

METANDAN VODOROD VA UGLEROD OLIISH JARAYONI HAMDA TEXNALOGIYASI

Islombek Usmonov¹, Normurot I. Fayzullayev², Hilola N. Xolmirzayeva³

¹Talaba, Kimyo fakulteti, Samarqand Davlat Universiteti, Blv. 15, Samarqand, Uzbekiston,

^{#2}Prof., Polimerlar kimyosi va kimyoviy texnologiya kafedrası, Samarqand Davlat
Universiteti, Blv. 15, Samarqand, Uzbekiston

^{#3}Doktorant Ph.D., Fizikaviy kolloid kimyo kafedrası, Samarqand Davlat Universiteti, Blv.
15, Samarqand, Uzbekiston

ANNOTATSIYA

Vodorod iqtisodiyoti kelajakdagi energiya tizimlarida asosiy rol o'ynaydi. Vodorod ishlab chiqarishning bir qancha termal va katalitik usullari taqdim etilgan. Ushbu maqolada metanning vodorod gazi va qattiq uglerodga termokatalitik va termal parchalanishi ko'rib chiqiladi. Metanning termal parchalanishi (MTP) va metanning termokatalitik parchalanishi (MTK) deb nomlanuvchi bu jarayonlar vodorod ishlab chiqarish uchun eng katta imkoniyatlarga ega. Xususan, asosiy e'tibor parchalanish jarayonlarida hosil bo'ladigan uglerodlarning har xil turlari va xususiyatlariga qaratiladi.

Kalit so'zlar: metan; vodorod; uglerod; katalitik parchalanish; vodorod iqtisodiyoti

ANNOTATION

The hydrogen economy will play a key role in future energy systems. Several thermal and catalytic methods of hydrogen production are presented. This paper discusses the thermocatalytic and thermal decomposition of methane into hydrogen gas and solid carbon. These processes, called thermal decomposition of methane (TDM) and thermocatalytic decomposition of methane (TCM), have the greatest potential for hydrogen production. In particular, the focus is on the different types and properties of carbons formed in the decomposition processes.

Keywords: methane; hydrogen; carbon; catalytic decomposition; hydrogen economy

АННОТАЦИЯ

Водородная экономика будет играть ключевую роль в будущих энергетических системах. Представлено несколько термических и каталитических методов получения водорода. В данной статье обсуждается термокаталитическое и термическое разложение метана на газообразный водород и твердый углерод. Эти процессы, называемые термическим разложением метана (ТРМ) и термокаталитическим разложением метана (ТКМ), имеют наибольший потенциал для производства водорода. В частности, основное внимание уделяется различным типам и свойствам углеродов, образующихся в процессах разложения.

Ключевые слова: метан; водород; углерод; каталитическое разложение; водородная экономика

KIRISH

Yevropa Ittifoqi (YI) 2050 yilgacha uglerod neytralligiga erishish uchun yangi strategiyani oshkor qilganidan beri vodorod iqtisodiyoti katta qiziqish uyg'otdi. Vodorodga bo'lgan qiziqishning ortishi uning yoqilg'i va energiya tashuvchisi sifatidagi potentsiali, energiyani saqlash qobiliyati va karbonat angidrid (CO_2) chiqindilarisiz uglerod-neytral xom ashyo sifatida ishlatilishi bilan bog'liq. Hozirgi vaqtda vodorod asosan qazib olinadigan yoqilg'ilardan ishlab chiqariladi. Yevropa Ittifoqida vodorod ishlab chiqarish yiliga 70 dan 100 million tonnagacha CO_2 chiqaradi [1]. Hal qilinishi kerak bo'lgan asosiy masalalardan biri CO_2 siz vodorod ishlab chiqarish jarayonini neft yo'ldosh gazlarga asoslangan holda ishlab chiqarish bilan solishtirganda qanday qilib raqobatbardosh qilishdir. Metandan vodorod olish boshqa uglevodorodlardan foydalanishga nisbatan eng yaxshi variant hisoblanadi. Buning sababi, metanning ko'pligi va kerak bo'lganda osongina tashish va saqlash mumkinligidadir. Shuningdek metan, vodorod va uglerodning yuqori nisbatiga ega - 4:1 [2]. Metanning vodorod ishlab chiqarishdagi muhim ahamiyatidan tashqari, metan energiya ishlab chiqarish va metanol ishlab chiqarishda ham qo'llaniladi [3].

Vodorodni metandan bir necha usul bilan olish mumkin. Ushbu maqolada biz eng muhim ishlab chiqarish jarayonlarini taqdim etamiz va har bir jarayon uchun ba'zi afzalliklar va kamchiliklarni qayd etamiz. Hozirgi vaqtda metandan va ayniqsa qayta tiklanadigan biometandan vodorod ishlab chiqarish uchun eng ko'p qo'llaniladigan jarayonlar bug' metan reformatsiyasi (MBR), quruq metan reformatsiyasi (MQR) va qisman oksidlanishdir (QO) [4]. Ushbu jarayonlarning hech biri CO₂ ga neytral emas; CO₂ chiqariladi yoki asosiy jarayondan keyin alohida uglerodni ushlab jarayoni talab qilinadi. Qo'shimcha bosqich qo'shilishi ishlab chiqarilgan vodorod narxini oshiradi. Metanning termik parchalanishi (MTP) va metanning termokatalitik parchalanish (MTK) reaksiyasida kislorod ishtirok etmaydi va qattiq uglerod hosil bo'ladi [5,6]. MTP va MTK jarayonlarida hosil bo'lgan uglerodlardan potentsial to'liq foydalanish qiymatning oshishiga olib keladi va bu parchalanish jarayonlarining rentabelligini va umumiy vodorod ishlab chiqarish iqtisodiyotini oshiradi [7-10].

TAJRIBA QISMI

Metandan vodorod olish usullari. Metandan vodorod olishning MBR, MQR, QO, MTP va MTK kabi turli usullar mavjud. Oxirgi ikki jarayon ekologik jihatdan qulayroq hisoblanadi, chunki ular uglerod oksidlari CO₂ yoki CO emissiyasini yaratmaydi. Dastlabki uchta reaksiyada (MBR, MQR va QO) uglerod CO₂ yoki CO shaklida chiqariladi, MTP va MTKda esa uglerod ko'mir ko'rinishida hosil bo'ladi. CO₂ gazini ishlab chiqarish o'rniga, MTP/MTK jarayonlari uglerodni potentsial qimmatli qattiq modda sifatida ishlab chiqarish ekologik va iqtisodiy qulayroq. Ushbu jarayonlar uchun reaksiyalar va tegishli reaksiya entalpiyalari 1-jadvalda keltirilgan.

Metandan vodorod olish uchun kimyoviy reaksiyalar va tegishli reaksiya entalpiyalari

Jadval 1

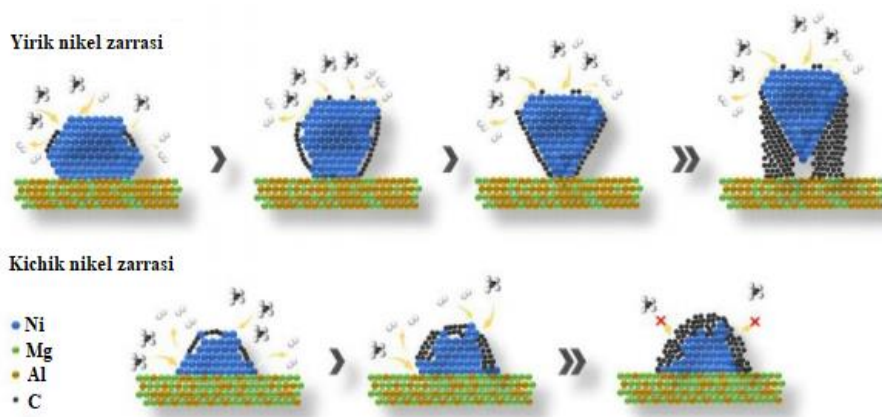
№	Ishlab chiqarish usuli	Kimyoviy formula	Reaksiya entalpiyasi
---	------------------------	------------------	----------------------

1	Metan bug'larining reformatsiyasi (MBR)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 206 \text{ kJ/mol}$
2	Suv bug'larining o'zgarish reaksiyasi (SBO')	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = -41 \text{ kJ/mol}$
3	Metanning quruq reformatsiyasi (MQR)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 247 \text{ kJ/mol}$
4	Qisman oksidlanish (QO)	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = -23 \text{ kJ/mol}$
5	Metanning termik parchalanishi (MTP)	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 75 \text{ kJ/mol}$
6	Metanning termokatalitik parchalanishi (MTK)	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298\text{K}} = 75 \text{ kJ/mol}$

MBR metandan vodorod ishlab chiqarishdagi eng yetuk jarayonlardan biridir. MBR reaksiyasi endotermik va shuning uchun yuqori energiya sarfiga ega. Biroq, MBR jarayoni e'tiborga olinishi kerak bo'lgan jiddiy kamchiliklar va qiyinchiliklarga ega. Jarayon odatda nisbatan yuqori haroratlarda, 973–1273 K va 0,3 dan 2,5 MPa gacha bo'lgan reaksiya bosimida amalga oshiriladi. Yana bir kamchiligi shundaki, MBR ning katta miqdordagi CO₂ hosil bo'lishiga olib keladi. MBR ishlab chiqarilgan har 1 kg H₂ uchun taxminan 7 kg CO₂ to'g'ri keladi. MBR keng miqyosli vodorod ishlab chiqarishdagi eng arzon jarayonlardan biri bo'lsada, qattiq reaksiya muhiti gaz etarli darajada tozalanmasa korroziya xavfini keltirib chiqarishi mumkin, ayniqsa oltingugurt mavjud bo'lganda bu holat ko'proq kuzatiladi. MBR jarayonida katalizatorlardan foydalanish vodorod unumini oshiradi va haroratni pasaytiradi, bosim ishlatilmaydi. Katalizatorlarning narxini, ishlatiladigan faol metallarning mumkin

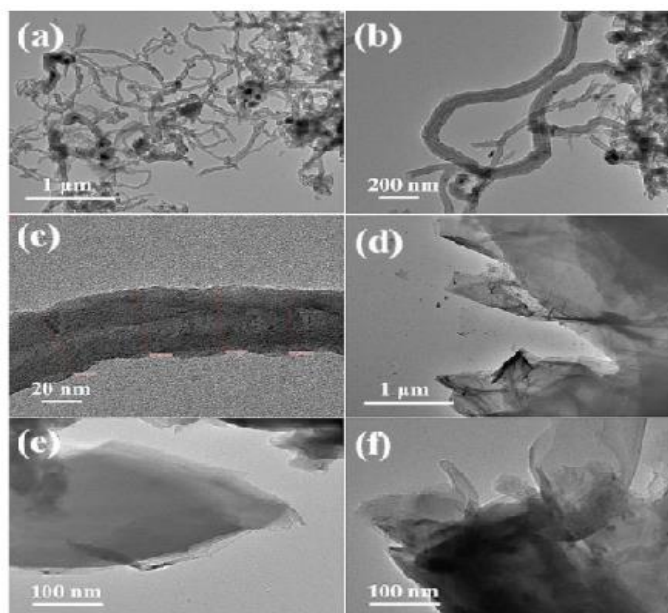
bo'lgan toksikligini, koks hosil bo'lishi bilan katalizatorning mavjudligi va deaktivatsiyasini hisobga olish kerak. SBO'da CO odatda MBR reaksiyasidan keyin CO₂ va vodorodga aylanadi. SBO' odatda ikkita reaktorda amalga oshiriladigan ekzotermik reaksiyadir: 1-issiqlik muvozanatiga erishilgan yuqori haroratli va 2-katalizator yuqori konversiyalarni ta'minlaydigan past haroratli; 2-jarayon ancha sekinroq amalga oshadi. SBO' ning yana bir kamchiligi shundaki, reaksiyaning faolligi pastroq haroratlarda kamayadi, bu esa qo'shimcha uglerod hosil qiladi. Vodorod ishlab chiqarishning yana bir mashhur jarayoni quruq reformatsiyadir. MQR ning asosiy afzalliklaridan biri shundaki, unda vodorod hosil qilish uchun metan va CO₂ sarflanadi. Bu esa MBR va QO bilan solishtirilganda arzonroqdir. Biroq, MBR kabi, u ham CO ni ishlab chiqaradi. Ishlash harorati 923 dan 1123 K gacha, bosim esa odatda 0,1 MPa. QO - 10 MPa bosim va 1223 dan 1373 K gacha bo'lgan harorat oralig'ida amalga oshiriladigan ekzotermik reaksiyadir. Ekzotermik reaksiya katalizatorida induksiyalangan issiq nuqtalar tufayli jarayonni nazorat qilish qiyin. Agar havo kislorod manbai sifatida ishlatilsa, reaksiya boshlanishidan oldin gazdan azotni ajratish talab qilinadi, bu esa operatsion xarajatlarni oshiradi. Shuning uchun toza kisloroddan foydalanish yoki kislorodni havodan ajratish tavsiya etiladi. Jarayonning afzalliklari qisqa yashash vaqti, yuqori konversiya tezligi, yaxshi iqtisodiy konvertatsiya va ixchamligidir. Metanning termal parchalanishi ikkita o'zgaruvchan yo'nalishga ega: katalitik (MTK) va katalitik bo'lmagan (MTP). Ikkinchisi bir necha o'n yillar davomida uglerod (ko'mir) ishlab chiqarish uchun ishlatilgan. Metan juda kuchli C-H bog'iga va yuqori molekulyar struktura simmetriyasi tufayli eng barqaror uglevodorodlardan biridir. MTP da reaksiya harorati nisbatan yuqori bo'lib, vodorodning maqbul hosil bo'lishi uchun 1473 K ga yetishi mumkin. Katalizator yordamida bu haroratni sezilarli darajada pasaytirish mumkin va katalizator hosil bo'lgan uglerodga ta'sir qilishi mumkin. Ikkala jarayon ham CO₂ ajralib chiqmaydi, shuning uchun ularga qiziqish ortdi. Biroq, ushbu maqolada biz MTK katalitik reaksiyasiga e'tibor qaratamiz. Reaksiya uchun

bir nechta katalizatorlar sinovdan o'tkazildi. Ularni ikkita alohida guruhga bo'lish mumkin: asil metallar va Ni, Fe kabi o'tish metallari; va uglerodga asoslangan materiallar, masalan, faol uglerod. Metall katalizatorlarda Al_2O_3 va SiO_2 kabi yuqori sirtli materiallar bilishi va uglerod ba'zi metallar bilan qo'shilishi mumkin. Turli xil katalizatorlar jarayonga turli xil ta'sir ko'rsatadi va shuning uchun uglerod ishlab chiqarish uchun eng yaxshi katalizatorni tanlash muhimdir. Iqtisodiy va ekologik muammolarni ham ko'rib chiqish kerak. MTK jarayonida metan molekulari katalitik metallar yuzasida va katalizator hosil qilgan sorbsion bo'shliqlarida parchalanadi. Reaksiya vodorod molekularini va uglerod atomlarini hosil qiladi. Uglerod metallga tarqaladi va ko'mir (nanouglerod) hosil qilish uchun to'planadi. MTP da uglerodning amorf, grafit va uglerod nano naycha (UNN) morfologiyalarini topish mumkin va jarayon parametrlari uglerod morfologiyasiga ta'sir qiladi. Reaksiya harorati 1473 K dan yuqori, hosil bo'lgan uglerod asosan amorfdir. UNN larning o'sish mexanizmi ikki turga bo'linishi mumkin, uchi o'sishi va asosiy o'sishi. Zaif o'zaro ta'sir uchi o'sishiga olib keladi, bunda katalizator zarrachasi o'sib borayotgan UNN tomonidan ko'tariladi. Kuchli tayanchlar tayanch o'sishiga olib keladi, bunda o'sish mexanizmi ochiq uchi orqali davom etadi. Katalizatorda uglerod qanday o'sishidan qat'i nazar, hal qilinishi kerak bo'lgan asosiy muammolardan biri CO_2 emissiyasini yaratmasdan ishlatiladigan uglerod va katalizatorni ajratishdir. Katalizator zarrasining o'lchami MTK jarayonida uglerodning o'sishiga ta'sir qilishi mumkin. Bu sxematik tarzda 1-rasmda ko'rsatilgan, unda katta va kichik nikel katalizator zarralarining uglerod o'sishiga mumkin bo'lgan ta'siri ko'rsatilgan.



1-rasm. Katta va kichik nikel zarralari mavjudligida uglerod o'sishining mumkin bo'lgan mexanizmlari.

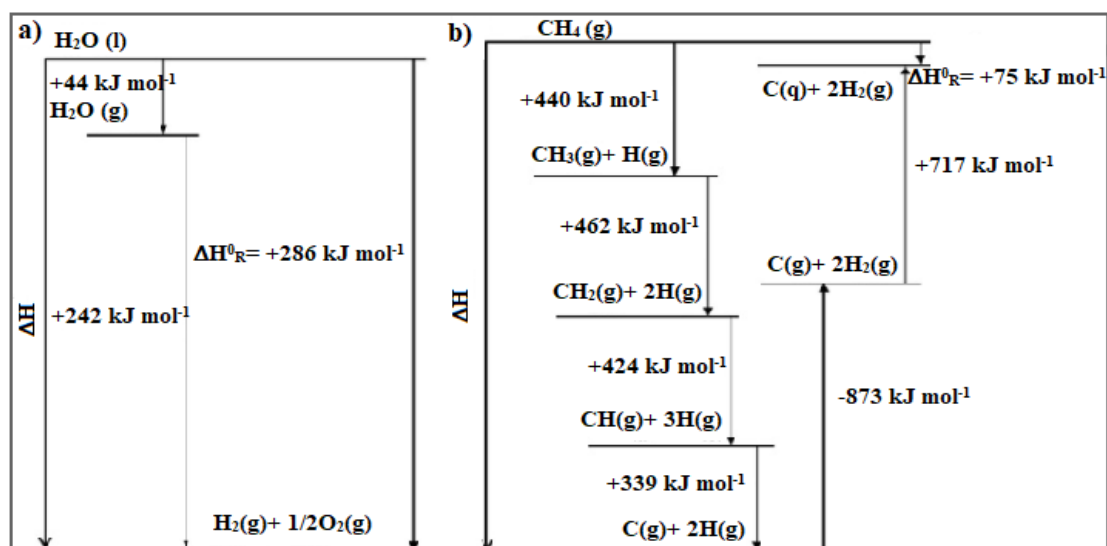
Katta nikel zarralari uglerodning ko'proq uchi o'sishiga olib keladi, kichik nikel zarralari bo'lsa, uglerod katalizator zarrachasida o'sib, uni o'rab oladi. (1-rasm).



2-rasm. (a-b) Ni/MgO va (d-f) Fe/MgO katalizatorlari yordamida olingan nanokarbonlarning TEM tasvirlari.

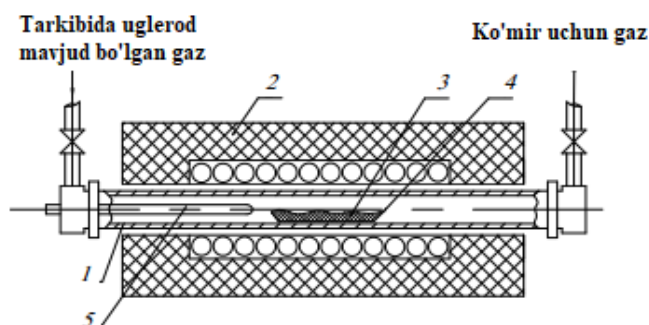
2-rasmda Ni katalizatoridan foydalanish nanonaychaga o'xshash uglerodga olib keladi, temir katalizatoridan foydalanish esa ko'proq qatlamli uglerod hosil bo'lishiga olib keladi. Bu shuni anglatadiki, nanonaychalarni sanoat miqiyosida olishda nikel katalizatorlaridan foydalangan ma'qul bo'ladi. Bu nafaqat termik tejammaorlikga

balki, yuqori sifatli maxsulot olishga ham imkon yaratadi. Fe katalizatorlaridan nanosorbentlar olish maqbul yechim hisoblanadi. Chunki, olingan nanozarrachalar qatlamli tuzilishga egadir.



3-rasm. a) suv elektrolizi. b) metan pirolizining entalpiya diagrammalari

$\Delta_f H^\circ_{\text{gas}}(\text{H}_2\text{O}) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{\text{suyuqlik}}(\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{\text{suyuqlik}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{\text{gas}}(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H^\circ_{\text{bug}}(\text{H}_2\text{O})$; $\Delta H^\circ_{\text{dis}}(\text{CH}_3\text{-H}) = 440 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{dis}}(\text{CH}_2\text{-H}) = 462 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{dis}}(\text{CH-H}) = 424 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{dis}}(\text{C-H}) = 339 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{dis}}(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{sub}}(\text{C}) = 717 \text{ kJ mol}^{-1}$. Barcha entalpiyalar standartlardan kelib chiqqan holda olingan (3-rasm).



4-rasm. Uglerodli gazlarni piroliz qilish uchun gorizontall davriy reaktor sxemasi: 1 - kvarts trubkasi; 2 - izolyatsiya; rezistorli isitish bilan ishlaydigan pech; 3 – katalizator qatlami; 4 - qayiq; 5- termo juft

Reaksiya zonasi inert gaz (Ar, He) bilan tozalanib, piroliz haroratida (550...1000 °C) qizdiriladi, keyin uglerod mavjud bo'lgan gaz beriladi. Katalizator bo'ylab harakatlanadigan gaz uning qatlami bo'ylab tarqaladi va faol markazlar (metall) yuzasida so'riladi, bu yerda bir qator ketma-ket kimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi, ularning yakuniy mahsulotlari uglerod va vodoroddan iboratdir (4-rasm).

XULOLSA

Metandan vodorod olish reaksiyasi mahsulot unumiga turli omillarning (katalizator qavati qalinligi, gaz faza chiziqli tezligi, jarayonni o'tkazish harorati) ta'siri o'rganildi. Ni/MgO va (d-f) Fe/MgO katalizatorlarda nanouglerod sintezi uzluksiz ishlaydigan reaktorning solishtirma unumi va unumdorligi kattaligi eksperimental qiymatlari olingan. Harakatchan katalizator qatlamiga ega bo'lgan reaktorda metanni katalitik piroliz qilish vaqtida vodorod va uglerod hosil bo'lishining matematik modeli ishlab chiqilgan. Ushbu model katalizator sirtida vodorod va uglerodning boshqa sirt birikmalarining tarkibini, apparatning istalgan nuqtasida gaz fazasining tarkibini, jarayonning har bir bosqichining oqim tezligini aniqlash imkonini beradi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. European Commission. A Hydrogen Strategy for a Climate-Neutral Europe; European Commission: Brussels, Belgium, 2020.
2. Yang, L.; Liu, F.; He, J. Natural Sand as a Non-Conventional Catalyst for Hydrogen Production by Methane Thermo-Catalytic Decomposition. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, 44, 11625–11633.
3. Gamal, A.; Eid, K.; El-Naas, M.H.; Kumar, D.; Kumar, A. Catalytic Methane Decomposition to Carbon Nanostructures and Cox-Free Hydrogen: A Mini-Review. *Nanomaterials* 2021, 11, 1226.

4. Chen, L.; Qi, Z.; Zhang, S.; Su, J.; Somorjai, G.A. Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect. *Catalysts* 2020, 10, 858.
5. Hilola N. Xolmirzayeva¹, Normurot I. Fayzullayev² Obtaining Nanocarbon from Local Raw Materials and Studying Its Textural and Sorption Properties//IJETT, 70(2), 2022, 163-171
6. Fayzullaev, N.I, Bobomurodova, S.Y, Xolmuminova, D.A.//Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst. *Journal of Critical Reviews*, 2020, 7(7), стр. 917–920.
7. Mamadoliev, I.I., Fayzullaev, N.I. Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite//*International Journal of Advanced Science and Technology*, 2020, 29(3), стр. 6807–6813.
8. Fayzullaev N.I., Kholmirzaeva H.N. Synthesis And Study Of High - Silicon Zeolites From Natural Bentonite//*Solid State Technology*, 2020, 63(6), 3448-3459
9. Hilola N. Xolmirzayeva Characteristics of the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{MoO}_3$ catalyst used in the synthesis of nanocarbons from methane// *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*, 2021, 598-605
10. Tursunova, N.S., Fayzullaev, N.I. Kinetics of the reaction of oxidative dimerization of methane//*International Journal of Control and Automation*, 2020, 13(2), стр. 440–446
11. N.I. Fayzullaev., Sh.B. Rakhmatov. kinetics and mechanism of the reaction of the catalytic oxycondensation reaction of methane. // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences* 2019 y. № 5 - 6. -P 62 – 68.
12. Tursunova, N.S., Fayzullaev, N.I. Kinetics of the reaction of oxidative dimerization of methane//*International Journal of Control and Automation*, 2020, 13(2), стр. 440–446.