



## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕТИЛХЛОРИДА

Хамидов Даврон Рузимуродович  
Каршинский инженерно-экономический институт  
Республика Узбекистан, город Карши

## KINETIC REGULARITIES OF THE PROCESS OF PYROLYSIS OF METHYL CHLORIDE

Khamidov Davron Ruzimurodovich  
Karshi Engineering and Economic Institute  
Republic of Uzbekistan, city of Karshi

### Аннотация

При изучении кинетических закономерностей процесса получения этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила, полученного оксихлорированием метана 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ (Цеолит с высоким содержанием кремния) изучал катализатор. Объемная скорость хлористого метила 1000ч<sup>-1</sup> Доказано, что увеличивается активный срок службы катализатора. При объемной скорости хлористого метила 1000 ч<sup>-1</sup> катализатор работает в течение 180 ч с высокой каталитической активностью и в течение опыта 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ активность снижается с 89% до 80%. Удвоение объемной скорости подачи хлористого метила до 2000 ч<sup>-1</sup> привело к снижению начальной конверсии хлористого метила на 65 % до не более 35 % через 180 ч. Увеличение объемной скорости хлористого метила приводит к образованию углеродсодержащих слоев на поверхности катализатора и ускорению их накопления на поверхности катализатора. Как результат 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ активность катализатора снижается.

### Abstract

In studying the kinetic regularities of the process of obtaining ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of methyl chloride obtained by methane oxychlorination with 1.0% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1.0% MgO/YuKts (High silicon zeolite) studied the catalyst. Space velocity of methyl chloride 1000 h<sup>-1</sup> It is proved that the active life of the catalyst is increased. At a space velocity of methyl chloride of 1000 h<sup>-1</sup>, the catalyst operates for 180 h with high catalytic activity, and during the run 1.0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1.0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1.0%MgO/YuKts, the activity decreases from 89% to 80% .





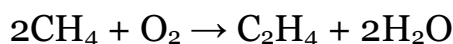
Doubling the space velocity of methyl chloride supply to  $2000 \text{ h}^{-1}$  led to a decrease in the initial conversion of methyl chloride by 65% to no more than 35% after 180 h. . As a result of 1.0%  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  + 1.0%  $\text{B}_2\text{O}_3$  + 1.0%  $\text{MgO}/\text{YuKts}$ , the activity of the catalyst decreases

**Ключевые слова:** хлористый метил, конверсия, селективность, этилен, промлен, объемная скорость, температура

**Keywords:** methyl chloride, conversion, selectivity, ethylene, promlene, space velocity, temperature

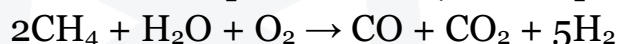
### Введение

В настоящее время к альтернативным методам получения этилена из метана относятся оксиконденсация метана, процесс МТО и каталитический пиролиз хлористого метила. Поэтому разработка следующих новых процессов получения этилена и пропилена из природного газа представляет большой интерес: 1. Окисление метана [1-4]:

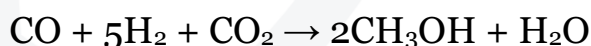


Этот метод очень перспективен, целевой продукт получают в одну стадию из этиленметана. Однако в производство он не внедрен из-за отсутствия оптимальной каталитической системы и условий реакции для данного процесса. В этом процессе не создан катализатор, обеспечивающий выход  $\text{C}_2$ -углеводородов за один проход выше 25% [5-8].

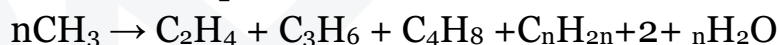
2. Извлечение этилена из природного газа метанолом. Этот процесс состоит из 3 этапов: Пары метана и/или парокислородная конверсия:



Синтез метанола:

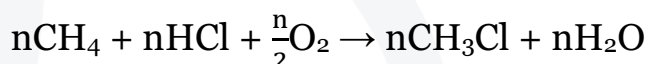


Превращение метанола в олефины:



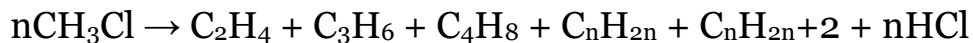
Олефины из метанола – этилен и пропилен – производятся на предприятиях UOP (США) и Norsk Hydro (Норвегия) с участием высокопродуктивного змеиноного катализатора SAPO-34 (силикоалюмофосфат).

3. Извлечение олефинов из метана синтезом хлористого метила и пиролизом. Получение хлористого метила окислением метана:





производство олефинов пиролизом хлористого метила:



Способ получения алкенов каталитическим пиролизом хлористого метила основан на химической переработке метана (природного газа). В этом процессе сначала получают хлористый метил путем окисления метана, а затем на второй стадии каталитический пиролиз хлористого метила и получение низших алкенов.

Среди вышеупомянутых альтернативных методов наиболее перспективным является метод превращения метана (природного газа) в этилен через промежуточный продукт хлористый метил. В настоящее время высококремнистые цеолиты обладают высокой каталитической активностью в производстве  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  алкенов каталитическим пиролизом хлористого метила [9 - 15].

Способ получения алкенов каталитическим пиролизом хлористого метила основан на химической переработке метана (природного газа). В этом процессе сначала получают хлористый метил путем окисления метана, а затем на второй стадии каталитический пиролиз хлористого метила и получение низших алкенов.

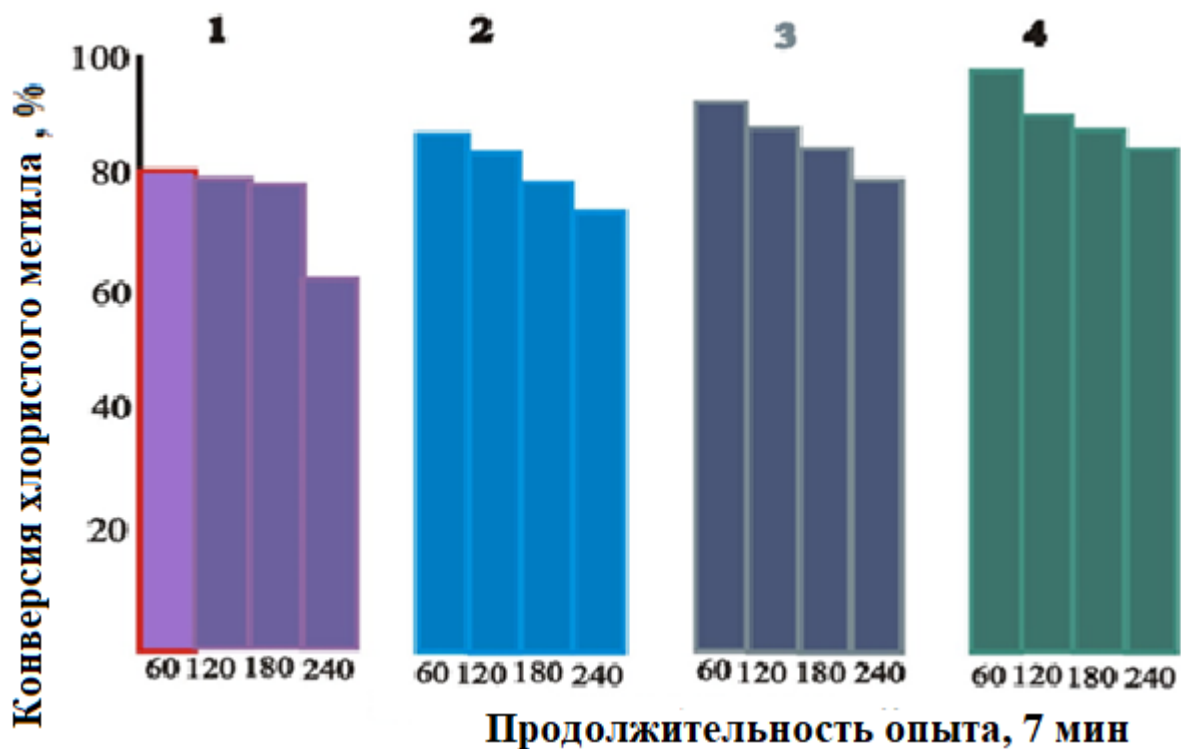
Среди вышеупомянутых альтернативных методов наиболее перспективным является метод превращения метана (природного газа) в этилен через промежуточный продукт хлористый метил. В настоящее время высококремнистые цеолиты обладают высокой каталитической активностью в производстве  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  алкенов каталитическим пиролизом хлористого метила [15 - 22].

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Опыты по каталитическому пиролизу хлористого метила проводили в проточном реакторе (размер фракций катализатора 2-4 мм). Процесс проводили при 400-450°C, когда объемная скорость хлористого метила составляла 1000-1500 ч<sup>-1</sup>, при нормальном атмосферном давлении. Основными продуктами реакции являются олефины  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ , в качестве побочных продуктов также образуются небольшие количества алканов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ . Состав реакционной системы проводили в капиллярной колонке, заполненной «Политриметилсилилпропином», на хроматографе «Кристалл-5000.1» с пламенно-ионизационным детектором. Количественный анализ выделившегося хлороводорода проводили методом алкалометрического титрования.



Для каталитического пиролиза хлористого метила синтезированы модифицированные катализаторы следующего состава: ЮКЦ; 1%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/ЮКЦ; 1% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ЮКЦ; 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ. Для каталитического пиролиза хлористого метила синтезированы модифицированные катализаторы следующего состава: Результаты испытаний каталитических систем показаны на следующих рисунках.



1- ЮКЦ; 2- % Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> /ЮКЦ; 3- 1% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/КЦ; 4- 1,0% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ.

(T = 420°C; объемная скорость хлористого метила 1000 ч<sup>-1</sup>)

Из рисунка 1. Превращение хлористого метила в различных катализаторах Как видно из рисунка 1, каталитический пиролиз хлористого метила дает наилучшие результаты на катализаторе №4. Конверсия хлористого метила в присутствии этого катализатора составляет 97-98%. В этом процессе конверсия хлористого метила постепенно снижается через 60 мин работы катализатора, а конверсия хлористого метила через 240 мин составляет 81-82%. Однако селективность по C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> -алкенам за это время увеличилась. Затем мы рассмотрели связь между конверсией хлористого метила в присутствии этих катализаторов и селективностью образования этилена. Полученные результаты показаны на рисунке ниже.

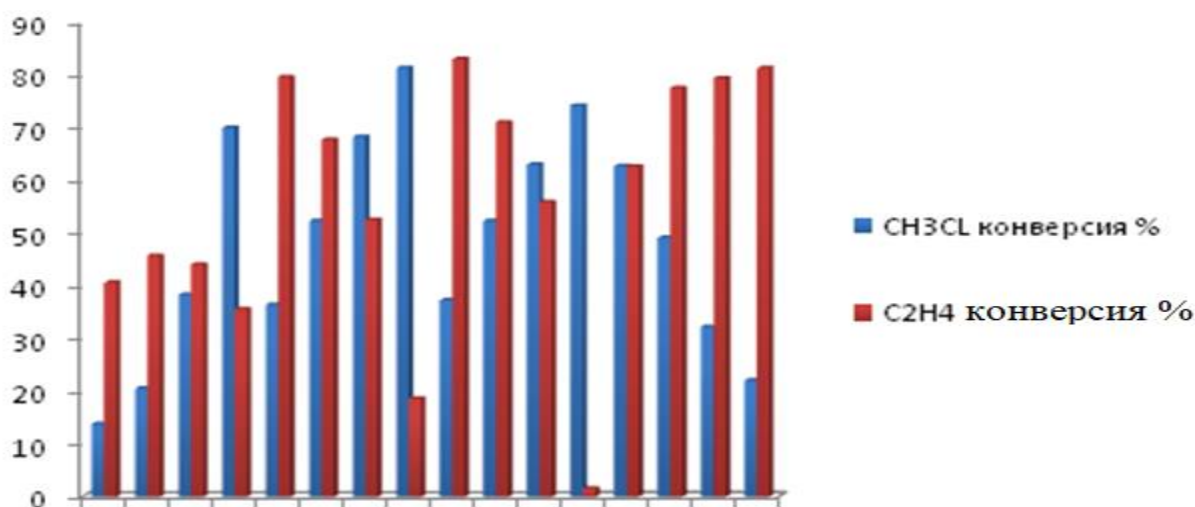
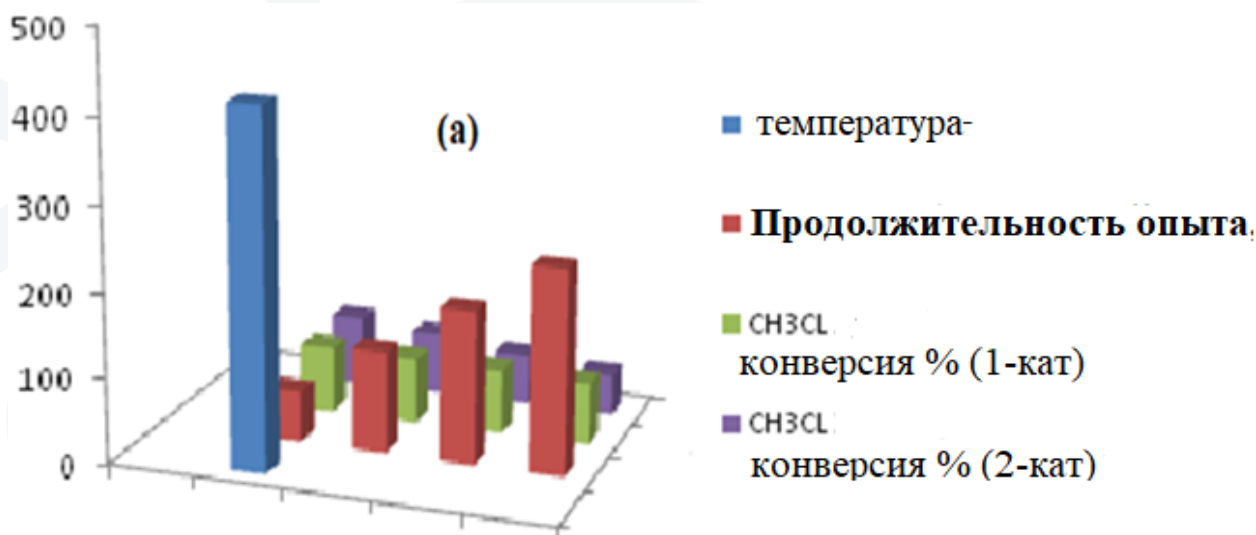


Рисунок 2. Взаимосвязь конверсии хлористого метила на различных катализаторах и селективности образования этилена

Как видно из изображений, все катализаторы изначально проявляют достаточную каталитическую активность (конверсия хлористого метила до 80-90%). Однако со временем каталитическая активность катализаторов снижается. Снижение активности катализатора объясняется образованием кокса и углеродсодержащих отложений. Степень дезактивации образцов катализатора уменьшается в следующем порядке: ЮКЦ < 1% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> / ЮКЦ > 1% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ЮКЦ > 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0% MgO/ЮКЦ. Влияние температуры на процесс каталитического пиролиза метилхлорида показано на рисунке 3 ниже.



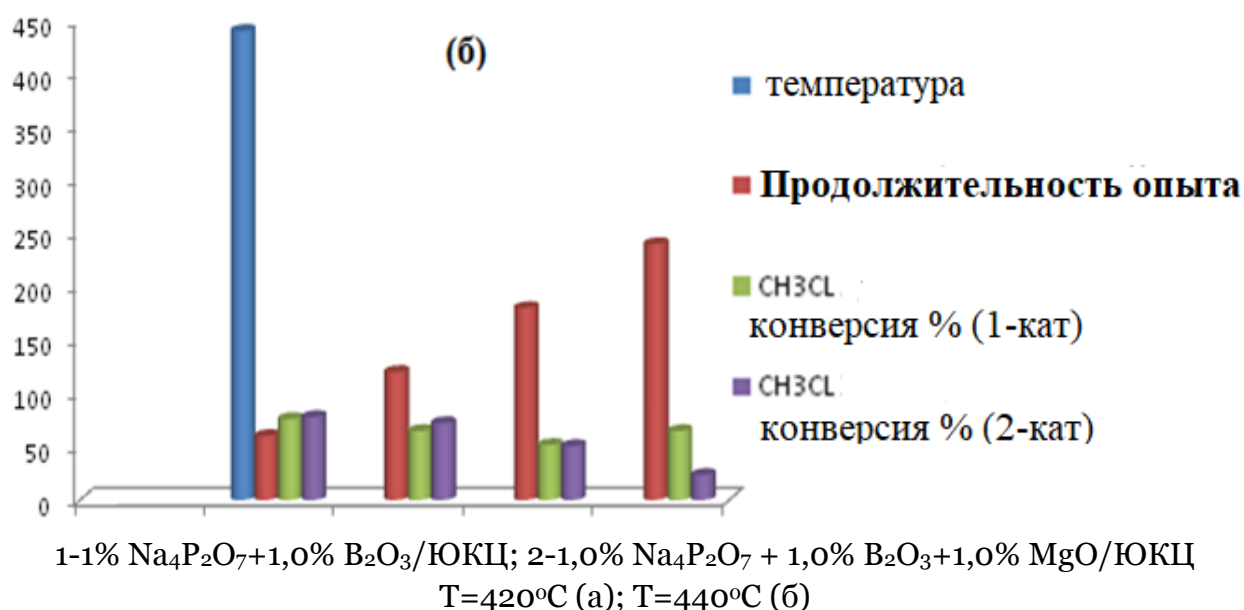


Рисунок 3. Влияние степени превращения хлористого метила на различных катализаторах на продолжительность эксперимента

Как видно из рисунка, при повышении температуры до 20°C 1% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> /ЮКЦ; 1%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ЮКЦ; 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ каталитическая активность композиционных катализаторов значительно повышается. Это можно объяснить тем, что первичная реакция олигомеризации разлагается с образованием этилена при повышении температуры.

При повышении температуры выше 440°C снижение каталитической активности катализаторов можно объяснить уменьшением активных центров и пор катализатора в результате образования кокса и смол при длительной эксплуатации катализатора. время.

При пиролизе хлористого метила степень закоксовывания катализатора увеличивается с увеличением времени работы.

Исследовано влияние различных технологических параметров (температуры, объемного расхода хлористого метила) на производительность пиролиза хлористого метила.

Влияние температуры изучали в диапазоне 400–500°C, где объемная скорость хлористого метила составляла 1500 ч<sup>-1</sup>. Опыты показывают, что при повышении температуры от 400°C до 500°C конверсия хлористого метила вначале возрастает. При дальнейшем повышении температуры в ходе эксперимента активность катализатора резко снижается. С повышением температуры селективность образования этилена снижается. Опыты показали, что в



интервале 420-440°C конверсия хлористого метила составляет 65%, а селективность образования низших алкенов - 77%.

## ВЫВОД

Так, для каталитического пиролиза хлористого метила были синтезированы модифицированные катализаторы следующего состава: ЮКЦ; 1% Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/ЮКЦ; 1% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ЮКЦ; 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ. Изучено влияние различных факторов на каталитическую конверсию хлористого метила в присутствии выбранного катализатора. Исследования показали, что наиболее активным катализатором этого процесса, характеризующегося снижением степени закоксовывания, является 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ. На основании полученных результатов были выбраны следующие оптимальные условия проведения каталитической реакции пиролиза хлористого метила: Катализатор: 1,0% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ, V=1000 ч<sup>-1</sup>, T=420°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wei Y., Zhang D. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR // J. Catal. 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
2. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Бабич Н.Ф. и др. // Химическая промышленность. 1989. № 10. С. 726.
3. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 148.
4. Пат. № 2394805 (РФ). Каталитический способ переработки метана / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, М.Р. Флид. 2010.
5. Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Мурашева О.П. и др. Сравнение технологий процессов получения низших олефинов из метана через промежуточный синтез и последующий пиролиз метанола или хлористого метила. I. Сравнение процессов получения метанола и хлористого метила // Нефтегазохимия, 2015. № 2. С. 29–34
6. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Тимошенко А.В. Получение низших олефинов из природного газа через синтез и пиролиз хлористого метила // Газохимия. 2010. № 2. С. 44-50.
7. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.А. Каталитический пиролиз метилхлорида для получения этилена и пропилена // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14-18.





8. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Соколова С.В., Мурашова О.П. Получение этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила, полученного из природного газа // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С.15-20.
9. Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Калюжная Т.Л., Ткач Д.В. Переработка отходов производства метилхлорида при получении олефинов из природного газа // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 36-44.
10. Wei Y., Zhang D. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG // Chin. J. Catal. 2012. V. 33. № 1. P. 11–21.
11. Трегер Ю.А., Третьяков В.Ф., Дасаева Г.С., Соколова С.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Яськова В.Я. Пиролиз хлористого метила на катализаторе SAPO-34 в исходной и модифицированных металлами формах. // Тонкие химические технологии.-2013,-№ 1.-С. 71-76.
12. N. I. Fayzullaev., D. R. Hamidov., 2N. R. Ortiqov., Yu. Kh. Khidirova, T. B. Shoymardanov., Kh. B. Rakhmatov. Kinetic Laws of Methane Catalytic Oxychlorination Reaction // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 5, (2020), pp. 6001 – 6009. <http://sersec.org/journals/index.php/IJAST/article/view/15577>
13. N.I. Fayzullaev., D.R. Hamidov., Z.T. Ruziyevna., Yu. Kh. Khidirova., T.B. Shoymardanov., B.Sh. Omanov. Kinetic Laws of Catalytic Pyrolyze of Methylchloride // International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 4, (2020), pp.211 – 219 <http://sersec.org/journals/index.php/IJCA/article/view/16068>
14. Hamidov, D. (2020). STUDY OF METHANE OXYCHLORINATION REACTION. Збірник наукових праць ЛОГОС, 10-15. <https://doi.org/10.36074/18.09.2020.v2>. <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/logos/article/view/4640>
15. Хамидов, Д., Ахмедова, Ф., Хидирова, Ю., & Файзуллаев, Н. (2020). КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕТИЛХЛОРИДА. Збірник наукових праць ЛОГОС, 86-92. <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.21> <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/logos/article/view/4955>
16. Hamidov, D. (2020). STUDY OF METHANE OXYCHLORINATION REACTION. Збірник наукових праць ЛОГОС, 10-15. <https://doi.org/10.36074/18.09.2020.v2.02> <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/logos/article/view/4640>







17. Хамидов, Д. (2020). КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА ИЗ МЕТИЛХЛОРИДА. Збірник наукових праць ЛОГОС, 93-98. <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.22>  
<https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/logos/article/view/4956>
18. Хамидов Д. Р., Ахмедова Ф.У., Хидирова Ю. Х., Файзуллаев Н. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕТИЛХЛОРИДА. // Universum: технические науки: научный журнал. – Номер: 12-4 (81) Год: 2020 Страницы: 86-93  
<https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-kinetiki-protsesssa-piroliza-metilhlorida> <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-kinetiki-protsesssa-piroliza-metilhlorida>
19. Хамидов Д.Р., Назаров Ф.Ф., Ортықов Н.Р., Файзуллаев Н.И. МЕТИЛХЛОРИД ПИРОЛИЗИ ЖАРАЁНИНИНГ КИНЕТИК ҚОНУНИЯТЛАРИ. // “Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий–техникавий журнал №3/2021
20. Д.Р.Хамидов, Н.И.Файзуллаев, Д.А.Холмўминова., МЕТИЛХЛОРИД ДАН ЭТИЛЕН ОЛИШ. // Инновационное развитие нефтегазовой отрасли современная энергетика и их актуальные проблемы материалы международной конференции. 26 май, 2020 г. Ташкент, Узбекистан. С . 171-172. [http://tkti.uz/uploads/f42d90e28f\\_1591596483.pdf](http://tkti.uz/uploads/f42d90e28f_1591596483.pdf)
21. Хамидов Д.Р., Файзуллаев Н.И., Назаров Ф.Ф., Ортықов Н.Р. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ МЕТИЛХЛОРИДА. // “Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий–техникавий журнал №3/2021
22. Hamidov D.R., Hamdamov D.X., Fayzullaev N.I. Kinetic laws of methylchloride paralysis Process. EUROPEAN MULTIDISCIPLINARY JOURNAL OF MODERN SCIENCE. Volume: 4. 472-480.  
<https://emjms.academicjournal.io/index.php/emjms/article/view/117>
23. Hamidov D. R., Xidirova Yu. X., Hamdamov D.X. Catalytic Paralysis of Methyl Chloride. EUROPEAN MULTIDISCIPLINARY JOURNAL OF MODERN SCIENCE. Volume: 4. 513-518.  
<https://emjms.academicjournal.io/index.php/emjms/article/view/123>
24. Fayzullayev N.I., Shoymardanov T.B., Begimqulova D.M., D.R.Hamidov., Rakhmatov Kh.B. Kinetic Laws of Methane Carbonate Conversion Reaction// International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 4, (2020), pp. 268 – 276.

