



СИНТЕЗ-ГАЗДАН ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР УГЛЕВОДОРОДЛАР ОЛИШ ВА КАТАЛИЗАТОРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРИ

¹Тўраев.Б.Ф., ²Зулфиқорова.О.Ш., ³Файзуллаев Н.И.

¹Самарқанд давлат университети академик летсий

²Самарқанд шаҳаридаги 63-умумий ўрта таълим мактаби

³Самарқанд давлат университети

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7192418>

ARTICLE INFO

Received: 01st October 2022

Accepted: 05th October 2022

Online: 13th October 2022

KEY WORDS

синтез-газ, юқори молекуляр
углеводородлар,
катализатор, ИҚ-спектр,
дифрактограмма.

ABSTRACT

Мақолада синтез-газдан юқори молекуляр углеводородлар олиш реакцияси ва ушбу жараёнда ишлатилган $Co-Fe-Ni-ZrO_2$ /ЮКЦ таркибли катализаторнинг физик-кимёвий характеристикалари ўрганилган. метан ҳосил бўлишида селективликнинг ошишига, бир томондан, синтез ҳарорати кўтарилиши сабабли метан ҳосил бўлиш марказларида CO нинг гидрогенлаш реакциясининг тезлашиши ва тсеолит ғоваклари орқали турли хил тезликда CO ва H_2 диффузияларининг натижасидир. компонентларни аралаштириш йўли билан тайёрланган композит катализатор учун оксид ва оксиднинг ўзаро таъсири топилмади, тсеолитнинг ғоваклари кобальт билан тўсиб қўйилмайди, бу эса реактивларни углеводород синтезининг фаол қисмига самарали этказиб беришга имкон беради.

КИРИШ

Нефтга альтернатив бўлган таркибида углерод тутган мабаалардан мотор ёқилғисини олиш усулларида энг истиқболли усулларида бири GTL технологияси ҳисобланади. Синтетик ёқилғилар нефть маҳсулотларидан фарқли ўлароқ амалда ароматик моно- ва полициклик бирикмалар, органик олтингугурт ва азот бирикмаларини таркибида тутмайди ва экологик жиҳатдан тоза бўлиб, юқори даражада сифатли истеъмолга яроқли ёқилғи ҳисобланади [1-5]. Табиатда синтетик ёқилғининг хом ашё базаси кенг тарқалган бўлиб, улар таркибида

углерод тутган материаллар-табiiй, нефть йўлдош газлари, кўмир, биомасса ва бошқалардан таркиб топган [6-11].

GTL технологияси қуйидаги босқичларни ўз ичига олади: синтез газини олиш (CO_2 ва H_2 лар аралашмаси); синтез газини Фишер-Тропш усули билан углеводородларга каталитик айлантириш; маҳсулотларни бензин (C_5-C_{10}), дизель ($C_{11}-C_{18}$), воск (C_{19+}) фракцияларига ажратиш [12-14].

GTL технологик жараёнида блоклиндулли бажарилган мобил технологияси содда аппаратураларни нефть йўлдош газларини ва ишлатилган газ конларининг паст босимли



газларини кон шароитида қайта ишлашда қўллаш имконини беради. Бундай нисбатан катта бўлмаган масштабда GTL технологияларни ва ускуналарни CompactGTL, Velocys, Chevron, Инфратехнология, Газохим Техно компаниялари томонидан ишлаб чиқилган [15].

ТАЖРИБА ҚИСМИ

CO ва H₂ дан углеводородларни синтез қилишда катализаторларнинг каталитик хусусиятлари 30 см³ кварс билан тўлдирилган (катализатор қатлами 10 см³) оқимли изотермик реакторда қуйидаги мақбул шароитда текширилди: ҳарорат оралиғи 280-300°C, 0.5 мпа ва газ оқимининг ҳажмий тезлиги (гхт) 1000 соат⁻¹. баланслашган тажрибалар камида 150 соат давомида амалга оширилди, кирувчи ва чиқувчи газ таркиби таҳлил қилинди ва олинган углеводородлар ва реактсия сувлари миқдориқайд этилди.

углеводородларни синтез қилиш катализаторларининг фаоллиги қуйидаги кўрсаткичлар бўйича баҳоланди: CO конверсияси, углеводородлар учун селективлик ва унумдорлик. ҳисоблаш хатоси 2,5% дан ошмади. CO конверсияси қуйидаги формула бўйича ҳисоблаб чиқилди:

$$X_{CO} = \frac{V_{vх} \cdot c(CO)_{vх} - V_{vix} \cdot c(CO)_{vix}}{V_{vх} \cdot c(CO)_{vх}} \cdot 100\%$$

синтез маҳсулотларининг таркибини аниқлаш. газсимон синтез маҳсулотларининг таркиби иссиқлик ўтказувчанлик детектори билан жиҳозланган "кристалл 5000" (хроматек, россия) хроматографида газ адсорбсион хроматографияси ва фаол ҳайсеп р

фазаси ва нах молекуляр элаклари бўлган иккита колонка билан таҳлил қилинди. таҳлил режими 8°C/мин иситиш тезлиги билан ҳароратни дастурлаш мумкин.

C₅₊ углеводородларининг таркиби капилляр газсуюқ хрома-масс-спектрометрик усули билан мсд 5975C масс-селектив детектори билан жиҳозланган газ хроматограф (агилент, ақш)да аниқланди.

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

CO ва H₂ дан углеводородларни синтез қилиш пайтида намуналарнинг каталитик хусусиятларини ўрганиш 290°C ҳароратда, 0.5 мпа босимда, газнинг ҳажмий тезлиги 1000 соат⁻¹ ва H₂/CO=2 нисбатда амалга оширилди. Катализаторни тутиб турувчи модда сифатида Навбаҳор бентонитидан олинган юқори кремнийли цеолит ишлатилди. олинган экспериментал маълумотлар 1-жадвалда келтирилган.

CO нинг конверсия даражасининг синтез ҳароратига боғлиқлигини таҳлил қилиш шуни кўрсатадики, композит катализатор фт-синтезида сингдириш катализаторларига қараганда юқори фаолликни намойиш этади. кобалт контсентратсиясининг 3 баравар пасайишига қарамай, композит катализатор иштирокида фт-синтези ҳароратининг 290°C га кўтарилиши CO нинг конверсиялаш даражаларини 74,2% га ва углеводородлар C₅₊ бўйича 91,7 кг/м³_{кат}·соат унумдорликка эришишга имкон беради. фт-синтез катализатори Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ учун ўхшаш кўрсаткичлар билан солиштириш мумкин (1-жадвал).

1-жадвал.

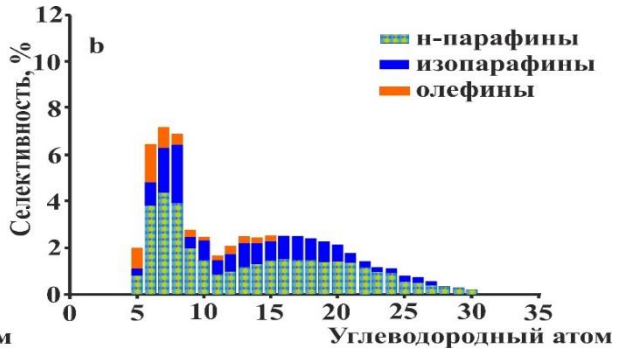
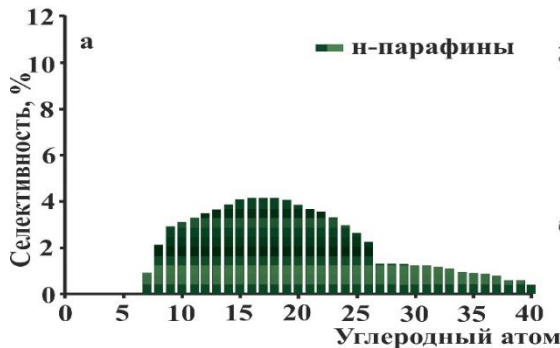
катализаторлар синовининг натижалари

катализатор	C _{co} , %	T, °C	X _{co} , %	селективлик, %				ГC ₅₊ , кг/м ³ кат·соат
				CH ₄	C ₂ -C ₄	CO ₂	C ₅₊	
Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ	20,8	225	76,2	16,1	10,4	1,4	72,1	115,0

изоҳ: X_{co} - CO нинг конверсия даражаси; ГC₅₊ - C₅₊ углеводородлар учун унумдорлик.

гибрид катализаторлар
намуналари **Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ**
катализаторига нисбатан C₅₊
углеводородлар ҳосил бўлишининг
селективлигини 58-66% даражагача

пасайиши билан тавсифланади. бу
оралиқ жараёнларнинг кучайиши -
метан ва углеводородларнинг C₂-C₄
ҳосил бўлиши, сув газининг реактсияси
билан боғлиқ.



1-расм. катализаторлар иштирокида олинган C₅₊ углеводородларнинг молекуляр-масса тақсимооти: а - Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ; б - сингдирувчи, таркибида 6,5% кобалт.

гибрид катализаторлар таркибида тсеолитдан фойдаланиш молекуляр-масса тақсимооти ашф тенгласига бўйсунмайдиган C₅₊ углеводородларни олиш имконини беради. максимал ммд C₅-C₁₀ углеводородларига тўғри келади. маҳсулотлар асосан суяқ углеводородлардан иборат. сингдирувчи катализаторлар учун C₅-C₁₈ углеводородлар ҳосил бўлишида селективлик 46-49%, композитсион учун 62.6% ни ташкил қилади (1-расм). шундай қилиб, ҳосил бўлган ташувчига сингдириш орқали кобалтни аралаштириш ва кобалтни чўктириш усулларида фойдаланиш гибрид катализаторларнинг физик-кимёвий ва

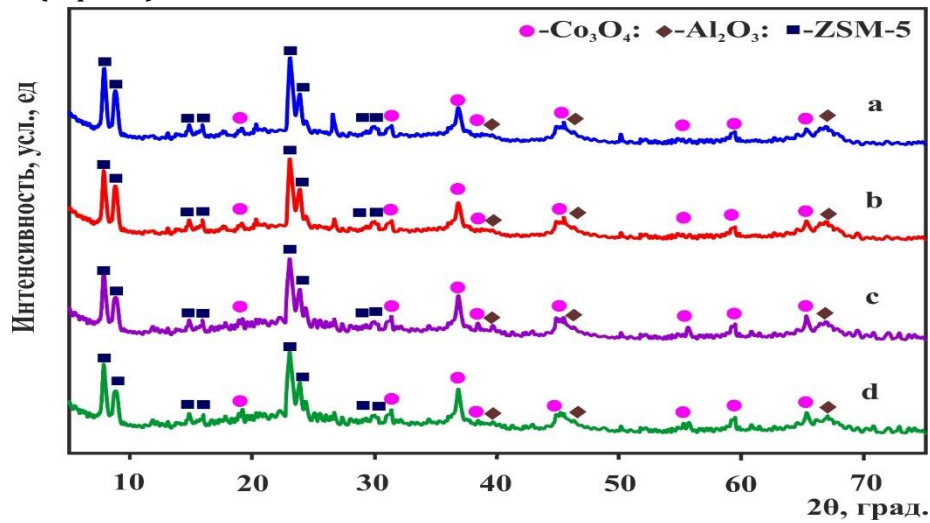
каталитик хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди.

кремний оксидида мҳаллийлаштирилган композит катализаторда кислота маркази Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ катализаторидаги кремний оксиди устида жойлашган кобалт билан тўсиб қўйилмайди. углеводородлар учун ҳам ташқи, ҳам ички марказлар мавжуд, бунинг натижасида композит катализатор гидротизоллаш реактсияларида фаолликни оширади - суяқ углеводородларнинг миқдори 95% га этади.

катализаторларнинг тузилиши ва фазавий таркиби

рфа ва иқ спектроскопияси ёрдамида катализаторларнинг фазавий

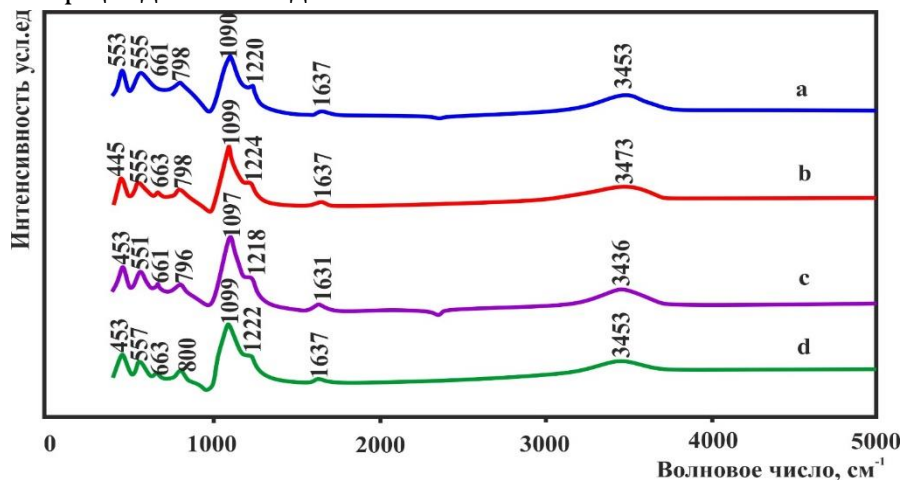
таркиби ва тузилиши ўрганилди. барча намуналар учун рентгенографик тасвири бир хил (2-расм).



2-расм. Таркибида турли хил миқдорда кобальт сақлаган катализаторларнинг дифрактограммалари, %: а - 4.2; б - 6,3; с - 7,4; д - 8.4

Co₃O₄ заррачаларининг ўлчамлари 10-12 нм оралиғида ўзгариб туради, катализатор таркибидаги таркибий қисмларнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган Co₃O₄ тузилишидаги элементар ячейка параметри 8.088 Å даражасида оғишлар қайд этилмайди.

иқ-спектроскопия маълумотларига кўра, кобальт оксидининг катализатор таркибий қисмлари билан ўзаро таъсири кузатилмайди (3-расм).



3-расм - турли кобальтли таркибдаги катализаторларнинг иқ спектрлари, %: а - 4.2; б - 6,3; с - 7,4; д - 8.4

катализаторларда таркибини кўпайтириш орқали Co²⁺ ва Co³⁺ тебранишларига мос келадиган ютилиш полосаларининг интенсивлиги ошади. 3000-3700 см⁻¹, 1600-1650 см⁻¹ ва 750-850 см⁻¹ оралиғида

ютилувчи полосаларнинг сирт гидроксил гуруҳлари тебранишларига, кристалланиш сувиға ва ал-о боғланишиға тааллуқли интенсивлиги ўзгаради, бу композитсион катализаторлар таркибидаги алюминий



оксиди миқдорининг пасайиши билан боғлиқ.

ХУЛОСА

Шундай қилиб, синтез-газдан юқори молекуляр углеводородлар олиш реакцияси ва ушбу жараёнда ишлатиладиган Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦтаркибли катализаторнинг физик-кимёвий характеристикалари ўрганилди. метан ҳосил бўлишида селективликнинг ошишига, бир томондан, синтез ҳарорати кўтарилиши сабабли метан ҳосил бўлиш марказларида СО нинг гидрогенлаш реактсиясининг тезлашиши ва тсеолит ғоваклари орқали турли хил тезликда СО ва Н₂ диффузияларининг натижасидир. гибрид катализаторлар иштирокида синтез қилинган углеводородларнинг барча фракцияларида иккиламчи ўзгаришлар (крекинг, изомеризатсия) маҳсулотларининг катта миқдори –

изопарафинлар ва олефинлар топилган. изопарафинларнинг кўпгина миқдори композитсион катализатор учун қайд этилган – изо/н параметри 0,6 га тенг, бу иккинчи даражали жараёнларнинг кучайишига ёрдам бериши керак. шу билан бирга, C₅₊ углеводородлар таркибида суюқ углеводородларнинг миқдори (C₅-C₁₈) тахминан 83% ни ташкил этади, бу эса композит катализаторга нисбатан 12% камдир.

компонентларни аралаштириш йўли билан тайёрланган композит катализатор учун оксид ва оксиднинг ўзаро таъсири топилмади, тсеолитнинг ғоваклари кобальт билан тўсиб қўйилмайди, бу эса реактивларни углеводород синтезининг фаол қисмига самарали этказиб беришга имкон беради.

References:

1. Алхимов, С.А. Природа активных центров гибридных металл-цеолитных катализаторов синтеза Фишера-Тропша / С.А. Алхимов, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. но 5. С. 1176-1182.
2. Алхимов, С.А. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша для получения фракции углеводородов C₅-C₈/ С.А. Алхимов, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов // Катализ в промышленности. 2013. но 4. С. 31-41.
3. Пат . РФ 2493913Российская Федерация, МПК 601ж 37/04, 601ж 37/02, 601ж 35/00, 601ж 37/16, 601ж 23/75, C07C 1/04. Способ получения кобальтового катализатора синтеза жидкихуглеводородов по методу Фишера-Тропша / Протасов О.Н., Мамонов Н.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Алхимов С.А.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенныйцентрисследованийиразработок». – но 2012136251/04; заявл. 24.08.2012; опубл. 27.09.2013, Бюл. но 27.
4. рю, ж.-х., фисчер-тропсч сйнтхесис он СО-ал2о3-(промотер)/зсм5 хйбридсаталйстс фор тхе продустион оф гасолине ранге хйдросарбонс / ж.-х. рю, с.-х. канг, й.-ж. лее, к.-W. жун // кореан жоурнал оф чемисал энгинееринг. 2015. в. 32. п. 1993-1998.
5. дарамола, м.о. Эффест оф СО2 СО-феединг он тхе СОнверсион оф сйнгас деривед фром waste то лиқуид фуел овер а би-фунстионал СО/х-зсм-5 саталйст / м.о. дарамола, к. матамела, о.о. садаре // жоурнал оф энвиронментал чемисал энгинееринг. 2017. в. 5. п. 54-62.



6. сартипи, с. ван дижк, ж.е., гасСОН, ж.е, каптеижн, ф. товард бифунстионал саталйтс фор тхе дирест СОНверсион оф сйнгас то гасолине ранге ҳйдросарбонс: ҳ-зсм-5 СОатед СО версус ҳ-зсм-5 суппортед СО / с. сартипи, ж.е. ван дижк, ж.е. гасСОН, ф.каптеижн // апплиед Саталйсис а: генерал. 2013. в. 456. п. 11-22.
7. чен, с. зсм-5 сеед-графтед сба-15 ас а ҳигҳ перформансе суппорт фор СОбалт фисчер-тропсч сйнтҳесис саталйтс / с. чен, С. Ванг, ж. ли, й. зҳанг, ж. ҳонг, х. Вен, С. лиу // Саталйсис ссиенсе анд течнологй. 2015. в. 5. п. 4985-4990.
8. луа, п. спуттеред нано-СОбалтон ҳ-усй зеолите фор селестивелй СОНвертинг сйнгас то гасолине / п. луа, ж. сун, п.и зху, т. абе, р. янг, а. тагучи, т. витидсант, н. тсубаки // жоурнал оф энергй чемистрй. 2015. в. 24. п. 637-641.
9. яо, м. new инсигҳт инто тхе астивитй оф зсм-5 суппортед СО анд СОрубифунстионал фисчер-тропсч сйнтҳесис саталйтс / м. яо, н. яо, й. шао, қ. ҳан, С. ма, С. юан, С. ли, х. ли // чемисал энгинееринг жоурнал. 2014. в. 239. п. 408-415.
10. жонг, с. ж. редустион беҳавиор анд саталйтис пропертиес оф СОбалт СОНтаининг зсм-5 зеолитес / с. ж. жонг, с. ченг // апплиед Саталйсис а: генерал. 1995. т. 126. п. 51-66.
11. ҳао, қ.-қ. СО/пилларед Слай бифунстионал Саталйтс фор СОНтроллинг тхе продуст дистрибутион оф фисчер-тропсч сйнтҳесис / қ.-қ. ҳао, г.-W. Ванг, з.-т. лиу, ж. лу, з.-W. лиу // индустриал & энгинееринг чемистрй ресеарч. 2010. в. 49. п. 9004-9011.
12. еспиноса, г. Саталйтис беҳавиор оф СО/(наноβ-зеолите) бифунстионал саталйтс фор фисчер-тропсч реактионс / г. Эспиноса, ж.м. домінгуез, п. моралес-пачеСО, а. тобон, м. агуилар, ж. бенітез // Саталйсис тодай. 2011. в. 166. п. 47-52.
13. сартипи, с. инсигҳтс инто тхе Саталйтис перформансе оф месопороус ҳ-зсм-5-суппортед СОбалт ин фисчер-тропсч сйнтҳесис / с. сартипи, м. албертс, в. п. сантос, м. насалевич, ж. гасСОН, ф. каптеижн // чемСатчем. 2014. в. 6. п. 142-151.
14. нгамчаруссривичаи, С. астиве анд селестиве бифунстионал Саталйтс фор гасолине продустион тхроугҳ а слуррй-пҳасе фисчер-тропсч сйнтҳесис / С. нгамчаруссривичаи, а. имйим, х. ли, к. фужимото // индустриал & энгинееринг чемистрй ресеарч. 2007. т. 46. п. 6883-6890.
15. лиу, й. фисчер-тропсч реактион он а тҳермаллй СОНдустиве анд реусабле силиСОН Сарбиде суппорт / лиу й., о. Эрсен, С. менй, ф. луск, С. пҳам-хуу // чем. рев. -2014. -вол. 7, - п. 1218-1239.