



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

**Тўраев.Б.Ғ**

*Самарқанд давлат университети академик летсий*

**Зулфиқорова.О.Ш**

*Самарқанд шаҳаридаги 63-умумий ўрта таълим мактаби*

**Файзуллаев Н.И**

*Самарқанд давлат университети*

**Аннотация** 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 реактсиясининг тезлашиши ва тсеолит ғовақлари 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 ғовақлари кобальт билан тўсиб қўйилмайди, бу эса реактивларни углеводород синтезининг фаол қисмига самарали этказиб беришга имкон беради.

**Калит сўзлар:** синтез-газ, юқори молекуляр углеводородлар, катализатор, ИҚ-спектр, дифрактограмма.

### КИРИШ

Нефтга альтернатив бўлган таркибида углерод тутган мабаалардан мотор ёқилғисини олиш усулларида энг истиқболли усулларида бири GTL техноллогияси ҳисобланади. Синтетик ёқилғилар нефть маҳсулотларидан фарқли ўлароқ амалда ароматик моно- ва полициклик бирикмалар, органик олтингургурт 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 техноллогияси 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 блокли-модулли бажарилган мобил техноллогияси 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 H<sub>2</sub> дан углеводородларни синтез қилишда катализаторларнинг каталитик хусусиятлари 30 см<sup>3</sup> кварс билан тўлдирилган(катализатор қатлами 10 см<sup>3</sup>) оқимли изотермик реакторда қуйидаги мақбул шароитда текширилди: ҳарорат оралиғи 280-300°C, 0.5 мпа ва газ оқимининг ҳажмий тезлиги (гхт) 1000 соат<sup>-1</sup>. баланслашган тажрибалар камида 150 соат давомида амалга оширилди, кирувчи ва чиқувчи газ таркиби таҳлил қилинди ва олинган углеводородлар ва реаксия 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:

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

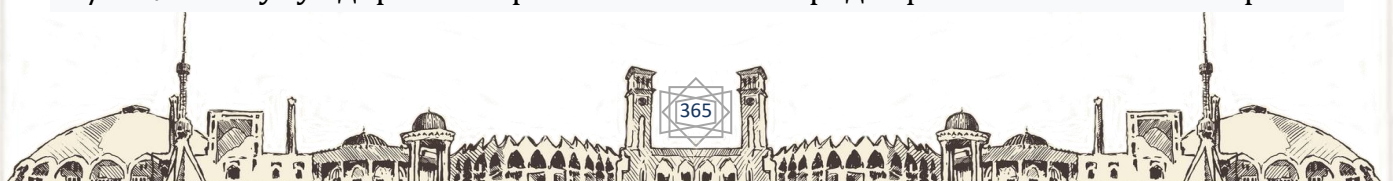
**синтез маҳсулотларининг таркибини аниқлаш.** газсимон синтез маҳсулотларининг таркиби иссиқлик ўтказувчанлик детектори билан жиҳозланган “кристалл 5000” (хроматек, россия) хроматографида газ адсорбсион хроматографияси ва фаол ҳайсеп р фазаси ва нах молекуляр элаклари бўлган иккита колонка билан таҳлил қилинди. таҳлил режими 8°C/мин иситиш тезлиги билан ҳароратни дастурлаш мумкин.

C<sub>5+</sub> углеводородларининг таркиби капилляр газсуюқ хрома-масс-спектрометрик усули билан мсд 5975С масс-селектив детектори билан жиҳозланган газ хроматограф (агилент, ақш)да аниқланди.

### ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

CO ва H<sub>2</sub> дан углеводородларни синтез қилиш пайтида намуналарнинг каталитик хусусиятларини ўрганиш 290°C ҳароратда, 0.5 мпа босимда, газнинг ҳажмий тезлиги 1000 соат<sup>-1</sup> ва H<sub>2</sub>/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 намоиш 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 C<sub>5+</sub> бўйича 91,7 кг/м<sup>3</sup><sub>кат</sub>·соат унумдорликка эришишга имкон беради. фт-синтез катализатори Со-







Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/ЮКЦ учун ўхшаш кўрсаткичлар билан солиштириш мумкин (1-жадвал).

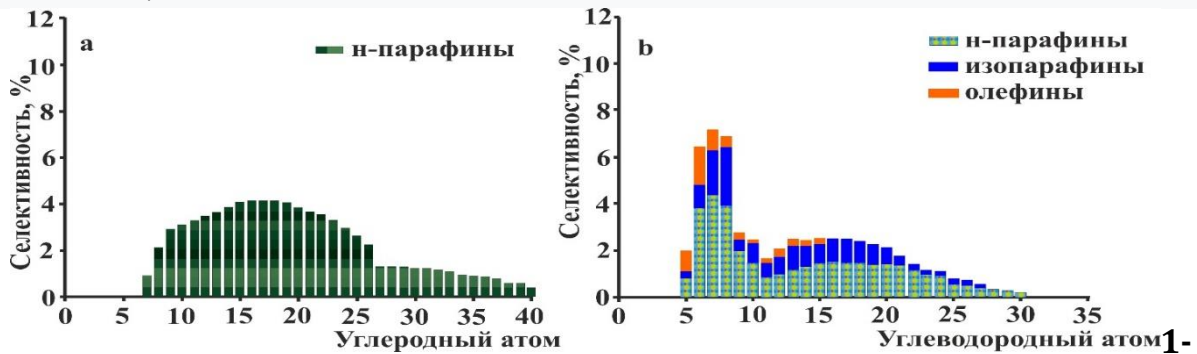
1-жадвал.

катализаторлар синовининг натижалари

катализатор	C <sub>co</sub> , %	T, °C	X <sub>co</sub> , %	селективлик, %				Г <sub>C5+</sub> , кг/м <sup>3</sup> кат·соат
				CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>5+</sub>	
<b>Co-Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/ЮКЦ</b>	20,8	225	76,2	16,1	10,4	1,4	72,1	115,0

изоҳ: X<sub>co</sub> - CO нинг конверсия даражаси; Г<sub>C5+</sub> - C<sub>5+</sub> углеводородлар учун унумдорлик.

гибрид катализаторлар намуналари **Co-Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/ЮКЦ** катализаторига нисбатан C<sub>5+</sub> углеводородлар ҳосил бўлишининг селективлигини 58-66% даражагача пасайиши билан тавсифланади. бу оралиқ жараёнларнинг кучайиши - метан ва углеводородларнинг C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ҳосил бўлиши, сув газининг реактсияси билан боғлиқ.



расм. катализаторлар иштирокида олинган C<sub>5+</sub> углеводородларнинг молекуляр-масса тақсимоти: а - Co-Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/ЮКЦ; б - сингдирувчи, таркибида 6,5% кобалт.

гибрид катализаторлар таркибида тсеолитдан фойдаланиш молекуляр-масса тақсимоти ашф тенгламасига бўйсунмайдиган C<sub>5+</sub> углеводородларни олиш имконини беради. максимал ммд C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> углеводородларига тўғри келади. маҳсулотлар асосан суяқ углеводородлардан иборат. сингдирувчи катализаторлар учун C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 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 усуларидан фойдаланиш гибрид катализаторларнинг физик-кимёвий ва каталитик хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатиши аниқланди.

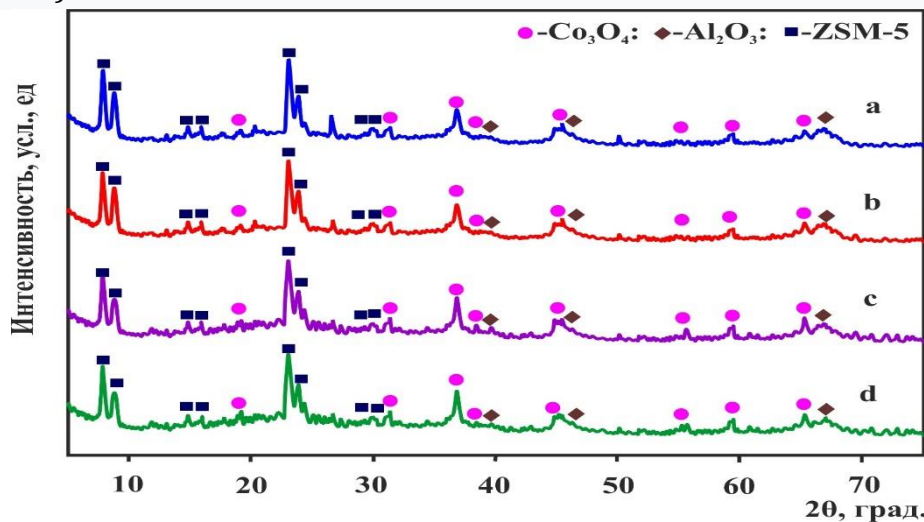
кремний оксидида мҳаллийлаштирилган композит катализаторда кислота маркази Co-Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/ЮКЦ катализаторидаги кремний оксиди устида жойлашган кобалт билан тўсиб қўйилмайди. углеводородлар учун ҳам ташқи, ҳам ички марказлар мавжуд, бунинг натижасида композит катализатор гидротизоллаш реактсияларида фаолликни оширади - суяқ углеводородларнинг миқдори 95% га этади.





### катализаторларнинг тузилиши ва фазавий таркиби

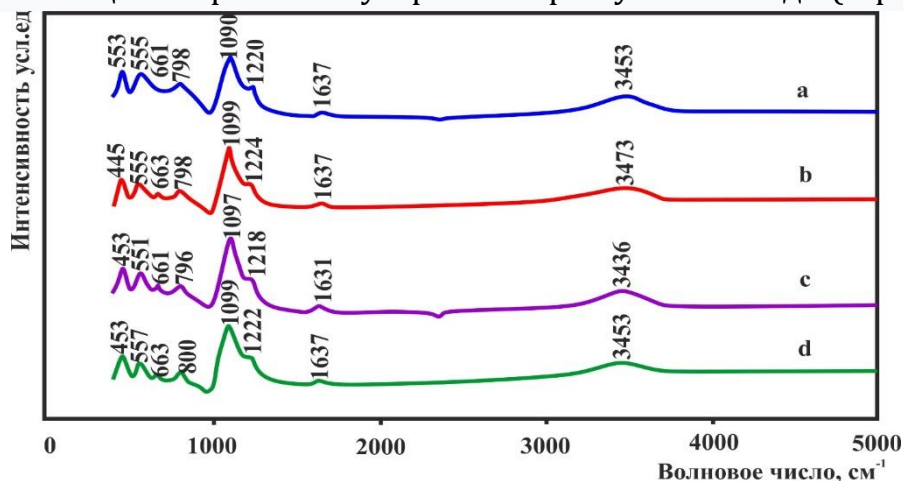
рфа ва иқ спектроскопияси ёрдамида катализаторларнинг фазавий таркиби ва тузилиши ўрганилди. барча намуналар учун рентгенографик тасвири бир хил (2-расм).



2-расм. Таркибида турли хил миқдорда кобалт сақлаган катализаторларнинг дифрактограммалари,%: а - 4,2; б - 6,3; с - 7,4; д - 8,4

$\text{Co}_3\text{O}_4$  заррачаларининг ўлчамлари 10-12 нм оралиғида ўзгариб туради, катализатор таркибидаги таркибий қисмларнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган  $\text{Co}_3\text{O}_4$  тузилишидаги элементар ячейка параметри 8.088 Å даражасида оғишлар қайд этилмайди.

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



3-расм - турли кобалтли таркибдаги катализаторларнинг иқ спектрлари,%: а - 4,2; б - 6,3; с - 7,4; д - 8,4

катализаторларда кобалт таркибини кўпайтириш орқали  $\text{Co}^{2+}$  ва  $\text{Co}^{3+}$  тебранишларига мос келадиган ютилиш полосаларининг интенсивлиги ошади. 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ , 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  ва 750-850  $\text{cm}^{-1}$  оралиғида ютилувчи полосаларнинг сирт гидроксил гуруҳлари тебранишларига, кристалланиш суви ва ал-о боғланишига тааллуқли интенсивлиги ўзгаради, бу композитсион







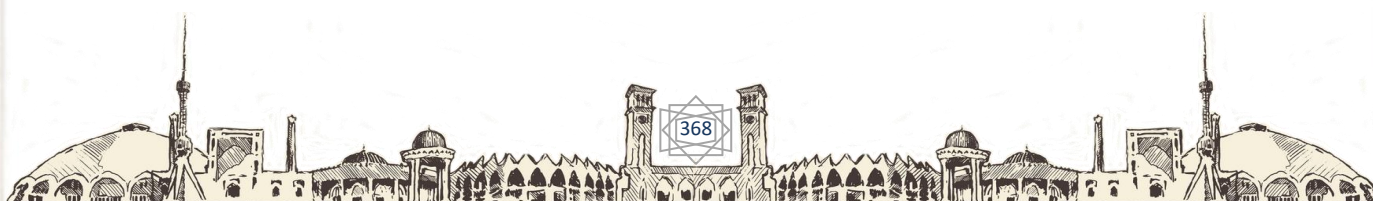
катализаторлар таркибидаги алюминий оксиди миқдорининг пасайиши билан боғлиқ.

### ХУЛОСА

Шундай қилиб, синтез-газдан юқори молекуляр углеводородлар олиш реакцияси ва ушбу жараёнда ишлатиладиган Co-Fe-Ni-ZrO<sub>2</sub>/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 Н<sub>2</sub> диффузияларининг натижасидир. гибрид катализаторлар иштирокида синтез қилинган углеводородларнинг барча фракцияларида иккиламчи ўзгаришлар (крекинг, изомеризация) 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, C<sub>5+</sub> углеводородлар таркибида суюқ углеводородларнинг миқдори (C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>) 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.

### АДАБИЁТЛАР:

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 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>/ С.А. Алхимов, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов // Катализ в промышленности. 2013. но 4. С. 31-41.
3. Пат . РФ 2493913Российская Федерация, МПК б01ж 37/04, б01ж 37/02, б01ж 35/00, б01ж 37/16, б01ж 23/75, С07С 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 сйнтҳесис он СО-ал<sub>2</sub>о<sub>3</sub>-( промотер)/зсм<sub>5</sub> ҳйбридсаталйтс фор тхе продустион оф гасолине ранге ҳйдросарбонс / ж.-х. рю,





с.-ҳ. канг, й.-ж. лее, к.-W. жун // кореан жоурнал оф чемисал энгинееринг. 2015. в. 32. п. 1993-1998.

5. дарамола, м.о. Эффест оф CO<sub>2</sub> CO-феединг он тхе СОНверсион оф сйнгас деривед фром waste то ликуид фуел овер а би-фунстионал CO/ҳ-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 саталйстс фор тхе дирест СОНверсион оф сйнгас то гасолине ранге ҳидросарбонс: 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 саталйстс / 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 саталйст / 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 Саталйст 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 саталйстс 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 Саталйст фор гасолине продустион тҳроугҳ 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.

