



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%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0%MgO/ЮКЦ (Цеолит с высоким содержанием кремния) изучал катализатор. Объемная скорость хлористого метила 1000ч⁻¹ Доказано, что увеличивается активный срок службы катализатора. При объемной скорости хлористого метила 1000 ч⁻¹ катализатор работает в течение 180 ч с высокой каталитической активностью и в течение опыта 1,0%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0%MgO/ЮКЦ активность снижается с 89% до 80%. Удвоение объемной скорости подачи хлористого метила до 2000 ч⁻¹ 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%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+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% Na₄P₂O₇+1.0% B₂O₃+1.0% MgO/YuKts (High silicon zeolite) studied the catalyst. Space velocity of methyl chloride 1000 h⁻¹ It is proved that the active life of the catalyst is increased. At a space velocity of methyl chloride of 1000 h⁻¹, the catalyst operates for 180 h with high catalytic activity, and during the run 1.0%Na₄P₂O₇+1.0%B₂O₃+1.0%MgO/YuKts, the activity decreases from 89% to 80% .





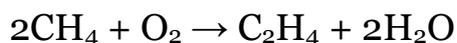
Doubling the space velocity of methyl chloride supply to 2000 h⁻¹ led to a decrease in the initial conversion of methyl chloride by 65% to no more than 35% after 180 h. . As a result of 1.0% Na₄P₂O₇ + 1.0% B₂O₃ + 1.0% MgO/YuKts, the activity of the catalyst decreases

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

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

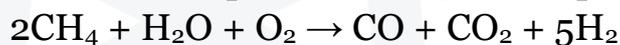
Введение

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 C₂-углеводородов за один проход выше 25% [5-8].

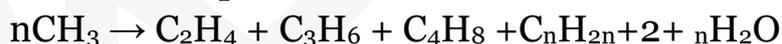
2. Извлечение этилена из природного газа метанолом. Этот процесс состоит из 3 этапов: Пары метана и/или парокислородная конверсия:



Синтез метанола:

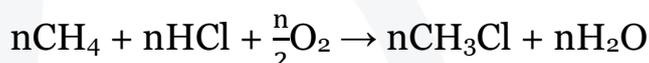


Превращение метанола в олефины:



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 C_2 - 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.

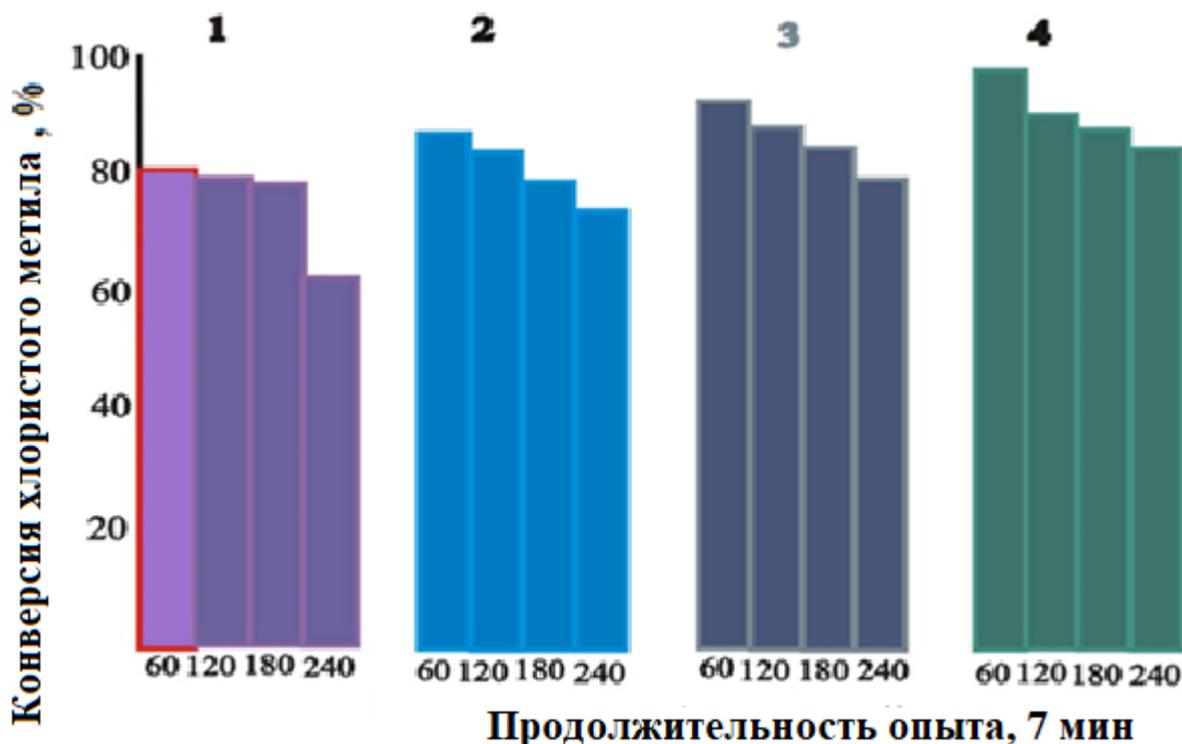
Среди вышеупомянутых альтернативных методов наиболее перспективным является метод превращения метана (природного газа) в этилен через промежуточный продукт хлористый метил. В настоящее время высококремнистые цеолиты обладают высокой каталитической активностью в производстве C_2 - C_4 алкенов каталитическим 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⁻¹, при нормальном атмосферном давлении. Основными продуктами реакции являются олефины C_2 - C_4 , в качестве побочных продуктов также образуются небольшие количества алканов C_2 - 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%Na₂B₄O₇/ЮКЦ; 1% Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃/ЮКЦ; 1,0%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+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- % Na₂B₄O₇ /ЮКЦ; 3- 1% Na₄P₂O₇+1,0% B₂O₃/КЦ; 4- 1,0% Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0%MgO/ЮКЦ.

(T = 420°C; объемная скорость хлористого метила 1000 ч⁻¹)

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 C₂-C₃ -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.

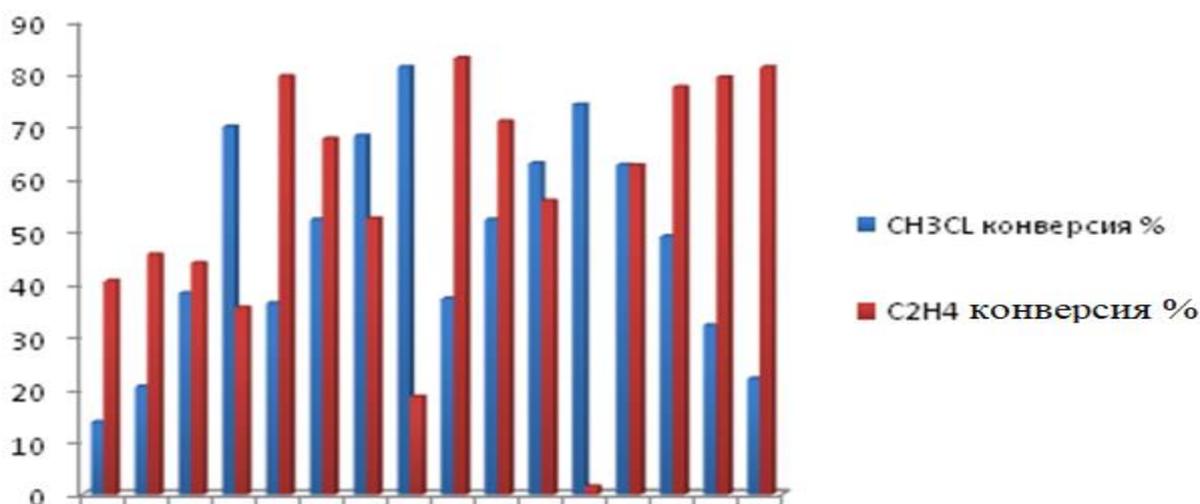
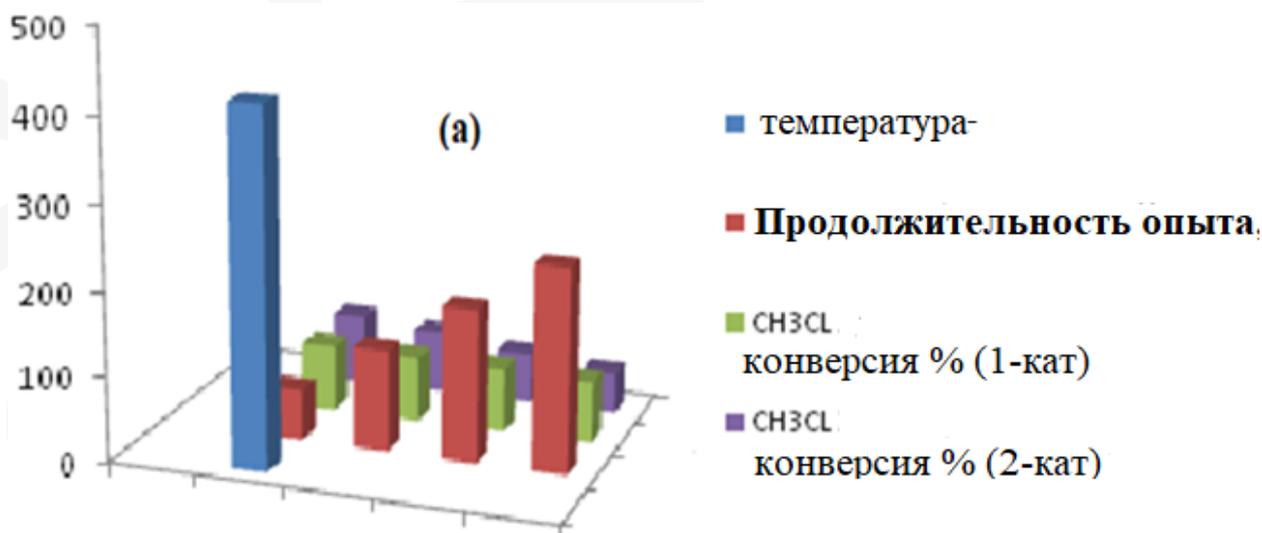


Рисунок 2. Взаимосвязь конверсии хлористого метила на различных катализаторах и селективности образования этилена

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% Na₂B₄O₇ / ЮКЦ > 1% Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃/ЮКЦ > 1,0%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0% MgO/ЮКЦ. Влияние температуры на процесс каталитического пиролиза метилхлорида показано на рисунке 3 ниже.



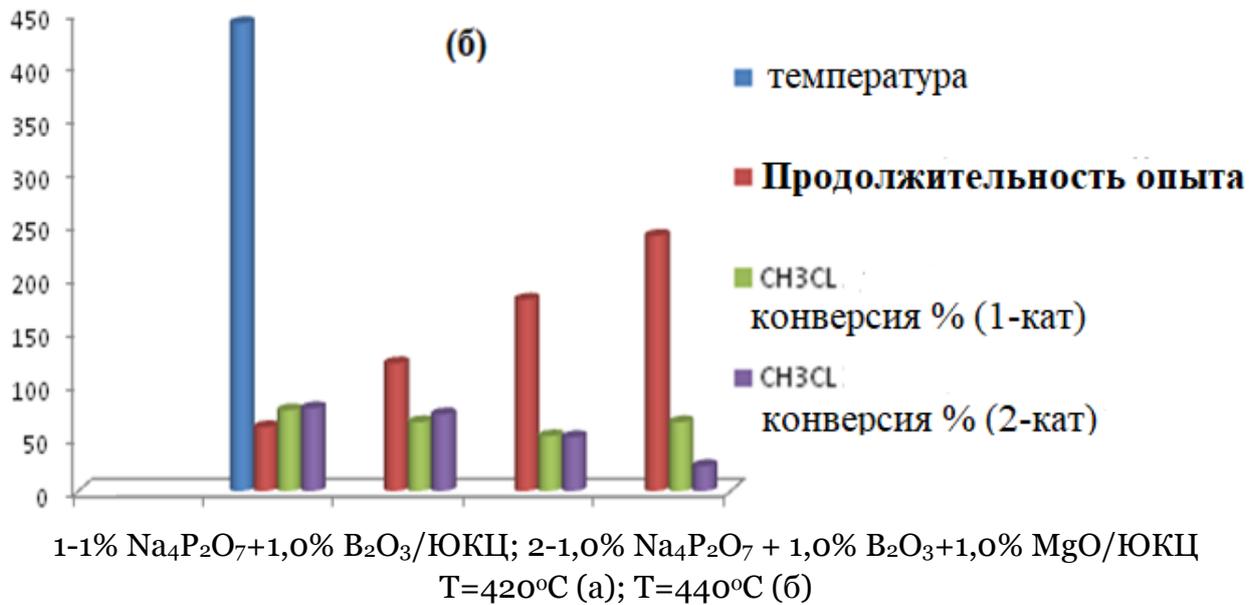


Рисунок 3. Влияние степени превращения хлористого метила на различных катализаторах на продолжительность эксперимента

Как видно из рисунка, при повышении температуры до 20°C 1% Na₂B₄O₇ /ЮКЦ; 1%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃/ЮКЦ; 1,0%Na₄P₂O₇+1,0% B₂O₃+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⁻¹. 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% Na₂V₄O₇/ЮКЦ; 1% Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃/ЮКЦ; 1,0%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+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%Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0%MgO/ЮКЦ. На основании полученных результатов были выбраны следующие оптимальные условия проведения каталитической реакции пиролиза хлористого метила: Катализатор: 1,0% Na₄P₂O₇+1,0%B₂O₃+1,0%MgO/ЮКЦ, V=1000 ч⁻¹, 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://serisc.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://serisc.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
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.

