



METALLDAGI CO₂ GIDROGENLASH REAKSIYALARINING SELEKTIVLIGINI O'RGANISH

Qo'yboqarov Oybek Ergashovich

Qarshi davlat texnika universiteti dotsenti

Annatatsiya: CO₂ ning kimyoviy o'zgarishi nafaqat Yer atmosferasiga antropogen CO₂ emissiyasini yumshatibgina qolmay, balki kimyoviy moddalar va yoqilg'i ishlab chiqarish uchun prekursor sifatida ishlatilishi mumkin bo'lgan uglerod birikmalarini ham ishlab chiqaradi. CO₂ ning faollashishi va konversiyasi metall/oksid interfeysida mavjud bo'lgan ko'p funktsiyali katalitik maydonlarda quyidagi imkoniyatlardan foydalangan holda amalga oshirilishi mumkin.

Metall nanozarrachalar va oksidni qo'llab-quvvatlash o'rtasidagi sinergiya. Bu erda biz metall/oksid katalizatorlarida CO₂ ni C1 (CO, CH₃OH va CH₄) birikmalariga gidrogenlashning mexanik tadqiqotlaridagi so'nggi yutuqlarni ko'rib chiqamiz. Shu asosda biz murakkab reaksiyalar tarmog'ini yaxshiroq tushunishni ta'minlay olamiz, selektivlikni sozlashda interfeysdagi metall va oksidning tuzilishi va birikmasini boshqarish qobiliyatini tushunamiz va faoliyatni boshqarish uchun asosiy tavsiflovchilarni aniqlaymiz, xususan, katalizatorlarning selektivligi. Va nihoyat, biz CO₂ ning metall/oksid katalizatorlarida selektiv konversiyasini sozlash bo'yicha muammolar va kelajakdagi tadqiqot imkoniyatlarini ham muhokama qilamiz.

kalit so'zlar: metan, is gazi, vadorod, sintez gaz, nekil, kobalt, katalizator, oksidlash, suv bug'i.

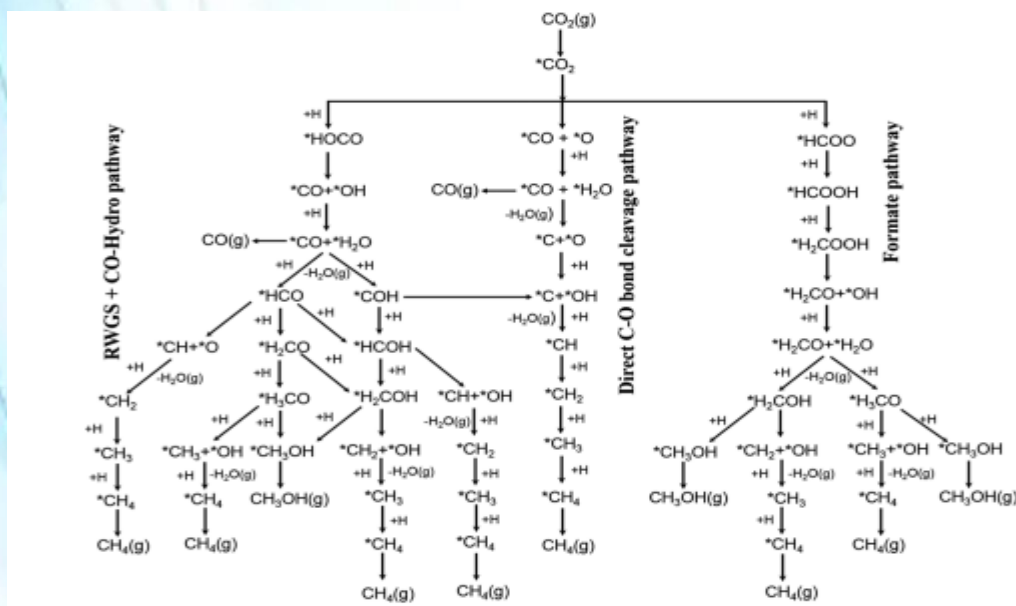
Kirish

Karbonat angidrid (CO₂) inson faoliyati tufayli Yer atmosferasiga chiqariladigan issiqxona gazlarining asosiy tarkibiy qismlaridan biridir. O'nlab yillar davomida insoniyat tsivilizatsiyasi tomonidan ishlab chiqarilgan issiqxona gazlari miqdori ortib borayotgani iqlim o'zgarishiga va okeanlarning kislotalanishiga salbiy ta'sir ko'rsatmoqda. 1,2 CO₂ emissiyasining global iqlim o'zgarishiga salbiy ta'sirini hisobga olgan holda, CO₂ chiqaruvchi etakchi davlatlar haroratning sanoatgacha



bo'lgan darajadan $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ga oshishini cheklash uchun yaqin kelajakda CO_2 emissiyasini sezilarli darajada kamaytirishga va'da berishdi. Shunday qilib, kelajakda atmosferaga CO_2 emissiyasi tezligi sekinroq bo'lishi prognoz qilinmoqda. Biroq, energiya ishlab chiqarish uchun qazilma yoqilg'ilarni yoqish tufayli o'n minglab tonna antropogen CO_2 hali ham Yer atmosferasiga doimiy ravishda chiqariladi. CO_2 ni kamaytirish uchun o'rganilgan turli yondashuvlar orasida, CO_2 ning yuqori kaloriyali yoqilg'iga kimyoviy o'zgarishi jozibali. $3\text{--}14\text{ CO}_2$ ning (vodorod orqali) yoqilg'iga aylanishi nafaqat uning Yer atmosferasiga emissiyasini kamaytiradi, balki ko'plab sanoat kimyoviy jarayonlarida yoqilg'i sifatida yoki prekursor sifatida ishlatilishi mumkin bo'lgan tovar kimyoviy moddalarini ishlab chiqaradi. CO_2 ni foydali kimyoviy moddalarga kimyoviy qayta ishlash ikki xil usul yordamida amalga oshirilishi mumkin: (i) CO_2 ni elektrokimyoviy kamaytirish $10,16\text{--}27$ va (ii) CO_2 ni termokatalitik kamaytirish. $4,9,28\text{--}32\text{ CO}_2$ ning suyuq yoqilg'iga elektrokimyoviy qaytarilishi xona haroratida erishiladi, CO_2 ning termokatalitik o'zgarishi ko'pincha $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ oralig'ida yuqori bosim va ko'tarilgan haroratda amalga oshiriladi.^{29,30} Ikkala holatda ham katalizatorlar CO_2 transformatsiyasining faolligi va selektivligini aniqlashda hal qiluvchi rol o'ynaydi. Hozirgi istiqbolda asosiy e'tibor CO_2 ning C1 kimyoviy moddalariga termokatalitik o'zgarishiga qaratilgan. Yerdan keng tarqalgan katalitik materiallardan foydalangan holda uglerod neytral energiyani aylantirish va saqlashda CO_2 ning katalitik faollashuvining ahamiyati bir nechta so'nggi sharhlar va istiqbolli maqolalarda ta'kidlangan. CO_2 uchun turli katalizatorlar va ularning faoliyatini umumlashtirdi teskari suv-gaz almashinuvi (RWGS) orqali yoqilg'iga aylantirish reaksiya. Dorner va boshqalar.³² CO_2 ni qo'shimcha qiymatli uglevodorodlarga aylantirishda o'zgartirilgan Fischer-Tropsch (FT) katalizatorlarini ko'rib chiqdi. Porosoff va boshqalar.¹⁵ CO_2 ni CO, CH_3OH va engil alkanlar va olefinlarga aylantirish uchun ishlatiladigan turli katalizatorlar haqida umumiy ma'lumot berdi. Rodrigues va boshqalar. Yaqinda u katalitik $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ o'zgarishi uchun metall/oksid interfeysining muhimligini ta'kidladi³³, bu CO_2 konversiyasi uchun katalitik faollik metall/oksid va metall/karbid interfeyslarida sezilarli darajada oshishi mumkinligini ko'rsatdi

Tadqiqot usuli: Katalitik faollikdan tashqari, CO_2 konversiyasining selektivligi amalda bir xil yoki undan ham muhimroqdir. Bizning bilganimizdek, CO_2 konversiyasining selektivligini nazorat qilish uchun metall/oksid interfeysining muhim roli tanqidiy ko'rib chiqilmagan. Joriy istiqbol selektiv CO_2 gidrogenatsiyasiga erishish uchun metall/oksid interfeyslarini loyihalashda umumiy tendentsiyalarni, shuningdek, qiyinchiliklar va imkoniyatlarni aniqlashga qaratilgan. CO_2 gidrogenatsiyasi uchun reaksiya tarmog'ining murakkabligi tufayli (1-rasm) bir nechta mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin va mahsulotlarni ajratish amaliy dasturlarda juda qimmatga tushishi mumkin. Hozirgi Perspektiv metall/oksid interfeysidagi sinergik o'zaro ta'sirlar reaksiya mexanizmlarini va o'z navbatida CO_2 gidrogenatsiyasining selektivligini qanday sozlashi mumkinligini pastdan yuqoriga ko'rsatadi. Odatda katalizatorning faolligi, in situ, operando eksperimental texnikasi va nazariy hisob-kitoblardan foydalangan holda so'nggi tadqiqotlarga ko'ra, metall/oksid interfeysida mavjud bo'lgan bir nechta katalitik maydonlar bilan bog'liq, bunda bifunksional [28,37-40] va/yoki elektron effektlar [41-46] hissa qo'shadi. bog'lanish kuchini o'zgartiring. Metall/oksid interfeysi reaksiya oraliq moddalarining adsorbsiyasi uchun bir nechta joylarni ta'minlaydi. Ba'zi hollarda, [28,38,47-49]



Shakl 1. CO_2 gidrogenatsiyasining CO , CH_3OH va CH_4 ga mumkin bo'lgan reaksiya yo'llari. $*(X)$ adsorbsiyalangan turlarni bildiradi. Metall nanozarrachalardagi metall joylari va oksidlarning M^+ yoki O^{2-} joylarining bir vaqtda ishtirok etishi asosiy reaksiya oraliq moddalarini, masalan, $*\text{CO}_2$, $*\text{C}_x\text{H}_y$ va



* $C_xH_yO_z$ turlarini barqarorlashtirish uchun kuzatiladi. Shu munosabat bilan, metall / oksid interfeysi ikki funktsiyali. Elektron effekt metall va oksid qo'llab-quvvatlashi o'rtasidagi kuchli o'zaro ta'sir tufayli metall / oksid interfeysida noyob elektron xususiyatlarni yaratadi, bu har bir komponentdan farq qilishi mumkin va CO_2 faollashishi va uning keyingi o'zgarishi uchun mos bo'lishi mumkin. Biroq, bir vaqtning o'zida yuzaga kelishi mumkin bo'lgan bu ikki ta'sirni ajratib olish oson emas.^{50,51}. Bu erda biz CO_2 gidrogenatsiyasining C1 uglerod birikmalariga: uglerod oksidi (CO), metanol (CH_3OH) va metan (CH_4) ga mahsulot selektivligini aniqlashda metall/oksid interfeysidan foydalangan holda katalizator selektivligiga e'tibor qaratamiz. Biz birinchi navbatda CO, CH_3OH va CH_4 hosil qilish uchun selektiv bo'lgan oksid bilan qo'llab-quvvatlanadigan metall katalizatorlarning faolligi va reaksiya mexanizmlarini umumlashtiramiz. Shundan so'ng, CO_2 gidrogenatsiyasiga nisbatan yuqori faollik va selektivlikka erishish uchun metallar va oksidlarning mos kombinatsiyasini tanlash orqali metall/oksid interfeyslarini oqilona loyihalash uchun qiyinchiliklar va imkoniyatlar haqida muhokama qilinadi.

Natijalar va ularning muxokamasi: CO RWGS reaksiyasi orqali CO_2 gidrogenatsiyasining eng oddiy C1 mahsulotidir, $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$. CO CH_3OH sintezi va FT jarayonida uzunroq zanjirli uglevodorodlarni ishlab chiqarish uchun ishlatilishi mumkin bo'lgan qimmatli kashshof molekuladir. Turli metallar, jumladan, qimmatbaho metallar Pt,^{52–55} Pd,⁵⁶ Rh,⁵⁷ va Au^{58,59} hamda oksidlarda qo'llab-quvvatlanadigan qimmatbaho metallar Cu,^{60–66} Fe,⁶⁷ va Ni^{68–71} CO hosil bo'lishida faol ekanligi xabar qilingan (jadval). 1). Cu RWGS reaksiyasi uchun keng o'rganilgan metall katalizatorlardan biri bo'lib, uning CO_2 gidrogenatsiyasi uchun katalitik faolligi uning dispersiyasi, sirt morfologiyasi va zarrachalar hajmiga sezgir ekanligi aniqlangan. ZnO qo'llab-quvvatlash CO_2 hosil qilish uchun CO_2 gidrogenatsiya reaksiyasi uchun yuqori faollik ko'rsatdi. Pt, shuningdek, CO ni ishlab chiqarish uchun RWGS reaksiyasini rag'batlantirish uchun katalizator sifatida keng tarqalgan. Misol uchun, Pt/g- Al_2O_3 shunga o'xshash Pt yuklanishida va CO_2 konvertatsiyasida Pt/ CeO_2 ga qaraganda kamroq faol va CO ga nisbatan ko'proq tanlab olingan. Rh qachon RWGS reaksiyasi uchun yana bir faol



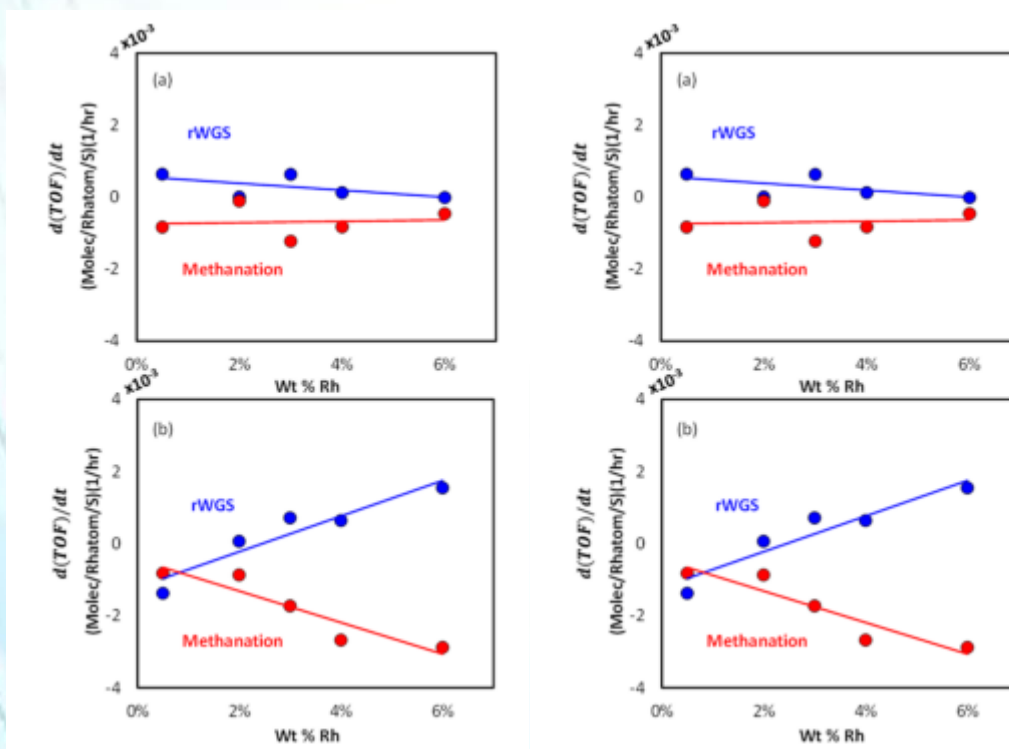
metall edi turli tayanchlarda yotqizilgan (MgO , Nb_2O_5 , ZrO_2 va TiO_2 , 1-jadval). CO_2 : H_2 ning ikki xil nisbati uchun 200°C (2-rasm). Bundan tashqari, Rh/TiO_2 bo'yicha CO va CH_4 selektivligi o'rtasidagi miqdoriy saytga xos korrelyatsiya diffuz aks ettiruvchi infraqizil Fure transform spektroskopiyasi (DRIFTS) o'lchovlari yordamida xabar qilindi. RWGS reaksiyasi faqat izolyatsiya qilingan Rh atomi joylarida sodir bo'lgan, CO_2 metanatsiyasi reaksiyasi Rh nanozarralari bilan o'zaro ta'sirlashgan Rh atomlarida sodir bo'lgan.⁷⁵ PtNi, PtCo va PdNi kabi bimetalik katalizatorlar ham CO_2 gidrogenatsiyasi uchun o'rganilgan. CO .^{73,76} gacha 2-jadval natijalari shuni ko'rsatdiki, bimetalik katalizatorlar bir xil oksid tayanchlarida yotqizilgan monometalik katalizatorlarga qaraganda yuqori faollik va CO selektivligini ko'rsatdi.⁷³ RWGS reaksiyasi orqali CO_2 ning CO ga gidrogenatsiyasi karboksil ($^*\text{HOCO}$) oraliq mahsuloti orqali davom etishi mumkin (1-rasm). Shu bilan bir qatorda, $^*\text{CO}_2$ to'g'ridan-to'g'ri C–O bog'lanish yo'li orqali $^*\text{CO} + ^*\text{O}$ ga ajralishi mumkin va hosil bo'lgan $^*\text{CO}$ CO (g) mahsuloti sifatida desorblanishi mumkin. Zichlikning funktsional nazariyasi (DFT) hisob-kitoblari shuni ko'rsatdiki, CO_2 faollashtirilgan va metall/oksid interfeysida C atomi $^*\text{CO}_2$ ning metall joyiga va CO_2 ning O atomlaridan biri metall kationiga (M^+) bog'langan konfiguratsiya orqali bog'langan.) turli oksidli tayanchlar uchun oksid tayanchining, masalan, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , In_2O_3 va ZnO .^{28,38,47–49,77–80} Metall joylarda molekulyar H_2 ning dissotsiatsiyasi nisbatan oson kechdi va vodorod atomlarining metall maydonlaridan oksid tayanchlariga, masalan, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ga oqib chiqishi ham kuzatildi, bu gidroksillangan oksid yuzalarini hosil qildi.^{81,82} Ayrim hollarda. , masalan, Pt/ SiO_2 51 va Cu/ TiO_2 , 38 $^*\text{CO}_2$ gidrogenatsiyadan o'tdi va $^*\text{HOCO}$ hosil bo'ldi.

Jadval 1. Metall/oksid katalizatorlarida CO_2 konversiyasi va selektivligi bilan reaksiya sharoitlarining qisqacha tavsifi



Fe/TiO ₂ ¹⁶⁸	1:1	270	2	2.65	73	0.0	11.6
Mg/SiO ₂ ⁹³	4:1	450	0.1	0.8	89.7		10.3
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ ¹⁶⁹	1:1	600	1	34.2	97		
Cu-Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ¹⁷⁰	1:1	600	0.1	28.7	79.7		20.3
Pd-Fe/SiO ₂ ⁹³	4:1	450	0.1	44.7	97.2		2.8
Pd-Mg/SiO ₂ ⁹³	4:1	450	0.1	59.2	4.7		95.3
Pd-Li/SiO ₂ ⁹³	4:1	450	0.1	42.6	11.5		88.5
Pd-Ni/SiO ₂ ⁹³	4:1	450	0.1	50.5	11.0		89
PtCo/CeO ₂ ⁷⁶	3:1	300	0.1	3.3	71		
PtCo/ γ -Al ₂ O ₃ ⁷⁶	3:1	300	0.1	5.1	89.4		
PtCo/TiO ₂ ³⁹	2:1	300	0.1	8.2	~99		~1
PtCo/CeO ₂ ³⁹	2:1	300	0.1	9.1	~92		~8
PtCo/ZrO ₂ ³⁹	2:1	300	0.1	7.8	~89		~11
15Ni-5Co/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ ¹⁴⁷	~19	300	2	N/A			100
15Ni-5Co/Zr _{0.75} Ce _{0.25} O ₂ ¹⁴⁷	~19	300	2	N/A			99
15Ni-5Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ ¹⁴⁷	~19	300	2	N/A			98
Fe-Mo/ γ -Al ₂ O ₃ ¹⁷¹	1:1	600	1	~45	~100		
Rh-Fe/TiO ₂ ¹⁶⁸	1:1	270	2	9.16	28.4	1.26	57.2
Co ₂ N/ γ -Al ₂ O ₃ ¹⁷²	~19	300	1.5	~98			~98

metall yoki metall/oksid oraliq joylarida *CO hosil qilish uchun dissotsiatsiyalanadi. *HOCO ning nisbatan kuchliroq bog'lanishi uning faollashuv energiyasining pastligi bilan ajralib chiqishi uchun zarur edi. Boshqa hollarda, masalan, Cu/ZrO₂, 48 *CO₂ afzal dissotsiatsiya

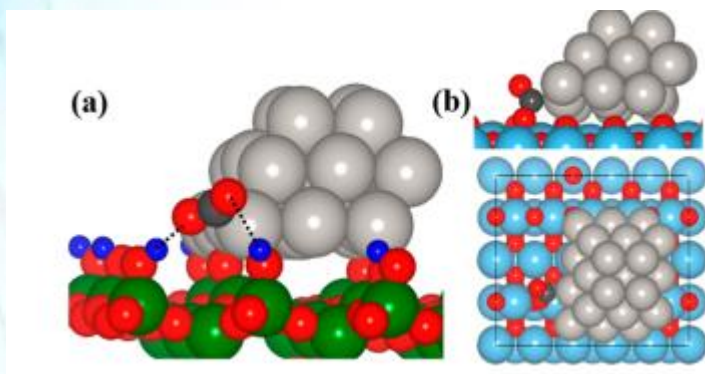


Shakl

2. Oborot chastotasi (TOF) o'zgarish tezligi (d(TOF)/dt) uchun har ikkala reaksiya yo'llari 200 ° C da o'lchangan wt% Rh funktsiyasi sifatida va ozuqa nisbati (a)

$0,25\text{CO}_2:\text{H}_2$ va (b) $10\text{CO}_2:\text{H}_2$. RWGS TOF uchun o'zgarish stavkalari ko'k nuqtalarda va metanatsiya TOF qizil nuqtalarda ko'rsatilgan. Vizual ravshanlik uchun ma'lumotlarga chiziqli mosliklar qo'shiladi. Ref 75 ruxsati bilan qayta ishlab chiqarilgan. Mualliflik huquqi 2015 Amerika Kimyo Jamiyati. DFT va ko'ra uning gidrogenlash ustidan reaksiya kinetik Monte-Karlo (KMC) tadqiqoti Oksid qo'llab-quvvatlovchilarning tabiati CO_2 bilan bog'lanishda bevosita ishtirok etish orqali CO_2 konversiyasiga nisbatan metall/oksid katalizatorlarining faolligiga ta'sir qiladi. Faoliyat nuqtai nazaridan oksidning qaytaruvchanligi muhim ahamiyatga ega, 55 va O-bo'shligi mavjudligi CO_2 adsorbsiyasi uchun joyni ta'minladi, bu esa aks holda qiyin bosqichdir. 83–87 Pt/ SiO_2 da, qaytarilmas tayanch, O vakansiyalari hosil bo'lishi qiyin edi va CO_2 Pt- SiO_2 interfeysida zaif bog'langan; farqli o'laroq, TiO_2 bo'yicha O bo'sh o'rni mavjudligi, kamaytiriladigan yordam ko'p narsani ta'minladi

CO_2 uchun kuchliroq bog'lanish (3-rasm). 51



Shakl 3. (a) Pt/ SiO_2 va (b) Pt/ da CO_2 ning adsorbsion geometriyasi.

TiO_2 . Ref 51 ruxsati bilan qayta ishlab chiqarilgan. Mualliflik huquqi 2016 Elsevier

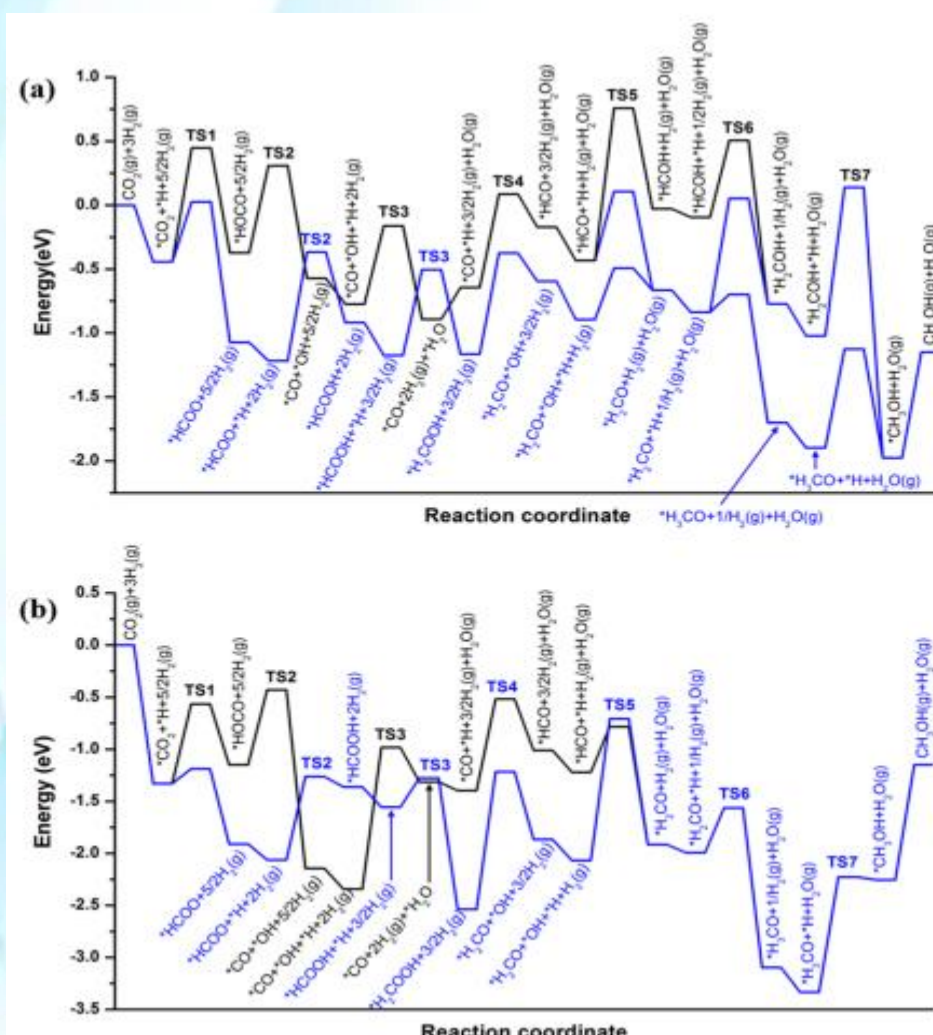
Pt/ TiO_2 dagi CO_2 Pt/ SiO_2 bilan solishtirganda, ehtimol, Pt/ TiO_2 da CO_2 ning CO ga aylanishining eksperimental kuzatilgan yuqori faolligi uchun javobgardir. 51 Selektivlikka ta'siri ko'proq CO. 28,88,89 bog'lanishiga bog'liq. Xuddi shunday CO selektivligi Pt/ TiO_2 va Pt/ SiO_2 da kuzatildi, chunki har ikkala katalizatorda CO asosan Pt bilan o'zaro ta'sir qiladi va CO bog'lanish energiyasidagi o'xshashlik. Pt/oksidlardan tashqari, CO selektivligini aniqlashda CO bog'lanishining ahamiyati Pt qotishmasi/oksidlari va Cu/oksidlari uchun ham kuzatilgan. 38,39 Atrof-muhit



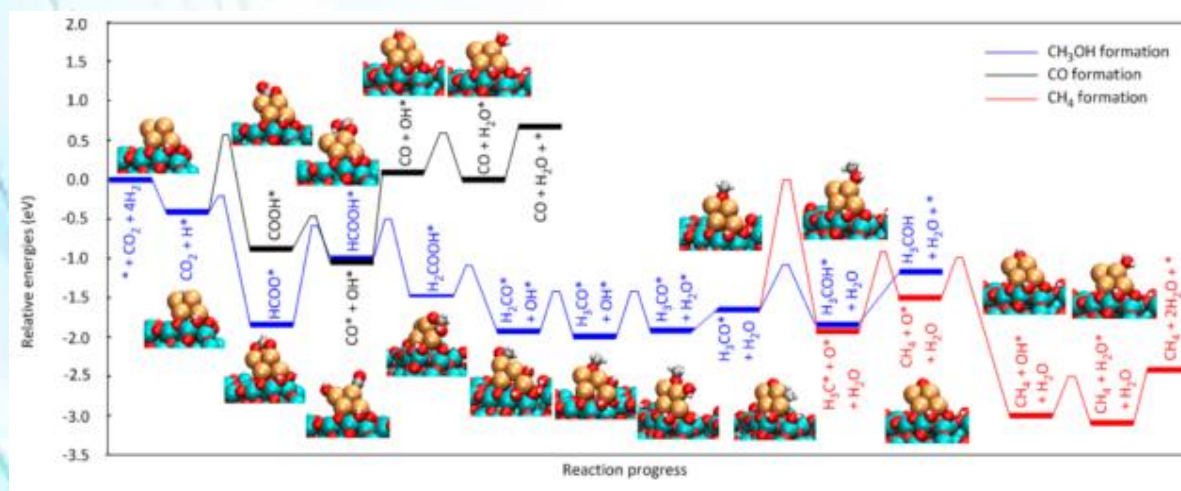
bosimi rentgen-fotoelektron spektroskopiyasi (APXPS) va model sirtlari uchun DFT hisoblarining kombinatsiyasi va transmissiya elektron mikroskopiyasi (TEM), Fourier transform infraqizil (FTIR) spektroskopiyasi, DRIFTS va tegishli kukunli katalizatorlar uchun kengaytirilgan rentgen yutilish nozik strukturasi (EXAFS) tahlillari yordamni TiO_2 dan CeO_2 va ZrO_2 ga o'zgartirish CO_2 gidrogenatsiyasiga ta'sir qilmasligini ko'rsatdi. PtCo qotishmasining yo'li; ammo, CO selektivlik katta ta'sir ko'rsatdi.³⁹ PtCo/oksid katalizatorlarida CO_2 gidrogenatsiyasi paytida qayd etilgan FTIR spektrlarini ko'rsatadi. 2358 cm^{-1} da $\nu(\text{C}=\text{O})$ tebranish rejimlari 2170 cm^{-1} da $\nu(\text{C}=\text{H})$ va 3016 cm^{-1} da $\nu(\text{C}=\text{H})$ ishlatilgan. mos ravishda CO_2 , CO va CH_4 mavjudligini kuzatish. PtCo/ TiO_2 da CO ga mos keladigan o'tkir tarmoqli edi.

CO_2 ni CH GA GIDROGENLASH

H_2 orqali CO_2 ni CH_4 ga aylantirish yoki CO_2 metanatsiyasi, $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, sintetik tabiiy gaz ishlab chiqarishning istiqbolli usuli hisoblanadi. 1-jadvalda jamlanganidek, turli oksidlarda qo'llab-quvvatlanadigan Ni katalizatorlari, SiO_2 , 118,119 Al_2O_3 , 120–123 TiO_2 , 124 CeO_2 , 125–127 va ZrO_2 127,128 CO_2 metanatsiyasi reaksiyasini rag'batlantirishi ko'rsatilgan. Ni asosli katalizatorlarning faolligi



Shakl 12. RWGS + CO-Hydro va format yo'llari orqali (a) $\text{Ti}_3\text{O}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$ va (b) $\text{Zr}_3\text{O}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$ da $\text{CO}_2(\text{g})$ ning $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ ga gidrogenatsiyasi uchun potentsial energiya diagrammalari. TS" o'tish holatiga mos keladi. ref38 ruxsati bilan qayta ishlab chiqarilgan. Mualliflik huquqi 2016 Amerika kimyo jamiyati



Shakl 13. Al_2O_3 tomonidan qo'llab-quvvatlanadigan Cu_4 klasterlarida CO_2 ni CH_3OH , CO va CH_4 ga kamaytirishning hisoblangan reaksiya yo'llari. O'qishni



yaxshilash uchun "H₂" boshlang'ich holatdan keyin yorliqlardan olib tashlandi. Ref 117 ruxsati bilan qayta ishlab chiqarilgan. Mualliflik huquqi 2015 Amerika Kimyo Jamiyati. CO₂ uchun metanatsiya ikkinchi metallar yoki boshqa oksidlar qo'shilishi bilan ta'minlanishi aniqlandi.^{93,129,130} Masalan, qimmatbaho metallar Rh yoki Ru va Ni o'rtasidagi sinergiya Ni asosidagi CexZr_{1-x}O₂ katalizatorlarining faolligi va selektivligi bo'yicha ham kuzatildi.¹²⁹ Bundan tashqari, Ni yuklanishi ham faollikda va CO₂ metanatsiyasi uchun selektivlikda katta rol o'ynadi. Yaqinda o'tkazilgan eksperimental tadqiqot shuni ko'rsatdiki, Ni/g-Al₂O₃ katalizatorining CO₂ konversiyasi va CH₄ selektivligi Ni tarkibiga ta'sir qiladi va Ni yuklanishining og'irligi 20% eng yuqori faollik va selektivlikni ko'rsatdi.¹²⁰ Oksidlarda qo'llab-quvvatlanadigan Ru¹³⁰⁻¹⁴⁰ va Rh^{75,141} (1-jadval) ham keng o'rganildi. Ru/TiO₂ katalizatorlarida HRSTEM va XPS o'lchovlari SMSI tufayli Ru zarralarining TiO₂ qo'llab-quvvatlashi bilan inkapsulyatsiyasini ko'rsatdi. Vaqt o'tishi bilan in situ EXAFS o'lchovlari H₂O ning mavjudligi CO₂ adsorbsiyasi va dissotsiatsiyasi uchun OH guruhini rag'batlantirish tufayli Ru/TiO₂ katalizatorlarining CH₄ selektivligini oshirganligini ko'rsatdi. Ni, Co yoki Pd.¹³¹ doping bilan bog'liq. Ikkilamchi oksid yoki metall komponentni qo'shishning umumiy tezlikka ta'sir etuvchi ta'siri, shuningdek, Ru/Al₂O₃ uchun mos ravishda CeO₂ ¹³⁰ va Pd/SiO₂ qo'shilishi bilan Mg,⁹³ qo'shilishi bilan kuzatilgan. CO₂ni CH₄ ga gidrogenlashning mumkin bo'lgan yo'llari 1-rasmda jamlangan. ^{39,51,124,132,139,140,143-145} CH₄ hosil bo'lishi to'g'ridan-to'g'ri C-O bog'lanishi, RWGS + CO-Hydro va format yo'llari orqali sodir bo'lishi mumkin. To'g'ridan-to'g'ri C-O bog'lanish yo'li bo'ylab *CO₂ *CO va *O ga ajraladi va hosil bo'lgan *CO *O va *C ni hosil qilish uchun dissotsiatsiya reaksiyasidan o'tadi, keyinchalik u CH₄ ga vodorodlanadi. ¹⁴Shu bilan bir qatorda, *CO ni *CH + *O ga ajraladigan *HCO ga gidrogenlanishi mumkin va *CH CH₄ ga vodorodlanadi. ¹²⁴ RWGS + CO-Hydro yo'li bo'ylab *HCOH, *H₂COH yoki *H₃CO ning C-O bog'lanishi CH_x ni hosil qilish uchun keyingi gidrogenatsiya reaksiyalariga duchor bo'lgan CH_x turlarining shakllanishiga olib keladi. Format yo'li bo'ylab CH₄ hosil bo'lishi H₂COH yoki H₃CO dagi C-O bog'lanishi orqali sodir bo'ladi.⁵¹ Shuning uchun CH₄ selektivligi



Oxir oqibat, H_xCO turlaridagi C-O bog'lanishining ajralishi va ularning gidrogenatsiya reaksiyalari o'rtasidagi raqobat bilan aniqlanadi.^{39,51} Shunday qilib, barcha uchta yo'l bo'ylab H_xCO turlarining C-O bog'lanish ajralishi muhim bosqichdir va ehtimol umumiy CH_4 selektivligini aniqlaydi. CO_2 gidrogenatsiyasida Metall/oksid katalizatorlarida CO va CH_3OH ishlab chiqarish bo'yicha mexanik tadqiqotlar bilan solishtirganda, CH_4 ishlab chiqarishga kamroq e'tibor qaratildi. Ni/g- Al_2O_3 katalizatorlarida CO_2 metanatsiyasining kinetikasi C-O bog'lanishning to'g'ridan-to'g'ri ajralish yo'liga mos kelishi aniqlandi, bunda tezlikni cheklovchi bosqich adsorbsiyalangan $*CO$.¹²¹ ning keyingi dissotsiatsiyasi edi. Ru(0001) da CO_2 metanatsiyasining batafsil mexanizmlari qo'shma DFT hisob-kitoblari va mikrokinetik modellashirish yo'li bilan o'rganildi.¹⁴⁶ Aniqlanishicha, CH_4 hosil bo'lishi birinchi navbatda $*CO_2$ ning $*CO+*O$ ga to'g'ridan-to'g'ri dissotsiatsiyasi, so'ngra bir necha bosqichlardan iborat: gidrogenatsiyalash orqali sodir bo'lgan. $*CO$ dan $*HCO$ ga, $*HCO$ ning $*CH + *O$ ga dissotsilanishi va $*CH$ ni gidrogenlanishi $*CH_4$ ga. $*HCO$ ning $*CH + *O$ ga dissotsilanish reaksiyasi st

Pt/oksid va Cu/oksid katalizatorlarida CH_4 hosil bo'lish mexanizmi yaxshi tasvirlangan, ammo katalizatorlar CO yoki CH_3OH ga nisbatan yuqori selektiv bo'lgan.^{51,117} Pt/ CeO_2 yoki Pt/ ZrO_2 ga ikkilamchi Co komponentining qo'shilishi selektivlikni ko'proq sozlagan. CH_4 CO bo'lmaganidan ko'ra, CO hali ham asosiy mahsulot bo'lib kelgan.³⁹ DFT hisob-kitoblariga ko'ra, CH_4 hosil bo'lishi RWGS reaksiyasi orqali PtCo/oksid interfeysidagi $*H_3CO$ oraliq mahsuloti orqali sodir bo'lgan (14-rasm).³⁹ H_3CO oraliq mahsulotining mavjudligini DFT bashorati a

PtCo/ ZrO_2 kabi PtCo/oksidlarda CH_4 hosil bo'lishining kashshofi ham tegishli tajribalarda tasdiqlangan.³⁹ 13-rasmda ko'rsatilganidek, $*H_3CO$ ham CH_4 ishlab chiqarish uchun C-O bog'lanishining kashshofi bo'lgan. Cu_4/Al_2O_3 bo'yicha; ammo, C-O bog'lanish yorilishi raqobat qila olmadi

Shakl 14. Model gidroksillangan $Ti_3O_6/PtCo(111)$ (a) va $Zr_3O_6/PtCo(111)$ (b) sirtlarida RWGS + CO-Hydro yo'llari CO va CH_4 sintezlovchi potentsial energiya diagrammalari. Ref 39 ruxsati bilan qayta ishlab qayta ishlash. Mualliflik huquqi 2016 Wile



* H_3CO ning gidrogenlanishi bilan, natijada CH_3OH hosil bo'ldi CO_2 gidrogenatsiyasining asosiy mahsuloti.¹¹⁷

Umuman olganda, metall/oksid katalizatorida CO_2 metanatsiyasining bir necha bosqichlari RWGS + CO-Hydro va CH_3OH hosil bo'lishi uchun format yo'llaridagi bosqichlarga o'xshaydi. CO_2 gidrogenatsiyasining CH_3OH yoki CH_4 ga nisbatan selektivligi birinchi navbatda C-O bog'lanish yo'llari va HxCO turlarining gidrogenatsiyasi o'rtasidagi raqobat bilan belgilanadi. CO_2 gidrogenatsiyasida metall/oksid katalizatorlarining selektivligini CH_3OH ga emas, balki CH_4 ga sozlash uchun metall/oksid interfeyslari C-O bog'lanishini osonlashtirish uchun HxCO turlarini bog'lashni kuchaytirishi kerak.

Kesish.

XULOSA

CO_2 ning kimyoviy transformatsiyasi, ammo uning yuqori termokimyoviy barqarorligi tufayli qiyin bo'lsa-da, CO_2 dan foydalanish va energiyani kimyoviy energiya shaklida saqlashning potentsial usullaridan biridir. Eksperimental va atomistik nazariy simulyatsiyalarga asoslangan so'nggi yutuqlar shuni ko'rsatdiki, CO_2 faollashtirilib, keyinchalik metall/oksid interfeysida mavjud bo'lgan ko'p funktsiyali katalitik maydonlardan foydalangan holda metall/oksid katalizatorlarida C1 uglerod birikmalariga gidrogenlanadi.^{28,38,39} Metall/oksid interfeysidagi asosiy reaksiya oraliq moddalarining bog'lanish kuchlari CO_2 gidrogenlash reaksiyalarida reaksiya yo'llari va selektivligini aniqlab berishi ko'rsatilgan. Oksidlar o'rtacha harorat va bosimlarda qo'llab-quvvatlanadigan Au, Pd, Cu katalizatorlarida CO_2 ning CO va/yoki CH_3OH ga aylanishiga yordam berishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. 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.



2. Kuyboqarov O., Egamnazarova 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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).
7. 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.
8. Куйбокаров О.Э., Бозоров О.Н., Файзуллаев Н.И., & Хайдаров О.У.У. (2021). СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕРОДОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГАЗА ПРИ УЧАСТИИ CO-FE-NiZrO₂/ВКЦ (ВЕРХНИЙ КРЫМСКИЙ ЦЕОЛИТ). Universum: технические науки, (12-4 (93)), 72-79.



9. 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.
10. 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-FeOON. Turkish Online Journal of Qualitative Inquiry, 12(3).
11. О.Э.Куйбокаров., Т.Х.Сайфуллаев Конверсия метана в карбонат на молибденовых и цирконийных катализаторах *Univsum: технические науки*. Выпуск: 12(117) Декабрь 2023 год.
12. О.Э.Куйбокаров. Контроль качества препарата самарий^{153sm}-оксобифор *Univsum: технические науки*. Выпуск: 3 (120) март 2024 год.
13. Qo‘yboqarov O.E. Metanni karbonatli konversiyalanishi Sanoatda raqamli texnologiyalar 2(1). (2024).
14. Oybek Kuybokarov, Muradulla Karshiyev, Ganisher Rakhimov, Research of the catalytic properties of a catalyst selected for the production of high-molecular weight liquid synthetic hydrocarbons from synthesis gas E3S Web Conf. III International Conference on Actual Problems of the Energy Complex: Mining, Production, Transmission, Processing and Environmental Protection (ICAPE2024) Volume 498, 2024.