

ETANOLDAN ETILEN ISHLAB CHIQARISH UCHUN SERIY ASOSIDAGI KATALIZATOR

Rahmatov X.B., Kamolov B.S.

Qarshi davlat texnika universiteti professori

Annotatsiya. Ce/-Al₂O₃ va Ce-La/-Al₂O₃ katalizatorlari elektron mikroskopiyasi va ammiakning termodasturlashtirilgan desorbsiyasi yordamida o'rganildi. Ularning faolligi etanolni suvsizlantirishda sinovdan o'tkazildi. Eng yuqori faollik Ce-La/ γ -Al₂O₃ katalizatorida kuzatildi. Optimal jarayon sharoitida (reaktsiya harorati 400°C, fazoviy tezlik 6000 soat⁻¹ va etanol konsentratsiyasi 19,7 g/m³) etanolning konversiyasi 94% ni tashkil etdi va etilen hosildorligi 82% ga yetdi. Ce/-Al₂O₃ katalizatorini lantan bilan modifikatsiya qilgandan so'ng, katalizatorning dispersiyasi oshgani, kislotali markazlar soni ortganligi va 2 nm kichik zarrachalar konsentratsiyasi mavjudligi aniqlandi. Bu o'zgarishlar katalizatorning katalitik faolligiga ijobiy ta'sir ko'rsatishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: etilen; etanol; seriy; katalizator; elektron mikroskopiya usuli

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТАНОЛА

Рахматов Х.Б., Камолов Б.С.,

*Профессор Каршинского государственного
технического университета*

Аннотация. Катализаторы Ce/ γ -Al₂O₃ и Ce-La/ γ -Al₂O₃ исследованы методами электронной микроскопии и температурно-программированной десорбции аммиака. Изучена их активность в реакции дегидратации этанола. Показано, что наиболее активным является катализатор Ce-La/ γ -Al₂O₃. При оптимальных условиях процесса (температуры реакции 400°C, объемная скорость 6000 ч⁻¹ и концентрация этанола 19,7 г/м³) конверсия этанола достигает значения 94%, а концентрация этилена – 82 %. Обнаружено, что модифицирование Ce/ γ -Al₂O₃ катализатора лантаном способствует повышению дисперсности катализатора и увеличению количества кислотных центров, а также обнаружены наночастицы размером 2 нм. Данное изменение положительно влияет на активность катализатора.

Ключевые слова: этилен; этанол; церий; катализатор; метод электронной микроскопии.

CATALYST ON THE BASIS OF CERIUM FOR PRODUCTION OF ETHYLENE FROM ETHANOL

*Rahmatov X.B., Kamolov B.S.,
Professor of Karshi State Technical University*

Abstrakt. The catalysts $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was studied by electron microscopy and temperatureprogrammed desorption of ammonia methods. Their activity was investigated during the reaction of ethanol dehydration. The $\text{Ce-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was found out to have the most activity. The optimal conditions of the process (the reaction temperature – 400°C , the volume rate – 6000 h^{-1} and the concentration of ethanol – $19,7\text{g}/\text{m}^3$) the conversion of ethanol reaches about 94 % and the concentration of ethylene – 82 %. The modification of $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst by lanthanum causes the increase of the catalyst dispersion and increase the amount of acid sites. Also the nanoparticles with size of 2 nm were found. The modification has positive influence on the catalyst activity.

Key words: ethylene, ethanol, cerium, catalysts, methods electron microscopy.

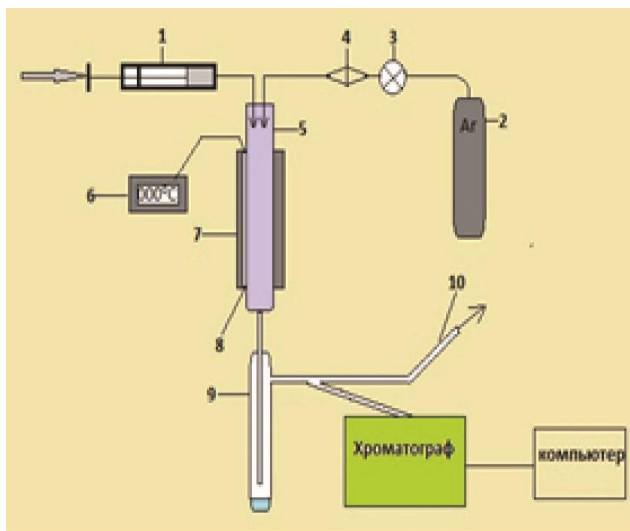
Kirish. Etilen ishlab chiqarishning eng keng tarqalgan usuli - bu to'g'ridan-to'g'ri ishlaydigan benzin va neft gazlarining pirolizi. Bu jarayonlar yuqori haroratni talab qiladi - $780\text{-}1200^\circ\text{C}$ [1]. Suv bug'i 1:1 nisbatda issiqlik tashuvchi sifatida ishlatiladi va bu texnologiya atmosferaga ko'p miqdorda karbonat angidrid (CO_2) chiqaradi. Shuning uchun, iqtisodiy va ekologik nuqtai nazardan, $\text{C}_1\text{-C}_4$ spirtlari $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefinlarini ishlab chiqarish uchun arzon xom ashyo sifatida ishlatilishi mumkin [2-4].

Etilen kimyoviy ishlab chiqarishda organik birikmalar ishlab chiqarish uchun muhim xom ashyo hisoblanadi [5-8]. Etanolni suvsizlantirish usuli bilan etilen ishlab chiqarish jarayonida CO_2 miqdori pastligi va jarayonning past harorati muhim ahamiyatga ega [9,10].

Taqdim etilgan ishda alyuminiy oksidi asosidagi seriy asosidagi katalizatorlarda ($\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ va $\text{CeLa}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) etanoldan etilen ishlab chiqarish jarayoni ko'rib chiqiladi.

Katalizatorlar tashuvchida ikki marta yutilish usuli bilan tayyorlandi. Yutilgandan so'ng, ular muffle pechida 300 va 500°C haroratda kaltsiylandi. Yakuniy bosqich - ma'lum vaqt davomida 500°C haroratda vodorodni qayta tiklash.

Etanolni etilenga aylantirish jarayoni laboratoriya oqim zavodida amalga oshirildi (1-rasm).



1-rasm – Etanolni etilenga aylantirish uchun laboratoriya qurilmasi.

- 1 – shprits ddozatorii;
- 2 – inert gaz balloni;
- 3 – jo'mrak;
- 4 – reometr;
- 5 – kvarts reaktori;
- 6 – haroratni sozlagich;
- 7 – pech;
- 8 – termojuft;
- 9 – barbater;
- 10 – rozetka

Kerakli katalizator hajmi kvarts reaktoriga joylashtirildi va xom ashyoning bir tekis taqsimlanishini ta'minlash uchun katalizator ustiga kvarts zarralari joylashtirildi. Reaktorga shprits dispenseri yordamida LSP01-1A etanol navi kiritildi. Reaktordan olingan mahsulotlar "Chromos GKh - 1000" gaz-suyuqlik xromatografida xromatografik usul bilan aniqlandi. Natijalar va ularni tahlil qilish. Reaksiya haroratining $Ce / \gamma - Al_2O_3$ katalizatorining dastlabki bosimdagi faolligiga ta'siri o'rganildi, olingan natijalar 1-jadvalda ko'rsatilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, $250^\circ C$ reaksiya haroratida etilenning 39% hosil bo'ladi, etanolning konversiyasi 42% ni tashkil qiladi. Reaksiya harorati oshishi bilan etanolning konversiyasi 59% gacha oshadi va asosiy mahsulot etilenning hosildorligi 56% ga etadi. Etilendan tashqari, reaksiya mahsulotida propilen ham ishlab chiqariladi (0,70%). Reaksiya harorati $350^\circ C$ ga ko'tarilganda, etilen chiqishi 67% ga etadi. Reaksiya harorati $400^\circ C$ bo'lganda, maksimal etilen chiqishi 80% ni, etanol konversiyasi 87% ni, etilen chiqishi esa 91% ni tashkil qiladi. $400^\circ C$ dan boshlab, etilen va propilendan tashqari, 0,38% etan hosil bo'ladi. Harorat $450^\circ C$ ga ko'tarilganda, maqsadli mahsulot chiqishi 75% gacha kamayadi va etanol konversiyasi 90% ni tashkil qiladi. Olingan natijalarga ko'ra, $Ce/\gamma-Al_2O_3$ katalizatorida etanolni suvsizlantirish reaksiyasi uchun optimal harorat $400^\circ C$ ekanligi aniqlandi.

1-jadval

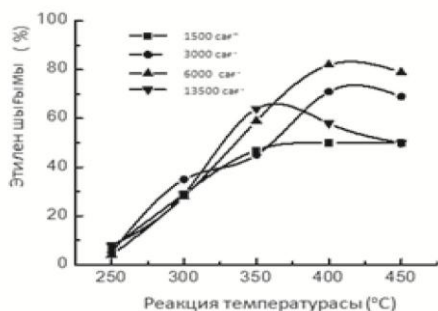
Reaksiya haroratining $Ce/\gamma-Al_2O_3$ katalizatorining faolligiga ta'siri

T $^\circ C$	K, %	Unumdorlik, %				Реакция унумдорлиги, %			
250	42,2	-	40	-	-	-	96	-	-
300	58,8	-	55	-	0,71	-	94	-	1,25
350	75,5	-	68	-	4,6	-	89	-	0,61

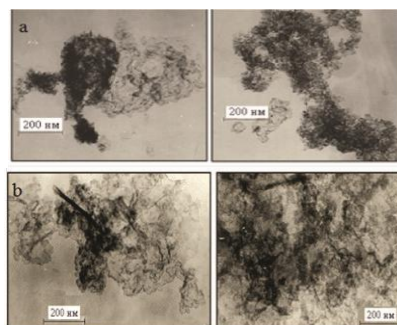
400	87,1	-	82	0,39	3,7	-	90	0,51	4,43
450	90,2	1,1	75	0,65	3,1	1,12	85	0,65	3,75

Lanthan oksidi etanolning etilenga reaksiyasida seriy asosidagi katalizatorning katalitik faolligini oshirish uchun modifikatsiyalovchi qo'shimcha sifatida ishlatilgan. Lantan qo'shishning $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorining faolligiga ta'siri 250-450°C harorat oralig'ida va 1500-13500 h^{-1} fazoviy tezlik oralig'ida o'rganildi (2-rasm).

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, 250 va 350°C reaksiya haroratida katalizatorlar faolligiga fazoviy tezlikning ta'siri ahamiyatsiz, maqsadli mahsulot etilenning hosildorligi barcha fazoviy tezliklarda bir xil (~20%). Reaksiya harorati 350°C ga ko'tarilganda, $W\text{-}13500 \text{ h}^{-1}$ tezlikda optimal etilen hosildorligi 62% ga teng bo'ladi. Reaksiya harorati 400°C bo'lganda, $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatoriga lantan qo'shilishi optimal fazoviy tezlikni 3000 dan 6000 h^{-1} gacha bo'lgan yuqori mintaqaga siljitadi, bunda maksimal etilen hosildorligi 82% ni tashkil qiladi. Katalizatorlarning fazaviy tarkibi elektron mikroskopiya yordamida o'rganildi. $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ va $\text{Ce-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorlarini o'rganish natijalari 3-rasmda keltirilgan. 3a-rasmda ko'rsatilganidek, 5-10 nm o'lchamdagi zarrachalar aglomeratsiyasi kuzatiladi, mikrodiffraktsiya naqshlari Ce_6O_4 (JCPDS, 32-196), AlCl_3 (JCPDS, 9-260) fazalarining qo'shilishlariga mos keladi. $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorini lantan bilan o'zgartirganda, katalizatorning dispersiyasi oshadi (3b-rasm), 2 nm o'lchamdagi zarrachalar aglomeratsiyasi kuzatiladi va aglomeratsiyalarda 10 nm zarrachalar ham uchraydi. Mikrodiffraktsiya naqshlari kichik halqalar to'plami bilan ifodalanadi va



2-rasm. Reaksiya haroratining $\text{Ce-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorining faolligiga ta'siri



3-rasm - Katalizatorlarning mikrograflari

quyidagi fazalarga bog'liq bo'lishi mumkin: $\alpha\text{-La}$ (JCPDS,24-554) va Al_3La (JCPDS,19-25), AlCe_3 (JCPDS,9-269), AlLa_3 (JCPDS,25-1131) va etal klasterlari. Seriy asosidagi katalizatorlar yuzasida kislotali muhitlarning hosil bo'lishi ammiakning termik dasturlashtirilgan desorbsiyasi (TPD) usuli bilan o'rganildi. $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorining yuzasida ammiak desorbsiyasi uchta harorat oralig'ida (2-jadval) sodir bo'ladi, harorat maksimumlari 160, 480 va 670°C ni tashkil

Katalizatorlardan ammiakning termik dasturlashtirilgan desorbsiyasi bo'yicha tadqiqotlar natijalari

2-jadval

Katalizator	T _{max} , °C	Adsorbsiyalangan ammiak miqdori		
		ml/gKt	mol/gKt	Umumiy hajmi (моль/гKt)
Ce/γ-Al ₂ O ₃	160	20,8	9,4·10 ⁻⁴	22,1·10 ⁻⁴
	480	16,2	7,3·10 ⁻⁴	
	670	13,6	6,1·10 ⁻⁴	
Ce-La γ-Al ₂ O ₃	145	27,4	12,5·10 ⁻⁴	23,4·10 ⁻⁴
	470	12,1	5,4·10 ⁻⁴	
	660	13,1	5,8·10 ⁻⁴	

qiladi. 50-365°C harorat oralig'ida ammiak kuchsiz kislotali markazlardan 9,32·10⁻⁴mol/gK miqdorida desorbsiyalanishi mumkin. 365-580°C oralig'ida o'rta kislotali joylardan (7,21·10⁻⁴ mol/gK) desorbsiyalangan ammiak miqdori 580-890°C oralig'ida kuchli kislotali joylardan 6,04·10⁻⁴ mol/gK ni tashkil qiladi [5]. Seriy katalizatoriga lantan qo'shilganda, ammiak katalizator yuzasidan uchta harorat oralig'ida (145, 470 va 660°C) desorbsiyalanadi. Kuchsiz kislotali joylardan desorbsiyalangan ammiak miqdori Ce/γ- Al₂O₃ katalizatoriga nisbatan 9,32 dan 12,29 ·10⁻⁴ mol/gK gacha oshadi. O'rta va yuqori kislotali markazlardan desorbsiyalangan ammiak miqdori mos ravishda 7,21 dan 5,3 mol/gK gacha va 6,04 dan 5,79 mol/gKt gacha kamayadi.

Xulosa. Shunday qilib, olib borilgan ishlar asosida quyidagi xulosalar chiqarish mumkin:

- Ce/γ-Al₂O₃ tarkibiga lantan kiritilganda, elektron mikroskopiya yordamida uning dispersiyasi oshishini va 2 nm kichik zarrachalar konsentratsiyasi mavjudligi aniqlandi;

- Ammiak TBD usuli yordamida Ce/γ- Al₂O₃ tarkibiga lantan kiritilganda kislota markazlari soni 22,57·10⁻⁴ mol/gK dan 23,38·10⁻⁴ mol/gK gacha oshishini aniqladi;

- Sintezlangan katalizatorlar etanolning katalitik konversiyasida yuqori faollik va unumdorlikni ko'rsatdi. Eng yuqori faollik Ce-La/γ- Al₂O₃ katalizatorida kuzatildi. Optimal jarayon sharoitida (reaktsiya harorati 400 °C, hajm oqim tezligi 6000 h⁻¹ va etanol konsentratsiyasi 19,7 g/m³), etanol konversiyasi 94% da etanol hosil bo'lishida 82% ga yetdi; - elektron mikroskopiya va ammiakning TBD natijalariga ko'ra, Ce-La/γ- Al₂O₃ katalizatorining faolligi Ce/γ- Al₂O₃ katalizatoriga nisbatan dispersiya va kislota markazlarining oshishi bilan bog'liq edi.

Adabiyotlar

1 Marina O.S., Marcelo D., da Cunha P. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between

different biomass pretreatment methods // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 2011. – Vol.38. – P.955-966.

2 Dolgikh L.Yu., Pyatnitskii Yu.I., Reshetnikov S.I., Deinega I.V. Effect of crystalline modification of the support on the reduction and catalytic in the steam reforming of bioethanol // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2011. – Vol.47. – P.324-330.

3 Kunz M. Bioethanol: experiences from running plants, optimization and prospects // Biocatalysis and Biotransformation. – 2008. – Vol.26. – P.128-132.

4 Бутенко А.Н., Юрченко А.А. Блинков Н.А. Состав твердого адсорбента для получения альтернативной топливной композиции // Технологический Аудит и Резервы Производства. – 2013. – № 4/2(12). – С.25-27.

5 Досумов К., Ергазиева Г.Е. Получение углеводов каталитической конверсией биоэтанола // Тезисы Международного конгресса «Биомасса: топливо и энергия». – Москва, 2012. – С.30.

6 Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S. Synthesis of motor fuels from bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – Vol.44, Is.6. – P.409-414.

7 Siwale L., Kolesnikov A., Kristof L. Combustion and emission characteristics of n-butanol // Fuel. – 2013. – Vol.107. – P.409-418.

8 Bukhanko N., Samikannu A., Larsson W. Continuous gas-phase synthesis of 1-ethyl chloride from ethyl alcohol and hydrochloric acid over Al₂O₃-based catalysts: The "Green" route // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2013. – Vol.1, Is.8. – P.883-893.

9 Caravaca A., De Lucas-Consuegra A., Calcerrada A.B., Lobato J., Valverde J.L., Dorado F. From biomass to pure hydrogen: electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – Vol.134-135. – P.302-309.

10 Pino L., Vita A., Laganà M., Recupero V. Hydrogen from biogas: catalytic tri-reforming process with Ni/LaCe-O mixed oxides // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol.148-149. – P.91-105.