Shimdirilgan granulalar 5 soat davomida 90°C haroratda, $120\text{-}140^{\circ}\text{C}$ haroratda 5 soat davomida quritildi va 480°C haroratda 5 soat davomida toblandi. Tashuvchining granulometrik tarkibi va katalizatorlarning granulometrik tarkibi GOST 21560.1-82 ga muvofiq aniqlandi.

Difraktometrda katalizatorlarning rentgen-fazali tahlili (RFT) o'tkazildi. Monoxromlangan CuKa nurlanishiga ega bo'lgan Thermo Scientific ARLXTRA kukunli diffaktometri, 2θ oraliqda 10° dan 80° gacha bo'lgan nuqtada skanerlash yo'li bilan (qadam $0,01^{\circ}$, 2 s nuqtada to'planish vaqt). Sifatli faza tarkibini aniqlash Crystallographica dasturiy ta'minot to'plamidagi PDF-2 [158] yordamida amalga oshirildi. Sinxrotron nurlanishidan foydalanib difraktogrammaning Shveytsariya-Norvegiya liniyasida (SNILESFR) monoxromatik nurlanish bilan olingan ($\lambda=0.7121 \text{ \AA}$). Rentgenjgamma FullProf va PowderCell dasturlari yordamida qayta ishlandi; 2θ qiymati $36,8^{\circ}$ bo'lgan xarakterli chiziq uchun Co_3O_4 ($d = \text{Co}_3\text{O}_4$, nm) zarrachalarining o'rtacha kattaligi Scherrer tenglamasi [45] yordamida hisoblab chiqildi:

$$d(\text{Co}_3\text{O}_4) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (2.1)$$

bu erda d (Co_3O_4)-zarrachalarning o'rtacha kattaligi, nm; K-o'lchamsiz zarrachalar shakli koeffitsienti ($K=0,89$); λ -rentgen nurlanishining to'lqin uzunligi, nm; θ -Bragg burchagi, rad; β -yarim balandlikdagi refleks kengligi, rad.

Kobalt zarralari (d (CoO), nm) [46-47] formuladan foydalanib hisoblab chiqildi:

$$d(\text{CoO}) = d(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot 0,75 \quad (2.2)$$

bu yerda d (CoO)-kobalt zarrachalarining o'lchami, nm; d (Co_3O_4)-kobalt oksidi zarrachalarining o'lchami, nm.

Metall komponentning dispersligi (D,%) quyidagi formula bo'yicha aniqlandi .

$$D = \frac{96}{d(\text{CoO})} \quad (2.3)$$

Namunalarning IQ spektrlari Varian 640 IR IQ-Fure spektrometrida to'liq ichki ko'rinishi buzilish (TIKB) usuli, prizma materiali-olmos bo'lgan bir martalik TIKB MIRacle™ pristavkasini qo'llash orqali yozib borildi.

ADABIYOTLAR

- 1.Rizayev, S. A., Ne'matov, X. I., & Anvarova, I. A. (2022). ETILEN ASOSIDA BENZOL VA UNDAN MOS RAVISHDA SIKLOGEKSAN OLISH VA UNI SANOATDA ERITUVCHI SIFATIDA QO 'LLASH. *Journal of Integrated Education and Research*, 1(4), 213-218.



2. Абдуллаев, Б., & Анварова, И. (2022). ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ЛИНИЯСИДА СОВУТУВЧИ ТИЗИМ ҚУРУЛМАЛАРИНИ ТАКОМИНЛАШТИРИШ. *Journal of Integrated Education and Research*, 1(6), 40-43.
3. Rizayev, S., & Anvarova, I. (2022). FAOLLASHTIRILGAN KO 'MIR OLISH VA NEFT-GAZ MAXSULOTLARINI TOZALASHDA QO 'LLASH. *Journal of Integrated Education and Research*, 1(6), 94-98.
4. Анварова, И. А. (2023). ХАРАКТЕРИСТИКА АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ОБЛАСТИ ИХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(18), 829-832.
5. Anvarovna, A. I. (2023). NEFT-GAZ MAHSULOTLARNI YIG 'ISH, SAQLASH VA TASHISH JIHOZLARI UCHUN AGRESSIV MUHITGA CHIDAMLI POLIFUNKSIONAL ORGANOMINERAL QOPLAMALAR XOSALARINI VA TEKNOLOGIYASI". *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(18), 833-838.
6. TABIYI GAZNI TOZALASHDA ISHLATILGAN AMINLAR ERITMALARINI REGENERATSIYALASH UCHUN MAHALLIY XOMASHYO ASOSIDA OLINGAN FAOLLASHTIRILGAN KO 'MIRNING ADSORBSION XOSALARINI ANIQLASH
7. Anvarovna, A. I., & Xayrulla o'gli, S. T. (2023). NEFTLI YO 'LDOSH GAZLARNI UTILIZATSIYA QILISH YO 'LI ORQALI SUYUQ UGLEVODORODLARNI ISHLAB CHIQARISH. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(23), 84-91.
8. Анварова, И. А. (2023). МИСНИГ АСОСИЙ ХОМАШЁ МАНБАЛАРИ, УНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШ СОҲАЛАРИ. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(18), 824-828.
9. Kuyboqarov, O., Anvarova, I., & Abdullayev, B. (2023). RESEARCH OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF A CATALYST SELECTED FOR THE PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS. *Universum: технические науки*, (10-7 (115)), 28-32.
10. Zafar o'g'li, M. F. (2022). GIALURON KISLOTA OLISHNING YANGI MANBAALARI. *O'ZBEKISTONDA FANLARARO INNOVATSIYALAR VA ILMIY TADQIQOTLAR JURNALI*, 2(14), 863-868.
11. Kuyboqarov O., Anvarova I., Abdullayev B. RESEARCH OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF A CATALYST SELECTED FOR THE PRODUCTION OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS //Universum: технические науки. – 2023. – №. 10-7 (115). – С. 28-32.
12. Kuyboqarov O., Egamazarova F., Jumaboyev B. STUDYING THE ACTIVITY OF THE CATALYST DURING THE PRODUCTION PROCESS OF SYNTHETIC LIQUID HYDROCARBONS //Universum: технические науки. – 2023. – №. 11-7 (116). – С. 41-45.
13. Муртазаев, Ф. И., Неъматов, Х. И., Бойтемиров, О. Э., Куйбакаров, О. Э., & Каршиев, М. Т. (2019). ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СЕРЫ И



НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ДОРОЖНЫХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. *Международный академический вестник*, (10), 102-105.

14. Муртазаев, Ф. И., Неъматов, Х. И., Бойтемиров, О. Э., Куйбакаров, О. Э., & Каршиев, М. Т. (2019). ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА. *Международный академический вестник*, (10), 105-107.
15. Boytemirov, O., Shukurov, A., Ne'matov, X., & Qo'yboqarov, O. (2020). Styrene-based organic substances, chemistry of polymers and their technology. *Результаты научных исследований в условиях пандемии (COVID-19)*, 1(06), 157-160.
16. Куйбокаров, О., Бозоров, О., Файзуллаев, Н., Хайитов, Ж., & Худойбердиев, И. А. (2022, June). Кобальтовые катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесенные на Al₂O₃ различных полиморфных модификаций. In *E Conference Zone* (pp. 349-351).
17. Куйбокаров, О. Э., Бозоров, О. Н., Файзуллаев, Н. И., & Нуруллаев, А. Ф. У. (2022). КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА В ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ. *Universum: технические науки*, (1-2 (94)), 93-103.
18. Куйбокаров, О. Э., Бозоров, О. Н., Файзуллаев, Н. И., & Хайдаров, О. У. У. (2021). СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕРОДОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГАЗА ПРИ УЧАСТИИ CO-FE-NI-ZRO₂/VKЦ (ВЕРХНИЙ КРЫМСКИЙ ЦЕОЛИТ). *Universum: технические науки*, (12-4 (93)), 72-79.
19. Қуйбоқаров, О. Э., Шобердиев, О. А., Рахматуллаев, К. С., & Муродуллаева, Ш. (2022). ПОЛИОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА В СИНТЕЗ ГАЗ. *Central Asian Research Journal for Interdisciplinary Studies (CARJIS)*, 2(5), 679-685.
20. Rustamovich, O. N., Ergashovich, K. O., Khujanazarovna, K. Y., Ruzimurodovich, K. D., & Ibodullaevich, F. N. (2021). Physical-Chemical and Texture Characteristics of Coate-Fe-Ni-ZrO₂/YuKS+ Fe₃O₄+ d-FeOOH. *Turkish Online Journal of Qualitative Inquiry*, 12(3).