



ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ БЕНТОНИТА

Анварова Чарос Улуғбек кизи
anvarovacharos60@gmail.com

Мамадолиев Икромжон
Ikromjon.mamadoliev@mail.ru
Ташкентский международный
университет Кимё Самаркандский
филиал

Аннотация: В ходе исследования изучены физико-химические и текстурные характеристики природных бентонитов Навбахорского района (Узбекистан), способы их обогащения и активации, а также возможность использования высококремнеземистого цеолита в процессах каталитической ароматизации нефтяных газов и природного газа. Полученные цеолиты с высоким содержанием кремния обрабатывали MoO_3 с образованием двух одноядерных и одного двухъядерного комплексов, в связи с чем полученный катализатор показал высокую каталитическую активность в процессах каталитической ароматизации нефтяных газов и природного газа. Рассмотрены также монофункциональный и бифункциональный механизмы реакции Ленгмюра-Хиншельвуда и выведены кинетические уравнения, описывающие этот процесс.

Ключевые слова: высококремнистый цеолит (HSZ), Ленгмюр-Хиншельвуд мезопористый, монтмориллонит.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на растущий интерес исследователей к проблемам химической переработки углеводородного сырья, выбор высокоселективных адсорбционно-каталитических систем по-прежнему актуален. Селективность действия адсорбентов и катализаторов зависит от их состава, строения, условий применения и многих других факторов. Поэтому важно получать высокоселективные адсорбенты и катализаторы и создавать на их основе совершенные технологические процессы.

Разработка научных основ получения и использования цеолитов стала самостоятельным направлением фундаментальных исследований [1,2].

На практике наиболее распространенными цеолитами являются цеолиты NaA и KA, используемые для осушки жидкостей и газов. Последний также используется для сушки биоэтанола [2.13]. Интересно, что чем гидрофобнее адсорбат, тем глубже очистка. При температуре 20 °C и влажности сжатого воздуха 10 % равновесная адсорбция воды в цеолитах достигает цеолитного значения около 10 ммоль /г для NaA и NaX. NaX также используется для разделения углеводородов, очистки метана от водорода и обогащения воздуха



95% кислородом. CaX и CaY используются для разделения стереоизомеров, например, глюкозы/фруктозы, а цеолиты NaX и CaX используются для отделения олефинов от парафинов [3,14].

Селективность и кислотность гидрофобных микропористых молекулярных сит широко используются в гетерогенных каталитических процессах. Например, микропористые молекулярные сита являются активными катализаторами изомеризации, протекающей в присутствии водорода при высоком давлении [4-7]. В настоящее время основным вопросом является возможность получения наночастиц и кластеров, обладающих высокой устойчивостью к внешним воздействиям во времени.

В современной литературе имеется много работ по стабилизации наночастиц металлов в полимерных матрицах [8-9]. Однако алюмосиликатные матрицы имеют ряд преимуществ, они обладают высокой термо- и химической стойкостью и особыми поверхностными свойствами, что позволяет считать их наиболее перспективными материалами. Известно, что при формировании наночастиц обычно начинается ряд промежуточных стадий образования нестабильных малых кластеров. При их последовательном синтезе образуются более крупные частицы, чем когда-либо прежде, вплоть до квазиметаллических а затем и наноразмерных частиц [10-11, 15-16]. Ароматические углеводороды, в основном бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами нефтехимической промышленности [17-20]. В настоящее время ароматические соединения получают каталитическим риформингом и крекингом нефтяных фракций. Но в то время, когда запасы нефти истощаются, растет потребность в поиске альтернативных источников ароматических углеводородов. Одним из альтернативных источников ароматических углеводородов является природный газ и нефтяные газы [21-23].

Одним из перспективных методов переработки природного газа и нефтяных газов является их каталитическая ароматизация [24-25]. Молеудерживающие катализаторы, модифицированные промежуточными ионами металлов, обладают высокой каталитической активностью в реакции ароматизации природных и нефтяных газов без окислителей [26-27].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В лаборатории синтез цеолитов проводили в сосудах объемом 250 см³. Химический состав цеолитов следующий: массовую долю оксида натрия определяли на пламенном фотометре ПАЖ-2 пламенно-эмиссионной фотометрии.



Молярные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответствуют формуле $M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Важной характеристикой цеолитов является их статистическая емкость, которую определяли по значениям полного насыщения цеолита паром и гептаном. Перед анализом образец цеолита нагревали при $500-550^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Перед кислотной обработкой почву измельчали до $0,08$ мм. К 10 г измельченной почвы прибавляют 40 г подогретой H_2SO_4 и нагревают при перемешивании на водяной бане. Раствор выдерживали на водяной бане при $90-1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч при постоянном перемешивании, затем осадок ($\text{NH}_4^+/\text{zeolit}$) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокачивали при $550-6000^\circ\text{C}$ в течение 8 часы. Декантированный порошок цеолита затем прессовали в таблетки и разрезали на гранулы. Реакцию каталитической ароматизации метана проводили при следующих условиях. Неокислительную конверсию метана (чистота $99,9\%$) осуществляли изменением температуры в проточном реакторе в диапазоне $600-800^\circ\text{C}$, при $P = 0,1$ МПа, соотношении метан:аргон = $1:1$, при объемной скорости $200-1000$ ч⁻¹. В кварцевом реакторе (диаметр реактора 12 мм) объем катализатора составлял 1 см³. Размер частиц катализатора $0,5-1,0$ мм. Перед началом эксперимента катализатор прогревали в токе гелия при 7500°C в течение 20 минут. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии каждые 10 минут. Состояние, дисперсность и структуру активных центров катализатора исследовали методами электронной микроскопии и электронографии. Состав исходных и образующихся соединений анализировали хроматографически.

АНАЛИЗ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение пор по удельной поверхности и размеру определяли на автоматическом абсорбциометре .

«АСАБ 2010» методом низкотемпературной десорбции азота. Седиментационный анализ проводили по методу Одена в воде и водно-глицериновой смеси в различных дисперсионных средах. Изучены физико-химические и текстурные характеристики природного бентонита , импортируемого из Навбахорского района (Узбекистан), который первоначально использовался для производства высококремнистого цеолита. Результаты показаны на рисунках 1-4.

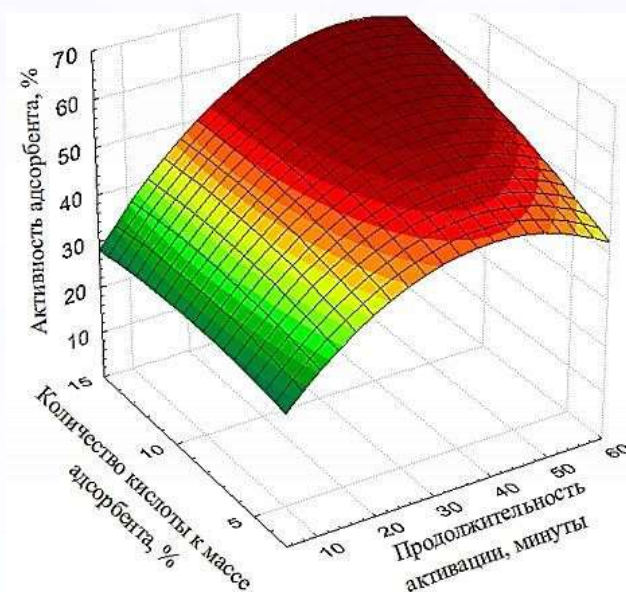


Рисунок 3 . Зависимость адсорбционной активности адсорбента, синтезированного из бентонита, от режима кислотной активации.

Основным компонентом бентонита является монтмориллонит. Строение монтмориллонита можно представить следующим образом: единый слой силиката состоит из двух слоев тетраэдров, соединенных своими ребрами. Поскольку связи между ними слабо высокомолекулярные, расстояние большое, в межмолекулярное пространство попадают разные частицы: могут проникать ионы, молекулы, наночастицы. Это объясняет, почему бентонитовые грунты обладают высокими сорбционными, набухающими и ионообменными свойствами. Элементарная ячейка бентонита содержит 3 пластины, образующие пакеты с $[AlSiO_4]$ -тетраэдрами. Трехслойный пакет будет заряжен отрицательно:

Для определения кислотных свойств катализаторов использовали метод температурно-программируемой десорбции. Это дает возможность определить природу катализаторов, силу и концентрацию активных центров. Для этого были приготовлены катализаторы ВСЦ, промотированные оксидами цинка, циркония, галеры и скандия (содержание оксидов металлов 1,5%), которые были разделены на образцы с размером частиц 4:3:2 мм в шаровой вибрации. мельница Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кислотные свойства катализаторов.

Размер гранул, мм	Пиковая температура, °С	Концентрация десорбированного NH_3 , мкмоль / г	Энергия активации, кДж/ моль



	T ₁	T _H	C ₁	C _H	C	E ₁	P _H
4	190	420	205	168	383	29,5	108,9
3	190	380	194	130	334	28,7	95,2
2	190	380	185	126	321	-	-

Таблица 2. Удельная пористость поверхности образцов ВСЦ.

Пример	мезопористый		микропористый		Удельный вес микропор, %
	S Мезопористая м ² /г	V Мезопористая , см ³ /г	S микропористы й, м ² /г	V микропористый, см ³ /г	
ХСЗ	167	0,068	96	0,041	37,6
ХСЗ+1%Мо	221	0,081	101	0,046	36,2
ХСЗ+2%Мо	196	0,061	95	0,042	40,8
ХСЗ+5%Мо	182	0,066	107	0,047	41,6

ВЫВОДЫ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ

Таким образом, изучены физико-химические и текстурные характеристики природных бентонитов Навбахорского района (Узбекистан), способы их обогащения и активации, а также возможность использования высококремнистого цеолита в процессах каталитической ароматизации нефтяных газов и природного газа. Рассчитанное распределение пор по размерам вдоль изотермических циклов гистерезиса (петлей) составило $r \approx 8,5$ нм. Объем пористости сорбента при капиллярном заполнении водой определяли как $V_H = 0,135$ см³/г. Доказано, что форма и размеры кристаллов, образуемых сорбентами, изменяются в зависимости от природы структурообразующих.

Использованная литература

1. Li X, He J, Meng M, Yoneyama Y, Tsubaki N. Одностадийный синтез катализатора Фишера-Тропша Co/Al₂O₃, покрытого цеолитом H-β, с высокой пространственной селективностью. Журнал Катализа. 1 июля 2009 г.; 265(1): 26-34.
2. Сиркар С. Газовое разделение цеолитов. Справочник по цеолитовой науке и технике. Глава 22, С. Сиркар, А. Л. Майерс, изд. С. М. Ауэрбах, К. А. Каррадо, П. А. Датта. Нью-Йорк: Деккер. 2003 г.; 1063–1104 гг.
3. Гвидо Буска. Гетерогенные каталитические материалы: химия твердого тела, химия поверхности и каталитическое поведение. Эльзевир, 2014; 7: 197–249.
4. Панпрано, Джунджай, Джеймс Дж. Гудвин-младший и Абдельхамид Сайари. Синтез и характеристики катализаторов CoRu на носителе MCM41. Катализ сегодня 2002; 77.3: 269-284.



5. Мартинес А., Валенсия С., Мурсиано Р., Серкейра Х.С., Коста А.Ф., Агиар Э.Ф. Каталитическое поведение гибридных Co/SiO₂-(среднепористых) цеолитных катализаторов при одностадийной конверсии синтез-газа в бензин. Прикладной Катализ А: Общие. 2008 г., 31 августа; 346(1-2): 117-25.
6. Liu ZW, Li X, Asami K, Fujimoto K. Высокоэффективный Pd /бета-катализатор для производства бензина . изопарафинов по модифицированной реакции Фишера- Тропша . Прикладной Катализ А: Общие. 26 января 2006 г .; 300(2): 162-9.
7. Dunn BC, Covington DJ, Cole P, Pugmire RJ, Meuzelaar HL, Ernst RD, Heider EC, Eyring EM, Shah N, Huffman GP, Seehra MS. Катализаторы Фишера - Тропша на основе металлического кобальта на ксерогеле кремнезема для преобразования синтез-газа в дизельное топливо. Энергия и топливо. 2004 г., 15 сентября; 18(5): 1519-21.
8. Мориц М., Гешке -Мориц М. Новейшие достижения в области синтеза, иммобилизации и практического применения антибактериальных наночастиц. Журнал химической инженерии. 2013 15 июля; 228: 596-613.
9. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот: влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц. Вестн . Моск . ун-та, сер. 2: Хим . 2001 г.; 42(5): 308-14.
10. Джаната Э., Хенглейн А., Ершов Б.Г. Первые кластеры восстановления ионов Ag⁺ в водном растворе. Журнал физической химии. 1994 г., октябрь; 98(42):10888-90.
11. Яковлев АВ, Голубева ОЮ. Оптимизация синтеза и исследование стабильных водных дисперсий наночастиц серебра, используемых в медицине. Физика и химия стекла. 2013 1 ноября; 39(6): 643-8.
12. Джаннетто Г., Монке Р., Галиассо Р. Преобразование СНГ в ароматические углеводороды и водород на цеолитных катализаторах. Обзоры катализа - наука и техника. 1 мая 1994 г .; 36(2): 271-304.
13. Лю Дж., Ван Д., Чен Дж. Ф., Чжан Ю. Наночастицы кобальта, внедренные в кристаллы цеолита: индивидуальный катализатор для одностадийного синтеза бензина из синтез-газа. Международный журнал водородной энергетики. 2016 21 декабря; 41(47): 21965-78.
14. Боженкова ГС, Хомяков ИС. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства высококремнистых цеолитов типа MFI в конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды. Теоретические основы химической технологии. 1 июля 2016 г .; 50(4): 542-6.
15. Боженкова ГС, Хомяков ИС, Герасина ТА. Пористая структура и кислотные свойства высококремнистых цеолитов, синтезированных с использованием различных темплатов, и их каталитическая активность в конверсии пропанбутановой фракции . Российский журнал прикладной химии. 1 февраля 2016 г .; 89(2): 238-42.
16. Ха В.Т., Тиеп Л.В., Мериодо П., Наккаш К. Ароматизация метана на молибдене, нанесенном на цеолит: активные центры и механизм реакции. Журнал молекулярного катализа А: Chemical. 2002 г., 25 марта; 181(1-2): 283-90.
17. Файзуллаев Н.И, Туробжонов СМ. Каталитическая ароматизация метана. Международный журнал химических и физических наук. 2015 г.; 4:27-34.
18. Файзуллаев Н.И, Шукуров БС. Кинетика и механизм реакции каталитической дегидроароматизации метана. Международный журнал нефтегазовой и угольной инженерии. 2017 3 августа; 5(6):124.
19. Файзуллаев Н.И, Бобомуродова СЮ. Закономерности каталитической реакции ароматизации C1-C4-углеводов и текстурные характеристики катализаторов. Международный журнал психосоциальной реабилитации. 2020; 24(04).



20. Мамадолиев ИИ, Файзуллаев НИ. Оптимизация условий активации цеолита с высоким содержанием кремния.
21. Международный журнал передовых наук и технологий. 2020; 29(03):6807-13.
22. Мамадолиев И.И, Файзуллаев НИ, Халиков КМ. Синтез высококремнистых цеолитов и их сорбционные свойства. Международный журнал управления и автоматизации. 2020; 13(2):703-709.
23. Файзуллаев НИ, Туробжонов СМ. Каталитическая ароматизация метана. Международный журнал химических и физических наук. 2015 г.; 4:27-34.
24. Файзуллаев Н.И, Ш СБ. Каталитическая ароматизация метана с немомсодержащими катализаторами . Австрийский журнал технических и естественных наук. 2018(7-8).
25. Файзуллаев НИ, Шукуров БС. Кинетика и механизм реакции каталитической дегидроароматизации метана. Международный журнал нефтегазовой и угольной инженерии. 2017 3 августа; 5(6):124.
26. Турсунова НС, Файзуллаев НИ. Кинетика реакции окислительной димеризации метана. Международный журнал управления и автоматизации. 2020; 13(2):440-446.
27. Оманов Б.С., Файзуллаев Н.И., Хатамова М.С. Технология производства винилацетата. Международный журнал передовых наук и технологий. 2020; 29(3):4923-4930.

