

**SINTEZ GAZI ASOSIDA UGLEVODORODLAR OLIH JARAYONINI
O‘RGANISH VA FISHER-TROPISH SINTEZ REAKSIYASI.
SMOLALI HOM ASHYOLARNI QAYTA ISHLASH KIMYOVIY
REAGENTLARINI ISHLAB CHIQRISH**

*Ziyodullaev Asror Ilhom o‘g‘li
Xudayarov Xumoyun Asliddin o‘g‘li
Xudoyberdiyev Ilhom Anvar o‘g‘li*

*Qarshi Muhandislik-Iqtisodiyot Instituti,
Neft va gazni qayta ishlash kafedrasi magistranti
Bozorov O.N.*

Iqtisodiyot va pedagogika universiteti rektori t.f.n., dotsent

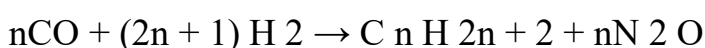
Annotatsiya: Ushbu maqolada sintez gazi asosida uglevodorod olish Fisher-tropish sintez reaksiyasi kimyoviy reagentlat kayalizator orqalisintez gazidan uglevodorod ishlab chiqarish haqida ma'lumot berildi.

Kalit so‘zlar: katalizator, sintez, tijorat reaktori, Anderson-Schultz-Flory taqsimoti, parafinlar, olefinlar, spirtlar.

Birinchi marta CO va H₂ aralashmasidan uglevodorodlar sintezi 20-asr boshida amalga oshirildi: metan Sabatier va Sanderens tomonidan, etilen esa E. I. Orlov tomonidan sintez qilindi. 1913 yilda BASF kompaniyasi alkalizatsiyalangan Co-Os katalizatorlari orqali sintez gazidan uglevodorodlar va spirtlar aralashmalarini ishlab chiqarish uchun patent oldi (keyinchalik bu yo'nalish metanol sintezi jarayonini yaratishga olib keldi). 1923 yilda nemis kimyogarlari F. Fisher va G. Tropsh, Ruhrchemie kompaniyasining xodimlari Fe katalizatorlari ustidan sintez gazidan, 1926 yilda esa uglevodorodlardan kislorod o'z ichiga olgan mahsulotlarni ishlab chiqarish haqida ma'lumot berishdi. Birinchi tijorat reaktori 1935 yilda Germaniyada Co-Th cho'kma katalizatoridan foydalangan holda ishga tushirilgan. 1930-40-yillarda Fisher-Tropsh texnologiyasi asosida 40-55 oktanli sintetik benzin (kohazin-I yoki sintetik), sintetik yuqori sifatli dizel fraktsiyasi (kohazin-II) ishlab chiqarildi.

Jarayonning ilmiy asoslari

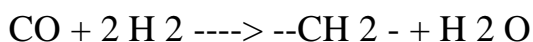
FT sintezini uglerod oksidining qaytaruvchi oligomerizatsiyasi deb hisoblash mumkin:



Issiqlik effekti sezilarli, 165 kJ / mol CO.

Qabul qilish jarayoni

Fisher-Tropsh jarayoni quyidagi kimyoviy tenglama bilan tavsiflanadi



$2 \text{CO} + \text{H}_2 \text{ ----> --CH}_2 \text{ - + CO}_2$. Uglorod oksidi va vodorod aralashmasi sintez gazi yoki singaz deb ataladi. Olingan uglevodorodlar maqsadli mahsulot - sintetik moyini olish uchun tozalanadi. VIII guruh metallari katalizator sifatida xizmat qiladi: Ru eng faol, keyin Co, Fe, Ni. Sirt maydonini oshirish uchun ular ko'pincha silika jeli va alumina kabi gözenekli tashuvchilarga qo'llaniladi. Faqat Fe va Co sanoatda qo'llanilishini topdilar. Ruteniy juda qimmat va bundan tashqari, uning Yerdagi zahiralari ko'p tonnali jarayonlarda katalizator sifatida foydalanish uchun juda kichik. Nikel katalizatorlarida atmosfera bosimida asosan metan hosil bo'ladi ($n = 1$), bosim oshirilganda nikel uchuvchi karbonil hosil qiladi va reaktordan yuviladi.

CO va H₂ dan uglevodorodlar sintezining yon reaksiyalari:

uglerod oksidini metanga gidrogenlash: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 214 \text{ kJ / mol}$

Bell - Boudoir reaksiyasi (CO nomutanosibli): $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

suv gazining muvozanati: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Oxirgi reaksiya temirga asoslangan katalizatorlar uchun alohida ahamiyatga ega, u kobaltda deyarli sodir bo'lmaydi. Bundan tashqari, temir katalizatorlarida kislorodli birikmalar - spirtlar va karboksilik kislotalar hosil bo'ladi.

Oddiy jarayon sharoitlari: bosim 1 atm dan (Co katalizatorlar uchun) 30 atmgacha, harorat 190-240 ° C (past haroratli versiya, Co va Fe katalizatorlari uchun) yoki 320-350 ° C (yuqori haroratli versiya, Fe uchun). Reaksiya mexanizmi, o'nlab yillar davomida o'rganilganiga qaramay, batafsil ma'lumotga ega emas. Biroq, bu holat heterojen kataliz uchun xosdir.

FT sintezi mahsulotlari uchun termodinamik qonunlar quyidagicha: CO va H₂ dan atsetilendan tashqari har qanday molekulyar og'irlik, turdagi va tuzilishdagi uglevodorodlar hosil bo'lishi mumkin.

Uglevodorod hosil bo'lish ehtimoli quyidagi tartibda kamayadi: metan > boshqa alkanlar > alkenlar. Oddiy alkanlarning hosil bo'lish ehtimoli kamayadi, normal alkenlarniki esa zanjir uzunligi ortishi bilan ortadi.

CO va H₂ dan uglevodorodlar sintezi mahsulotlarining haqiqiy tarkibi muvozanatdan sezilarli darajada farq qiladi. Ko'pgina hollarda, mahsulotlarning molekulyar og'irligi bo'yicha taqsimlanishi statsionar sharoitlar $p(n) = n(1-a)^2 a^{n-1}$ formulasi bilan tavsiflanadi, bu erda $p(n)$ uglorod soni n , $a = k_1 / (k_1 + k_2)$, k bo'lgan uglevodorodning massa ulushi. k_1, k_2 - mos ravishda zanjirning o'sishi va tugashi uchun tezlik konstantalari. Bu deb ataladigan narsa. Anderson-Schultz-Flory taqsimoti (ASF taqsimoti). Metan ($n = 1$) har doim ASF taqsimotida belgilanganidan yuqori miqdorda mavjud, chunki u to'g'ridan-to'g'ri gidrogenatsiya reaksiyasi natijasida mustaqil ravishda hosil bo'ladi. a ning qiymati harorat oshishi bilan kamayadi va, qoida tariqasida, bosim oshishi bilan ortadi. Agar reaksiya natijasida turli xil gomologik

seriyali mahsulotlar (parafinlar, olefinlar, spirtlar) hosil bo'lsa, u holda ularning har biri uchun taqsimot o'z a qiymatiga ega bo'lishi mumkin. ASF taqsimoti har qanday uglevodorod yoki tor kesim uchun maksimal selektivlikka cheklovlar qo'yadi. Bu issiqlikni olib tashlashdan keyin FT sintezining ikkinchi muammosi.Foydalanish

Hozirgi vaqtda ikkita kompaniya o'zlarining Fischer-Tropsch texnologiyasidan tijorat maqsadlarida foydalanmoqda. Ko'mirni suyuq yoqilg'iga aylantirish texnologiyalari ekologlarda ko'plab savollar tug'diradi. Eng jiddiy muammo - karbonat angidrid chiqindilari. AQShning qayta tiklanadigan energiya manbalari milliy laboratoriyasi tomonidan olib borilgan so'nggi ishlar shuni ko'rsatdiki, ko'mirda ishlaydigan sintetik yoqilg'ilar uchun to'liq tsikli issiqxona gazlari emissiyasi benzina asoslangan ekvivalentidan taxminan ikki baravar ko'p. Boshqa ifloslantiruvchi moddalarning emissiyasi ham sezilarli darajada oshdi, ammo ularning ko'pchiligi ishlab chiqarish jarayonida to'planishi mumkin. Uglerod oksidi chiqindilarini kamaytirish usuli sifatida uglerodni to'kish taklif qilindi. Yuklash CO₂ neft omborlariga neft qazib olishni ko'paytiradi va konlarning xizmat qilish muddatini 20-25 yilga oshiradi, ammo bu texnologiyadan foydalanish faqat barqaror neft narxi barrel uchun 50-55 dollardan yuqori bo'lganda mumkin. Sintetik yoqilg'ilarni ishlab chiqarishda muhim masala - ishlab chiqarilgan har bir gallon yoqilg'i uchun 5 dan 7 gallongacha bo'lgan yuqori suv iste'moli.

Fisher-Tropsch sintezi

Uglevodorod gazidan GTL (gazdan suyuqlikka, ya'ni "gazdan suyuqlikka") sintetik yoqilg'i ishlab chiqarish texnologiyasi o'tgan asrning 20-yillarida Fisher-Tropsch sintez reaksiyasi ixtirosi tufayli rivojlana boshladi. O'sha paytda ko'mirga boy, ammo neftga kambag'al Germaniyada suyuq yoqilg'i ishlab chiqarish masalasi keskin edi. Nemis tadqiqotchilari Frants Fisher va Hans Tropschlar tomonidan jarayon ixtiro qilingandan so'ng ko'plab yaxshilanishlar va tuzatishlar kiritildi va hozirda Fisher-Tropsch nomi ko'plab shunga o'xshash jarayonlarga nisbatan qo'llaniladi.

Xom ashyo sifati

FT sintez mahsulotlarining hosildorligi va tarkibi ko'p jihatdan CO: H nisbatiga bog'liq 2dastlabki sintez gazida. Bu nisbat, o'z navbatida, sintez gazini ishlab chiqarish uchun ishlatiladigan usulga bog'liq. Hozirgi vaqtda ikkinchisini olishning uchta asosiy sanoat usuli mavjud.Ko'mirni gazlashtirish. Jarayon ko'mirning bug' bilan o'zaro ta'siriga asoslangan:

Bu reaksiya endotermik bo'lib, 900 haroratda muvozanat o'ngga siljiydi $\div 1000^{\circ}$ C. Bug' -kislorodli portlatishdan foydalanadigan texnologik jarayonlar ishlab chiqilgan bo'lib, ularda ko'rsatilgan reaksiya bilan bir qatorda ko'mirning yonishining ekzotermik reaksiyasi sodir bo'lib, zarur issiqlik balansini ta'minlaydi:

Metan konversiyasi. Metanning bug' bilan o'zaro ta'siri reaksiyasi nikel katalizatorlari (Ni / Al) ishtirokida amalga oshiriladi. 2O₃) yuqori haroratlarda (800 \div

900°S) va bosim: Xom ashyo sifatida metan o‘rniga har qanday uglevodorod xom ashyosidan foydalanish mumkin. Uglevodorodlarning qisman oksidlanishi. Jarayon uglevodorodlarning 1300° dan yuqori haroratlarda to‘liq bo‘lmagan termal oksidlanishidan iborat. BILAN: Usul har qanday uglevodorodli ozuqa uchun ham qo‘llaniladi. Ko‘mirni gazlashtirish va qisman oksidlanish bilan CO: H nisbati 21: 1 ga yaqin, metan konversiyasi bilan esa 1: 3 ga teng. Umuman olganda, quyidagi naqshlarni ta’kidlash mumkin: vodorod bilan boyitilgan dastlabki aralashmada afzalroq parafinlar olinadi va ularning hosil bo‘lishining termodinamik ehtimoli metan > past molekulyar og‘irlikdagi n-alkanlar > yuqori molekulyar og‘irlikdagi n-alkanlar qatorida kamayadi; tarkibida yuqori uglerod oksidi bo‘lgan sintez gazi olefinlar va aldegidlarning shakllanishiga olib keladi, shuningdek, uglerodning cho‘kishiga yordam beradi. Yuqori molekulyar og‘irlikdagi n-olefinlar > past molekulyar og‘irlikdagi n-olefinlar qatorida alkenlarning hosil bo‘lish ehtimoli kamayadi.

2 Harorat

FT sintezi yuqori ekzotermik reaksiyadir. Olingan issiqlik sintez gazining yonish issiqligining 25% gacha. Sintez tezligi va shu bilan birga, vaqt birligidagi katalizator hajmining birligidagi mahsulot unumi harorat oshishi bilan ortadi. Shu bilan birga, yon reaksiyalar tezligi ham oshadi. Shuning uchun, FT sintezining yuqori harorati, birinchi navbatda, kiruvchi metan va koks hosil bo‘lishi bilan chegaralanadi. Kokatalizatorlar uchun haroratning oshishi bilan metan chiqishining ayniqsa kuchli o‘sishi kuzatiladi. Qoida tariqasida, jarayon 190 haroratda amalga oshiriladi $\div 240^{\circ}\text{C}$ (past harorat varianti, Co va Fe katalizatorlari uchun) yoki $300 \div 350^{\circ}\text{C}$ (yuqori haroratli variant, Fe katalizatorlari uchun).

3 Bosim

Haroratning oshishi, bosimning oshishi bilan reaksiyalar tezligi ham ortadi. Bundan tashqari, tizimdagi bosimning oshishi og‘irroq mahsulotlarning shakllanishiga yordam beradi. Sanoat jarayonlari uchun odatiy bosim 0,1 ni tashkil qiladi $\div 5\text{ MPa}$. Yuqori bosim sintez mahsuldorligini oshirishga imkon berganligi sababli, iqtisodiy samaradorlik uchun jarayon 1,2 $\div 4$ bosim ostida amalga oshiriladi. Harorat va bosimning birgalikdagi ta’siri, shuningdek, katalizatorning tabiati turli xil mahsulotlarning unumiga formula bilan tavsiflangan Anderson-Schultz-Flory (ASF) taqsimotini qondiradi. qoerda P_n - uglerod raqami n bo‘lgan uglevodorodning massa ulushi; $K_1 / (K_1 + K_2)$, K_1 , K_2 mos ravishda zanjirning o‘sishi va tugashi uchun tezlik konstantalari. Metan ($n = 1$) har doim ASF taqsimotida belgilanganidan yuqori miqdorda mavjud, chunki u to‘g‘ridan-to‘g‘ri gidrogenatsiya reaksiyasi natijasida mustaqil ravishda hosil bo‘ladi. Kattaligi ? harorat oshishi bilan pasayadi va qoida tariqasida, bosimning oshishi bilan ortadi. Agar reaksiya turli xil gomologik seriyali mahsulotlarni (parafinlar, olefinlar, spirtlar) hosil qilsa, ularning har biri uchun

taqsimot o'z qiymatiga ega bo'lishi mumkin. ?. ASF taqsimoti har qanday uglevodorod yoki tor kesim uchun maksimal selektivlikka cheklovlar qo'yadi.

4. Texnologik sxemalarning navlari

Fisher-Tropsh sintezining asosiy texnik muammosi yuqori ekzotermik kimyoviy reaksiyalar natijasida ajralib chiqadigan katta miqdordagi issiqlikni olib tashlash zarurati hisoblanadi. Reaktorning dizayni ham asosan u mo'ljallangan mahsulot turiga qarab belgilanadi.

Smola (rus.) — yuqori molekulyar organik birikma. Amorflik, isitilganda astasekin yumshashi, eritilganda yopishqoq xrlga kelishi, organik erituvchilarda eriganda parda hosil qilishi va suvda erimasligi ko'pchilik S.larning tavsifli xossaligidir. S. tabiiy va sintetik S.ga bo'linadi. Kanifol, dammara, kopal, sandarak, kahrabo va bitumlar tabiiy S.ga kiradi. Ilgari tabiiy S. lok, yelim, qog'oz, grammofon plastinkalari va boshqa i.ch.da keng qo'llangan. Hozirgi zamonaviy sanoatda tabiiy S. o'rnini istiqbollisintetik S. egallamoqda. Fenolformaldegid, polivinilxlorid, karbolid, melaminformaldegid, poliamid va boshqa S. sintetik S.ga taalluqlidir. Sintetik S. plastmassa, lok, yelim, sintetik tola, plyonka, elektr izolyasiya materiallari, organik shisha va boshqa olishda ishlatiladi.

Smolalar - kimyoviy tarkibi jihatidan juda murakkab bo'lgan organik kimyoviy moddalardir. Tabiiy smolalar - normal fiziologik almashinuv natijasida o'simliklar tomonidan ajraladigan moddalar bo'lib, ularga tropika o'simliklari, archa va qarag'aylar boy bo'ladi. Tabiiy smolalar sovun pishirishda, qog'ozlarni yelimlashda, tibbiyotda, parfyumeriya sanoatida ishlatiladi. Hozirgi vaqtda tabiiy smolalar o'rnida sintetik polimerlar ishlatilmoqda, masalan, mochevina-formaldegid smolasi, fenolaldegid smola va boshqalar. Sintetik smolalar har xil plastmassalar ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi.

fenol-formaldegidli smolalar - sintetik smolalar bo'lib, fenolni formaldegid bilan polikondensatsiyasi orqali olinadi; yuqori oquvchan press-materiallar, egiluvchan shlifoval surgichlar, shishatekstolit va b. uchun bog'lovchi sifatida qo'llaniladi[1].

Kimyoviy reaktivlar(kimyoviy reagentlar) - tadqiqot, turli laboratoriya ishlarini kimyoviy tahlil qilish uchun mo'ljallangan kimyoviy preparatlar. Ko'pgina hollarda kimyoviy reagentlar alohida moddalardir; ammo moddalarning ayrim aralashmalari (masalan, neft efiri) ham reagentlar qatoriga kiradi. Ba'zida reaktivlar juda murakkab tarkibli eritmalar deb ataladi.

Tozalik darajasi

Rossiyada soflik darajasi va maqsadiga ko'ra kimyoviy reagentlar ajratiladi va tegishli ravishda etiketlanadi: yuqori tozalik (yuqori soflik), kimyoviy toza (kimyoviy sof), tahlil uchun toza (analitik daraja), sof (yuqori nav), tozalangan (tozalangan)), kichik idishlarga qadoqlangan texnik mahsulotlar (texnik).

Rossiyada kimyoviy reagentlarning tozaligi Davlat standartlari (GOST) va texnik shartlar (TU) bilan tartibga solinadi.

Ko'pgina kimyoviy reagentlar laboratoriyada foydalanish uchun maxsus ishlab chiqariladi, ammo sanoat maqsadlarida ishlab chiqarilgan tozalangan kimyoviy moddalar ham qo'llaniladi.

Reaktivlar turlari

Kimyoviy reagentlar ham tarkibiga qarab guruhlariga bo'linadi: noorganik, organik reagentlar, radioaktiv izotoplar bo'lgan reagentlar va boshqalar. Analitik reagentlar birinchi navbatda maqsadiga ko'ra, shuningdek, kimyoviy ko'rsatkichlari, organik erituvchilari bilan ajralib turadi.

Analitik reagentlar

Qiymat va amaliy qiymat analitik reagentlar asosan sezgirliigi va selektivliigi bilan aniqlanadi. Kimyoviy reagentlarning sezgirliigi - bu moddaning (ionning) eng kichik miqdori yoki eng kichik konsentratsiyasi, uni reaktiv qo'shilganda aniqlash yoki aniqlash mumkin. Masalan, 1,2 mg / l konsentratsiyali magniy ionni disodiyum fosfat va ammoniy xlorid eritmalari qo'shilgandan keyin ham sezilarli cho'kma beradi. Ko'proq sezgir reagentlar mavjud. Maxsus reagentlar - boshqa ionlar mavjudligidan qat'i nazar, ma'lum sharoitlarda analit yoki ion bilan xarakterli reaksiya beradiganlar. Juda kam maxsus reagentlar ma'lum (masalan, yodni aniqlash uchun ishlatiladigan kraxmal). Analitik kimyoda asosan selektiv va guruhli reagentlar bilan shug'ullanish kerak. Selektiv reagent oz sonli ionlar bilan o'zaro ta'sir qiladi. Guruh reagenti bir vaqtning o'zida ko'plab ionlarni ajratish uchun ishlatiladi. Tanlangan analitik reagentlar asosan murakkabdir organik birikmalar, metall ionlari bilan xarakterli xelat birikmalarini hosil qilishga qodir. Katta ahamiyatga ega noorganik analizda ular 8-gidroksixinolin, difeniltiokarbazon ("ditizon"), a-benzoinoksim, 1-nitrozo-2-naftol, dimetilglioksim, trihidroksi-ftoronlar, komplekson III kabi organik reagentlarga ega (qarang: Kompleksonlar, ba'zi birikmalar), ditiokarbamatlar, dietilditiofosfat, diantipirilmetan va boshqa pirazon hosilalari. Ko'pgina reagentlar organik funktsional tahlil uchun ma'lum. Masalan, aldegid va ketonlarni sifat va miqdoriy aniqlash uchun fenilgidrazin, 2,4-dinitrofenilgidrazin, semikarbazid, tiosemikarbazid ishlatiladi. Ko'pgina kimyoviy moddalar zaharli, yonuvchan, portlovchi; shuning uchun ular bilan ishlashda ehtiyot choralarini ko'rish kerak.

Xulosa

Fisher-Tropsh sintezi tabiiy qazilma yoqilg'ilardan yuqori sifatli motor yoqilg'isi va qimmatbaho xom ashyoni olish imkonini beradi, ular hozirgi vaqtda asosan issiqlik va elektr stansiyalari uchun yoqilg'i sifatida ishlatiladi (ko'mir, tabiiy gaz) yoki hatto olovda yondiriladi yoki atmosferaga chiqariladi.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. Ko'mirdan olingan kimyoviy moddalar. Per. u bilan. / Ed. I.V. Kalechitsa - M.: Kimyo, 1980. -- 616 s, kasal.
2. E.A. Karaxanov Sintez gazi neftga muqobil sifatida. II. Metanol va unga asoslangan sintezlar // Soros Educational Journal. - 1997. - 12-son. - S. 68.
3. Ko'mir tadqiqotlarining dastlabki kunlari [Elektron resurs]. - Kirish rejimi: # "oqlash"> 4. Fisher-Tropsh jarayoni [Elektron resurs]. - Kirish rejimi: # "oqlash">. Fisher-Tropsh sintezi uchun katalizatorlarni ko'rib chiqish [Elektron resurs]. - Kirish rejimi:
5. Storch G., Golambik N., Golambik R. Uglerod oksidi va vodoroddan uglevodorodlarning sintezi. - M.: I.L., 1954. -- S. 257.
6. Li V.H., Bartolomey C.H.J. Katal. - 1989. - 120-son. - 256-bet.
7. Visam Al-Shalchi. Gazni suyuqlikka aylantirish texnologiyasi (GTL). - Bag'dod - 2006 yil.
8. Neft [Elektron resurs]. - Kirish rejimi: # "oqlash"> 11. Metyu Dalton. Big Coal bozorni yoqish uchun harbiylarni yollashga harakat qilmoqda. // The Wall Street Journal. - 2007. - sentyabr. o'n bir. fondi. 2010 yil.
9. Kimyoviy reaktivlar va preparatlar. [Qo'llanma], general ostida. ed. V. I. Kuznetsova, M. - L., 1953 yil