

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ СИНТЕЗ-ГАЗДАН ОЛИНИШ УСУЛИ

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

¹Самарқанд давлат университети академик летсий

²Самарқанд шаҳаридаги 63-умумий ўрта таълим мактаби

³Самарқанд давлат университети

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7193046>

АННОТАЦИЯ

Мақолада синтез-газдан юқори молекуляр углеводородларнинг олиниш имкониятлари ўрганилган. Бунда иккита хроматографик устун ишлатилди. СО ва N₂ ни ажратиш учун СаА (3м х 3 мм) молекуляр элаклар билан тўлдирилган устун қўлланилди. Ҳарорат режими: изотермик, 80°C. Газ-ташувчи –гелий, 20 мл/мин. СО₂ ва C₁-C₄ ни ажратиш учун НayeSep (3 м х 3 мм) билан тўлдирилган устун қўлланилган. Ҳарорат режими: дастурланган, 80-200°C, 8°C/мин. Газ-ташувчи –гелий, 20 мл/мин. Кобальт таркибининг 4.2% дан 7.5% гача ошиши 45,5-75,6% оралиғида СО конверсия даражасини ва C₅+ углеводородларнинг маҳсулдорлигини 66,1-106,0 кг/м³_{кат} соатга ошишига олиб келади. Кобальт концентрациясининг 8,4 % га янада ошиши каталитик фаолликнинг ёмонлашувига олиб келади, СО конверсия даражаси 71,5% га, углеводород унумдорлиги еса C₅+ – 100,5 кг/м³_{кат}·соат га камаяди.

Калит сўзлар: катализатор, синтез-газ, углеводород, хроматограмма, кобальт, темир, никель, цирконий.

КИРИШ

Охирги ўттиз йилда нефть хом ашёсини муқобил хом ашё-табиий газ ёки кўмирга алмаштириш билан боғлиқ бўлган тадқиқотлар кенг тарқалди. Энг истиқболли усуллардан бири ушбу хом ашё турларининг углерод ва водород оксиди аралашмасига айланиши ва улардан углеводород маҳсулотларининг кейинги синтези ҳисобланади (Фишер-Тропш синтези)[1-5].

Ҳозирги вақтда СО ва Н₂ дан Fe- ва Со-катализаторлардан алифатик углеводородлар аралашмаси олинмоқда[6-8]. Линияли алканлар синтезининг селектив катализаторлари бўлиб Со-тизимлар ҳисобланади[9-12]. Бироқ, мавжуд контактлар n-парафинлар ҳосил бўлиши хусусида етарлича юқори бўлмаган фаоллик ва селективликка эга.

СО ва Н₂ дан углеводородлар синтезида фаолликни ошириш мақсадида Со-контактларни промокация қилиш учун VIII гуруҳ ўтиш металлари қўшимчалари ишлатилади. Айниқса промоция қиладиган металл хусусияти

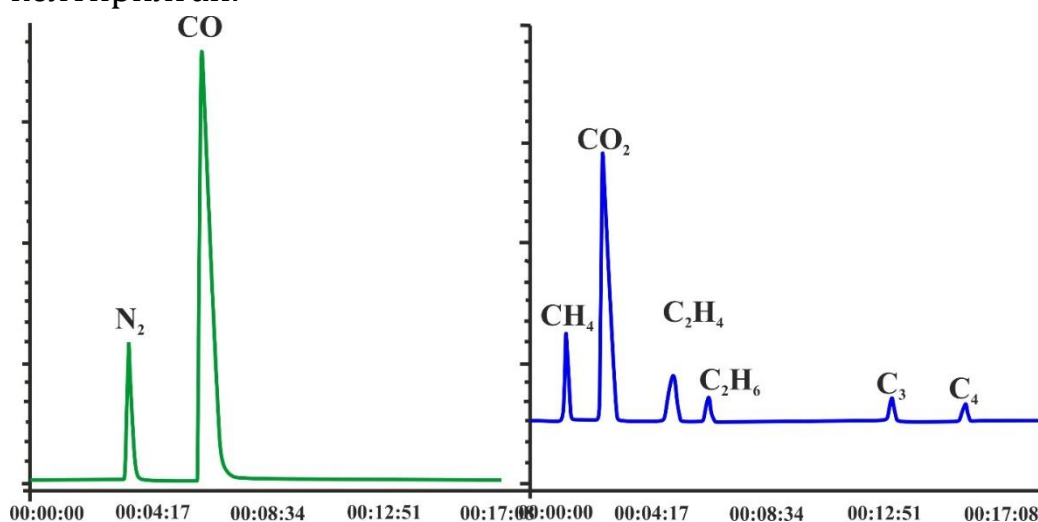
таъсири, унинг катализатор таркибидаги концентрацияси, шунингдек дастлабки ишлов бериш (тиклаш, оксидлаш-тиклаш ва тиклаш-оксидлаш-тиклаш) усулларининг Фишер-Тропш синтезида унинг фаоллиги ва селективлигига таъсирини ўрганиш бўйича мунтазам тадқиқотларни ўтказиш муҳим ҳисобланади[13-15].

Ушбу ишнинг мақсади бўлиб таркибида кобальт бўлган катализаторлар иштирокида CO ва H_2 дан углеводородлар синтезининг ўзига хос хусусиятларини ўрганиш ҳисобланади.

ТАЖРИБА ҚИСМИ

Катализаторлар таркибининг каталитик характеристикаларга таъсирини аниқлаш учун $290^{\circ}C$ ҳароратда, 0.5 МПа босим, 1000 соат^{-1} ҳажм тезлигида ва $H_2/CO=2$ нисбатда синовлар ўтказилди. Катализаторни ушлаб турувчи модда сифатида Навбаҳор (Ўзбекистон Республикаси) бентонитидан олинган юқори кремнийли цеолит ишлатилди.

Синтезнинг чиқиш моддалари ва газсимон маҳсулотлар таҳлили персонал компьютерга бириктирилган “Кристаллюкс-4000М” асбобида газ-адсорбцион хроматография усулида ўтказилди. Детектор-катарометр. Бунда иккита хроматографик устун ишлатилди. CO ва N_2 ни ажратиш учун CaA (3м x 3 мм) молекуляр элаклар билан тўлдирилган устун қўлланилди. Ҳарорат режими: изотермик, $80^{\circ}C$. Газ-ташувчи –гелий, 20 мл/мин. CO_2 ва C_1-C_4 ни ажратиш учун HayeSep (3 м x 3 мм) билан тўлдирилган устун қўлланилган. Ҳарорат режими: дастурланган, $80-200^{\circ}C$, $8^{\circ}C/\text{мин}$. Газ-ташувчи –гелий, 20 мл/мин. Типик хроматография (16-расм) да келтирилган.



1-расм. Газсимон бирикмаларнинг типик хроматограммаси.

Тажриба натижаларига кўра қуйидаги кўрсаткичлар ҳисобланган:

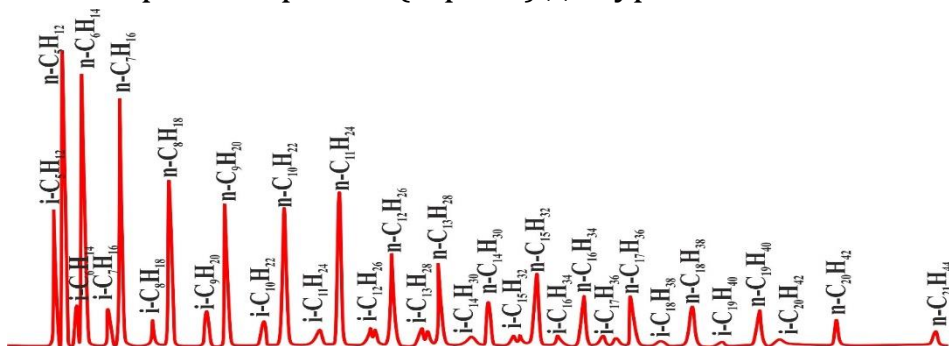
- Углерод монооксиди конверсияси (K_{CO} , %) реакцияга киришган CO миқдорининг реактордан ўтказилганига нисбати сифатида аниқланди;
- Синтез маҳсулотлари чиқиши нормал шароитларга келтирилган синтез-газдан ўтказилган 1 м^3 дан олинган миқдори (г/м^3) сифатида аниқланди;
- Катализаторнинг суюқ углеводородлар (S_{C5+}) ҳосил бўлишига нисбатан селективлиги реакцияга киришган CO нинг умумий миқдорига, суюқ углеводородларга айланган углерод монооксиди миқдорига нисбат сифатида аниқланди;
- Катализаторнинг углеводород газлар (S_{C1} , S_{C2-C4} , S_{CO2}) ҳосил бўлишига нисбатан селективлиги реакцияга киришган CO нинг умумий миқдорига суюқ углеводородлар ҳосил бўлиши ҳисобига ва углеводород газига айланган углерод монооксиди миқдори нисбати сифатида аниқланди.

Тажрибаларни ўтказиш учун баллонлардан олинган, стандарт софликдаги водород (99,9) ва углерод монооксиди ишлатилди.

Фишер-Тропш синтезининг суюқ маҳсулотлари таҳлили.

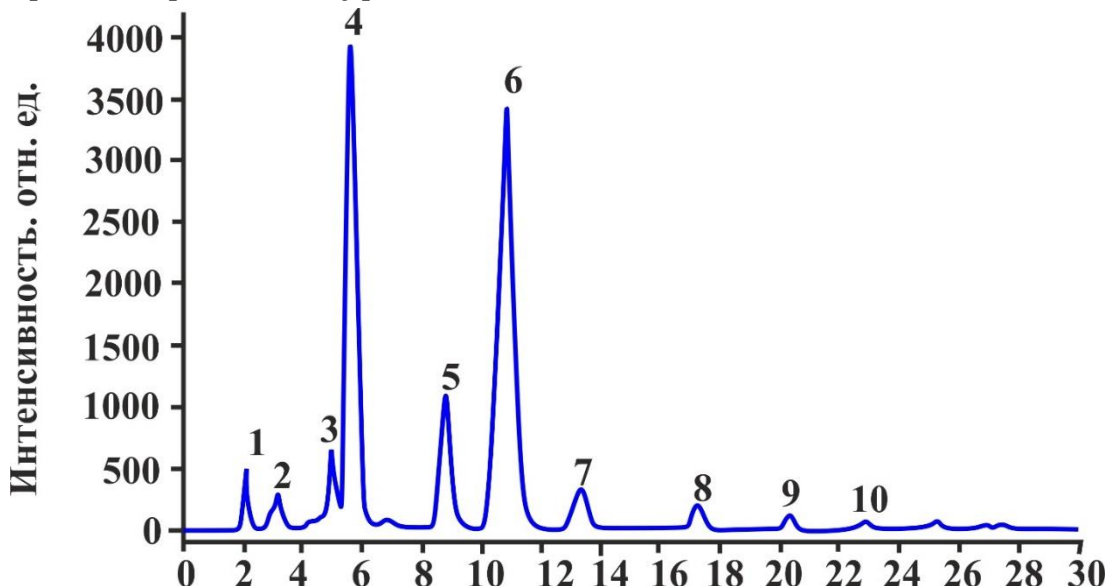
Фишер-Тропш синтези жараёнида олинадиган суюқ углеводородлар нормал изотузилмали алифатик тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар аралашмасига эга.

Углеводородлар аралашмасининг фракцион таркиби “Кристаллюкс-4000М” хроматографида аниқланди. Аланга-ионизацион детектор махсус дастур ёрдамида амалга оширилди. Газларни узатиш тезлиги: азот-30 мл/мин, водород-25 мл/мин, ҳаво-250 мл/мин. Аниқлаш учун OV-351 (50 м x 0,32 мм) капилляр устун ишлатилди. Синама ҳажми 0,1 мкл. Ҳарорат режими: 50°C (2 мин) – $50-260^\circ\text{C}$, 6°C/мин – $260-270^\circ\text{C}$, 5°C/мин – 270°C , 10 мин. Типик хроматограмма (2-расм) да кўрсатилган.



тахлил қилинди. 7,5°/мин тезликда 50°C дан 150°C гача бўлган ҳароратни дастурлаш шароитларида таҳлил қилинди. Газ-ташувчи – азот, азотни узатиш тезлиги 25 мл/мин. Киритилаётган синама ҳажми 3 мкл.

3-расмда Фишер-Тропш синтези маҳсулотларининг сув қатлами типик хроматограммаси кўрсатилган.



1- Диметил эфир; 2- ацетон; 3 –метил спирт; 4-этил спирт; 5- н-пропил спирт; 6- изобутил спирт (ички стандарт); 7- н-бутанол; 8-н-амил спирт; 9- н-гексанол; 10- н-гептанол.

3-расм. Фишер-Тропш синтези маҳсулотларининг сув қатлами типик хроматограммаси.

Сувда оксигенатлар концентрацияларининг миқдорий ҳисоби ички стандарт усули ёрдамида ўтказилди. Изобутил спирт стандарт сифатида ишлатилди. Ушбу усулнинг нисбий хатоси 5 % дан ошмайди.

Бундан ташқари, парафиннинг иккита шакли – аморф ва кристаллик шакли мавжудлигини таъкидлаб ўтиш мумкин. (20 б, в ва г) расмдаги тизимга ПВС, ПАН ва ПС-ДВБ киритиш кристаллик парафин улушини жиддий равишда ўзгартиради, бу кристаллик парафин ошишига олиб келади ва унинг нанозарраларни барқарорлаштириш қобилиятини тасдиқлайди. Ғе таркиби соҳасида ўзгаришлар қайд қилинмади.

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Турли кобальт таркибли композит катализаторлар учун тадқиқот натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

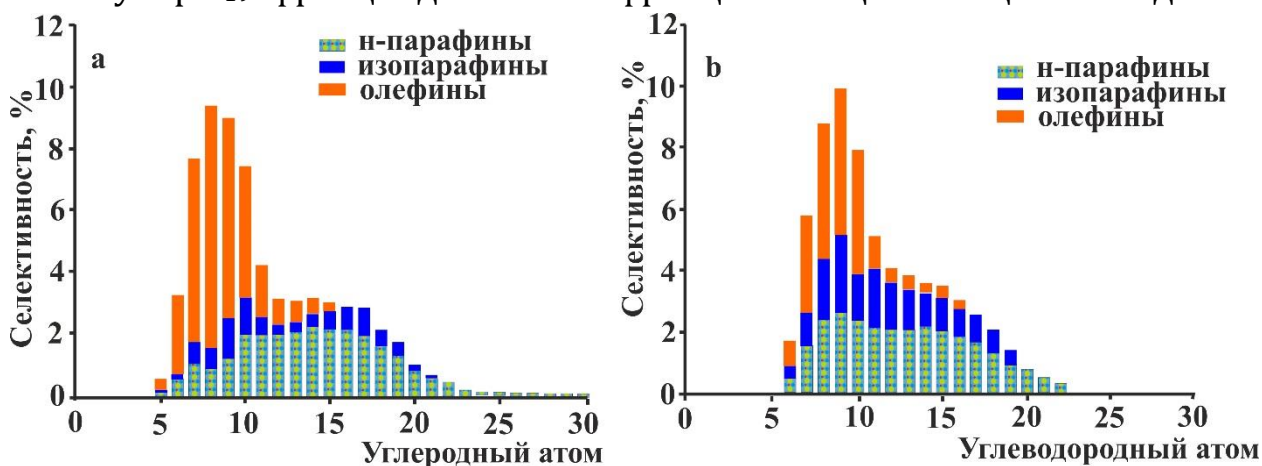
Турликобальттаркибликатализаторларнингсиновнатижалари

С _{со} , %	Х _{со} , %	Танловчанлик, %
---------------------	---------------------	-----------------

		CH ₄	C ₂ -C ₄	CO ₂	C ₅ +
5.5	48,6	16,5	14,2	0,8	69,7
7.5	78,2	16,1	13,8	3,2	69,5

Кобальт таркибининг 4.2% дан 7.5% гачаошиши 45,5-75,6% оралиғида CO конверсия даражасинива C₅+углеводородларнингмаҳсулдорлигини 66,1-106,0 кг/м³_{кат}соатгаошишигаолиб келади. Таркибида 7,5% кобальт бўлган катализатор иштирокида ФТ-синтез катализатори Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ билан таққосланадиган каталитик характеристикаларга эришилди (1-жадвал). Кобальт концентрациясининг 8,4 % га янада ошиши каталитик фаолликнинг ёмонлашувига олиб келади, CO конверсия даражаси 71,5% га, углеводород унумдорлиги еса C₅+ – 100,5 кг/м³_{кат}соат га камаяди. Кўриниб турибдики, каталитик фаолликнинг камайиши актив кобальт миқдорининг камайиши билан боғлиқ.

Ўрганилган композит катализаторларучун C₅-C₁₈суюқуглеводородлархосилбўлишидаселективликбир хил ва 63,264.9% даражасидабўлади (4-рasm). Маҳсулотларнинг тақсимланиш намунасига кўра Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ, катализаторига нисбатан ФТ-синтез жараёнида цеолитнинг ролини баҳолашимиз мумкин. Композит катализаторларучун C₅+углеводородларнингмолекуляр-массатақсимотиакўра, максималтақсимот бензин фракциясиуглеводородларига тўғри келади. Бу крекинг реакцияларининг натижаси бўлиб, натижада маҳсулотлар юқори молекуляр C₁₉+ фракциядан бензин фракциясига қайта тақсимланади.



4-рasm. C₅+углеводородларнингмолекуляр-массатақсимотитурлимиқдорда кобальтсақлаганкатализаторлариштирокидаолинган, %:a – 4,2; b – 6,3

Углеводород синтезжараёнидаги корреляция композит катализаторларнингактивлиги актив кобальт миқдорибиланбоғлиқбўлиб, унингмаксималқиймати 7.4% кобальт таркибли катализатор учунхосдир.Букатализаторданфойдаланиш CO ни конверсия даражасини ва

C₅₊углеводородларининг унумдорлиги оширишнитаъминлайди. Бироқ кобальт таркибининг ўзгариши маҳсулотларнинг таркибий қисми таркибининг ўзгаришига олиб келади. Кобальтнинг фаоллиги туфайли углеводородларни гидрогенлаш жараёнларида унинг таркибини олефинларга, жумладан, тармоқланган структурани изопарафинларга айлантиришга ёрдам беради.

Углеводородларсинтезидакатализаторларнингфаоллигига жараёнҳароратинингтаъсири

Оптимал таркибли катализатор учун углеводородларни синтез қилиш вақтида каталитик фаолликка 280-300°C оралиғидаги ҳароратнинг таъсири ўрганилди. Каталитиксиновларнингнатижалари2-жадвалдакелтирилган.

2-жадвал.

Синтезнинг турли ҳароратларидаги катализаторнинг синов натижалари

Синтез ҳарорати, °C	X _{CO} , %	Селективлик, %				G _{C5+} , кг/м ³ кат·соат
		CH ₄	C ₂ -C ₄	CO ₂	C ₅₊	
280	42,3	26,4	19,3	1,8	52,5	50,3
290	75,6	18,7	11,9	2,3	67,1	106,0
300	85,9	14,1	8,3	3,4	74,2	130,3

Кўриниб турибдики, ҳароратнинг ошиши натижасида, углеводород синтези жараёни жадаллашади, яъни CO нинг конверсия даражаси 42.3% дан 85.9% гача, C₅₊ углеводородларнинг унумдорлиги 130.3 кг/м³ кат соат гача ортади. C₅ + углеводородлар ҳосил бўлиш селективлигининг 74,2% га ошиши қайд этилди, газсимон углеводородлар учун селективлик еса аксинча камайди – CH₄ учун 14,1%, C₂-C₄ учун 8,3 %. Бу эффект Фишер-Тропш синтезига хос емас.

Жараён ҳароратининг ошиши билан C₅₊ углеводородлар бўйича селективликнинг ортиш сабабини аниқлаш учун цеолитни инерт компонент-кварц (0,1 мм дан кам фракция) билан алмаштириш билан ўхшаш таркибли композит катализатор синаб кўрилди. Синовлар 290-300 °C ҳарорат оралиғида ўтказилди, натижалар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Турли синтез ҳароратларида инерт компонентли катализаторнинг синов натижалари

Синтез ҳарорати, °C	X _{CO} , %	Селективлик,%				G _{C5+} , кг/м ³ кат·соат
		CH ₄	C ₂ -C ₄	CO ₂	C ₅₊	
290	80,8	19,6	9,1	3,2	68,1	117,2

300	91,3	20,1	10,0	6,3	63,6	120,6
-----	------	------	------	-----	------	-------

Жараён ҳароратининг 300°C гача ошиши CO газининг конверсия даражасини 91.3% га ошишига олиб келади ва 120,6 кг/м³_{кат}·соат углеводородлар учун ҳосилдорлик. ZSM-5 цеолитини ўз ичига олган катализаторга нисбатан каталитик фаолликнинг ошиши шу синтез шароитида цеолитни кварс билан алмаштириш натижасида жадаллашган массаалмашилиш жараёнларининг таъсири билан изоҳлаш мумкин. C₅₊ углеводородлар учун селективликнинг ортиши кузатилмаган, аксинча, унинг қийматларининг 68,1% дан 63,6% гача камайиши қайд этилган бўлиб, бунга газсимон синтез маҳсулотлари ҳосил бўлиш реакциялари сабаб бўлади.

Кварцли катализатор иштирокида олинган C₅₊ углеводородларнинг компонентли таркиби асосан суюқ углеводородлар билан ифодаланади, уларнинг таркиби синтез температурасининг 84.3% гача ортиши билан ортади (4-жадвал).

4-жадвал.

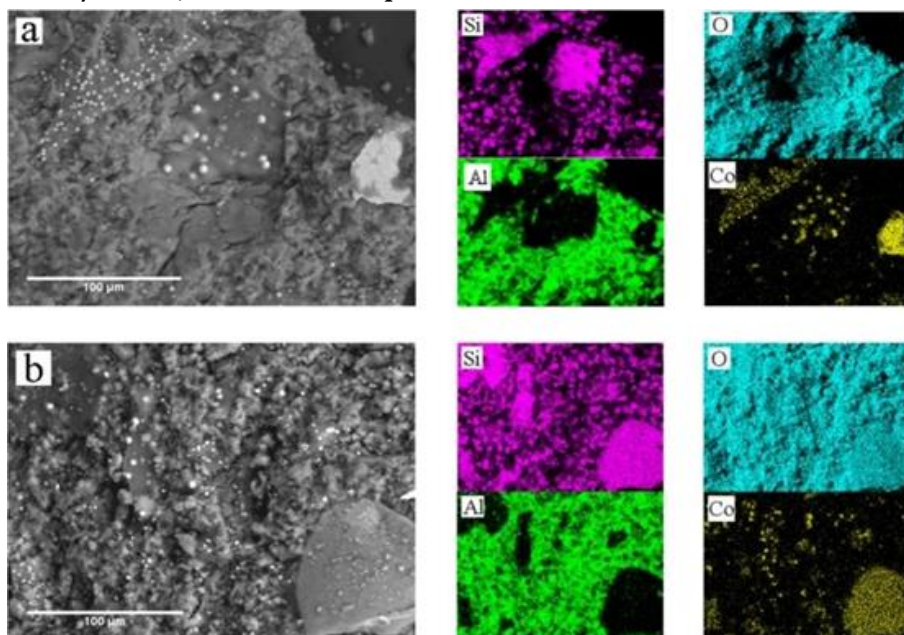
Турли синтез температураларида инерт компонентли катализатор иштирокида олинган C₅₊ углеводородларнинг таркиби

Синтез ҳарорати, °C	Углеводородлар	Таркиби, %			Жами	изо/н
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉ +		
290	н-парафинлар	31,7	28,1	18,2	78,0	0,1
	изопарафинлар	3,5	4,7	2,2	10,4	
	олефинлар	8,7	2,8	0,1	11,6	
	Жами	43,9	35,6	20,5	100	
300	н-парафинлар	36,7	22,5	12,6	71,8	0,2
	изопарафинлар	5,1	4,6	3,1	12,8	
	олефинлар	13,0	2,4	-	15,4	
	Жами	54,8	29,5	15,7	100	

Синтез қилинган C₅₊ углеводородлар асосан нормал тузилишдаги парафинлардан иборат бўлиб, уларнинг миқдори 72-78% даражасида бўлади. Синтез маҳсулотларида олефинлар ва изопарафинлар пайдо бўлишини крекинг реакциялари, изомерланиш, алюминий оксиди бўйича боришини илғаш мумкин. Умуман олганда, инерт компонентли катализаторнинг крекинг сиғими изо/н параметр қийматлари билан кўрсатилганидек, цеолит мавжудлигига нисбатан анча паст бўлади.

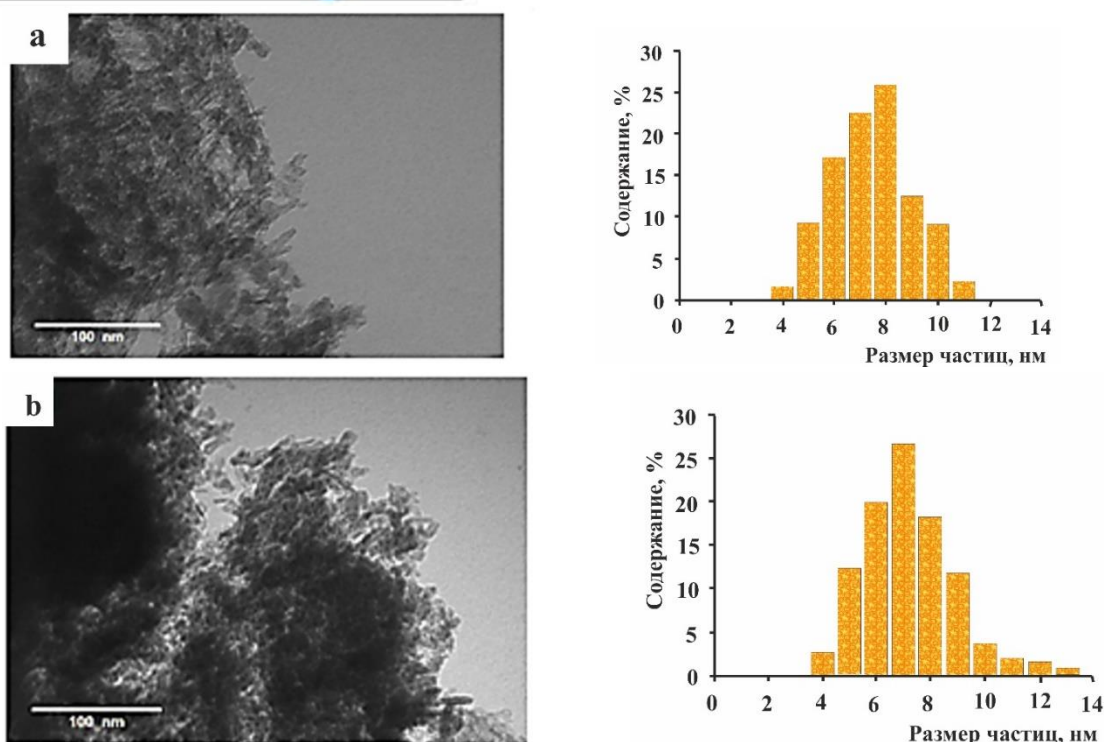
Катализаторлар сиртининг морфологияси

Оксидланган ва қайтарилган шакллардаги катализаторлар сиртнинг морфологияси электрон сканерловчи ва нурлантирувчи микроскопия усули билан ўрганилди. 5-расмда сканерловчи микроскоп ёрдамида олинган оксид кўринишидаги катализаторлар сиртининг турли катталиқдаги микрофотографлари кўрсатилган. Катализаторлар сиртида зеолит ва алюминий оксиди аралашмаси билан ўралган Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ катализатор зарралари борлиги аниқланди. Кобальт оксиди Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ катализаторида локализацияланди.



5-расм. Турлитаркибли кобальт оксид шаклда катализаторларнинг СЕМ микрофотографлари %: а – 4,2; б – 6,3

Нурлантирувчи микроскопия маълумотларига кўра катализаторлар таркибидаги ўзгаришлар кобальт заррачаларининг тақсимланишига таъсир этмайди (6-расм), ўлчами бошланғич ФТ синтези Co-Fe-Ni-ZrO₂/ЮКЦ катализаторидаги кобальт заррачаларининг ўртача қиймати 3-13 нм бўлган 8.3 нм ўлчамига мос келади.



6-расм. Тикланганшаклдаги турли кобальт таркибликатализаторларнингПЭМ микрофотографлари %: а – 4,2; б – 6,3
ХУЛОСА

Шундай қилиб, синтез қилинган C_{5+} углеводородлар асосан нормал тузилишдаги парафинлардан иборат бўлиб, уларнинг миқдори 72-78% даражасида бўлади. Синтез маҳсулотларида олефинлар ва изопарафинлар пайдо бўлишини крекинг реакциялари, изомерланиш, алюминий оксиди бўйича боришини илғаш мумкин. Умуман олганда, инерт компонентли катализаторнинг крекинг сиғими изо/н параметр қийматлари билан кўрсатилганидек, цеолит мавжудлигига нисбатан анча паст бўлади.

REFERENCES

1. Li, X. One-step synthesis of H β zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst with high spatial selectivity / X. Li, J. He, M. Meng, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // Journal of Catalysis. 2009. T. 265. P. 26-34.
2. Yang, G. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer-Tropsch synthesis by newly developed core-shell-like zeolite capsule catalysts / G. Yang, C. Xing, W. Hirohama, Y. Jin, C. Zenga, Y. Suehiro, T. Wang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki // Catalysis Today. 2013. T. 215. P. 29-35.
3. Yang, G. Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins / G. Yang, J. He, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 329. P. 99-105.

4. Huang, X. CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas / X. Huang, B. Hou, J. Wang, D. Li, L. Jia, J. Chen, Y. Sun // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 408. P. 38-46.
5. Mazonde, B. A solvent-free strategy for in-situ synthesis of hierarchical Co-based zeolite catalyst and its application in tuning Fischer-Tropsch product selectivity / B. Mazonde, S. Cheng, G. Zhang, M. Javed, W. Gao, Y. Zhang, M. Tao, C. Lu, C. Xing // *Catalysis Science & Technology*. 2018. V. 8. P. 2802-2808.
6. Сулима, С.И. Микроструктура кобальтсиликагелевого катализатора в присутствии добавки Al_2O_3 / С.И. Сулима, В.Г. Бакун, Р.Е. Яковенко, Н.П. Шабельская, А.Н. Салиев, Г.Б. Нарочный, А.П. Савостьянов // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. С. 240-250.
7. Сливинский, Е.В. Синтез Фишера-Тропша: современное состояние и принципы создания катализаторов (обзор) / Е.В. Сливинский, А.Е. Кузьмин, А.В. Абрамова, Г.А. Клигер, С.М. Локтев // *Нефтехимия*. 1998.Т38, No4. С. 243-268.
8. Кетчик, В.С. Рентгенографическое изучение алюмокобальтовых катализаторов / В.С. Кетчик, Д.М. Плясов, К.Г. Рихтер и др. // *Неорганические материалы*. 1980. Т. 16. С.2244-2246.
9. Varghese, S. Mesoporous hard-templated Me-Co [Me = Cu, Fe] spinel oxides for water gas shift reaction / S. Varghese, M.G. Cutrufello, E. Rombi, R. Monaci, C. Cannas, I. Ferino // *Journal of Porous Materials*. 2014. V. 21. P. 539-549.
10. Lenglet, M. Initial stages of cobalt oxidation by FTIR spectroscopy / M. Lenglet, L. Terrier, P. Chartier, J.F. Koenig, P. Nkeng, G. Poillerat, // *Journal of Physics*.1993. V. 3. P. 477-483.
11. Синева Л.В., АсалиеваЕ.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах//*Успехи химии*. 2015.Т.84.No11.С. 1176-1189.
12. КульчаковскаяЕ.В., АсалиеваЕ.Ю., ГрязновК.О., СиневаЛ.В., МордковичВ.З.
Влияниеспособавведениякобальтавкомпозитныйцеолитсодержащийкатализаторна составпродуктовсинтезаФишера-Тропша//*Нефтехимия*.Т.55.No1.С. 48-53.
13. SinevaL.V., MorkovichV.Z., KhatkovaE.Yu. Fischer-Tropschsynthesisinthepresenceofcompositemcatalystswithdifferenttypesofactivecobalt//*MendeleevCommunications*.2013.No23.P. 44-45.
14. КалечицаИ.В. Химическиевеществаизугля. М.:Химия, 1980.615 с.

15. SteynbergA., DryM.E. Fisher–TropschTechnology. Elsevier Science & Technology, 2004. 722p.