

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН КИМЁ-ФАРМАЦЕВТИКА  
ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ**

**НАСУЛЛАЕВ ХИКМАТУЛЛО АБДУЛАЗИЗОВИЧ**

**NiMo VA NiMoW КАТАЛИЗАТОРЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ  
ХОССАЛАРИГА ТАШУВЧИЛАРНИ ТИТАН ДИОКСИД БИЛАН  
МОДИФИКАЦИЯЛАШ УСУЛЛАРИНИНГ ТАЪСИРИ**

**02.00.04 – Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент-2019**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси  
автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)  
по химическим наукам**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)  
on chemical sciences**

<b>Насуллаев Хикматулло Абдулазизович</b> NiMo ва NiMoW катализаторларининг физик-кимёвий хоссаларига ташувчиларни титан диоксид билан модификациялаш усулларининг таъсири . . . . .	3
<b>Насуллаев Хикматулло Абдулазизович</b> Влияние способов модифицирования носителей диоксидом титана на физико-химические свойства NiMo и NiMoW катализаторов . . . . .	19
<b>Nasullaev Khikmatullo</b> The influence of methods of modification of carriers by titanium dioxide on the physicochemical properties of NiMo and NiMoW catalysts . . . . .	35
<b>Эълон қилинган нашрлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works . . . . .	38

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН КИМЁ-ФАРМАЦЕВТИКА  
ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ**

**НАСУЛЛАЕВ ХИКМАТУЛЛО АБДУЛАЗИЗОВИЧ**

**NiMo VA NiMoW КАТАЛИЗАТОРЛАРИНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ  
ХОССАЛАРИГА ТАШУВЧИЛАРНИ ТИТАН ДИОКСИД БИЛАН  
МОДИФИКАЦИЯЛАШ УСУЛЛАРИНИНГ ТАЪСИРИ**

**02.00.04 – Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент-2019**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2019.3.PhD/K61 рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

<b>Илмий раҳбар:</b>	<b>Юнусов Мираҳмад Пўлатович</b> техника фанлари доктори, профессор
<b>Расмий оппонентлар:</b>	<b>Раҳмонбердиев Гаппор Раҳмонбердиевич</b> кимё фанлари доктори, профессор <b>Рўзимуродов Олим Нарбекович</b> кимё фанлари доктори, доцент
<b>Етакчи ташкилот:</b>	<b>Умумий ва ноорганик кимё институти</b>

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 227-12-24, факс: (+998 24) 246-53-21, 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот - ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)227-12-24, факс: (+998 24) 246-53-21, 246-02-24.)

Диссертация автореферати 2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2019 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**Х.Т. Шарипов**  
Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

**М.Г. Муҳамедиев**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш  
кошидаги илмий семинар  
раиси, к.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда қайта ишланаётган нефть ҳажми йилига 4,2 млрд. тоннадан зиёдни ташкил этади. Қайта ишланадиган умумий нефть ҳажмининг 46% гидротозалаш жараёнлар улушига тўғри келиб, шунга мос равишда дунёда гидротозалаш катализаторларига бўлган эҳтиёж йилдан йилга ортиб бормоқда. Шу сабабли нефть маҳсулотларини гидрирлаш жараёнлари учун янги, самарадор никелмолибденли катализаторлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларнинг эксплуатацион кўрсаткичларини тадқиқ этиш катта аҳамият касб этади.

Дунёда янги физик-кимёвий усулларни қўллаган ҳолда углеводород фракцияларини гидроишлов бериш катализаторлари синтезининг назарий асосларини яратишга бўлган талаб ҳам ортиб бормоқда. Айниқса оксид ва сульфидланган шаклдаги  $CoMo$  ва  $NiMo$  катализаторларнинг фазавий таркиби, фаол марказларининг структурасининг шаклланиш қонуниятларига ва полиароматик бирикмаларни гидрирлаш катализаторлари таркибидаги  $Mo$  ни  $W$  га тўлиқ ёки қисман алмаштириш, шунингдек қатор модификаторларни қўллаш борасида кўплаб ишлар амалга оширилган.

Республикамизда нефтни қайта ишлаш тармоғида ишлаб чиқаришни реконструкциялаш, янги маҳсулотлар ишлаб чиқариш билан биргаликда технологик жараёнларни такомиллаштириш бўйича бир қатор ишлар амалга оширилмоқда. Бугунги кунда «Максам-Чирчиқ», «Навоийазот» ва Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи (НҚЗ) каби корхоналарда ҳозирданок 1400 тоннадан ортиқ маҳаллий катализаторлар ишлатилмоқда. Натижада ҳар йили 10 млн. доллардан ортиқ ҳажмдаги валюта захираларини тежаш таъминланди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган<sup>1</sup>. Шу сабабли мой ва керосин фракцияларини гидрирлаш катализаторини янги маҳаллий ишлаб чиқариш технологиясини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларини талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом-ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-3479-сон, 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-4265-сон Қарорлари ва шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устивор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устивор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Хорижий олимлар томонидан нефть фракцияларини гидрирлаш бўйича катализаторларни олиш технологиясини яратиш бўйича тизимли тадқиқотлар ўтказилган. Улар томонидан янги физик-кимёвий усулларни қўллаб углеводород фракцияларини гидроқайта ишлов бериш катализаторларини синтез қилишнинг назарий асосларига алоҳида эътибор қаратилади. А.Н.Старцев, Н.Н.Томина, А.А.Пимерзин, А.В.Пашигрева, О.В.Климов, Г.Д.Чукин, С. Bianchini, Н. Topsoe, J. Bergwerff, М.А. Ahmed, К. Segawa, S. K. Maity, J. Ramirez, R. G. Leliveld, В. Pawelec, М. Absi-Halabi, Н. Nava каби хорижий олимлар томонидан ушбу йўналишда қатор фундаментал тадқиқотлар олиб борилган.

Республикамизда ушбу йўналишда С.М.Туробжонов, Ш.М. Сайдахмедов, Ш.Б.Джалалова, А.Дадахаджаев, Б.Э.Шерматов, М.Ф.Абидова каби олимлар томонидан тадқиқотлар олиб борилган бўлиб, улар самарали ташувчилар ва улар асосида полиароматик бирикмаларни гидрирлаш учун оралик металллар сақлаган кўп компонентли катализаторлар яратиш муаммоларини ечишда катта ҳисса қўшишган. Аммо кўп компонентли ташувчилар, полиароматик углеводородларни нисбатан юмшоқ эксплуатацион шароитларда гидрирлашга йўналтирилган титан диоксиди ва Ni-Mo-W билан модификацияланган катализаторларни шакллантириш масалалари очиклигича қолмоқда.

Бугунги кунда, катализаторлар таркибига титан диоксидини киритиш усулларининг ташувчилар текстураси, сирт хоссалари ва вольфрам сақловчи катализаторларнинг оралик металллар ионлари билан структураларининг қайтарувчанлигига таъсирига бағишланган тадқиқотлар алоҳида илмий муҳим аҳамият касб этади.

**Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация иши Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг А13-022 «Эксплуатацион ва экологик хоссалари яхшиланган авиакеросин ишлаб чиқариш учун керосин фракциясини гидротозалаш технологиясини яратиш» (2012-2014 йй.) ва Ф-7-012 «Оралик металллар ионларининг модель тизимлари ва улар асосидаги нанокатализаторлар структураси ва сирт марказларининг шаклланиш қонуниятлари» (2012-2016 йй.) мавзуларидаги илмий лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** NiMo ва NiMoW катализаторларининг ташувчиларини титан диоксид билан модификациялаш усулларининг физик-кимёвий хоссаларига таъсирини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

турли усуллар билан титан диоксид ёрдамида модификациялаш жараёнида алюмооксидли ва алюмокаолинли ташувчиларининг физик-кимёвий таъсирлари генезисини аниқлаш;

титансақловчи ташувчиларда Ni-Mo, Ni-Mo-W, Ni-W ва Co-Mo бирикмаларининг шаклланиш хусусиятларини ва сирт хоссаларининг оралиқ металллар ионлари билан структураларининг спектрал хусусиятларига таъсирини аниқлаш;

ташувчини синтез қилиш босқичида катализаторларни модификациялаш ҳамда фосфат кислотасинининг биргаликдаги шимдириш эритмаларини барқарорлаштирувчи вазифасига урғу берган ҳолда текстура ва спектрал таъсирларни тадқиқ қилиш натижалари асосида гидрирловчи элементларни киритишнинг мақсадга мувофиқлигини баҳолаш;

оралиқ металллар ионлари структураларининг қайтарилиш оралиқлари билан синтез қилинган катализаторларда полиароматик бирикмаларни гидрирлаш даражаси ва турли углеводород хомашёсини гидроқайта ишлаш жараёнида десульфурланиш реакцияларидаги фаоллик ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш;

ёнилғи ва мой углеводород фракцияларини деароматизациялаш учун оптимал катализаторларни ишлаб чиқариш технологиясини яратиш ва техник хужжатларини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** синтез қилинган ташувчилар ва гидродеароматизациялаш катализаторларининг турли намуналари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** фазавий таркиб, ғовақлар тақсимоти, оралиқ металллар ионларини сақлаган бирикмаларнинг координацион ҳолати, уларнинг дисперслиги ва водород таъсирида қайтарилиш хусусиятлари ҳисобланади

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқот жараёнида замонавий рентгенофазавий ва электрон-зондлаш, фотоколориметрия, термодастурланган қайтарилиш (ТДҚ), инфрақизил, комбинацион тарқалиш (Раман-спектроскопия) ва электрон спектроскопия ва бошқа физик-кимёвий таҳлил усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгиллиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор алюмокаолинборатли ташувчининг сиртида титан диоксидини молекуляр қатламлаш жараёнида бир жинсли гидроксил қопламли Ti-OH гуруҳларнинг шаклланиши исботланган;

полиароматик углеводородлар (ПАУ)ни чуқур деароматизациялаш реакцияларида биргаликда экструзиялаш усули билан олинган максимал миқдорда  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$  ва  $W_7O_{24}^{6-}$  ҳажмдор структуралар сақлаган катализаторларнинг потенциал фаолликни намоён қилиши исботланган;

алюмокаолинборатли ташувчини титан диоксиди билан паст температурали ораликда модификациялашда қайтарувчи марказларнинг концентрацияси ва гидрирлаш фаоллигининг ортиши аниқланган;

керосинни паст водород босимида деароматизациялашда самарали бўлган текстуравий характеристикалари яхшиланган янги Ti-сақлаган Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4 катализатори яратилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

ғовакли структуранинг ҳосил бўлиши, оралик металлар координацион ҳолати, синтез қилинган намуналарнинг фаоллиги ва барқарорлиги бўйича Фарғона НКЗнинг амалдаги қурилмасида негиз мойлар сифатини яхшилаш учун энг тижоратбоп Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 катализатори эканлиги аниқланди;

углеводород хомашёсининг хусусиятлари ва гидроишлов бериш жараёнларининг мавжуд қурилмавий жиҳозланишини ҳисобга олган ҳолда, водороднинг паст босимида самарали бўлган Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4 ва юқори олтингургуртли хомашёни чуқур деароматизациялаш учун Ni(5)Mo(15)W(8)P(2.5)/АКТВ-2 катализаторлари таклиф этилди;

Фарғона НКЗнинг амалдаги қурилмасида ёнилғи ва мой углеводород фракцияларини деароматизациялаш учун оптимал катализаторларини ишлаб чиқариш технологияси яратилди ва техник ҳужжатлари ишлаб чиқилди.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** замонавий физик-кимёвий усуллар мажмуидан фойдаланилганлиги, тажриба маълумотларининг яхши тақдорланувчанлиги ва яратилган катализаторларнинг самарадорлиги билан белгиланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти деароматизациялаш жараёнида фаол бўлган ҳажмдор Ni-Mo, Ni-Mo-W ва Ni-W структураларни шакллантириш учун мос келувчи текстурали алюмокаолинборатли ва титансақлаган ташувчиларни олиш технологиясининг яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёдан максимал даражада фойдаланган ҳолда самарали, импорт ўрнини босувчи деароматизациялаш катализаторларини олиш технологиясининг яратилгани билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Титан оксидини молекуляр қатламлаш ва маҳаллий ишлаб чиқариш чиқиндилари асосида оптимал титансақловчи катализаторларни синтез қилиш ва ишлаб чиқариш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида

нефт фракцияларини гидротозалаш катализаторлари ва уни тайёрлаш усули учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (IAP05423 01.06.2017йил). Натижада импорт ўрнини босувчи арзон маҳаллий гидрирлаш катализаторларини ишлаб чиқариш имконини берган;

Фарғона НКЗ Г-24 мойларни гидротозалаш қурилмаси реакторида қўлланиладиган «АНМ-2/3» катализатори учун ишлаб чиқилган техник

шартлари «Ўзстандарт» агентлиги томонидан рўйхатга олинган (TSh 19.03-008:2008). Натижада мойларни гидрожараёни учун янги катализатор яратиш имконини берган;

Фарғона НКЗ Г-24 мойни гидротозалаш қурилмаси реакторига «АНМ-2/3» шифр остида Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 катализатори жорий қилинган («Ўзбекнефтегаз» АО нинг 23.10.2019 йилдаги 02/17-5-207-сон маълумотномаси). Натижада қовушқоқлик, олтингугурт миқдори, ранг каби хусусиятларини яхшилаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 16 та, шу жумладан 9 та халқаро ва 7 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 24 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестацияси комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 7 та илмий мақола, жумладан 5 та республика ва 2 та хорижий журналларда нашр этилган ва 1 та ЎЗР патенти олинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертациянинг таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, унинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, уларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, амалиётга жорий қилиш истиқболи борасида хулосалар чиқарилган ҳамда чоп этирилган ишлар ва диссертациянинг таркиби тўғрисида маълумотлар берилган.

Диссертациянинг «**Гидрирлаш катализаторларининг синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари (адабиётлар шарҳи)**» деб номланган биринчи бобида юқори гидрирлаш функциясига эга бўлган сульфидли катализаторларни синтез қилиш жараёнида фаол структураларни шакллантириш бўйича адабиёт манбалари кўриб чиқилган. Водороднинг юқори босимида оғир нефт фракцияларини қайта ишлаш жараёнида Ni-W ва Ni-W-Mo катализаторларининг истиқболли эканлиги кўрсатиб берилган. Алюмооксидли, алюмосиликатли, алюмотитанли ва бошқа ташувчиларга оралиқ металллар бирикмалари сингдирилаётганда ноорганик ва органик комплекс ҳосил қилувчиларни қўллашнинг ижобий самара бериши аниқланди.

Турли углеводород фракциялари таркибидаги ароматик бирикмаларни водороднинг паст босимида гидрирлашда кўп компонентли

каттализаторларнинг синтезини физик-кимёвий тадқиқ этиш бўйича адабиётлар сонининг чекланганини эътиборга олган ҳолда тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгилаб олинди.

Диссертациянинг «Ташувчиларни синтези ва физик-кимёвий хусусиятларини ўрганишда тадқиқот объекти ва усуллари» деб номланган иккинчи бобида синтез қилинган бир нечта: Шўртан газ-кимё комбинати (ГКК)нинг ишлатилган адсорбенти қўшилган алюмооксидли (ОА), алюмотитанли (ОАТ), шу жумладан каолинсақлаган (ОАКТ) ва бор кислотаси билан модификацияланган (АКБ, АКБТ) ташувчилар сериясининг фазавий таркиби ва сирт хоссаларини тадқиқ этиш натижалари кўриб чиқилган.

Ташувчиларни тайёрлаш учун қолиплаш массасига Шўртан ГККнинг ишлатилган адсорбентини қўшиш ташувчиларнинг текстураси ва мустаҳкамлигини (P) бошқариш имконини беради (1-жадвал). Бунда 7-10 нм ва 50-100 нм ли ғоваклар шаклланади. Ташувчиларни 25 %ли  $TiO_2$  (ОАТ-1 ва АКБТ-1 ташувчилар) ёки  $TiCl_4$  ни NaOH эритмаси билан биргаликда чўктириш орқали олинган гидратланган титан диоксид билан модификациялаш сирт юзасининг ва мезоғоваклар радиусининг яққол камайиши билан боради.

$TiO_2$  ни молекуляр қатламлаш технологияси дастлабки ОА ва АКБ лардаги юқори солиштирма сиртни сақлаб қолиш, шунингдек модификацияланган ташувчилар ОАТ-4 ва АКБТ-4 ларда қўшғовакли структурани таъминлашга имкон беради (1-жадвал).

1-жадвал

Титансақловчи ташувчиларнинг физик-кимёвий тавсифлари

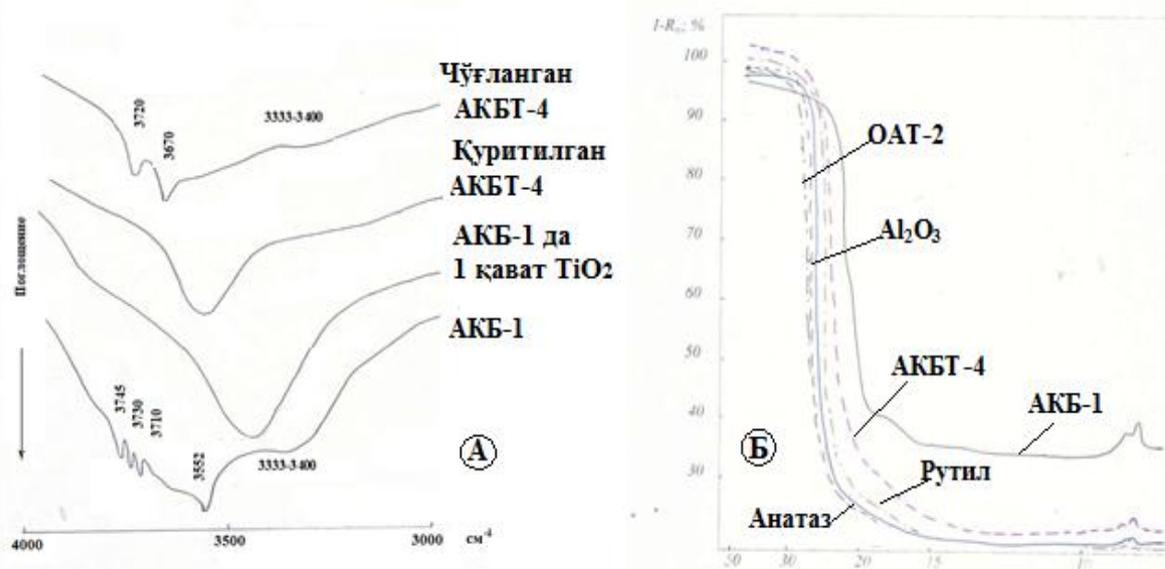
Намуна	P; кг/мм	$S_{\text{сол}}$ ; м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{ғовак}}$ ; г/см <sup>3</sup>	Ғовак радиуси, нм (ғоваклар ҳажми, г/см <sup>3</sup> )
ОА	1.42	285	0.63	<3.7 ÷ 5.5 (0,39); 10-20 (0,12); 50 ÷ 170(0,09)
ОА-2	2.3	162		7-9 (0.32); 50-140 (0.21); >500 (0.08)
ОААТ	3.8	125	0.56	6.8 ÷ 9.2(0.48); 20-40(0.11); > 100(0.01)
ОАТ-1	4.3	192	0.54	4.2 ÷ 6.5 (0,32); 9-13 (0,10); 80 ÷ 100(0,09)
ОАТ-2	3.3	197	0.48	4.2 ÷ 6.5 (0,32); 9-13 (0,10); 80 ÷ 100(0,09)
ОАТ-3	3.0	207	0.52	4.2 ÷ 6.5 (0,35); 7-14 (0,20); 60 ÷ 90(0,08)
ОАКТ-3	3.5	170	0.64	5.5- 7.2(0.43); 8-12(0.23); 50-80 (0.03)
ОАТ-4	1.5	275	0.60	4 ÷ 6 (0,36); 15-30 (0,14); 60 ÷ 80 (0,06)
АКБ-1	3.3	250		4-5(0.19); 8-10(0.1) 12-20(0.21); >100(0.07)
АКБТ-1	3.95	178	0.45	5.8-6.4(0.33); 35-45(0.12); 120-160(0.07)
АКБТ-2	3,94	191	0.43	5.9-6.3(0.30); 38-43(0.08):100-140(0.02)
АКБТ-3	3.92	192	0.45	6.2-7.8 (0.28); 40-180(0.11)
АКБТ-4	4.15	234	0.54	5.8-8.4(0.34); 50-170(0.16)

Молекуляр қатламлаш жараёнини назорат қилиш спектроскопик усуллар ёрдамида амалга оширилди (1а,б-расм). Яққол ўзгаришлар диффузияли аксланиш электрон спектрлари (ДАЭС)нинг обертои соҳаларида кузатилди. Жараённинг биринчи босқичида молекуляр адсорбцияланган

сувдан 5300 и 7200  $\text{см}^{-1}$  соҳалардаги полосалар обертонларининг деярли тўлиқ йўқолиши 100°Cда қуруқ азотни ўтказиш вақтида дастлабки ташувчининг етарлича самарали сувсизланаётганидан далолат беради.

TiO<sub>2</sub> нинг молекуляр қатламланишини TiCl<sub>4</sub> нинг тўйинган буғларини қуруқ азот оқими билан юбориш орқали амалга оширилди. Бунда унинг сиртидаги гидроксил гуруҳлари билан Ti-Cl боғлар ҳосил қилиш орқали таъсирлашуви кузатилди.

Шунга мос равишда ИҚ-спектрларда 3745-3710  $\text{см}^{-1}$  да О – Н гуруҳлари валент тебранишлари ютилиш полосалари интенсивлиги кескин пасайди, обертон соҳасида эса 4500 и 7300  $\text{см}^{-1}$  даги полосалар деярли тўлиқ йўқолди. Бу эса TiCl<sub>4</sub> нинг турли табиатли гидроксил гуруҳлари: Al–OH, Al–Si–OH ва Al–В–ОН ларда хемосорбцияланишидан далолат беради (1-расм). TiCl<sub>4</sub> нинг реакцияга киришмаган ортиқча қисми қуруқ азот оқими ёрдамида йўқотилди, сўнгра Ti-Cl боғларнинг гидролизланиб TiO<sub>2</sub> моноқатламини ҳосил қилиши учун тўйинган сув буғлари ўтказилди. Ti-Cl боғларнинг гидролизланиши босқичи амалга оширилгач, О – Н гуруҳларга тегишли полосалар интенсивсизроқ бўлса-да, яна аниқ намоён бўлди. Кейинги сув қатламларини қоплаш мақсадида юқорида қайд этилган жараёнлар такрорланди.

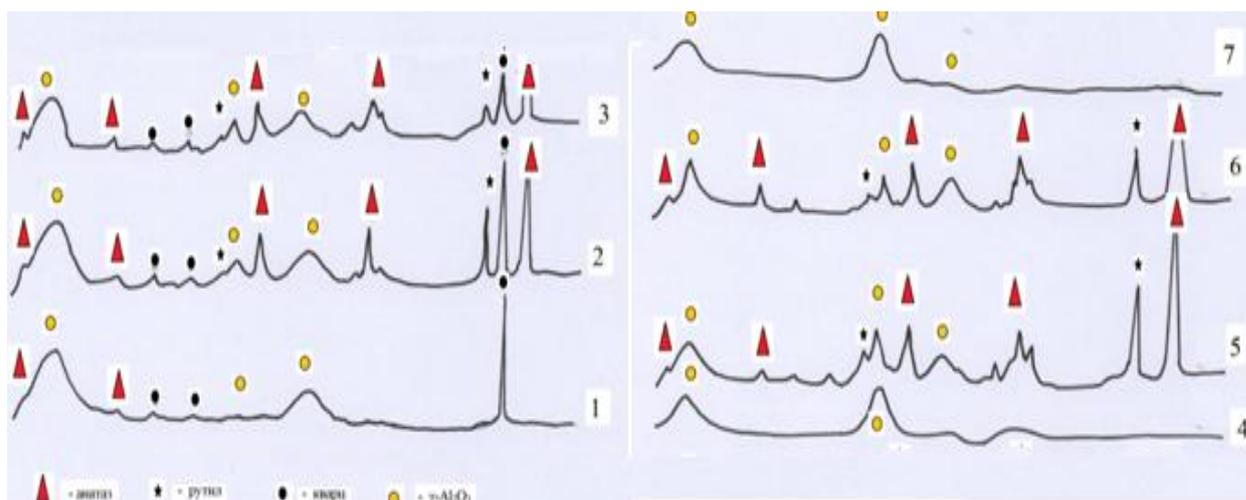


1- расм. АКБ-1 сиртида TiCl<sub>4</sub> нинг молекуляр қатламланиши жараёнида ИҚ-спектрларнинг ўзгариши ва ташувчиларнинг диффузияли аксланиш электрон спектрлари (Б)

Олинган АКБТ-4 ташувчисининг электрон спектрлари юқори дисперсли анатазникига ўхшаш чиқди. АКБТ-4 таркибида TiO<sub>2</sub> қатламининг ҳосил бўлиши тўғрисида шунингдек Раман-спектрларида 878  $\text{см}^{-1}$  соҳада полосаларнинг ҳосил бўлиши орқали ҳам хулоса қилдик (1А, Б-расм).

Дастлабки хомашё ва модификациялаш усули билан фарқланадиган тайёр ташувчиларнинг дифрактограммаларини солиштириш алюминий гидроксид, титан диоксид ва каолин орасида чуқур таъсирлашувнинг йўқлигини исботлади. Фақатгина дастлабки бемит ва каолинитда кенг чизикларнинг йўқолиши, шунингдек AlOOH нинг дегидратланиши ва шакл берилган

мунчокларнинг қиздирилиши натижасида  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фазасининг пайдо бўлиши кайд этилди (2-расм).

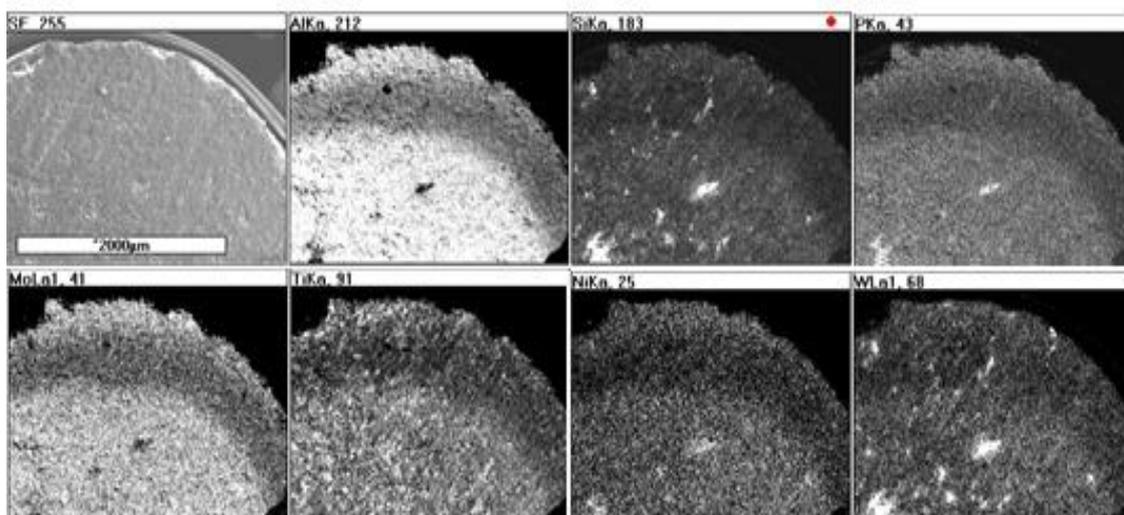


1- АКБТ-4, 2- АКБТ-3; 3 – АКБТ-2; 4- ОА-2; 5 – ОАТ-3; 6 – ОАТ-2; 7- ОАТ-4.  
2-расм. Синтез қилинган ташувчиларнинг дифрактограммалари

Дастлабки ташувчиларнинг текстураси ва механик мустаҳкамлиги  $\text{TiO}_2$  ни модификациялашнинг бошқа усуллариغا нисбатан молекуляр қатламланиш жараёнида кам ўзгаради. Фақатгина ғовакларнинг радиус бўйича тақсимоти эгри чизиғида 50-170 нм ли йирик ғовакларнинг юқори ҳажмга эга бўлиши билан биргаликда мезоғоваклар соҳасида максимумнинг 8,5 нм дан 8,3 нм гача сурилиши кузатилади, холос.

Диссертациянинг учинчи боби «**Гидрирлаш катализаторларининг синтези ва физик-кимёвий хоссалари**» деб номланади. Замонавий гидротозалаш катализаторларини синтез қилишда битта молекула барча фаол компонентлар атомларини (Мо ёки W) лигандлар, анъанавий промоторларни (Со ёки Ni) ташқи сферадаги катионлар ёки комплекс ҳосил қилувчилар кўринишида, шунингдек турли модификаторлар (P, Si, B, V, Zn ва бошқа элементлар)ни жамлаган гетерополибирикмалар (ГПБ)дан фойдаланиш долзарб йўналиш ҳисобланади. Ўзбекистонда ишлаб чиқариладиган молибден ва вольфрамнинг тижорат бирикмалари ассортиментини эътиборга олган ҳолда, катализаторларни тайёрлашнинг гидрокимёвий босқичида шимдирилувчи эритма билан стабилизатор сифатида фосфат кислотасининг таъсирлашуви натижасида ГПБнинг ҳосил бўлиш варианти кўриб чиқилди. Тайёр ташувчиларга шимдириш учун ёки уларнинг компонентлари билан аралаштириш учун  $\text{pH}=1,3-2,5$  қийматларида  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ва ёки  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}\cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  нинг битта ёки иккита оралиқ металллар нитратлари билан биргаликда олинган барқарор (стабилизатор –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) шимдириш учун етарли концентрацияли эритмаларидан фойдаланилди. Шимдирилувчи эритмалар буғлатилаётган ва қуритилаётганда  $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ГПБ  $200^\circ\text{C}$  гача,  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  эса  $350^\circ\text{C}$  гача сақланиши исботланди. Қуритилган модел тизимлар: каолин+ $\text{H}_3\text{PO}_4$ +( $\text{NH}_4$ ) $_4$ Mo $_7$ O $_24$ ·4H $_2$ O ва каолин+ $\text{H}_3\text{PO}_4$ +( $\text{NH}_4$ ) $_6$ W $_7$ O $_24$ ·6H $_2$ O нинг сувли эритмаларининг элемент ва спектрал таҳлили ёрдамида биргаликдаги шимдирилувчи эритмаларнинг

каолин таркибидаги кремнезем билан ўзаро таъсирида Мо-Si-P ва Мо-Si-W ГПБ ҳосил бўлиши аниқланди. Эритмага қайтарувчи сифатида аскорбин кислотаси киритилганда ҳам молибден ва вольфрам кўки кўринишида гетерополибирикмалар ҳосил бўлиши фотоколориметрик усулда ҳам яққол кузатилди. Рентгенография ва спектроскопия усуллари ёрдамида биринчи шимдиришдан сўнг қуритилган ва мунчоқлар четларида Мо ва/ёки W нинг концентрацияси юқорилиги билан фарқланувчи намуналар таркибидаги ГПБнинг парчаланиши аниқланди. Такрорий шимдиришдан сўнг қуритилган катализаторлар таркибида рентгенографик гало кўринишида намоён бўладиган никел ёки кобальтнинг кучсиз кристалланган гидратланган молибдатлари ва/ёки вольфраматлари устунлик қилганига қарамасдан  $Ni^{2+}$  ва  $Co^{2+}$  марказий ионлар билан молибденнинг 6-қатор гетерополибирикмалари аниқланди. Икки марталик шимдириш барча элементларнинг мунчоқ кесими бўйлаб текис тақсимланишини таъминлайди. Яхши эрийдиган бирикма –  $(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2,5 H_2O$  (Россия) дан фарқли ўлароқ, «Ўзбекистон қийин эрийдиган ва ўтга чидамли металллар комбинати» ОАЖда ишлаб чиқариладиган аммоний гептавольфрамат –  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$  нинг ўзига хослиги унинг сувда, аммиак ва фосфат кислотанинг сувли эритмаларида ёмон эришидир. Шу сабабли  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$  кристалларининг ташувчиларнинг (АКТБ серияси) тегишли компонентлари билан биргаликдаги экструзияси амалга оширилди, қолган оралиқ металллар бирикмалари эса биргаликдаги эритмалар билан кейинги икки марталик шимдириш орқали ўтказилди. Фаол элементларнинг мунчоқ кесими бўйлаб нотекис тақсимоти Мо-Si-W ГПБнинг ҳосил бўлиши оқибатида фақатгина кварц доналари кўшилган ҳудудда кузатилди (3-расм).



3-расм.  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O - Ni(5)Mo(15)W(4)P(2.5)/AKTB-3$  билан биргаликда экструзиялаб олинган катализатор мунчоқларида элементлар тақсимоти

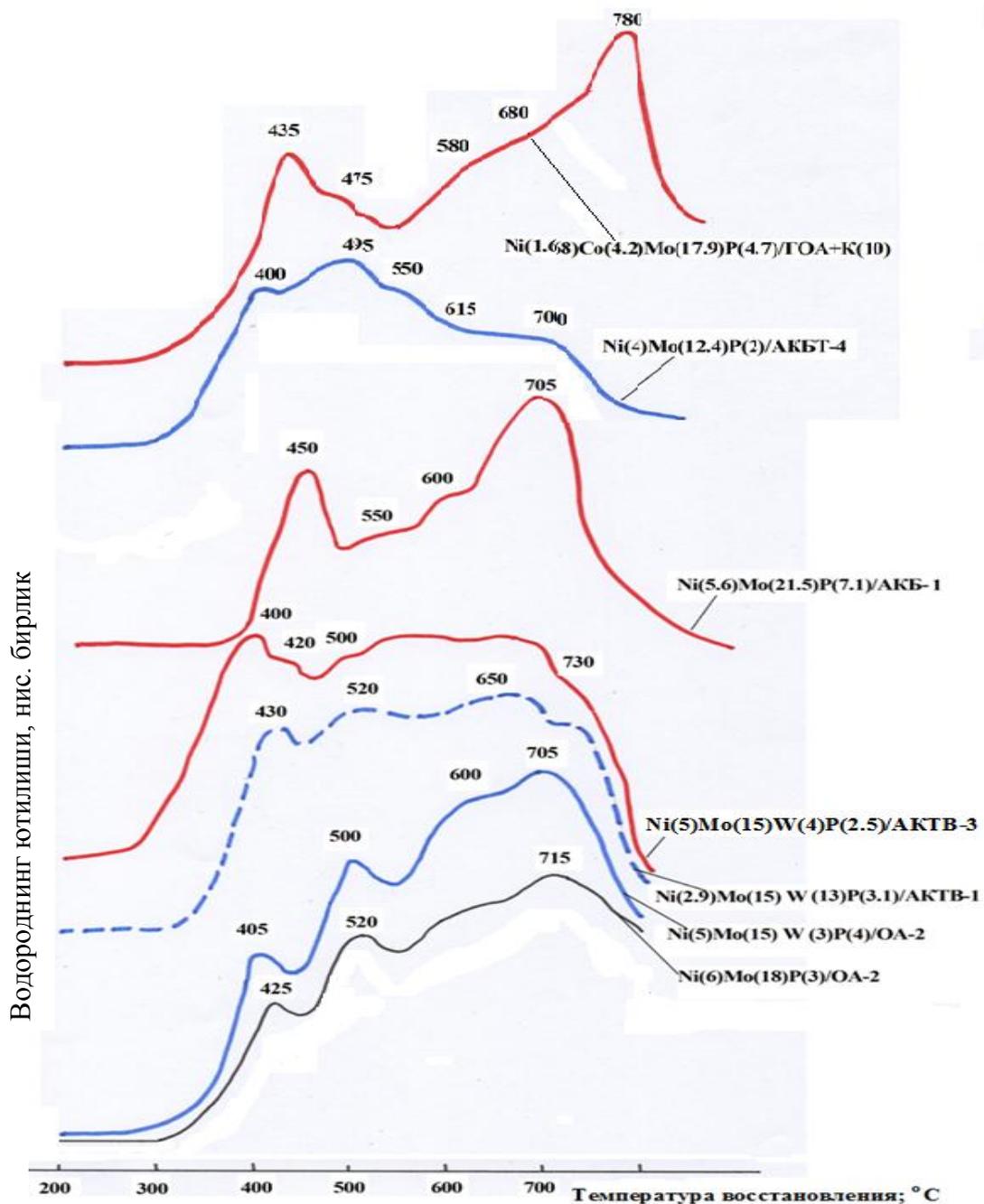
Сирт билан кучсиз боғланган оралиқ металллар бирикмаларини селектив экстракциялаш ва  $NiMo(W)O_4$ , мураккаб полианионлар  $Mo_7O_{24}^{6-}$  ва  $W_7O_{24}^{6-}$  ларни аниқ қайд этувчи комбинацион нур тарқалиш (КНТ) ҳамда (ДАЭС)

спектроскопия усулларининг уйғунлиги ёрдамида биргаликдаги эритмалар билан шимдирилганда молибденнинг VIII гуруҳ оралиқ элементлар билан ҳажмдор бирикмаларининг устунлик қилиши исботланди. Ташувчилар компонентларини  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  билан биргаликда экструзиялашда АКТВ серияси катализаторларининг КНТ спектрларида  $\text{MoO}_3$  фазасидан 667, 820, 996  $\text{cm}^{-1}$  ва  $\text{WO}_3$  дан 712-715, 805-807  $\text{cm}^{-1}$  соҳаларда кучсиз сигналларининг пайдо бўлиши қайд этилди.

Диссертациянинг «**Кўп компонентли ташувчилардаги катализаторларнинг таркиби ва тайёрланиш усулининг қайтарувчанлик ва сирт хоссаларига ўзаро боғлиқлигини тадқиқ этиш**» деб номланган тўртинчи боби модель тизимлар ва синтез қилинган катализаторларда оралиқ металллар бирикмалари қайтариладиган температура оралиғини ташувчи турига боғлиқ равишда тадқиқ этишга бағишланган.

$\text{Ni}^{2+}$  ва  $\text{Co}^{2+}$  ионлари билан модель тизимлар мисолида ўрганилган барча намуналарда 300-320 $^\circ\text{C}$  оралиқда ҳажмдор оксидли агрегатлар таркибидаги октаэдриқ координациялашган ионларнинг қайтарилишига мос келувчи водороднинг қуйи температурали ютилиш чўққиси мавжудлиги кўрсатилди. VIII гуруҳнинг тегишли металлларининг оксидли қатлами 400 $^\circ\text{C}$  га температурада қайтарилади. Титансақлаган ташувчилар ҳолатида эса термодастурланган қайтарилиш (ТДҚ) эгри чизиқлари профилида 250 $^\circ\text{C}$  да рентгеноаморф титан диоксида (ОАТ-4 ва АКБТ-4 сериялари), 320 $^\circ\text{C}$  да анатаз ва рутилнинг суқилиб кирган заррачаларига хос кучсиз чўққилар кузатилади. Никель ва кобальтнинг шпинель структураларининг қайтарилиши 700 $^\circ\text{C}$  дан юқори температурада қайд этилди (4-расм).

Биметалл катализаторларнинг ТДҚ эгри чизиқларида  $\text{Ni}^{2+}$  ёки  $\text{Co}^{2+}$  ларнинг оксидли агрегатларининг борлигидан далолат берувчи қуйи температурали чўққилар кузатилмади, 350-400 $^\circ\text{C}$  даги ушбу ионларнинг молибдатли структураларидаги ўрта температурали максимумлари эса  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$  қайтарилишида водороднинг ютилиши билан кесишди. Бу жараён 500 $^\circ\text{C}$  да  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  қайтарилишида чуқурлашди. W-сақлаган катализаторларнинг максимумлари 5-20 $^\circ\text{C}$  га юқори температуралар соҳасига сурилган. Биргаликдаги эритмалар билан шимдириш орқали тайёрланган катализаторларга аралаштириш усулига нисбатан қуйи температурали қайтарилиш жараёнлари кўпроқ хосдир. Аммоний паравольфрамат билан биргаликда экструзиялаш орқали тайёрланган ташувчига никель ва молибден бирикмаларининг биргаликдаги эритмаларини шимдириш катта миқдордаги осон қайтариладиган  $\text{Ni}(5)\text{Mo}(15)\text{W}(4)\text{P}(2.5)/\text{АКТВ-3}$  структураларнинг шаклланишига сабаб бўлади.



4-расм. Синтез қилинган катализаторларнинг ТДҚ эгри чизиқлари

Ўрганилган барча катализаторларнинг оксид шакллари юзасида етарлича кучли Бренстед кислота марказлари, кучли ва кучсиз оксидловчи марказлар, шунингдек маълум миқдордаги қайтаралиш марказларининг мавжудлиги аниқланди. Водородда қайтарилишда кучсиз ва кучли қайтарилиш марказларининг миқдори ўнлаб марта ошиб, кислота ва оксидловчи марказлари эса амалда деярли йўқолади.

Диссертациянинг «Синтез қилинган катализаторларнинг фаоллигини тадқиқ этиш» деб номланган бешинчи бобида модель полиароматик углеводородлар (ПАУ) ва реал углеводород фракцияларининг автоклав ва юқори босимли синов қурилмалари шароитида турли

катализаторлар иштирокида айланиш даражасини аниқлаш натижалари келтирилган (2- ва 3-жадваллар).

300-500<sup>0</sup>С ораликда катализаторни қайтаришга сарфланадиган водород миқдорини (G\*) эътиборга олганда ДҚ эгри чизикларида (T\*) айнан бир хил таркибли хомашё ва каталитик жараён шароитларида биринчи температура максимуми ва ПАУни гидрирлаш даражаси орасида деярли аниқ боғлиқлик борлиги аниқланди. Айнан шу оралик гидрирлашда никелнинг ҳажмдор молибдатлардаги  $NiMoO_4 \rightarrow Ni^0 + MoO_2 + H_2O$  йиғинди реакция бўйича қайтарилиш жараёнлари кечишида нисбатан фаол структуралар – юза билан кучсиз боғланган полимерланган октаэдрик координацияланган заррачалар, яъни дифрактограммаларда сезилмайдиган кичик кластерларни миқдоран акс эттиради.

2-жадвал

Катализаторни синтезлаш усули ва таркибининг 302<sup>0</sup>С температурада кerosинни деароматизациялаш жараёнига таъсири ва ТДҚ кўрсаткичлари

Катализаторлар ↓ Водород босими → Дастлабки хомашё →	Гидрогенизатдаги миқдори; %						T*, °C	G*, Ммоль H <sub>2</sub> /г
	3.0 МПа		4.5 МПа		6 МПа			
	Олтингу гурт	ПАУ	Олтингу гурт	ПАУ	Олтингу гурт	ПАУ		
	0.25	16.8	0.25	16.8	0.25	16.8		
Ni(5.6)Mo(21.5)P(7.1)/АКБ-5	0.142	16.8	0.087	13.6	0.053	13.6	450	1.22
Ni(4)Mo(12) P(2)/АКБТ-2			0.085	13.5	0.032	11.8	440	1.09
Ni(1.68)Co(4.2)Mo(17.9)P(4.7)/ГОА+К(10)	0.146	16.8	0.083	13.4	0.022	9.84	435	1.18
Ni(3.8)Mo(12.1) P(2.2) /АКБТ-3			0.072	11.3	0.025	10.3	430	1.25
Ni(2.9)Mo(15) W(13) P(4)/АКТВ-1	0.145	16.0	0.052	10.4	0.015	5.83	430	1.75
Ni(6)Mo(18) P(3)/ОА-2			0.054	7.8	0.016	6.09	425	2.06
<b>Ni(5)Mo(15) W(8) P(2.5)/АКТВ-2</b>	0.138	15.7	0.045	7.3	0.019	4.45	418	2.02
Ni(4.5)Mo(16.8)P(3.7)/АКБ-1	0.130	15.6	0.056	8.0	0.020	5.74	415	1.92
Ni(6)Mo(18)P(3.9)/АК-2	0.125	15.2	0.054	7.8	0.018	5.46	410	1.96
Ni(5)Mo(15)W(3) P(4.5)/ОА-2			0.060	10.5	0.013	5.11	405	1.93
Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4			0.053	7.7	0.015	5.03	400	1.95
<b>Ni(5)Mo(15) W(4) P(2.5)/АКТВ-3</b>	0.127	15.4	<b>0.041</b>	<b>7.0</b>	<b>0.010</b>	<b>4.15</b>	400	2.07
<b>Ni(4.8)Mo(16.5) P(0.8)/АКБ-1</b>	<b>0.123</b>	<b>15.0</b>	0.048	7.4	0.014	4.70	400	2.12

Ўзига хослиги шундаки, фосфорнинг миқдори ошиши билан ТДҚ эгри чизиклари профили ўзгаради – юқори температурали соҳага 20-30 даражага сурилиш кузатилади, қайтарилишнинг биринчи интенсивлик чўққиси камаяди ва гидрогенолиз реакцияларида фаоллик пасаяди.

Умумий ғоваклар ҳажмида 7-10 нм ўлчамли ғовакларнинг улуши ортиб ортиши баробарида катализаторларнинг барқарорлиги ошиши аниқланди. Водороднинг паст босимида энг яхши барқарорлик титан диоксид ва минимал фосфор сақлаган Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 нинг молекуляр қатламланиш технологияси бўйича тайёрланган қуйи фоизли Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4 катализаторида эришилди. Полиароматик бирикмаларни гидрирлаш мақсадли жараён бўлганда ПАУни гидрирлаш ва

активсизланишга барқарорлик борасида йирик ғоваклар улуши умумий ғоваклар ҳажмининг 40 %дан ортиғини ташкил этувчи никельвольфрам-сақлаган катализаторлар турининг афзаллиги олдинги ўринга чиқди. Синтез қилинган намуналарнинг каталитик хоссаларини бир хил хомашё (керосин ёки вакуумда ҳайдашнинг деасфальтизацияланган қолдиғи)да аниқлаш оралиқ металллар ионлари шимдирилган намуналарда ПАУни гидрирлаш даражаси билан қайтарилиш марказлари концентрацияси орасида қониқарли боғлиқлик борлигини кўрсатди.

3-жадвал

Катализаторни синтезлаш усули ва таркибининг қовушқоқ углеводород фракцияларини гидроишлов бериш жараёнига таъсири

Катализаторлар ↓	Гидрогенизатдаги микдори, %							
	3.0 МПа;		4-4.5 МПа;		7-8 МПа			
Водород босими →	Деасфальтизат; 320 <sup>0</sup> С				Сланецли дистиллят; 400 <sup>0</sup> С			
Дастлабки хомашё →	Олтин-гугурт	ПАУ	Олтин-гугурт	ПАУ	Олтин-гугурт	ПАУ	Азот	Кис-лород
		1.32	32.4	1.32	32.4	2.24	52.3	1.53
Ni(5.6)Mo(21.5)P(7.1)/АКБ-5	0.90	32.4	0.367	27.8	Аниқланмаган			
Ni(3.8)Mo(12.1)P(2.2)/АКБТ-3			0.373	26.8	1.28	37.2	0.74	0.29
Ni(2.9)Mo(15)W(13)P(4)/АКТВ-1	0.93	32.1	Аниқланмаган					
Ni(4.5)Mo(16.8)P(3.7)/АКБ-1	0.86	31.8	0.358	26.7				
Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4			0.370	26.2	1.28	37.0	0.72	0.23
Ni(5)Mo(15)W(8)P(2.5)/АКТВ-2	0.92	31.7	0.357	25.3	Аниқланмаган			
<b>Ni(5)Mo(15)W(4)P(2.5)/АКТВ-3</b>	<b>0.87</b>	<b>30,5</b>	<b>0.367</b>	<b>25.3</b>	<b>1.03</b>	<b>35.8</b>	<b>0.32</b>	<b>0.08</b>
<b>Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1</b>	<b>0.84</b>	<b>30.3</b>	<b>0.340</b>	<b>25.5</b>	<b>1.17</b>	<b>36.6</b>	<b>0.40</b>	<b>0.18</b>

Оптимал Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 катализаторини ишлаб чиқариш технологияси (Фарғона НКЗ ишлаб турган қурилмаси учун) Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти саноат ускунасида йўлга қўйилди ва синов партияси ишлаб чиқилди. Маҳсулотнинг физик-кимёвий тавсифлари лаборатория намуналари ва тасдиқланган техник шартларга тўла мос келди.

Маҳаллий хомашё максимал даражада фойдаланилган Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 катализаторининг синов партияси Фарғона НКЗ Г-24 гидротозалаш қурилмаси саноат реакторининг қуйи қисмига юкланди ва ҳозиргача ишлатиб келинмоқда. Корхона стандартларига мувофиқ гидрогенизатнинг асосий физик-кимёвий тавсифлари негиз мойларни ишлаб чиқариш кўрсаткичлари талабларига тўла мос келади.

## ХУЛОСАЛАР

1. Ташувчиларни тайёрлаш жараёнида қолиплаш массасига Шўртан ГККнинг ишлатилган адсорбентини қўшиш ташувчиларнинг текстураси ва мустақкамлигини бошқариш имконини бериши тавсия этилади.

2. Кўп компонентли АКБТ-4 ташувчиси сиртида  $TiCl_4$  буғларини сингдириш, физикавий адсорбцияланган  $TiCl_4$  ни йўқотиш ва гидратацияда  $Cl^-$  ионларини  $OH^-$  ионларига алмашилиш жараёнларини навбатлаш орқали бир жинсли рентгеноаморф титан оксиди қатламини шакллантириш механизми тавсия этилади.

3. Умумий ғоваклар ҳажмида 7-10 нм ли ғоваклар улушининг ошиши билан катализаторнинг барқарорлигини ортиши аниқланади. Паст водород босимида юқори барқарорлик минимал фосфор сақлаган  $Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/AKB-1$  ва титан диоксидни молекуляр қатламлаш технологияси бўйича тайёрланган кам фоизли  $Ni(4)Mo(12.4)P(2)/AKB-4$  катализаторларида эришилади.

4. Физик-кимёвий таҳлил усуллари мажмуи ёрдамида алюмотитан ва алюмокаолинтитанли ташувчиларнинг структурасининг шаклланиши ва сирт хоссаларини уларни тайёрлаш усулларига боғлиқлиги кўрсатилади.

5. Кетма-кет молекуляр қатламланишда дастлабки модификацияланмаган ташувчиларнинг текстурасини сақлаб қолган ҳолда рентгеноаморф титан оксиди қатламининг максимал сирт юзасига эга бўлишига эришиш мумкинлиги кўрсатилади.

6. Ташувчиларнинг спектрал тавсифлари генезиси асосида синтез ва  $TiCl_4$  буғларини кимёвий чўктириш орқали молекуляр қатламлаш жараёнида  $Ti^{4+}$  ионларининг турли табиатли:  $Al-OH$ ,  $Al-Si-OH$  ва  $Al-B-OH$  ташувчилар сиртидаги гидроксил гуруҳлари билан таъсирлашиши кўрсатилади.

7. Кўп компонентли катализаторлар таркибига титан ва гидрирловчи металлларни киритиш усули билан термодастурланган қайтарилиш эгри чизикларидаги биринчи максимум ҳолати ва полиароматик углеводородларни гидрирлаш даражаси орасида боғлиқлик борлиги аниқланади.

8. Маҳаллий хомашёдан максимал фойдаланиб тайёрланган  $Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/AKB-1$  катализатори мисолида янги катализаторларнинг истиқболли эканлиги ва Фарғона НКЗ Г-24 мойни гидротозалаш қурилмаси реакторида мойларни ишлаб чиқариш талабларига тўла мос келиши исботланади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.27.06.2017.К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**УЗБЕКСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**НАСУЛЛАЕВ ХИКМАТУЛЛО АБДУЛАЗИЗОВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ  
ДИОКСИДОМ ТИТАНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
NiMo И NiMoW КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.04– Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2019**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2019.3.PhD/К61.**

Диссертация выполнена в Узбекском научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета ([www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz)) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziyo.net](http://www.ziyo.net)).

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Юнусов Мирахмад Пулатович</b> доктор технических наук, проф.
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Рахмонбердиев Гаппор Рахмонбердиевич</b> доктор химических наук, профессор <b>Рузимуродов Олим Нарбекович</b> доктор химических наук, доцент
<b>Ведущая организация:</b>	<b>Институт общей и неорганической химии</b>

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019г. в \_\_\_\_ часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №\_\_\_\_). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года).

**Х.Т. Шарипов**  
Председатель Научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь Научного  
совета по присуждению  
ученых степеней, д.х.н.

**М.Г. Мухамедиев**  
Председатель Научного семинара  
при научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире объём перерабатываемой нефти составляет более 4,2 млрд. тонн в год. Из них на долю процессов гидроочистки приходится 46% от общего объёма переработки нефти, соответственно потребность в катализаторах гидроочистки в мире из года в год растёт. В связи с этим, разработка технологии получения новых, более эффективных никельмолибденовых катализаторов для процесса гидрирования нефтепродуктов и исследование их эксплуатационных показателей имеет большое значение.

В мире растёт потребность в разработке теоретических основ синтеза катализаторов гидрообработки углеводородных фракций с применением новейших физико-химических методов. Учеными выявлены закономерности формирования фазового состава, структуры активных центров CoMo и NiMo катализаторов в оксидной и сульфидированной форме. Получен положительный эффект от частичной или полной замены Mo на W в составе катализаторов гидрирования полиароматических соединений, а также применения ряда модификаторов.

В нашей республике достигнуты определенные успехи в реконструкции производства, усовершенствовании технологических процессов с выпуском новой продукции в нефтеперерабатывающей отрасли. В настоящее время свыше 1400 тонн отечественных катализаторов уже используется на таких предприятиях, как «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и Ферганский нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). В результате обеспечена экономия валютных средств в размере более 10 млн. долларов ежегодно. Однако, разработке отечественных катализаторов на основе местного сырья уделяется недостаточно внимания. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан<sup>1</sup> намечены важные задачи по «производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В этой связи разработка новой отечественной технологии производства катализатора гидрирования масляной и керосиновой фракции имеет важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указе и постановлении Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», ПП-3983 от 25 октября «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», УП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

привлекательности химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** Зарубежными учеными проведены систематические исследования по разработке технологии получения катализаторов для гидрирования нефтяных фракций. Ими особое внимание уделено теоретическим основам синтеза катализаторов гидрообработки углеводородных фракций с применением новейших физико-химических методов. Зарубежными учеными, как Старцев А.Н., Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Пашигрева А.В., Климов О.В., Чукин Г.Д., Bianchini C., Topsoe H., Bergwerff J., Ahmed M.A., Segawa K., Maity S.K., Ramirez J., Leliveld R.G., Pawelec B., Absi-Halabi M., Nava H. и др. проведены ряд фундаментальных исследований в данном направлении.

В нашей стране в этом направлении осуществлены исследования такими учеными, как Юнусов М.П., Туробжонов С.М., Сайдахмедов Ш.М., Джалалова Ш.Б., Дадахаджаев А., Шерматов Б.Э., Абидова М.Ф. которые внесли большой вклад в решение проблем по созданию эффективных носителей и каталитических систем на их основе, содержащих переходных металлов, для гидрирования полиароматических соединений. Однако многие вопросы формирования многокомпонентных носителей, модифицированных диоксидом титана и Ni-Mo-W катализаторов, ориентированных на гидрирование полиароматических углеводородов в сравнительно мягких условиях эксплуатации, остаются открытыми.

На сегодняшний день исследования, посвященные влиянию способов введения диоксида титана в катализаторы на текстуру, поверхностные свойства носителей и восстанавливаемость структур с ионами переходных металлов вольфрамсодержащих катализаторов, представляют особенно важный научный интерес.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ научных проектов Узбекского научно-исследовательского химико-фармацевтического института по темам: А13-022: «Разработка катализатора и технология гидроочистки керосиновой фракции для производства авиакеросина с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками» (2012–2014 гг.) и Ф-7-012 «Закономерности формирования структуры и поверхностных центров модельных систем с ионами переходных металлов и нанокатализаторов на их основе для гидрогенизационных процессов переработки нефти и газа» (2012–2016 гг.).

**Целью исследования** является выявление влияния методов модификации титаноксидом на физико-химические свойства носителей NiMo и NiMoW катализаторов.

**Задачи исследования:**

выявление генезиса физико-химических характеристик алюмооксидных и алюмокаолиновых носителей в процессе модифицирования диоксидом титана различными способами;

определение особенностей формирования Ni-Mo, Ni-Mo-W, Ni-W и Co-Mo соединений на титансодержащих носителях с оценкой влияния их поверхностных свойств на спектральное проявление структур с ионами переходных металлов;

оценка целесообразности модифицирования катализаторов на стадиях синтеза носителя и введения гидрирующих элементов по результатам исследования текстурных и спектральных характеристик с акцентом на роль фосфорной кислоты в качестве стабилизатора совместных пропиточных растворов;

установление взаимосвязи диапазона восстановления структур с ионами переходных металлов и степенью гидрирования полиароматических веществ и активностью в реакциях десульфирования в процессе гидрообработки различного углеводородного сырья на синтезированных катализаторах;

разработка технологии и технической документации на производство оптимальных катализаторов деароматизации топливных и масляных углеводородных фракций.

**Объектами исследования** являются различные образцы синтезированных носителей и катализаторов гидродеароматизации.

**Предметом исследования:** фазовый состав, распределение пор, координационное состояние соединений с ионами переходных металлов, их дисперсность и способность к восстановлению водородом.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы современные методы рентгенофазового и электронно-зондового анализа, фотоколориметрии, термопрограммированного восстановления, инфракрасной, комбинационно-рассеянной (Раман-спектроскопии) и электронной спектроскопии и другие физико-химические методы анализа.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые доказано формирование однородного гидроксильного покрова Ti-OH групп при молекулярном насаивании диоксида титана на поверхности алюмокаолинборатного носителя;

доказана потенциальная активность в реакциях глубокой деароматизации полиароматических углеводородов (ПАУ) проявляют катализаторы, полученные методом соэкструзии максимальным содержанием объемных структур  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $Mo_8O_{26}^{4-}$  и  $W_7O_{24}^{6-}$ ;

выявлено увеличение концентрации восстановительных центров и гидрирующая активность при модифицировании алюмокаолинборатного носителя диоксидом титана в низкотемпературной области;

создан новый Ti-содержащий катализатор Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4 с лучшими текстурными характеристиками, эффективный для деароматизации керосина при умеренном давлении водорода.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

на основе формирования пористой структуры, координационного состояния переходных металлов, активности и стабильности синтезированных образцов для улучшения качества базовых масел на действующей установке Ферганского НПЗ предложен наиболее коммерчески доступный катализатор Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1;

с учетом специфики углеводородного сырья и существующего аппаратного оформления процессов гидрообработки, рекомендованы: Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4 – катализатор с максимальной эффективностью при умеренном давлении водорода и Ni(5)Mo(15)W(8)P(2.5)/АКТВ-2 для глубокой деароматизации высокосернистого сырья;

разработаны технология и технические документации на производство оптимальных катализаторов деароматизации топливных и масляных углеводородных фракций на действующей установке Ферганского НПЗ.

**Достоверность результатов исследования**, определяется применением комплекса современных физико-химических методов, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и эффективностью разработанных катализаторов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования состоит в разработке технологии получения алюмокаолинборатных и титансодержащих носителей с текстурой, подходящей для формирования объемных Ni-Mo, Ni-Mo-W и Ni-W структур, активных в деароматизации.

Практическая значимость результатов исследований состоит в разработке технологии получения эффективных, импортозамещающих катализаторов гидродеароматизации с максимальным использованием местного сырья.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по синтезу и разработке технологии производства оптимальных титансодержащих катализаторов с применением молекулярного наслаивания диоксида титана и отходов местного производства:

получен патент Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (IAP05423 01.06.20147года) на катализаторы гидроочистки фракций нефти и способ их получения. В результате появилась возможность производства импортозамещающих дешевых отечественных катализаторов гидрирования.

разработанные технические условия на катализатор «АНМ-2/3», применяющийся в реакторе установки гидроочистки масел Г-24 Ферганского НПЗ, зарегистрирован «Узстандарт» (TSh 19.03-008:2008). В результате появилась возможность создания нового катализатора гидроочистки масел;

катализатор Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 под шифром «АНМ-2/3» внедрен в реактор установки гидроочистки масел Г-24 Ферганского НПЗ (Справка АО «Узбекнефтегаз» №02/17-5-207 от 23.10.2019 года). В результате появилась возможность улучшить такие свойства как вязкость, содержание серы, цвет.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования, были обсуждены на 16 конференциях, из них 7 республиканские и 9 международные научно-практические конференции.

**Опубликованность результатов исследования.**

По теме диссертации опубликованы 24 научных работ, из них 7 научных статей в научных журналах, в том числе, 5 в Республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также получен 1 патент РУз.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 117 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы данных исследований, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Синтез катализаторов гидрирования и их физико-химические свойства (обзор литературы)**» рассмотрены литературные источники по формированию активных структур при синтезе сульфидных катализаторов с повышенной гидрирующей функцией. Показана перспективность применения Ni-W и Ni-W-Mo катализаторов для переработки тяжелых нефтяных фракций при высоком давлении водорода. Выявлен положительный эффект применения неорганических и органических комплексообразователей при нанесении соединений переходных металлов на алюмооксидные, алюмосиликатные, алюмотитановые и другие носители.

Учитывая ограниченное количество публикаций по физико-химическому исследованию синтеза многокомпонентных катализаторов для гидрирования конденсированных ароматических соединений в составе различных углеводородных фракций, при умеренном давлении водорода, сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе под названием «Объекты исследования и методы по синтезу и исследованию физико-химических свойств носителей» рассмотрены результаты исследования фазового состава и поверхностных свойств нескольких серий синтезированных носителей: оксидноалюминиевых (ОА) с добавкой отработанного адсорбента Шуртанского ГХК (ОА-2), алюмотитановых (ОАТ), в том числе каолинсодержащих (ОАКТ) и модифицированных борной кислотой (АКБ, АКБТ). Выявлено, что добавка отработанного адсорбента Шуртанского ГХК в формовочную массу для приготовления носителей позволяет регулировать текстуру и прочность (Р) носителей (табл. 1). При этом формируются поры с радиусом 7-10 нм и 50-100 нм. Показано, что модифицирование носителей диоксидом титана путем введения порошка отходов алюмотитанового носителя, содержащего 25 %  $TiO_2$  (носители ОАТ-1 и АКБТ-1) или гидратированного диоксида титана, полученного соосаждением  $TiCl_4$  с раствором NaOH (носители ОАТ-2 и АКБТ-2) или  $NH_4OH$  (носители ОАТ-3 и АКБТ-3) сопровождается явным уменьшением удельной поверхности и радиуса мезопор.

В большей степени сохранить развитую удельную поверхность исходных ОА и АКБ, а также обеспечить бипористую структуру модифицированных носителей ОАТ-4 и АКБТ-4 позволяет технология молекулярного наслаивания  $TiO_2$  (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики титансодержащих носителей

Образец	Р; кг/мм	$S_{уд};$ м <sup>2</sup> /г	$V_{пор};$ г/см <sup>3</sup>	Радиус пор; нм. (объем пор; г/см <sup>3</sup> )
ОА	1.42	285	0.63	<3.7 ÷ 5.5 (0,39); 10-20 (0,12); 50 ÷ 170(0,09)
ОА-2	2.3	162		7-9 (0.32); 50-140 (0.21); >500 (0.08)
ОААТ	3.8	125	0.56	6.8 ÷ 9.2(0.48); 20-40(0.11); > 100(0.01)
ОАТ-1	4.3	192	0.54	4.2 ÷ 6.5 (0,32); 9-13 (0,10); 80 ÷ 100(0,09)
ОАТ-2	3.3	197	0.48	4.2 ÷ 6.5 (0,32); 9-13 (0,10); 80 ÷ 100(0,09)
ОАТ-3	3.0	207	0.52	4.2 ÷ 6.5 (0,35); 7-14 (0,20); 60 ÷ 90(0,08)
ОАКТ-3	3.5	170	0.64	5.5- 7.2(0.43); 8-12(0.23); 50-80 (0.03)
ОАТ-4	1.5	275	0.60	4 ÷ 6 (0,36); 15-30 (0,14); 60 ÷ 80 (0,06)
АКБ-1	3.3	250		4-5(0.19); 8-10(0.1) 12-20(0.21); >100(0.07)
АКБТ-1	3.95	178	0.45	5.8-6.4(0.33); 35-45(0.12); 120-160(0.07)
АКБТ-2	3,94	191	0.43	5.9-6.3(0.30); 38-43(0.08); 100-140(0.02)
АКБТ-3	3.92	192	0.45	6.2-7.8 (0.28); 40-180(0.11)
АКБТ-4	4.15	234	0.54	5.8-8.4(0.34); 50-170(0.16)

Контроль процесса молекулярного наслаивания  $TiO_2$  осуществляли спектроскопическими методами (рис. 1а, б). Явные изменения наблюдались в обертоновой области электронных спектров диффузного отражения. Почти полное исчезновение обертонов полос при 5300 и 7200  $cm^{-1}$  от молекулярно адсорбированной воды на первой стадии процесса свидетельствовало о

достаточно эффективном обезвоживании исходного носителя во время пропускания осушенного азота при 100°C.

Молекулярное наслаивание  $\text{TiO}_2$  осуществляли пропусканием насыщенных паров  $\text{TiCl}_4$  в токе осушенного азота. При этом происходило его взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами с образованием  $\text{Ti-OH}$  связей. Соответственно в ИК спектрах резко снижалась интенсивность полос поглощения от валентных колебаний  $\text{O-H}$  групп при 3745-3710  $\text{cm}^{-1}$ , а в оберточной области почти полностью исчезали полосы при 4500 и 7300  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствовало о хемосорбции  $\text{TiCl}_4$  на гидроксильных группах различной природы:  $\text{Al-OH}$ ,  $\text{Al-Si-OH}$  и  $\text{Al-B-OH}$  (рис. 1). Не прореагировавший избыток  $\text{TiCl}_4$  удаляли в потоке сухого азота, затем пропускали насыщенные пары воды для гидролиза  $\text{Ti-OH}$  связей с образованием монослоя  $\text{TiO}_2$ . После осуществления стадии гидролиза  $\text{Ti-OH}$  связей полосы, соответствующие колебаниям  $\text{O-H}$  групп снова отчетливо проявлялись, хотя и менее интенсивные. С целью нанесения последующих слоев воды все вышеуказанные операции повторяли. ИК и электронные спектры полученного носителя АКБТ-4 были аналогичны спектрам высокодисперсного анатаза. Об образовании слоя  $\text{TiO}_2$  в составе АКБТ-4 судили также по появлению в Раман-спектре полосы 878  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1А, Б).

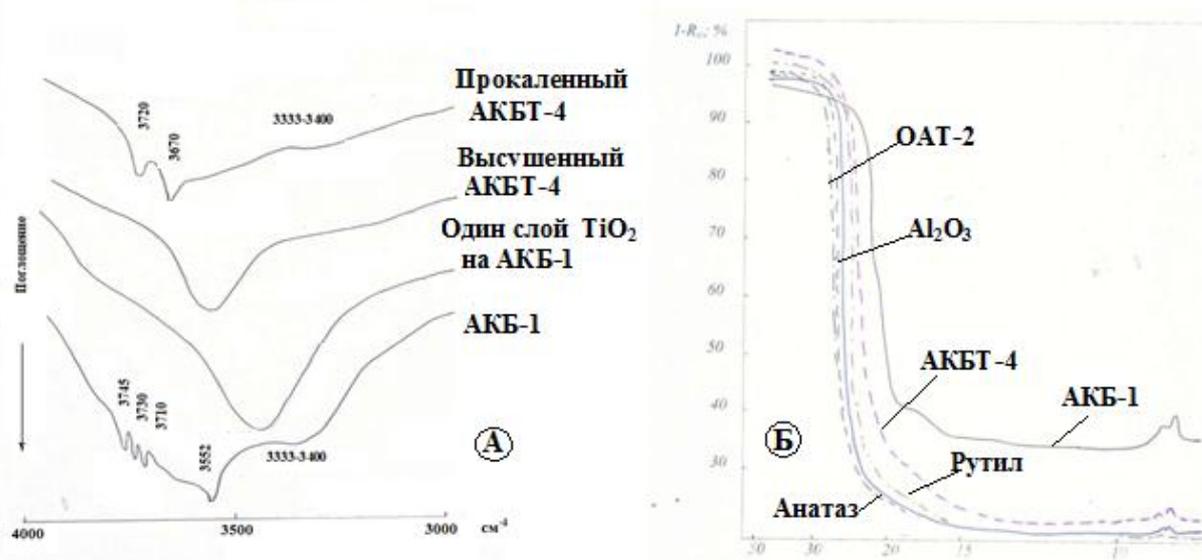
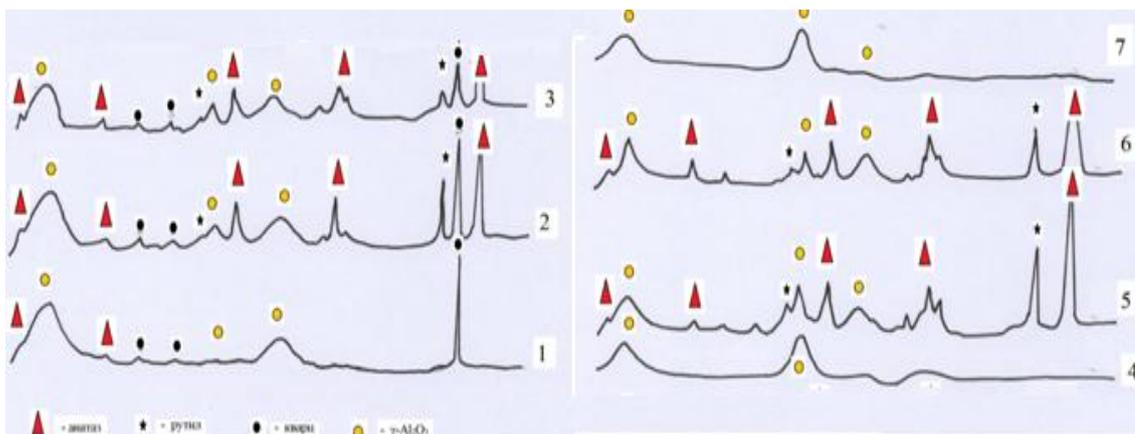


Рис. 1. Изменение ИК спектров в процессе молекулярного наслаивания  $\text{TiCl}_4$  на АКБ-1(А) и электронных спектров диффузного отражения носителей

Сравнение дифрактограмм исходного сырья и готовых носителей, отличающихся способом модифицирования, доказало отсутствие глубокого взаимодействия между гидроксидом алюминия, диоксидом титана и каолином. Зафиксировано только исчезновение широких линий от исходного бемита и каолинита, а также появление фаз  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в результате дегидратации  $\text{AlOOH}$  и при прокаливании сформованных гранул (рис. 2).



2- АКБТ-4, 2- АКБТ-3; 3 – АКБТ-2; 4- ОА-2; 5 – ОАТ-3; 6 – ОАТ-2; 7- ОАТ-4.

Рис. 2. Диффрактограммы синтезированных носителей

Текстура и механическая прочность исходных носителей в процессе молекулярного наслаивания изменяются в меньшей степени, чем при других вариантах модифицирования  $TiO_2$ . Наблюдается лишь незначительное смещение максимума в области мезопор с 8,5 нм до 8,3 нм на кривой распределения пор по радиусам, при достаточно большом объеме крупных пор с радиусами 50-170 нм.

Третья глава диссертации под названием «Синтез и физико-химическое исследование катализаторов гидрирования». Актуальным направлением, при синтезе современных катализаторов гидроочистки, является использование гетерополисоединений (ГПС), когда одна молекула включает атомы всех активных компонентов (Мо или W) в виде лигандов, традиционных промоторов (Со или Ni) в виде внешнесферных катионов или комплексообразователей, а также различные модификаторы (P, Si, B, V, Zn и другие элементы). Учитывая ассортимент коммерческих соединений молибдена и вольфрама, производимых в Узбекистане, рассмотрен вариант формирования ГПС при взаимодействии с фосфорной кислотой в качестве стабилизатора пропиточного раствора на гидрохимической стадии приготовления катализаторов. Нами для пропитки готовых носителей или смешения с их компонентами (табл. 2) использованы устойчивые совместные растворы с необходимой для пропитки концентрацией  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  и/или  $(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2,5 H_2O$  с одним или двумя нитратами переходных металлов, полученные при значениях  $pH=1.3-2.5$  (стабилизация  $H_3PO_4$ ). Доказано, что ГПС  $(NH_4)_4[Co(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 5H_2O$  сохраняются при упаривании и высушивании пропиточных растворов до  $200^{\circ}C$ , а  $(NH_4)_4[Ni(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot 5H_2O$  до  $350^{\circ}C$ . Элементным и спектральным анализом водных экстрактов из высушенных модельных систем: каолин+ $H_3PO_4$ +( $NH_4$ ) $_4$ Mo $_7$ O $_24$ ·4H $_2$ O и каолин+ $H_3PO_4$ +( $NH_4$ ) $_6$ W $_7$ O $_24$ ·6H $_2$ O установлен факт образования ГПС Мо-Si-P и Мо-Si-W при контакте совместных пропиточных растворов с кремнеземом в составе каолина. Гетерополисоединения в виде молибденовой и вольфрамовой сини отчетливо наблюдались и фотокolorиметрически при введении в раствор аскорбиновой

кислоты в качестве восстановителя. Методами рентгенографии и спектроскопии установлен распад ГПС в составе образцов, высушенных после первой пропитки, отличающихся повышенной концентрацией Мо и/или W на периферии гранул. В составе катализаторов, высушенных после повторной пропитки, были обнаружены гетерополисоєдинения молибдена 6-го ряда с центральными атомами  $Ni^{2+}$  или  $Co^{2+}$ , хотя преобладали слабо окристаллизованные гидратированные молибдаты и/или вольфраматы никеля или кобальта, которые рентгенографически проявлялись в виде гало. Двукратная пропитка обеспечивала равномерное распределение всех элементов по срезу гранулы.

Характерной особенностью гептавольфрамата аммония –  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$ , производимого Узбекским комбинатом тугоплавких и жаропрочных металлов (УзКТЖМ), является плохая растворимость в воде, водных растворах аммиака и фосфорной кислоты, в отличие от хорошо растворимого соединения  $(NH_4)_4W_5O_{17} \cdot 2,5 H_2O$  (Россия). Поэтому осуществляли созкструзию кристаллов  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$  с соответствующими компонентами носителей (серия АКТВ), а соединения остальных переходных металлов наносили последующей двукратной пропиткой совместными растворами. Неравномерность распределения активных элементов по срезу гранул наблюдалась только в области включений зерен кварца, вследствие образования Мо-Si-W ГПС (рис. 3).

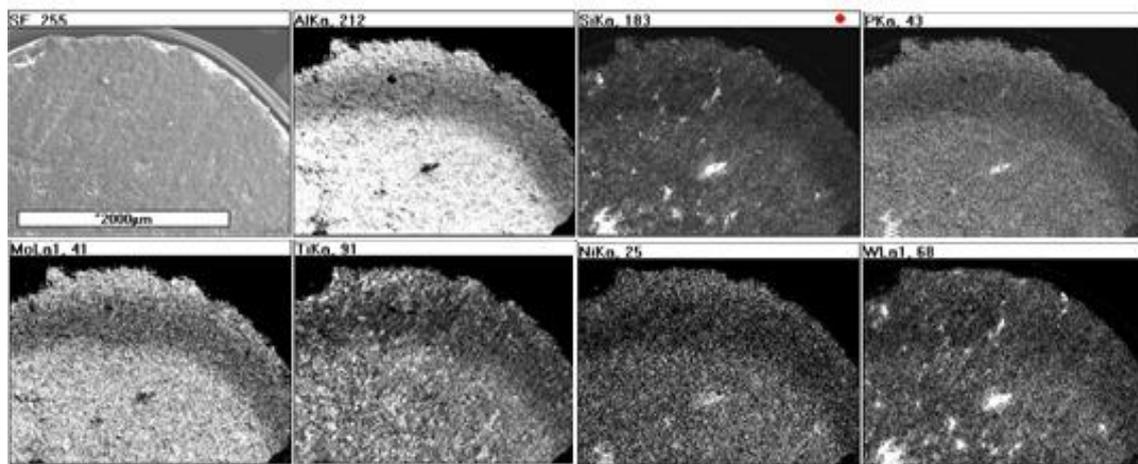


Рис. 3. Распределение элементов по грануле катализатора, полученного созкструзией с  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O - Ni(5)Mo(15)W(4) P(2.5)/AKTB-3$

Сочетанием методов селективной экстракции слабо связанных с поверхностью соединений переходных металлов и спектроскопии (КР, ЭСДО) четко регистрирующих  $NiMo(W)O_4$ , сложные полианионы  $Mo_7O_{24}^{6-}$  и  $W_7O_{24}^{6-}$ , доказано преобладание объемных соединений молибдена с переходными элементами VIII группы при пропитке совместными растворами. При созкструзии компонентов носителя с  $(NH_4)_6W_7O_{24} \cdot 6H_2O$  в КР спектрах катализаторов серии АКТВ зарегистрировано появление слабых сигналов при  $667, 820, 996 \text{ см}^{-1}$  от фазы  $MoO_3$  и  $712-715, 805-807 \text{ см}^{-1}$  от  $WO_3$ . Интенсивность последних пиков возрастала при созкструзии с  $WO_3$ .

Четвертая глава диссертации под названием «Исследование взаимосвязи состава и способа приготовления катализаторов на многокомпонентных носителях на восстанавливаемость и поверхностные свойства» посвящена исследованию температурного интервала восстановления соединений переходных металлов в модельных системах и синтезированных катализаторах в зависимости от типа носителя.

На примере модельных систем с ионами  $Ni^{2+}$  или  $Co^{2+}$  показано, что на всех исследованных образцах присутствует низкотемпературный пик поглощения водорода при  $300-320^{\circ}C$ , соответствующий восстановлению октаэдрически координированных ионов в составе объемных окисных агрегатов.

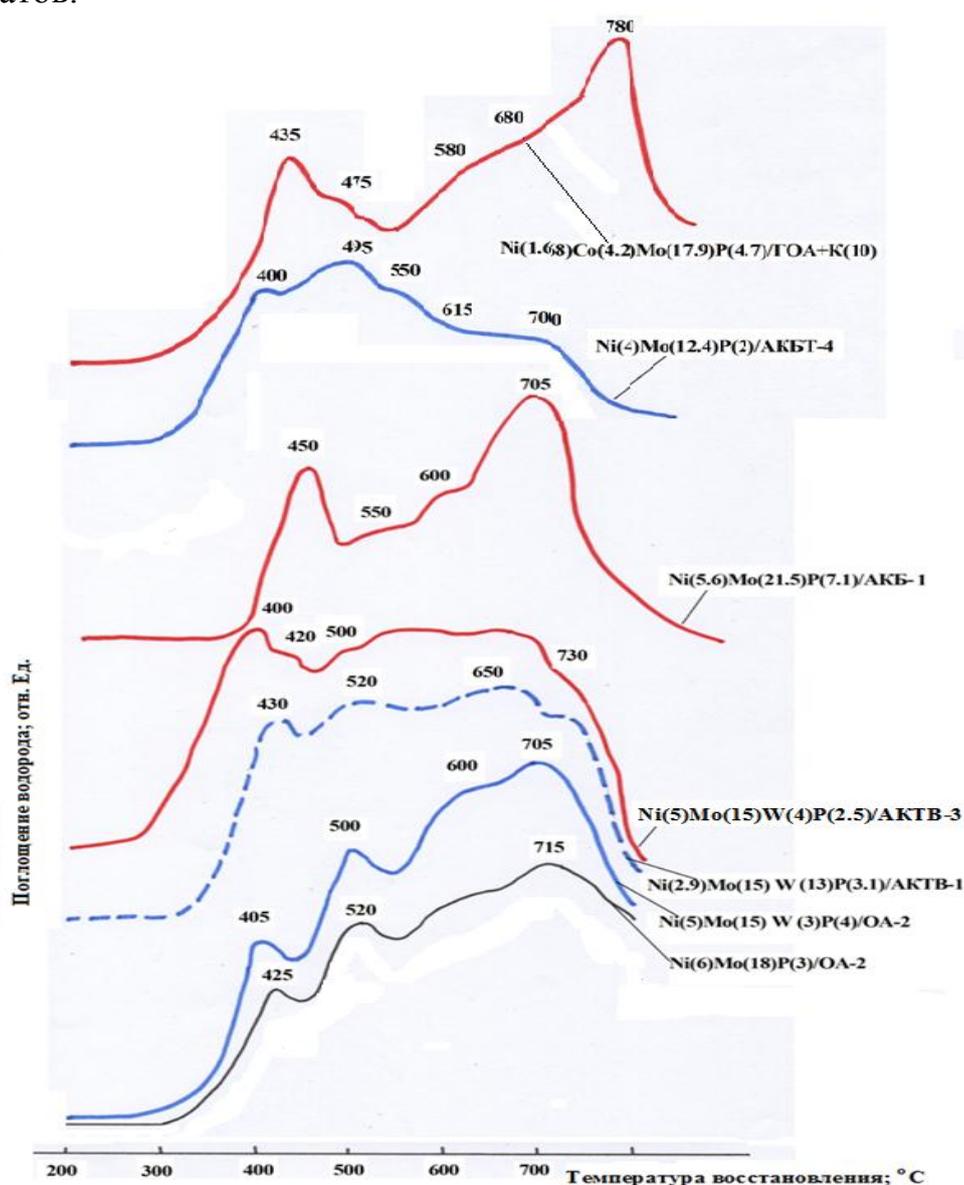


Рис. 4. Кривые ТПВ синтезированных катализаторов

Поверхностная оксидная пленка соответствующих металлов VIII группы восстанавливается при температуре около  $400^{\circ}C$ . В случае титансодержащих носителей на профиле кривых термопрограммированного восстановления (ТПВ) наблюдаются слабые пики при  $250^{\circ}C$  от рентгеноаморфного диоксида

титана (серия ОАТ-4 и АКБТ-4), при 320<sup>0</sup>С от вкраплений частиц анатаза и рутила. Восстановление шпинельных структур никеля или кобальта зафиксировано при температуре выше 700<sup>0</sup>С (рис. 4).

На кривых ТПВ биметаллических катализаторов низкотемпературные пики, свидетельствующие о присутствии окисных агрегатов Ni<sup>2+</sup> или Co<sup>2+</sup> уже не проявлялись, а среднетемпературные максимумы 350-400<sup>0</sup>С от восстановления этих ионов в молибдатных структурах накладывались на поглощение водорода при восстановлении Mo<sup>6+</sup>→Mo<sup>5+</sup>. Этот процесс углублялся при 500<sup>0</sup>С Mo<sup>5+</sup> → Mo<sup>4+</sup>. Для W-содержащих катализаторов максимумы на 5-20<sup>0</sup>С в зону более высоких температур. Для катализаторов, приготовленных пропиткой совместными растворами, характерны более низкотемпературные процессы восстановления, чем при методе смешения. Пропитка совместным раствором соединений никеля и молибдена носителя приготовленного соэкструзией с паравольфраматом аммония, обуславливает формирование большого количества легко восстанавливающихся структур – Ni(5)Mo(15)W(4)P(2.5)/АКТВ-3.

На поверхности оксидной формы всех исследованных катализаторов обнаружено присутствие достаточно сильных кислотных центров Бренстеда, сильных и слабых окислительных центров, а также некоторое количество восстановительных центров. При восстановлении в водороде в десятки раз возрастало количество слабых и сильных восстановительных центров, а кислотные и окислительные центры практически исчезали.

В пятой главе диссертации под названием «**Исследование активности синтезированных катализаторов**» приведены результаты определения степени превращения модельных полиароматических углеводородов (ПАУ) и реальных углеводородных фракций в условиях автоклава и пилотной установки высокого давления на различных катализаторах (таблицы 2 и 3).

Обнаружена довольно четкая зависимость между температурой первого максимума на кривых ТПВ (Т\*) с учетом количества водорода (G\*), расходуемого на восстановление катализаторов в диапазоне 300-500<sup>0</sup>С и степенью гидрирования ПАУ в составе одного и того же сырья при идентичных условиях каталитического процесса. Именно этот диапазон количественно отражает наличие наиболее активных в гидрировании структур - полимеризованных октаэдрически координированных частиц слабо связанных с поверхностью, то есть малых кластеров не заметных в дифрактограммах, когда протекают процессы восстановления никеля в объемных молибдатах по суммарной реакции: NiMoO<sub>4</sub> → Ni<sup>0</sup> + MoO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Характерно, что с увеличением содержания фосфора изменяется профиль кривых ТПВ - происходит сдвиг в высокотемпературную область на 20-30 градусов, уменьшается интенсивность первого пика восстановления и снижается активность в реакциях гидрогенолиза.

Выявлено, что стабильность катализаторов возрастала по мере увеличения доли пор размером 7-10 нм от суммарного объема пор. При низком давлении водорода лучшая стабильность была достигнута на низко

процентном катализаторе Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4, приготовленном по технологии молекулярного наслаивания диоксида титана и Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 с минимальным содержанием фосфора. Преимущество никельвольфрамсодержащих катализаторов типа с долей крупных пор превышающей 40 % от общего объема, как в отношении гидрирования ПАУ, так и устойчивости к дезактивации, выступало на первый план при высоком давлении водорода, когда целевым процессом было гидрирование полиароматических веществ. Определение каталитических свойств синтезированных образцов на одинаковом сырье (керосине или деасфальтизованном остатке вакуумной перегонки) показало, что наблюдается удовлетворительная корреляция между степенью гидрирования ПАУ на образцах с нанесенными ионами переходных металлов и концентрацией восстановительных центров.

Таблица 2

Влияние способа синтеза и состава катализаторов на процесс деароматизации керосина при температуре 320°C и параметры ТПВ

Катализаторы ↓ Давление водорода →	Содержание в гидрогенезате; %						Т*, °С	G*, ммоль H <sub>2</sub> /г
	3.0 МПа		4.5 МПа		6 МПа			
	Сера	ПАУ	Сера	ПАУ	Сера	ПАУ		
Исходное сырье →	0.25	16.8	0.25	16.8	0.25	16.8		
Ni(5.6)Mo(21.5)P(7.1)/АКБ-5	0.142	16.8	0.087	13.6	0.053	13.6	450	1.22
Ni(4)Mo(12)P(2)/АКБТ-2			0.085	13.5	0.032	11.8	440	1.09
Ni(1.68)Co(4.2)Mo(17.9)P(4.7)/ГОА+К(10)	0.146	16.8	0.083	13.4	0.022	9.84	435	1.18
Ni(3.8)Mo(12.1)P(2.2)/АКБТ-3			0.072	11.3	0.025	10.3	430	1.25
Ni(2.9)Mo(15)W(13)P(4)/АКТВ-1	0.145	16.0	0.052	10.4	0.015	5.83	430	1.75
Ni(6)Mo(18)P(3)/ОА-2			0.054	7.8	0.016	6.09	425	2.06
<b>Ni(5)Mo(15)W(8)P(2.5)/АКТВ-2</b>	0.138	15.7	0.045	7.3	0.019	4.45	418	2.02
Ni(4.5)Mo(16.8)P(3.7)/АКБ-1	0.130	15.6	0.056	8.0	0.020	5.74	415	1.92
Ni(6)Mo(18)P(3.9)/АК-2	0.125	15.2	0.054	7.8	0.018	5.46	410	1.96
Ni(5)Mo(15)W(3)P(4.5)/ОА-2			0.060	10.5	0.013	5.11	405	1.93
Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4			0.053	7.7	0.015	5.03	400	1.95
<b>Ni(5)Mo(15)W(4)P(2.5)/АКТВ-3</b>	0.127	15.4	<b>0.041</b>	<b>7.0</b>	<b>0.010</b>	<b>4.15</b>	400	2.07
<b>Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1</b>	<b>0.123</b>	<b>15.0</b>	0.048	7.4	0.014	4.70	400	2.12

Технология производства оптимального (для действующей установки гидроочистки Ферганского НПЗ) катализатора Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 реализована на промышленном оборудовании ОЭП УзКФИТИ, наработана опытная партия. Физико-химические характеристики полностью соответствовали лабораторным образцам и утвержденным техническим условиям.

Таблица 3

Влияние способа синтеза и состава катализаторов на процесс гидрообработки вязких углеводородных фракций

Катализаторы ↓	Содержание в гидрогенизате; %							
	3.0 МПа;		4-4.5 МПа;		7-8 МПа			
Исходное сырье →	Деасфальтизат; 320°C				Сланцевый дистиллят; 400°C			
	Сера	ПАУ	Сера	ПАУ	Сера	ПАУ	Азот	Кис-лород
	1.32	32.4	1.32	32.4	2.24	52.3	1.53	0.68
Ni(5.6)Mo(21.5)P(7.1)/АКБ-5	0.90	32.4	0.367	27.8	Не определяли			
Ni(3.8)Mo(12.1)P(2.2)/АКБТ-3			0.373	26.8	1.28	37.2	0.74	0.29
Ni(2.9)Mo(15)W(13)P(4)/АКТВ-1	0.93	32.1	Не определяли					
Ni(4.5)Mo(16.8)P(3.7)/АКБ-1	0.86	31.8	0.358	26.7				
Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4			0.370	26.2	1.28	37.0	0.72	0.23
Ni(5)Mo(15)W(8)P(2.5)/АКТВ-2	0.92	31.7	0.357	25.3	Не определяли			
<b>Ni(5)Mo(15)W(4)P(2.5)/АКТВ-3</b>	<b>0.87</b>	<b>30,5</b>	<b>0.367</b>	<b>25.3</b>	<b>1.03</b>	<b>35.8</b>	<b>0.32</b>	<b>0.08</b>
<b>Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1</b>	<b>0.84</b>	<b>30.3</b>	<b>0.340</b>	<b>25.5</b>	<b>1.17</b>	<b>36.6</b>	<b>0.40</b>	<b>0.18</b>

Опытная партия катализатора Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 с максимальным применением местного сырья была загружена в нижнюю часть промышленного реактора установки гидроочистки масел Г-24 Ферганского НПЗ и эксплуатируется до настоящего времени. Основные физико-химические характеристики гидрогенизата вполне соответствуют требуемым параметрам для производства базовых масел согласно стандартам предприятия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рекомендуется добавление отработанного адсорбента Шуртанского ГХК в формовочную массу, что дает возможность регулирования текстуры и прочности носителей.

2. Предлагается механизм формирования однородного слоя рентгеноаморфного оксида титана путем чередования процессов пропитки паров TiCl<sub>4</sub> на поверхности многокомпонентного носителя АКБТ-4, удалении физического адсорбированного TiCl<sub>4</sub> и обмена ионов Cl<sup>-</sup> на ионы OH<sup>-</sup> при гидратации.

3. Выявлено, что стабильность катализаторов возрастает по мере увеличения доли пор размером 7-10 нм от суммарного объема пор. При низком давлении водорода лучшая стабильность была достигнута на низко процентном катализаторе Ni(4)Mo(12.4)P(2)/АКБТ-4, приготовленном по технологии молекулярного наслаивания диоксида титана и Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 с минимальным содержанием фосфора.

4. Комплексом физико-химических методов анализа показана зависимость формирования структуры и поверхностных свойств алюмотитановых и алюмокаолинтитановых носителей от способа их приготовления.

5. Показано, что при реализации последовательного молекулярного наслаивания диоксида титана достигается максимальная удельная поверхность рентгеноаморфного титаноксидного слоя при сохранении текстуры исходных не модифицированных носителей.

6. На основании генезиса спектральных характеристик носителей в процессе синтеза и молекулярного наслаивания химическим осаждением паров  $TiCl_4$  показано взаимодействие ионов  $Ti^{4+}$  с поверхностными гидроксильными группами исходных носителей различной природы: Al–OH, Al–Si–OH и Al–B–OH.

7. Способ введения титана и гидрирующих металлов в состав многокомпонентных катализаторов определяется наличием зависимости от положения первого максимума на кривых термопрограммированного восстановления и степенью гидрирования полиароматических углеводородов.

8. На примере катализатора Ni(4.8)Mo(16.5)P(0.8)/АКБ-1 с максимальным применением местного сырья доказана импортозамещающая перспектива новых катализаторов и полное соответствие для производства базовых масел на реакторе установки гидроочистки масел Г-24 Ферганского НПЗ.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL RESEARCH  
INSTITUTE OF UZBEKISTAN.**

**NASULLAEV KHIKMATULLO**

**THE INFLUENCE OF METHODS OF MODIFICATION OF CARRIERS  
BY TITANIUM DIOXIDE ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES  
OF NiMo AND NiMoW CATALYSTS**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR  
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2019**

**The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2019.3.PhD/K61.**

The dissertation has been carried out at the Chemical and Pharmaceutical Research Institute of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website at ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

<b>Scientific supervisor:</b>	<b>Yunusov Mirakhmad</b> Doctor of Technical Sciences, Professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Rakhmonberdiev Gappor</b> Doctor of Chemical Sciences, Professor <b>Ruzimurodov Olim</b> Doctor of Chemical Sciences, Docent
<b>Leading organization:</b>	<b>Institute of General and Inorganic Chemistry</b>

Defense of the dissertation will on "\_\_" \_\_\_\_\_ 2019 at \_\_\_\_ at a meeting of the one-time Scientific Council at Scientific Council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent city, University str. 4. Tel.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

The doctoral dissertation can be found in the Information and Resource Center of the National University of Uzbekistan (registered for \_\_). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Tel.: (998 71) 227-12-24).

The abstract is sent out "\_\_" \_\_\_\_\_ 2019.  
(mailing list № \_\_\_\_ from "\_\_" \_\_\_\_\_ 2019)

**Kh. Sharipov**  
Chairman of Scientific Council  
on awarding scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**D. Gafurova**  
Scientific Secretary of Scientific Council  
on awarding scientific degrees,  
doctor of Chemical Sciences

**M. Mukhamediev**  
Chairman of Scientific Seminar  
Council for awarding the Scientific  
degrees, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

**The aim of research work** is to identify the effect of titanium oxide modification methods on the physicochemical properties of NiMo and NiMoW catalyst supports.

**The objects of research work** are various samples of synthesized carriers and hydrodearomatization catalysts.

**Scientific novelty of the research work** is consisted in follows:

the formation of a uniform hydroxyl cover – surface Ti – OH groups with molecular layering of titanium dioxide on the surface of an alumino-kaolin borate carrier was proved by a complex of physicochemical methods;

the similarity and difference of the spectral manifestation of transition metal compounds in the composition of catalysts on traditional and titanium-containing carriers, including additives of production wastes, kaolin and various modifiers;

shows the change in the profile of the thermoprogrammed reduction depending on the method of modifying catalysts with titanium dioxide, the qualitative and quantitative composition of joint solutions of compounds of groups VI and VIII, used in the implementation of impregnation, mixing or coextrusion methods for synthesizing catalysts;

comparing the data of spectral studies, selective extraction of water-soluble compounds Ni, Mo, W with the temperature of the first maximum on the curves of the temperature-programmed reduction and the hydrogenating ability of the catalysts, optimal conditions were found for the formation of the bulk compounds of active metals – salts of the polyanions  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$  and  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  with elements of group VIII.

**Implementation of the research results.** Based on the scientific results on the synthesis and development of the production technology of optimal titanium-containing catalysts using molecular deposition of titanium dioxide and local waste:

A patent was received from the Agency for Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan (IAP05423 01.06.2017) for catalysts for hydrotreating oil fractions and a method for their production. As a result, it became possible to produce import-substituting cheap domestic hydrogenation catalysts;

the developed technical conditions for the ANM-2/3 catalyst used in the reactor of the G-24 oil hydrotreatment unit at the Ferghana Oil Refinery was registered by "Uzstandard" (TSh 19.03-008: 2008). As a result, it became possible to create a new oil hydrotreating catalyst;

Ni (4.8) Mo (16.5) P (0.8) / AKB-1 catalyst under the code "ANM-2/3" was introduced into the reactor of the G-24 oil hydrotreatment unit at the Ferghana Oil Refinery (Information from Joint Stock Company "Uzbekneftegaz" No. 02/17-5-207 dated 23.10.2019). As a result, it became possible to improve such properties as viscosity, sulfur content, color.

**The structure and volume of the thesis.** Dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 117 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLICATIONS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Насуллаев Х.А., Нурмонов С.Э., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. Характеристика Со-Мо систем на титансодержащих катализаторах методами термопрограммированного восстановления // *Узбекский журнал нефти и газа*. – Ташкент, 2017. – № 2. – С. 38-40. (02.00.00. №6).
2. Насуллаев Х.А., Кадилова Ш.А., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. Исследование формирования Со-Мо систем на титансодержащих катализаторах (*сообщение 1*) // *Узбекский химический журнал*. – Ташкент, 2016. – №3. – С.31-35. (02.00.00. № 6).
3. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Исаева Н.Ф., Гуломов Ш.Т. Генезис окислительно-восстановительных центров на поверхности катализаторов гидропроцессов в процессе приготовления и активации. // *Химическая промышленность*. – Санкт-Петербург, 2015. – № 2. – С. 94-97 (02.00.00. № 21).
4. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Исаева Н.Ф., Мирзаева Е.И. О целесообразности использования отработанного адсорбента в каталитических процессах // *Химическая промышленность*. – Санкт-Петербург, 2015. – № 1. – С. 49-54 (02.00.00. № 21).
5. Насуллаев, Х.А. Юнусов М.П., Гуломов Ш.Т., Кадилова Ш.А. Новые подходы к синтезу высокоактивных и высокопрочных катализаторов гидропроцессов // *Развитие науки и технологий*. – Бухара, 2015. – Т.4. – С. 20-22. (02.00.00. № 14).
6. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Насуллаев Х.А., Гулямов Ш.Т., Мирзаева Е.И., Тешабоев З.А. Исследование влияния титансодержащих носителей на восстанавливаемость и дисперсность структур никеля и молибдена // *Узбекский журнал нефти и газа*. – Ташкент, 2013. – № 3. – С. 47-49. (02.00.00. №6).
7. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б., Насуллаев Х.А., Гулямов Ш.Т., Генезис поверхностных свойств в процессе приготовления титан содержащих катализаторов гидропереработки углеводородного сырья // *Химия и химическая технология*. – Ташкент, 2013. – № 3 – С.49-54. (02.00.00. № 3).
8. Патент РУз № IAP 05423. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Молодоженюк Т.Б., Исаева Н.Ф., Мирзаева Е.И., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Махкамов Х.М., Бахрамов Р. Катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. // *Расмий ахборотнома*, 2017. – № 3.

## II бўлим (II часть; part II)

9. Yunusov M.P., Djalalova Sh.B., Nasullaev Kh.A., Gulyamov Sh.T., Isaeva N.F., Mirzaeva E.I. New catalytic systems for hydrofining and dearomatization processes of oil fractions // *Catalysis for sustainable energy*. Poland, 2016. – №3. – pp. 7-14

10. Yunusov M.P., Saidaxmedov Sh.M., Djalalova Sh.B., Nasullaev Kh.A., Gulyamov Sh.T., Isaeva N.F., Mirzaeva E.I. Synthesis and Study of Ni-Mo-Co Catalysts for Hydroprocessing of Oil Fractions // *Catalysis for sustainable energy*. Poland, 2015. – № 2. – pp. 43–56.

11. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Саидов У.Х., Гуломов Ш.Т. Новые подходы к синтезу катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ». – Нижний-Новгород (Россия), 2017. – С. 157-158

12. Nasullaev Kh.A., Yunusov M.P., Kadirova Sh.A. Influence of superficial  $TiO_2$  on the valent state, restorability and sizes of crystal grains of nickel in catalysts of hydroprocesses // IV Конференции «Боресковское чтения». – Новосибирск (Россия), 2017. – С. 149

13. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Кадилова Ш.А. Научно-технологические основы производства высокоэффективных катализаторов деароматизации топлив и масел // II Международная научно-техническая конференция. «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов». – Бухара, 2017. – С. 131-133.

14. Насуллаев Х.А. Юнусов М.П., Кадилова Ш.А. Выявление закономерностей формирования брендовских и люсовских кислотных центров при различных способах нанесения Co, Mo, Ni, W и Ti из различных исходных соединений // Республиканская научно-техническая конференция «Переработка нефти и газа, альтернативное топливо». – Ташкент, 2016. – С. 126-128

15. Nasullaev Kh.A., Djalalova Sh.B., Gulomov Sh.T., Yunusov M.P. Influence of method of active components drawing on the distribution of hydrating metals in catalysts of hydro purification // II Scientific-Technological Symposium *Catalytic hydroprocessing in oil refining*. – Belgrad (Serbiya), 2016. – p. 58-60

16. Насуллаев Х.А. Катализаторы мягкого гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций // Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения». – Ташкент, 2016. – С.142-143.

17. Насуллаев Х.А., Кадилова Ш.А. Изучение активности катализаторов гидрирования в гидроочистке керосиновой фракции // Международная научно-техническая конференция. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической нефте-газовой и пищевой промышленности». – Ташкент, 2016. – С. 223.

18. M. Yunusov, S. Saidahmedov, S. Djalalova, Kh. Nasullaev., S. Gulyamov, N. Isaeva Synthesis and study of Co-Ni-Mo catalysts for hydroprocessing of oil fractions and solid fuel liquefaction products // Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis. Varna (Bulgaria), 2015.

19. Насуллаев Х.А., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т., Турсунмуратов О.Х. Взаимодействие никеля, молибдена с оксидом алюминия в катализаторах гидрирования ароматических углеводородов // Международная научно-техническая конференция. «Состояние и перспективы инновационных идей и технологий в области нефтехимии». – Фергана, 2015. – С. 126-128.

20. Насуллаев Х.А. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т. Синтез Ni, Mo, W – катализаторов гидрирования нефте-газопереработки на титансодержащих носителях // XXIII научно-техническая конференция молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата ТХТИ «Умидли кимёгарлар-2014». – Ташкент, 2014. – Т. 1. – С. 31-32

21. Насуллаев Х.А., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т. Проблема синтеза вольфрамсодержащих катализаторов нефте-газопереработки на титансодержащих носителях // VII Международная научно-практическая конференция молодых учёных «Актуальные проблемы науки и техники-2014». – Уфа (Россия), 2014. – Т. 1. – С. 176-177

22. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б. Проблемы синтеза Ni, Mo, W – катализаторов мягкого гидрирования полиароматических соединений // Научно-технический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы». – Пушкин, Санкт-Петербург (Россия), 2014. – С. 66-67.

23. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б. Влияние технологических параметров приготовления на свойства катализаторов мягкого гидрирования углеводородов нефтяных фракций // Международная научная конференция. «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии». – Ташкент-Новосибирск, 2013. – С.72-73.

24. Nasullaev Kh.A., Djalalova Sh.B., Gulomov Sh.T., Yunusov M.P. New catalytic and adsorptive technologies of hydrocarbon raw processing // The conference is dedicated to the 60<sup>th</sup> anniversary of R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry. Ureki (Georgia), 2016. – p. 225

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан  
ўтказилди.

Бичими 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.  
Шартли босма табағи: 3,75. Адади 100. Буюртма № 28.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.  
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.