



UDK: 544.478.3

Nazarbek EGAMBERDIYEV,
O'zbekiston-Finlandiya pedagogika instituti mustaqil izlanuvchisi
E-mail:nazarbek0991@mail.ru
Mexriniso IBODULLAYEVA,
Samarqand davlat universiteti mustaqil izlanuvchisi
E-mail:mehrinisoibadullayeva@gmail.com
Normurot FAYZULLAYEV,
Samarqand davlat universiteti professori

O'zbekiston-Finlandiya pedagogika instituti dotsenti N.Musulmonov taqrizi asosida

DIMETILEFIRNING KATALITIK SINTEZI

Annotatsiya

Ishda mezog'ovakli yuqori kremniyli syeolitga yuqori haroratda ishlov berishning $Zr-Zn-La-YUKS/Al_2O_3$ sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorining katalitik xususiyatlariga ta'siri, mezog'ovakli yuqori kremniyli syeolitga dastlabki yuqori haroratda ishlov berishning $La-Zr-YUKS/Al_2O_3$ sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatori faolligiga ta'siri o'rganildi.

Kalit so'zlar: dimetilefir, etilen, propilen, mezog'ovak, yuqori kremniyli syeolit, IQ spektri, sintez-gazi.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИМЕТИЛФИРА

Аннотация

Влияние высокотемпературной обработки мезопористого высококремнеземистого цеолита на каталитические свойства синтез-газового катализатора диметилового эфира $Zr-Zn-La-YOKU/Al_2O_3$ с высокой каталитической активностью и производительностью для конверсии ненасыщенных углеводородов этиленового ряда. Изучена добавка $La-Zr-YOKU/Al_2O_3$ на активность выбранного высококаталитического и производительного катализатора конверсии диметилового эфира из синтез-газа в ненасыщенные углеводороды этиленового ряда.

Ключевые слова: диметиловый эфир, этилен, пропилен, мезопористый, высококремнеземный цеолит, ИК-спектр, синтез-газ.

CATALYTIC SYNTHESIS OF DIMETHYLPHYR

Annotation

Effect of high temperature treatment on mesoporous high silica zeolite on the catalytic properties of $Zr-Zn-La-YuKTs/Al_2O_3$ syngas-derived dimethyl ether catalyst with high catalytic activity and productivity for the conversion of unsaturated ethylene series hydrocarbons the effect of the addition of $La-Zr-YuKTs/Al_2O_3$ on the activity of the selected high catalytic activity and productivity catalyst for the conversion of dimethyl ether from syngas to unsaturated ethylene series hydrocarbons was studied.

Key words: dimethyl ether, ethylene, propylene, mesoporous, high silica zeolite, IR spectrum, synthesis gas.

Kirish. Tabiiy gaz zaxiralari, ishlab chiqarish samaradorligi va foydalanish imkoniyatlari va ekologik xususiyatlari jihatidan hech bo'lmaganda joriy asrda insoniyatning energiya va uglevodorod xom ashyosiga bo'lgan ehtiyojini qondira oladigan eng istiqbolli manba hisoblanadi. Tabiiy gaz va gaz kimyosi XXI asrning global iqtisodiyoti va energetikasida 20-asrda neft va neft-kimyoo kabi bir xil rol o'ynashi mumkin.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Uglorodli xom ashyoni motor yoqilg'isi va to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarning dastlabki vakillari etilen va propilenlarga qayta ishlash jarayonlarining birinchi bosqichi oksidlanish hisoblanadi. Ikkinchi bosqichda muqobil yo'nalishlar-Fisher-Tropsch (FT) sintezi, metanol va/yoki dimetil efir (DME) sintezi hisoblanadi. Vodorod energiyasi ehtiyojlari uchun vodorod manbai sifatida metanol va DME dan foydalanish nisbatan yangi yo'nalishdir [1-5].

Berilgan hisob-kitoblarga ko'ra[6], sintez-gazdan bir bosqichli DME sintezida DME ning narxi metanolning ekvivalent miqdoridan 10% - 15% arzon, ya'ni mahsulot ikki bosqichli jarayondagi xom ashyodan arzon. Shu bilan birga, [7] da qayd etilganidek, DME ni to'g'ridan -to'g'ri sintez qilish jarayoni "har xil": unda tabiiy gazni karbonatli konversiyalab, ko'mirni va o'simlik qoldiqlarini gazlashtirib va metanni havoda oksidlab olingan sintez-gazdan foydalanish mumkin. Yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizator yuqori tanlab ta'sir etuvchanlikni ta'minlaydi, qo'shimcha mahsulotlar metanol, suv va karbonat angidridlardir.

So'nggi paytlarda metanoldan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarning dastlabki vakillari etilen va propilenlar ishlab chiqarish uchun tijorat maqsadli jarayonlar ishlab chiqilgan bo'lib, metanol bu holda oraliq mahsulot rolini o'ynaydi. Tegishli texnologiyalar MTO (metanoldan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarning dastlabki vakillari etilen va propilenlarga) va GTO (gazdan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarning dastlabki vakillari etilen va propilenlarga) deb nomlanadi [8-12].

Dunyoning eng yirik neft va gaz kompaniyalari yangi korxonalarini loyihalash va qurish rejalarini e'lon qilib, bu muammoga qiziqish bildirishdi. Oldingi ishlarda gidrotermik sintez yordamida 800 nm dan 7 nm gacha bo'lgan boshqaruv

o'Ichamdagi SAPO-34 kristallarini tayyorladik [13-15]. Kichikroq SAPO-34 kristallari MTO reaksiyasida yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorning uzoq vaqt ishlashini ko'rsatdi.

SAPO-34 kristall hajmini kamaytirish orqali yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorning diffuziya qarshilgisiz reaksiya tezligi yaxshilandi. Oddiy sintez usuli bilan zarracha hajmi 100 nm dan kam bo'lgan bir xil SAPO-34 nanokristallarini sintez qilish qiyin bo'ldi. Bir guruh olimlar tetraetilamoniy yordamida syeolitlar sintezining yangi usuli bo'lgan quruq gel konversiyasi orqali birinchi bo'lib yagona SAPO-34 nanokristallini qilishdi [13].

Tadqiqot metodologiyasi. Katalitik tajribalar atmosfera bosimida va 320°S haroratda ichki diametri 10 mm bo'lgan doimiy oqimli kvarts reaktorida o'tkazildi. Bu yerda og'irligi 0,5-1,0 g ($d = 0,4-0,63$ mm) bo'lgan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizator 1:1 hajm nisbati bilan kvarts ($d = 0,5-1,0$ mm) bilan aralashtirildi. Tajribadan oldin yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizator oldindan qizdirildi va fizik adsorbsiyalangan suvni olib tashlash uchun 1 soat davomida 400 ° C da azot oqimi bilan tozalandi. Xom ashyo sifatida sintez-gazdan olingan dimetilefirning konsentratsiyasi 10-13 hajmiy % bo'lgan dimetil efir/azot aralashmasi ishlatildi. Dastlabki gaz oqimining hajmiy tezligi 2500-25000 soat⁻¹ oralig'ida o'zgartirildi. Ushbu shartlar uchun tashqi va ichki diffuziya ta'siri kuzatilmadi. Reaksiya mahsulotlari alanga-ionizatsion detektor (AID) va issiqlik o'tkazuvchanlik detektor bilan jihozlangan gaz xromatografi (Kristallyuks-4000M) yordamida tahlil qilindi. Paraplot Q fazasi (27,5 m × 0,32 mm × 10 mkm) bo'lgan kapillyar C₁-C₈, metanol va DME uglevodorodlarining tarkibini aniqlash uchun ishlatildi. N₂ ni aniqlash uchun Parapak Q fazasi (3,0 m × 4 mm × 3 mkm) bo'lgan ishlatildi. Tahlil 30°C/min isitish tezligi bilan 90-250°C dan dasturlashtirilgan harorat oshirish amalga oshirildi va tashuvchi gaz geliy. Reaksiya mahsulotlari tarkibida metanol, C₂-C₄ alkenlari, C₁-C₄ alkanlari va C₅-C₈ uglevodorodlari (alkanlar, siklik va aromatik birikmalar) borligi aniqlandi.

Natijalar va muhokama. Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃ faolligi va tanlab ta'sir etuvchanligiga tajribani o'tkazish sharoitlarining ta'sirini o'rganish. Sintez-gazdan olingan dimetilefirning quyi to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarga konversiya bo'lishida Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃ katalitik tizimning faolligi va tanlab ta'sir etuvchanligiga tajriba o'tkazish sharoitlari tekshirildi.

Harorat ta'sirini o'rganish. Dastlab 320-360°S intervalda harorat ta'siri o'rganildi (1-jadvalga qaralsin). Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, harorat oshgan sari sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishi o'sadi va deyarli 100% gacha oshadi. Biroq S₂-S₅ tarkibli to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlik T=320°S da 75,7 mas.% dan T=360°S da 44,1 ma.% gacha kamayadi.

Sintez-gazdan olingan dimetilefir konsentratsiyasining dastlabki aralashmada ta'sirini tekshirish. Xom ashyodagi metil spirtini molekulararo katalitik degidratlab olingan sintez-gazdan olingan dimetilefir konsentratsiyasining Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃ ning katalitik xususiyatlariga ta'sirini tekshirish (2-jadvalga qaralsin) xom ashyo bo'yicha bir xil yuklamada (sintez-gazdan olingan dimetilefir bo'yicha massaviy tezlik saqlanishi) reaksiya mahsulotlarini taqsimlashda jiddiy o'zgarishlar sodir bo'lmaganligini ko'rsatdi, biroq quyi to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlik xom ashyoning 20 % sintez-gazdan olingan dimetilefir + 80 ob.% N₂ tarkibida eng yuqori qiymatiga yetdi.

1-jadval

Dimetilefirning etilen qatori uglevodorodlarga aylanishining Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃ tarkibli katalizatorida haroratga bog'liqligi

Harorat, °S	Sintez-gazdan olingan dimetilefir konver-siyasi, %	Tanlab ta'sir etuvchanlik, mas. %				
		To'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar			metan	S ₂ -S ₅ to'yingan uglevodorodlar
		Σ S ₂ -S ₅	etilen	propilen		
320	81,7	75,7	32,1	29,5	1,0	23,3
340	97,9	55,3	24,8	17,2	1,5	43,2
360	44,1	17,6	16,1	2,3	53,6	

Sharoitlar: $P = 0,1$ MPa, $v_{aralashma} = 2000$ soat⁻¹. Xom ashyo: 20% sintez-gazdan olingan dimetilefir + 80%N₂

Reaksiya mahsulotlari tahlili sintez-ga olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga ya'ni etilen va propilenlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizator 3 soat ishlagandan keyin o'tkazilgan.

2-jadval

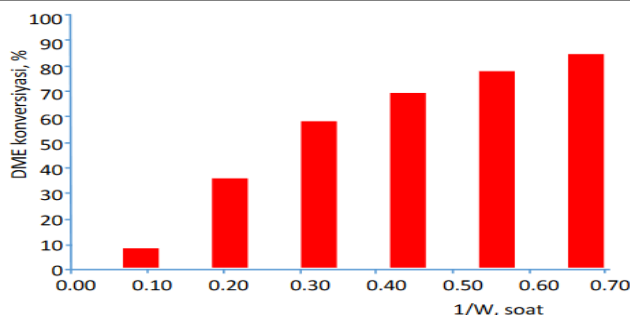
Dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishi va S₂-S₅ tarkibli to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlikning Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃ tarkibli katalizatorida xom ashyodagi dimetilefir konsentratsiyasiga bog'liqligi ($T = 320^{\circ}S$, $P = 0,1$ MPa, dimetilefir bo'yicha massaviy tezli k ($W_{sintez-gazdan olingan dimetilefir}$) = const = 1,59 soat⁻¹)

Sintez-gazdan olingan dimetilefir, hajmi, %	varalashma, soat ⁻¹	Dimetilefirning konversiyasi, %	Selektivlik, mas. %				
			Etilen qatori uglevodorodlar			metan	S ₂ -S ₅ to'yingan uglevodorodlar
			Σ S ₂ -S ₅	etilen	propilen		
10	3800	96,0	68,7	30,8	25,0	1,0	30,3
20	2000	81,7	75,7	32,1	29,5	1,0	23,3
30	1200	90,9	70,6	34,0	24,9	1,2	28,2

S_{sintez-gazdan olingan dimetilefir} - dastlabki aralashmada sintez-gazdan olingan dimetilefir konsentratsiyasi

1-rasmda sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishining shartli o'zaro ta'sirlashuv vaqtiga (I/W) bog'liqligi ko'rsatilgan, bundan I/W o'sgan holda (yoki dastlabki aralashmaning hajmi tezligi kamaygan holda) katalitik tizim faolligi oshganligi ko'rinib turibdi.

Biroq sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishi oshgan sari etilen va S₂⁺ to'yingan uglevodorodlar bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlik bir oz oshdi, propilen tarkibi kamaydi, S₂-S₅ tarkibli to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlik esa deyarli o'zgarmagan (2-rasmga qaralsin).



1-rasm. **Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃** tarkibli katalizatorlarda reaksiya mahsulotlari bo'yicha tanlab ta'sir etuvchanlikning shartli kontakt vaqtiga bog'liqligi ($T=320^{\circ}\text{S}$, $P = 0,1 \text{ MPa}$, $v_{\text{aralashma}} = 2000\text{-}20000 \text{ soat}^{-1}$. Xom ashyo: 20% sintez-gazdan olingan dimetilefir + 80% N₂)

Shunday qilib, azotning suv bug'iga almashtirilishi nafaqat La-Zr-YUKS/Al₂O₃ ning katalitik tizimi tanlab ta'sir etuvchanligini oshirish, balki sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga ya'ni etilen va propilenlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorning xizmat muddatini oshirishga imkon beradi. Bundan tashqari, ma'lumki, mezog'ovakli yuqori kremniyli syeolit sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga ya'ni etilen va propilenlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorlarni shunga o'xshash sharoitlarda ekspluatatsiya qilish jarayonida (suv bug'i ishtirokida) ish davomligiga qarab ularning faolligi va tanlab ta'sir etuvchanligi o'zgarishi kuzatilgan.

Xulosa. Sintez-gazdan olingan dimetilefirdan etilen va propilen olishda yumshoq sharoitlarda 90% gacha to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga aylanishida tanlab ta'sir etuvchanligi 80 mas.% gacha bo'lgan quyi to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarni olishga imkon beradigan, lantan va sirkoniy bilan modifikatsiyalangan mezog'ovakli yuqori kremniyli syeolit asosidagi yuqori samarador katalitik tizim ishlab chiqildi.

Dimetilefirdan quyi to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar sintezining optimal sharoitlari aniqlandi. Reaksiya zonasiga suv bug'ining kiritilishi **Zr-Zn-La-YUKS/Al₂O₃** sintez-gazdan olingan dimetilefirning to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarga ya'ni etilen va propilenlarga aylanishi uchun tanlangan yuqori katalitik faollikka va unumdorlikka ega bo'lgan katalizatorning barqaror ishlashi davomiyligini ancha oshirgan holda faolligi va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Simonetti D.A., Ahn J.H., Iglesia E. // *J. of Catalysis*. 2011. № 277. P. 173.
2. Xadjiyev S.N., Magomedova M.V., Peresypkina Ye.G. // *Nefteximiya*. 2016. T. 56. № 3. S. 198.
3. Bukina Z.M., Ionin D.A., Kolesnichenko N.V., Kuoumbegov N.V., Markova N.A., Xadjiyev S.N. // Patent PF № 2442650. 2012.
4. Bukina Z.M., Grafova G.M., Ionin D.A., Kolesnichenko N.V., Lin G.I., Markova N.A., Xadjiyev S.N. // Patent PF № 2442767. 2012.
5. Patent PF № 2616981. 2017.
6. Conte M. // *Catalysis Science and Technology*. 2012. № 2. P. 105.
7. Rahmani F., Haghighi M., Estifae P. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. № 185. P. 213.
8. Zaidi H.A., Pant K.K. // *Korean J. of Chemical Engineering*. 2005. № 22. P. 353.
9. Zaidi H.A., Pant K.K. // *Catalysis Today*. 2004. № 96. P. 155.
10. Niu X., Gao J., Miao Q., Dong M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. № 197. P. 252.
11. Ono Y., Adachi H., Senoda Y. // *J. of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1988. №1. V. 84. P. 109.
12. Ni Y., Sun A., Wu X., Hai G. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. № 143. P. 435.
13. Centi G., Perathoner S., Arrigo R., Giordano G. // *Applied Catalysis A: General*. 2006. № 307. P. 30.
14. Palin L., Lamberti C., Kvick A., Testa F. // *J. of Physical Chemistry B*. 2003. № 107. P. 4034.