

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК661.728.89

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С СИНТЕЗ-ГАЗОМ

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

Введение. Цель работы. Исследование кинетики реакции получения высокомолекулярных углеводородов из синтез-газа.

Производство низших олефинов растет масштабно и непрерывно [1]. Основным методом производства этилена и пропилена остаются процессы термического пиролиза и каталитического крекинга. Темпы роста потребления этилена и пропилена значительно превышают масштабы их производства, что заставляет искать другое, более дешевое и удобное углеводородное сырье. Таким сырьем является природный газ, добыча и масштабное использование которого прогнозируются давно. Наиболее популярным и изученным методом получения химических продуктов из природного газа является их получение путем предварительной конверсии природного газа в синтез-газ (CO/H₂).

В настоящее время большой интерес представляет вариант получения олефинов C₂-C₃ из синтез-газа с помощью диметилового эфира (ДМЭ), который позволяет получать низшие олефины с высоким выходом и высокой селективностью [2,3]. ДМЭ можно рассматривать как один из основных возможных инструментов преобразования не нефтяного сырья в ценные химические продукты, такие как олефины [4]. Новым катализатором синтеза низших олефинов из ДМЭ является высококремнистый цеолит типа ZSM-5.

Непосредственное влияние на свойства цеолитных катализаторов оказывает модифицирование соединениями металлов [5-6], что может приводить к изменению их структуры и кислотных свойств [5-7]. В литературе появилось много работ, в которых широко изучалось влияние природы модифицирующего элемента на свойства цеолитных катализаторов [6-8], но концепция понимания роли природы до сих пор не разработана. Выполнен ряд работ по синтезу низших олефинов из ДМЭ [3-5].

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 CO,

селективность и производительность по углеводородам. Погрешность расчета не превышала 2,5 %. Конверсию CO рассчитывали по следующей формуле:

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

где V_{vx}, V_{vix} - расход газа на входе в реактор и на выходе из реактора, дм³/ч;

c(CO) вход, c(CO) выход - концентрация CO на входе и выходе из реактора, ед.

Селективность по метану рассчитывали по следующей формуле:

$$S_{CH_4} = \frac{V(CO)_{CH_4}}{V(CO)_{np}} \cdot 100\%$$

где V(CO)_{CH₄} - объем CO, израсходованный на получение метана, дм³;

V(CO)_{MA} - объем CO в пересчете на метан, дм³.

Селективность по углеводородам C₅⁺ рассчитывали по формуле:

$$S_{C_5+} = \frac{V(CO)_{C_5+}}{V(CO)_{np}} \cdot 100\%$$

где V(CO)_{C₅+} - объем CO, израсходованный на образование углеводородов C₅⁺, дм³.

Выход углеводородов C₅⁺ рассчитывали по следующей формуле:

$$G_{C_5+} = \frac{m_{C_5+}}{V_{кат} \cdot \tau}$$

где m_{C₅+} - масса углеводородов C₅⁺, кг; V_{кат} - объем катализатора, м³; τ - время, час.

Определение состава продуктов синтеза. Состав газообразных продуктов синтеза анализировали методом газодсорбционной 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 °С/мин. Состав углеводородов C₅⁺ определяли капиллярным газожидкостным хромато-масс-спектрометрическим методом на газовом хроматографе (Agilent, США) с масс-селективным детектором MSD 5975C.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. **Кинетика синтеза высокомолекулярных углеводородов из синтез-газа.** Для проектирования реакторов синтеза Фишера-Тропша с помощью математического моделирования необходимо иметь информацию о кинетике реакции. При этом его следует выражать не в виде графика

или таблицы, а в виде кинетического уравнения. Желательно, чтобы структура этого уравнения максимально отражала химию процесса, иначе неизбежные операции интерполяции данных и особенно экстраполяции станут менее надежными.

В литературе для описания кинетики процесса Фишера-Тропша широко используется следующее уравнение:

$$W_{CO} = k'_{CO} P_{H_2}$$

Мы стремились получить зависимость активности катализатора от условий - давления, температуры, объемной скорости и проверить их соответствие уравнению.

На основании закона действующих масс выражение для скорости реакции можно записать в виде:

$$W_{CO} = -k_{CO} C_{H_2}^a C_{CO}^b$$

Константы скорости и энергии активации рассчитывали с помощью компьютерной программы.

Было проведено несколько серий опытов, в каждом из которых с целью проверки изменялся один из параметров синтеза - температура, объемная скорость, полное и парциальное давление компонентов синтез-газа.

Кажущаяся энергия активации рассчитывается на основе экспериментальных данных по уравнению Арренуса:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT}$$

Расчеты констант скоростей и энергий активации проводились с помощью компьютерной программы.

Было проведено несколько серий опытов, в каждом из которых варьировался один

из параметров синтеза - температура, объемная скорость, полное и парциальное давления компонентов синтез-газа - для проверки выполнения уравнения.

В первой серии опытов первоначально активированный катализатор 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/ВКЦ разрабатывали в синтез-газе состава CO/H₂=1/2 под давлением 0,1 МПа, объемной скоростью 100 ч⁻¹. Температуру повышали от 150 до 190 °С с шагом 10 °С. Продолжительность ежедневной работы при каждой температуре составляла 5 часов. При температуре 190 °С объемная скорость переноса синтез-газа увеличилась с 200 до 400 ч⁻¹. Объем загрузки катализатора варьировался таким образом, чтобы линейная скорость была одинаковой во всех экспериментах (см. предыдущий раздел). Полученные значения конверсии СО и рассчитанные величины констант скорости сведены в таблицу 1 по уравнению

$$W_{CO} = k'_{CO} P_{H_2}$$

Очевидно, баллы GHSV 100 и 200 ч⁻¹ не должны рассматриваться в итоговой таблице, так как они достигли полного развития СО. Как видно из расчетов, константы скорости изменяются неудовлетворительно - погрешность составляет не менее 12 % в диапазоне температур 190-210 °С. Очевидно, баллы GHSV 100 и 200 ч⁻¹ не должны рассматриваться в итоговой таблице, так как они достигли полного развития СО. Как видно из расчетов, константы скорости изменяются неудовлетворительно - погрешность составляет не менее 12 % в диапазоне температур 190-210 °С.

Таблица 1

Константы скорости по уравнению (R=0,1 МПа, T=190°C)

Объемная скорость час-1	K _{CO} , %	k, час ⁻¹
100	78	48.8
200	4	59.6
400	30	59.8

Таблица 2

Константы скорости согласно уравнения (R=0,1 МПа, T=200 °C)

Объемная скорость час-1	K _{CO} , %	k, час ⁻¹
100	89.9	67.9
200	68.8	84.3
400	31.7	66.2

Таблица 3

Константы скорости по уравнению (R=0,1 МПа, T=210°C)

Объемная скорость час-1	K _{CO} , %	k, час ⁻¹
100	99	109.78
200	84	109.38
400	49	102.45

Таблица 4

Константы скорости по уравнению (R=0,1 МПа, T=230°C)

Объемная скорость час-1	K _{CO} , %	k, час ⁻¹
100	100	109.8
200	100	219.6
400	67	163.4

На основании полученных температурных зависимостей констант скорости рассчитывали энергию активации реакции по уравнению $\ln \frac{k}{k_0} = \ln \frac{A}{A_0} - E/RT$. Результаты обобщены в таблице 2. Приведены расчетные значения E для различных объемных скоростей газопереноса и расчетные значения средних значений k для каждой температуры. Среднеквадратическая ошибка расчета энергии активации составляет 3,24 %. При температуре 190 °С среднее значение константы скорости составляет 4,59 ч⁻¹ при среднеквадратичном отклонении 8,65 %. Энергию активации реакции при 190 и 210 °С можно рассчитать по двум значениям

константы скорости. Она составляет 89,24 кДж/моль.

$W_{CO} = k'_{CO} P_{H_2}$ совместно с константами скорости, рассчитанными по уравнению, при давлении синтеза 2,0 МПа и объемной скорости переноса сырья в диапазоне 180-240 °С. Температурная зависимость конверсии СО имеет вид представленный в таблице 3. По уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации реакции равнялась 74,28 кДж/моль, что сравнимо со значением, полученным в предыдущем эксперименте. В линейном уравнении коэффициент корреляции равен 0,9841, что свидетельствует о хорошей аппроксимации.

Таблица 5

Константы скорости реакции и энергия активации					
Объемная скорость, час-1	Температура синтеза, °С				E _a кЖ/моль
	190	200	210	230	
100	48.8	67.9	109.9	-	74.58
200	59.2	84.3	109.5	-	56.33
400	59.3	66.4	102.5	164.24	55.81

Расчетные значения констант приведены в таблицах 4 и 5. Разброс значений очень большой и константа скорости уменьшается с ростом давления. Причем значения сильно отличаются от полученных

при той же температуре, но при атмосферном давлении (табл. 1) $W_{CO} = k'_{CO} P_{H_2}$. Это означает, что принятая кинетическая модель неадекватна.

АДАБИЁТЛАР:

1. Брагинский О.Б. Нефтехимический комплекс мира. М.: Academia, 2009. 800 с.
2. Hajjar Z., Khodadadi A., Mortazavi Y., Tayyebi S., Soltanali S. // Fuel. 2016. V. 179. P.79.
3. Kolesnichenko N.V., Kolesnikova E.E., Kitaev L.E., Biryukova E.N., Trukhmanova N.I., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 3. P. 155.
4. Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. // Petrol. Chemistry. V. 48. № 5. P. 325.
5. Tamm S., Ingelsten H.H., Skoglundh M., Palmqvist A.E.C. // J. of Catalysis. 2010. V. 276. P. 402.
6. Миначев Х.М., Дергачев А.А. // Изв. АН СССР. Сер.Хим. 1993. № 6. С. 1018.
7. Seddon D. // Catal. Today. 1998. № 6. P. 351.
8. Choudhary V.R., Banerjee S., Devadas P. // J. Catal. 2002. № 2. V. 205. P. 398.

Ключевые слова: синтез-газ, константа скорости, скорость реакции, температура, энергия активации.

В работе изучена кинетика реакции получения высокомолекулярных углеводородов из синтез-газа. В первой серии опытов первоначально активированный катализатор 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/ВКЦ разрабатывали в синтез-газе состава CO/H₂=1/2 под давлением 0,1 МПа, объемной скоростью 100 ч⁻¹. Температуру повышали от 150 до 190 °С с шагом 10 °С. Продолжительность ежедневной работы при каждой температуре составляла 5 часов. При температуре 190 °С объемная скорость переноса синтез-газа увеличилась с 200 до 400 ч⁻¹. Приведены расчетные значения E для различных объемных скоростей газопереноса и расчетные значения средних значений k для каждой температуры. Среднеквадратическая ошибка расчета энергии активации составляет 3,24 %. При температуре 190 °С среднее значение константы скорости составляет 4,59 ч⁻¹ при среднеквадратичном отклонении 8,65 %. Энергию активации реакции при 190 и 210 °С можно рассчитать по двум значениям константы скорости. Она составляет 89,24 кДж/моль.

Key words: synthesis gas, rate constant, reaction rate, temperature, activation energy.

In this work, the kinetics of the reaction of obtaining high-molecular hydrocarbons from synthesis gas was studied. In the first series of experiments, the initially activated catalyst 15%Co-15%Fe-5%Ni-1%ZrO₂/VCC was developed in synthesis gas with the composition CO/H₂=1/2 at a pressure of 0.1 MPa

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 махсуснинг 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. Конгратбаева, К.З. Султанов. 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	