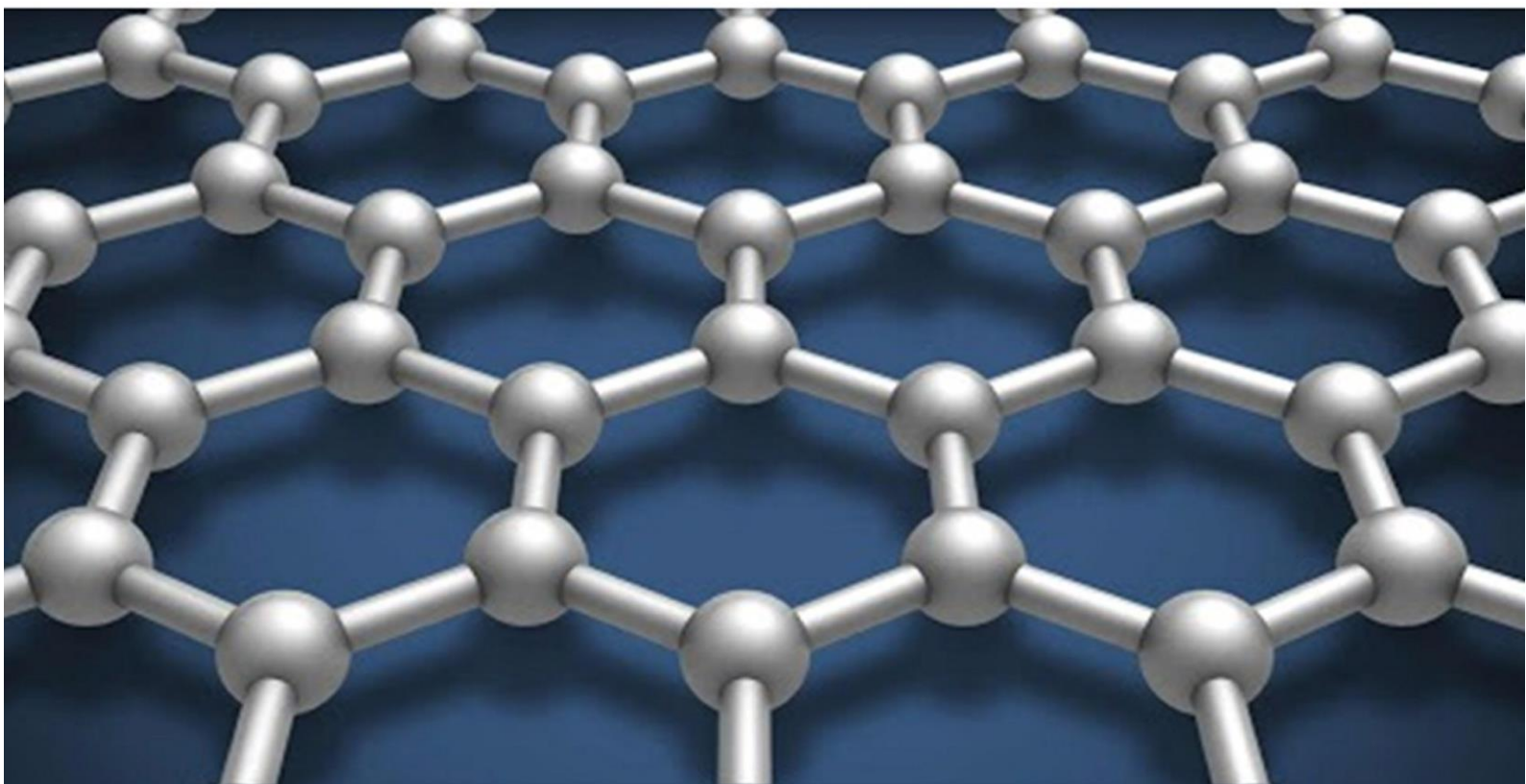


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

Калит сўзлар: полиэтилен, ДТТ, эндоэффект, масса йўқотилиши, углерод наномодификаторлари.

Ушбу ишда термогравиметрия методи орқали 1мас.% углерод модификаторлари ва 0,01мас.% УНТ зарралари билан модификацияланган полипропиленнинг иссиққа чидамлилиги тадқиқ қилинди. Икки ҳолатда ҳам термик деструкциянинг бошланиш ҳарорати тўлдирилмаган полипропилен учун 290 °С дан УНТ зарралари ва углерод модификаторлари билан модификацияланган полипропилен композитлари учун 296 °С ва 298 °С гача ошганлиги кўрсатилди.

Ключевые слова: полиэтилен, ДТТ, эндоэффект, масса потеря, углеродные наномодификаторы.

В данной работе термогравиметрическим методом исследована термостойкость полипропилена, модифицированного 1 мас. % углеродных модификаторов и 0,01 мас. % частиц УНТ. В обоих случаях показано увеличение температуры начала термической деструкции с 290 °С для ненаполненного полипропилена до 296 °С и 298 °С для полипропиленовых композитов, модифицированных частицами УНТ и углеродными модификаторами.

Key words: polyethylene, DTT, endoeffect, mass of yogurt, carbonnanomodifierlari.

In this work, the heat resistance of polypropylene modified with 1 wt.% carbon modifiers and 0.01 wt.% UNT particles was studied by thermogravimetric method. In both cases, the onset temperature of thermal destruction was shown to increase from 290 °C for unfilled polypropylene to 296 °C and 298 °C for polypropylene composites modified with UNT particles and carbon modifiers.

Хайдаров Тўймурод Зойирович

Рахманкулов Аликул Амирович

Каримов Масуд Убайдулло огли

Джалилов Абдулахат Турапович

Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти докторанти физика-математика фанлари номзоди, доцент; Қарши муҳандислик-иктисодиёт институти “Физика ва электроника” кафедраси доценти техника фанларидоктори, профессор “Тошкенткимё-технология илмий-тадқиқот институти” илмий ишлар бўйича директор ўринбосари. Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси академиги, “Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти” МЧЖ директори.

УДК661.728.89

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

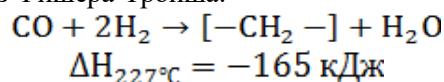
Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов

Введение. Цель работы - изучение влияния различных факторов на процесс синтеза высокомолекулярных углеводородов из газового синтеза.

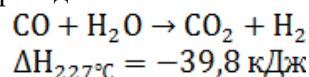
Широкое распространение традиционных запасов углеводородов способствует широкому поиску альтернативных способов их добычи [1-2]. Среди возможных методов синтеза углеводородов на сегодняшний день следует выделить синтез Фишера-Тропша и каталитическую конверсию метанола [3-5]. Синтез Фишера-Тропша заключается в последовательной конверсии синтез-газа в углеводороды с преимущественно линейной структурой, а основными продуктами каталитической конверсии метанола/диметилового эфира являются ароматические углеводороды, олефины и алифатические углеводороды [6-8]. В качестве катализаторов превращения метанола/диметилового эфира в углеводороды следует отметить цеолиты различного строения, в том числе цеолиты с кристаллическими

решетками типа MFI и SAPO [9-10]. Каталитическая конверсия метанола/диметилового эфира в углеводороды в цеолитах заключается в последовательном превращении метанола/диметилового эфира в олефины, которые, в свою очередь, превращаются в метилзамещенные производные бензола [5-7].

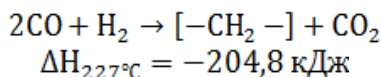
Общие реакции синтеза углеводородов из оксидов углерода и водорода могут быть представлены разными уравнениями в зависимости от катализатора и условий процесса, но все они соответствуют двум основным. Первая основная реакция - это сам синтез Фишера-Тропша:



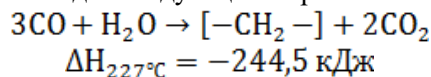
Второй важной реакцией является равновесие водяного газа. В качестве вторичного процесса он легко переходит на железные катализаторы:



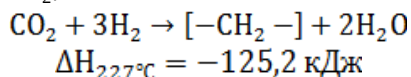
С учетом этой вторичной реакции синтеза ФТ на железных катализаторах получается общее уравнение:



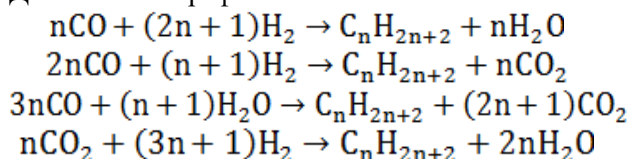
Общее уравнение синтеза углеводородов из СО и H_2O выглядит следующим образом:



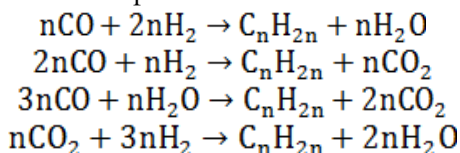
Уравнение реакции образования углеводородов из CO_2 и H_2 :



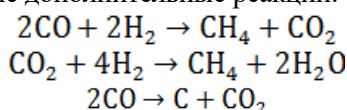
Для синтеза парафинов



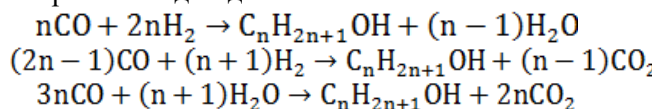
Для синтеза олефинов



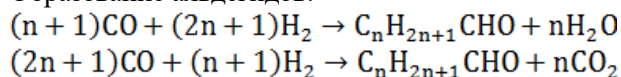
При синтезе высокомолекулярных парафинов из углекислого газа и водорода протекают следующие дополнительные реакции:



ФТ-синтез может приводить к образованию спиртов и альдегидов:



Образование альдегидов:



Экспериментальная часть. На лабораторной установке проточного типа со встроенным реактором проведены каталитические эксперименты по синтезу высокомолекулярных углеводородов. В реакторе в виде стальной трубы с внутренним диаметром 20 мм размещен неподвижный слой из 5 катализаторов. Активность катализаторов синтеза углеводородов оценивали по следующим параметрам: конверсия СО, селективность и производительность по углеводородам. Погрешность расчета не превышала 2,5 %. Конверсию СО рассчитывали по следующей формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{ВХ}} \cdot c(\text{CO})_{\text{ВХ}} - V_{\text{ВЫХ}} \cdot c(\text{CO})_{\text{ВЫХ}}}{V_{\text{ВХ}} \cdot c(\text{CO})_{\text{ВХ}}} \cdot 100\%$$

где $V_{\text{ВХ}}$, $V_{\text{ВЫХ}}$ - расход газа на входе в реактор и на выходе из реактора, $\text{дм}^3/\text{ч}$;

$c(\text{CO})_{\text{ВХ}}$, $c(\text{CO})_{\text{ВЫХ}}$ - концентрация СО на входе и выходе из реактора, ед.

Селективность по метану рассчитывали по следующей формуле:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{V(\text{CO})_{\text{CH}_4}}{V(\text{CO})_{\text{np}}} \cdot 100\%$$

где $V(\text{CO})_{\text{CH}_4}$ - объем СО, израсходованный на получение метана, дм^3 ; $V(\text{CO})_{\text{np}}$ - объем СО в пересчете на метан, дм^3 .

Селективность по углеводородам C_{5+} рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{C}_{5+}} = \frac{V(\text{CO})_{\text{C}_{5+}}}{V(\text{CO})_{\text{np}}} \cdot 100\%$$

где $V(\text{CO})_{\text{C}_{5+}}$ - объем СО, израсходованный на образование углеводородов C_{5+} , дм^3 .

Выход углеводородов C_{5+} рассчитывали по следующей формуле:

$$G_{\text{C}_{5+}} = \frac{m_{\text{C}_{5+}}}{V_{\text{кат}} \cdot \tau}$$

где $m_{\text{C}_{5+}}$ - масса углеводородов C_{5+} , кг; $V_{\text{кат}}$ - объем катализатора, м^3 ; τ - время, час.

Определение состава продуктов синтеза. Состав газообразных продуктов синтеза анализировали методом газо-адсорбционной хроматографии и двух колонок с активной фазой Haysep R и молекулярными ситами NaX на хроматографе Кристалл 5000 (Хроматек, Россия) с детектором по теплопроводности. Режим анализа программируется по температуре со скоростью нагрева $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Состав углеводородов C_{5+} определяли капиллярным газожидкостным хромато-масс-спектрометрическим методом на газовом хроматографе (Agilent, США) с масс-селективным детектором MSD 5975 $^\circ\text{C}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Влияние способа приготовления катализатора 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/ВКЦ на выход реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов из СО и H_2 . Приготовление катализаторов методом пропитки может осуществляться в одну или несколько стадий. В последнем случае активные компоненты (металлы-катализаторы и промоторы) вводили на поверхность носителя путем последовательной пропитки водными растворами соответствующих солей. В наших экспериментах по влиянию промотора на активность катализатора образцы готовили введением циркониевого промотора с тремя последовательными пропитками. Такой метод не создает трудностей для лабораторных испытаний, для которых требуются небольшие количества катализатора.

Испытания проводились в проточной каталитической установке при тех же условиях: давление 0,1 МПа, объемная скорость 100ч^{-1} .

Температуру повышали от 160 до 240 °C с шагом 5°/5 ч. Результаты сравнивали с показаниями образцов, приготовленных в 3 замачиваниях.

На рис. 1 представлены зависимости конверсии оксида углерода от температуры синтеза для образцов, приготовленных при выдержках 1, 2 и 3. Как видно, образец, приготовленный 3-кратной выдержкой во всем диапазоне температур, оказался более активным - его конверсия СО была на 5-10 % выше, чем у двух других образцов. Образцы, приготовленные при 1-м и 2-м замачивании, в этом случае были практически неотличимы друг от друга. Температурные зависимости выхода метана для всех трех образцов представлены на рис. 2. Производство метана в области низких температур практически не изменилось для всех трех образцов. Так, выход метана составил 1 г/нм³ при 160 °C и 5-6 г/нм³ при 180 °C. Только выход метана образца, полученного за 1 выдержку при температуре синтеза 200°C, существенно отличался: выход метана составил 30 г/нм³ по сравнению с 20-22 г/нм³ для других образцов. Выходы углеводородов C₂-C₄ практически не изменились для всех трех образцов катализатора. При 160 °C в отработавших газах в остаточных количествах обнаруживались C₂-C₄. С повышением температуры выход постепенно увеличивался и достигал 10-13 г/нм³ при 200 °C (рис. 3).

Зависимость выхода жидких углеводородов от температуры синтеза представлена на рис. 4. С повышением температуры выход жидких углеводородов увеличивался и достигал максимума при 190 °C. Эта температура (оптимальная температура синтеза) была одинаковой для всех трех образцов. Дальнейшее повышение температуры привело к снижению выхода жидких углеводородов. При оптимальной температуре выход жидких углеводородов составил 136, 140, 145 г/нм³ выделившегося газа в катализаторах, приготовленных при 1-, 2- и 3-кратной пропитке.

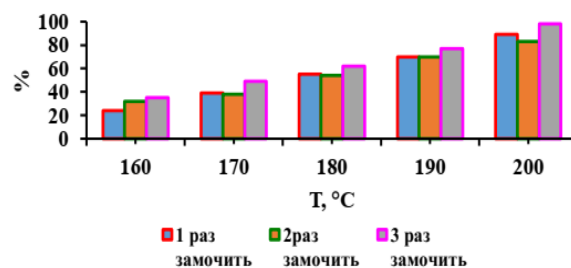


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от температуры синтеза

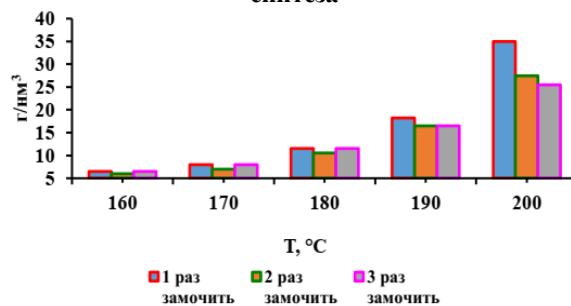


Рис. 2. Зависимость выхода метана от температуры синтеза

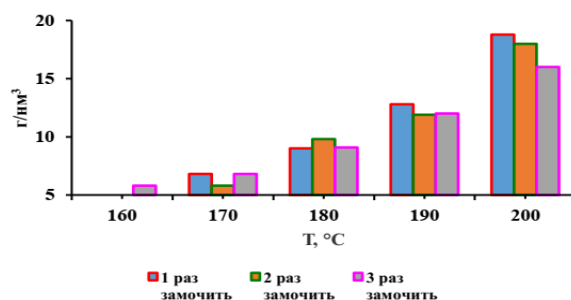


Рис. 3. Зависимость выхода C₂-C₄ от температуры синтеза

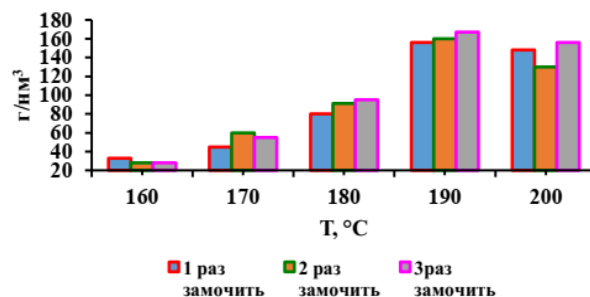


Рис. 4. Зависимость выхода жидких углеводородов от температуры синтеза

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhang J., Xu L., Zhang Y., Huang Z., Zhang X., Zhang X., ... et Xu L. Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites // Journal of Catalysis. 2018. V. 368. P. 248-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015>
2. Долуда В. Ю., Сульман М. Г., Матвеева В. Г., Лакина Н. В., Быков А. В., Сульман Э. М. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. №4. С. 60-66.
3. Chotiwan S., Somwongsa P., Laoubol S., Laoauporn P., Attanatho L., Laosombut T., Larpiattaworn S. Two-step catalytic hydrogenation of methanol to hydrocarbons conversion // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 17. P. 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.156>
4. Arora S. S., Bhan A. The critical role of methanol pressure in controlling its transfer dehydrogenation and the corresponding effect on propylene-to-ethylene ratio during methanol-to-hydrocarbons catalysis on H-ZSM-5 // Journal of Catalysis. 2017. V. 356. P. 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.014>

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

М.Н. Негматова, К.С. Негматова. Исследование механизма образования металлокомплексов на основе поливалентных металлов для крашения хлопчатобумажных тканей.....	3
Д.К. Абдуллаева, А.Ш. Гиясов, Р.Ш. Абдуматжитов, Э.А.Эгамбердиев. Избирательная экстракция йодидного комплекса серебра (I) и фотометрическое определение его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. (ПАН).....	6
С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ш.Н. Жалилов, С.И. Назаров, Э.Д. Ниёзов, Г.К. Ширинов, Н.И. Назаров, Б.Б. Бахромов, Н.Ф. Расулова. Исследование модификации мочевиноформальдегидной смолы с реакционно-способными соединениями.....	9
M.R. Yuldasheva, D.B. Rimbayev, G.U. Begimova. Analitik reagent, bo'yoq, antiseptik xususiyatlariga ega aromatik diazo birikmalar sintezi.....	12
Н.Ж. Бурханова, И.Н. Нургалиев, С.Ш. Рашидова. Изучение взаимодействия при получении нанокompозита хитозан/гидроксипатит.....	16
T.Z. Xaydarov, A.A. Rahmankulov, M.U. Karimov, A.T. Djalilov. Углерод наномодификаторлари билан модификацияланган полипропилен асосидаги композитларнинг юкори ва паст хароратлар таъсирига баркарорлигини дериватографик тахлили.....	19
Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов. Исследование влияния различных факторов на процесс синтеза высокомолекулярных углеводов из синтез-газа.....	22
Х.Х. Тураев, А.И. Холбоева, Ф.Н. Нуркулов, Д.Т. Якубова, Ф.С. Нарманова. Таркибида азот, олтингугурт бўлган органик олигомерлар синтез қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.....	25
Х.Б. Рахматов, О.Х. Абдуллаев, А.Ю. Дустов, Д.Х. Рахматов. Исследование кинетики реакции высокомолекулярных углеводов с синтез-газом.....	29
M.M. Jurayev, S.Y. Xushvaqtoev, N.M. Qutlimuratov. Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi ionitning fizik-kimyoviy xossalari.....	32
А.Ю. Дустов, О.Х. Абдуллаев, М.А. Абдурахимов. Некоторые предпосылки подбора катализаторов синтеза пиррола и его гомологов в паровой фазе.....	34
С.М. Туробжонов, Б. Кеделбаев, Г. Рахмонбердиев, Р. Чориев, Б. Мухитдинов, Х. Кадилов. Исследования свойств гетерогенных катализаторов синтеза ацетонитрила.....	37
Н.Ш. Зулярова, О.С. Бобокулова, М.Э. Кенжаев, Р.Р. Тожиев, И.И. Усманов. Кинетика разложения минерализованной массы азотной кислотой.....	40
С.Р. Отаджонов, А.Б. Абдикамалова, Ш.З. Саидова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров, В.Г. Колядин. Изотермическая сорбция растворителей различной природы производными поливинилимидазола.....	44
Ж. Саидов. N-морфолин-3-хлоризопрпилакрилат билан стирол ва метилакрилат асосидаги сополимер присадкаларнинг дизел ёқилгисига таъсири.....	47
С.А. Бердиев. Эпихлоргидрин ва спиртлар асосидаги кислород сақлаган октан сонини оширувчи қўшимчаларни олиш ва физик –кимёвий хоссаларни тадқиқ этиш.....	50
С.У. Соатов, А.Т. Джалилов, Э.С. Соттикулов, М.Г. Ишмухамедова. Таркибида кушбоғ тутган пластификатор синтези ва унинг физик-кимёвий тахлиллари.....	54

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

К.С. Негматова, Ш. Аликобулов, М.А. Ахмаджонов, С.С. Негматов, Ё.С. Ражабов. Исследование износостойкости и физико-механических свойств физически модифицированных ультразвуком разработанных композиционных полимерных материалов и разработка способа повышения долговечности покрытий из них, работающих в условиях контактного взаимодействия с абразивно-влажной бетонной среде.....	57
S.T. Parmonov, F.Y. Hakimov. Yeyilishga bardoshli volfram karbid-kobalt asosli qattiq qotishmalarning struktura va xossalari nanozarrachalarining ta'siri.....	61
Т.Ж. Қодиров, Ф.Ф. Фармонов, А.Ю. Тошев, Ш.Ш. Шойимов. Лазер нурлантириш орқали ишлов берилган Wet-blue чарм ярим махсулотнинг физик-механик хоссаларининг тадқиқоти.....	64
А.Х. Аликулов, Ф.Р. Норхужаев, Ф.А. Менгалиев. Мис асосли материаллардан олинган электродларни контактли пайвандлаш жараёни учун тадқиқ қилиш.....	68
Ш.А. Азимова, Т.У. Конгратаева, К.З. Сулганов. Графит ва унинг модификацияларини сурков мойларига тўлдирувчи ва қуюклаштирувчи сифатида ўрганиш.....	70
T.Z. Daminov, S.Sh. Xabibullayev. Gazni kompleks tayyorlashda quritish texnologiyasi.....	73
Г.Х. Юсупова. Алюмоникелмолибденли катализатор ташувчисини яратишда фосфат кислотаси билан модификацияланган ташувчиларни ўрганиш.....	78
Н.Х. Талипов, С.С.Негматов, М.М. Улугова, З.Т. Мунаввархонов. Свойства цементнополимерных смесей гидроизоляционного назначения.....	81
Д.М. Тиллаева, М.С. Шарипов, Н.Ш. Паноев. Реологические модификаторы как регуляторы тиксотропности клеевых композиций на основе окисленного крахмала для гофрированных картонов.....	89
С.С. Негматов, М.Ш. Тухлиев, Ш. Абдуганиев, А.Я. Раззаков, Б.И. Хотамкулов, Н.С. Абед, О.Х. Эшкobilov. Исследование теплофизических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов.....	93
С.Е. Калбаев, М.К. Рахимбердиева, С.Р. Отаджонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Получение наноструктурированного <i>IN SITU</i> композита на основе полипиррола.....	95
Г.Ш. Каримова, Н.Х. Бозорова, Э.Р. Тураев. Полибутилентрефталат ПБТ+АП таркибли композит материалнинг	