

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

РАХМАТОВ ШОКИРЖОН БОТИРОВИЧ

**МЕТАНИИ КАТАЛИТИК ОКСИКОНДЕНСАТЛАБ
ЭТИЛЕН ОЛИШ ВА УНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Рахматов Шокиржон Ботирович

Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш

ва унинг технологияси3

Рахматов Шокиржон Ботирович

Получение этилена каталитическим оксиконденсированием

метана и его технология.....21

Rahmatov Shokirjon Botirovich

Production of ethylene by catalytic oxicondensation

of methane and its technology.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ ТАДҚИҚОТ
ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

РАХМАТОВ ШОКИРЖОН БОТИРОВИЧ

**МЕТАНИИ КАТАЛИТИК ОКСИКОНДЕНСАТЛАБ
ЭТИЛЕН ОЛИШ ВА УНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент – 2021

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/Т1925 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.tkiti.uz) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич
техника фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Холиқов Турсунали Суюнович
кимё фанлари доктори, доцент

Тўраев Эркин Рустамович
техника фанлари доктори

Етақчи ташкилот:

«O'zlitineftgaz» АЖ.

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти хузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «20» НОЯ соат 09:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111116, Тошкент тумани, Ибрат МФЙ п/б Шуробозор. Тел.: (+99895) 144-67-83, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 11 рақами билан рўйхатга олинган Манзил: 111116, Тошкент тумани Ибрат МФЙ п/б Шуробозор Тел.: (+99895) 144-67-83, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил «19» НОЯбр куни тарқатилди.

(2021 йил «19» НОЯ даги 11 рақамли реестр баённомаси).



Джалилов А.Т.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, ф.д., проф., академик

Ширинов Ш.Д.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф. PhD

Бекназаров Х.С.

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа докторлик диссертацияси аннотацияси(PhD))

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё бўйича этиленга нисбатан йиллик эҳтиёж 187 млн тоннани ташкил этади ва бу талаб йилига 4,5% га ортиб бормоқда. Ҳозирги вақтда тахминан 5% табиий газ қимматбаҳо маҳсулотлар олишда, қолган қисми ёқилғи сифатида ишлатилмоқда. Этилен нефт ва газ қимёсининг муҳим маҳсулоти бўлиб, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, алкилбензоллар, этиленоксид ва бошқалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Этилен ишлаб чиқаришнинг ҳозирги вақтдаги энг истиқболли усули метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни бўлиб, юқори фаоллик ва унумдорликка эга бўлган барқарор катализатор яратилмаганлиги сабабли саноатга жорий этилган эмас. Шунинг учун табиий газдан этиленни максимал унум билан олиш мақсадида юқори унумдорликка эга бўлган катализаторлар танлаш ҳамда энергия ва ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда чиқиндисиз ёки кам чиқиндилли, энергия ва ресурс тежамкор технологияларни ишлаб чиқишда селектив, юқори фаолликка эга бўлган катализаторларни яратиш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада бир вақтнинг ўзида иссиқлик ресурслари (нефть, тошқўмир, табиий газлар)ни - кимёвий синтез маҳсулотлари олишда ҳам хомашё, ҳам энергия манбаи сифатида комплекс ишлатишни таъминловчи технологиялар яратиш, коксланишни камайтириши билан характерланадиган катализаторнинг мақбул таркиби ва маҳсулотларини ишлаб чиқариш кўрсаткичларига катализатор таркибининг таъсирини аниқлаш; катализаторларнинг фаолсизланишга нисбатан барқарорлиги, кокс ҳосил бўлиш жараёнининг кинетикаси, регенерация қилиш ва катализаторнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш; каталитик мембранали реакторнинг мақбул технологик параметрларини аниқлаш ҳамда жараёнларнинг энергия ва ресурстежамкор кам чиқиндилли технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамызда саноатнинг турли соҳаларида бўлгани каби табиий газни қайта ишлашда ҳам хомашё базасини маҳаллийлаштириш ва улар асосида импортга йўналтирилган маҳсулотлар ишлаб чиқаришга катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатдан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, табиий газдан этилен ишлаб чиқариш жараёнининг технологик

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устивор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси” бўйича Фармони

хамда ишчи параметрларини моделлаштириш ва мақбуллаштириш, яратилган экологик хавфсиз, энергия ва ресурстежамкор технологияни ишлаб чиқаришга жорий этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг IV.«Кимё, кимёвий технологиянинг назарий асослари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Метанни каталитик оксиконденсатлаб C_2 -углеводородлар олиш, катализаторларнинг самарадорлигини ошириш, этилен ишлаб чиқаришнинг истиқболлари, этилен ишлаб чиқаришни ташкиллаштириш бўйича Миначев Х.М, Синев М.Ю, Крылов О.В, Дедов А.Г, Меньшиков В.А., Н.Я.Усачев, С.И.Галанов,. Курина Л.Н., Сидиров О.И., Смирнов М.Ю., Махлин В.А., Jong Y.L, Дорогочинский А.З, Guisnet M, Olah G.A, Бондаренко Т.Н., Капустин М.А, Локтев А.С, Туробжонов С.М. Файзуллаев Н.И лар каби олимларнинг мактабларида мақсадли илмий изланишлар даврий равишда олиб борилган.

Бугунги кунда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси учун юқори унумдорликка, селективликка ва фаолликка эга бўлган катализаторлар яратилган. Аммо ушбу жараёнлар учун ишлатилаётган катализаторларнинг барқарорлиги жуда кичик. Ҳозирги вақтда нефт ва табиий газни кимёвий қайта ишлаб альтернатив суюқ ёқилғиларга айлантириш ва у асосида экологик тоза мотор ёқилғиларини олиш жараёни жадал ривожланмоқда. Гетероген катализаторларда мавжуд технологиялар учун юқори энергетика ва хомашё сарфлаш қайд этилган жараёнларни амалга оширишнинг янги усуллари излашни тақозо этмоқда.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилганига қарамасдан юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, барқарорлиги юқори, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, коксланишни камайтирадиган катализатор яратилмаган. Шу билан бирга каталитик қурилманинг ишчи параметрларини маҳсулотларнинг

максимал унуми бўйича мақбуллаштириш, жараёнларнинг технологик параметрларини ва реакторларни моделлаштириш, энергия ва ресурстежамкор, чиқиндисиз технологиялар яратиш ҳамда саноатга жорий этиш ханузгача долзарблигича қолмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим ва илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг (№ 01910052214) илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ОТ-А12-46 «Маҳаллий хомашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараённи мақбуллаштириш» (2017-2018 йй.) амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади метанни оксиконденсатлаш жараёнининг самарадорлигини ошириш ва метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олишнинг энергия ва ресурстежамкор технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

юқори фаоллиги, термик барқарорлиги, унумдорлиги, селективлиги ва коксланишни камайтириши билан характерланадиган катализаторнинг мақбул таркиби ва технологиясини ишлаб чиқиш ҳамда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси маҳсулотларини ишлаб чиқариш кўрсаткичларига катализатор таркибининг таъсирини ўрганиш;

катализаторларнинг фаолсизланишга нисбатан барқарорлигини текшириш ҳамда кокс ҳосил бўлиш жараёнининг кинетикасини ўрганиш асосида уларни регенерация қилиш муаммосини ҳал этиш ва катализаторнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;

яратилган катализатор иштирокида жараёнларнинг кинетикасини ўрганиш асосида реакциянинг кинетик моделларини танлаш ва бориш механизмларини таклиф этиш;

метанни оксиконденсатлаш жараёни учун каталитик мембранали реакторнинг математик моделини яратиш ҳамда метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини амалга ошириш учун жараённинг мақбул технологик параметрларини аниқлаш;

этилен олиш жараёнини ва катализаторни ярим-саноат қурилмасида синовдан ўтказиш ҳамда жараёнларнинг энергия ва ресурстежамкор кам чиқиндилари технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида табиий газ, ҳаво, бентонит, этилен олинган.

Тадқиқотнинг предмети метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда физик-кимёвий, газ хроматографияси, сканирловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, рентгенфазовий таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, коксланишни камайтириши билан характерланадиган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор яратилган;

дифференциал реактор шароитида қайд этилган реакциянинг кинетик қонуниятлари (дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакциянинг кинетик модели, конверсия тезлигига ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири) асосида жараён боришининг мақбул шароити аниқланган;

мембранали реакторнинг ишчи параметрларини мақбуллаштириш асосида метанни оксиконденсатлаш жараёни учун самарали технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий асослари яратилган;

метанни оксиконденсатлаш реакциясининг бориш механизмлари асосида жараёнларни ифодаладиган кинетик тенгламалар танланиб, жараённи мембранали адиабатик қурилмада ўтказиш самарали эканлиги исботланган;

метандан этилен синтезининг оптимал технологик параметрлари аниқланган ҳамда ушбу жараён ва катализатор «Навоийазот» АЖ да ярим-саноат қурилмасида синовдан ўтказилиб, олинган натижалар асосида метандан этилен олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

реакция боришининг мақбул шароитлари маҳсулот унуми бўйича танланган;

илк бор метандан C_2 - углеводородлар синтези унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори танлаб таъсир этувчи ва иш қобилияти юқори бўлган катализатор таркиби ишлаб чиқилган;

метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини амалга ошириш учун самарадорлиги юқори бўлган технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий асослари ҳамда мембранали реакторнинг математик модели ишлаб чиқилган;

танланган мақбул катализатор иштирокида қайд этилган жараён илмий асосланган, реакцияни ўтказишнинг мембранали реактори математик моделлаштирилган ҳамда жараёнларнинг энергия ва ресурстежамкор, кам чиқиндилли технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги яратилган катализаторларни ва олинган маҳсулотларни таҳлил қилишда рентгенфазоли, кинетик, газ хроматографик тадқиқот усулларида ишлатилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги, экспериментал тадқиқотларда стандартлаштирилган методикаларнинг қўлланилиши ҳамда назарий ва экспериментал натижаларнинг ўзаро мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти юқорида қайд этилган жараённинг кинетикаси аниқланганлиги, реакциянинг бориш механизмлари ҳамда

жараённинг такомиллаштирилган технологик схемалари таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти катализаторнинг зич қатламида мембранали қурилманинг ишчи параметрларини мақбуллаштириш, масса ташишнинг физик-кимёвий моделини экспериментал асослаш, жараёнларнинг турли шароитларда ўтишида унуми, конверсияни ва селективликни ҳисоблашга имкон берадиган математик модел яратиш ҳамда ишлаб чиқариш реакторини моделлаштириш ва кам чиқиндили технологиясини ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш ва унинг технологиясини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш жараёни «Навоиазот» АЖда амалиётга жорий қилинган («Навоиазот» АЖнинг 2020 йил 21 августдаги 5860-сон маълумотномаси). Натижада, метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олишнинг такомиллаштирилган технологиясини ишлаб чиқиш имконини берган;

метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш жараёни учун юқори каталитик фаолликка эга бўлган янги таркибли катализаторларни ишлаб чиқиш технологияси «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда амалиётга жорий қилинган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖнинг 2020 йил 15 июлдаги 855/GK-07-сон маълумотномаси). Натижада, $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$ таркибли катализаторидан этилен синтезида импорт ўрнини босувчи маҳаллий катализатор сифатида қўллаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари бўйича 8 та, жумладан 3 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокомадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 29 та илмий иш чоп этилган. Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та мақола, жумладан, 5 та республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 97 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

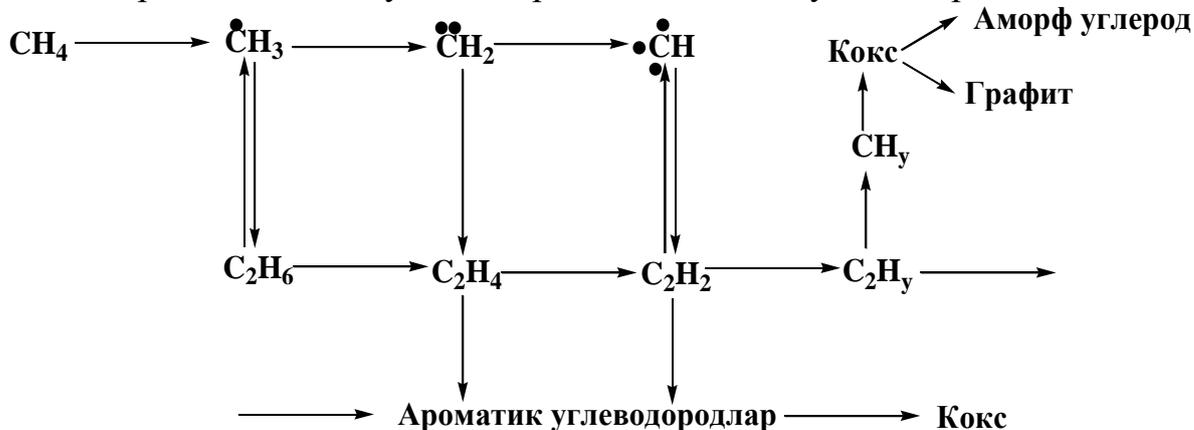
Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот давомида олинган натижаларни амалиётга

жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Метанни этиленга қайта ишлашнинг асосий йўналиши**» деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили ёритилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган ҳамда илмий адабиётлардаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг «**Катализаторларнинг олиш усуллари ва уларнинг қўлланилиш истикболлари**» деб номланган иккинчи бобида метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганишнинг тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш методикаси ёритилган. Катализатор синтези бўйича тадқиқотлар берилган. Катализаторнинг характеристикалари физик-кимёвий усулларда ўрганилган. Реакция маҳсулотлари унуми ва таркиби газ-суюқлик хроматографияси усулида аниқланган.

Исталган нефткимёвий гетероген-каталитик жараённинг самарадорлиги биринчи навбатда катализаторнинг фаоллиги, селективлиги ва барқарорлиги билан белгиланади. Катализаторни ишлатиш даврида қайд этилган характеристикаларнинг ёмонлашуви кузатилади. Ушбу кўрсаткичларнинг ёмонлашувининг асосий сабаби катализаторнинг фаол сиртида кокс ҳосил бўлишидир. Кокс ҳосил бўлиши 1-расмдаги схема бўйича боради.



1-расм. Метанни оксиконденсатлаш жараёнида кокс ҳосил бўлиш схемаси

Ишлатилмаган катализаторнинг (2-расм.) ранги оч кулранг, ишлатилгани (коксланган)-қора рангли ишлов берилгани (регенерация қилингани) оч сариқ рангли эканлиги расмдан кўриниб турибди. Коксни йўқотиш натижасида катализаторнинг каталитик хоссалари тикланади. Бунинг учун кенг тарқалган усул оксидланишли регенерациялашдир.

Коксланган катализаторларни уларнинг фаоллиги ва селективлигини тиклаш учун регенерация қилиш технологик жараёнларнинг муҳим қисми ҳисобланади. Коксланган катализаторларни оксидланишли регенерация қилиш кучли экзотермик жараёндир. Катализаторнинг ортиқча қизиб кетиши

қайтмас каталитик фаолликнинг йўқолишига олиб келиши мумкин: ғовак структураларнинг яхлитланиши, кристалланиш ва рекристалланиш, шунингдек фаол компонентларнинг чиқиб кетиши. Бу ҳолда катализаторнинг максимал ҳарорати унинг таркиби ва структурасига боғлиқ ҳолда аниқланади.



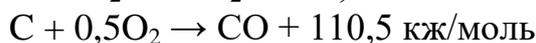
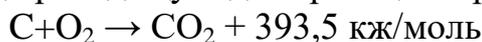
a) Ишлатилмаган; b) Кокслангандан кейин ва регенерация қилинган; c) Коксланган

2-расм. Катализаторларнинг фотосуратлари

Коксланган катализаторнинг характеристикалари. Маълумки, метанни оксиконденсатлаш реакциясида $\text{CH}_x (1 \geq x \geq 0)$ таркибли кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши ҳисобига катализаторнинг фаоллиги ва унумдорлиги камаяди. Катализаторнинг фаоллигини тиклаш учун оксидланишли регенерация ишлатилади.

Катализаторнинг фаолсизланиши қайтар (кокс чўкиндиси ҳосил бўлади) ва қайтмас (фаол компонентнинг фазовий ўзгариши, катализатор фаол марказларининг иссиқлик таъсирида ёпишиб қолиши, бузилиш, захарланиш ва бошқалар) бўлади. Қайтар фаолсизланишда катализаторнинг дастлабки фаоллигини қисман ёки тўлиқ тиклаш мумкин.

Кокс билан кислород орасида қуйидаги реакциялар бориши мумкин:



Кокс чўкиндисининг тахминий таркиби юқорида қайд этилганидек CH_x формулага тўғри келади. Бунда $x = 0 \div 1$ кокснинг ёниши қуйидаги йиғинди реакция билан ифодаланади:

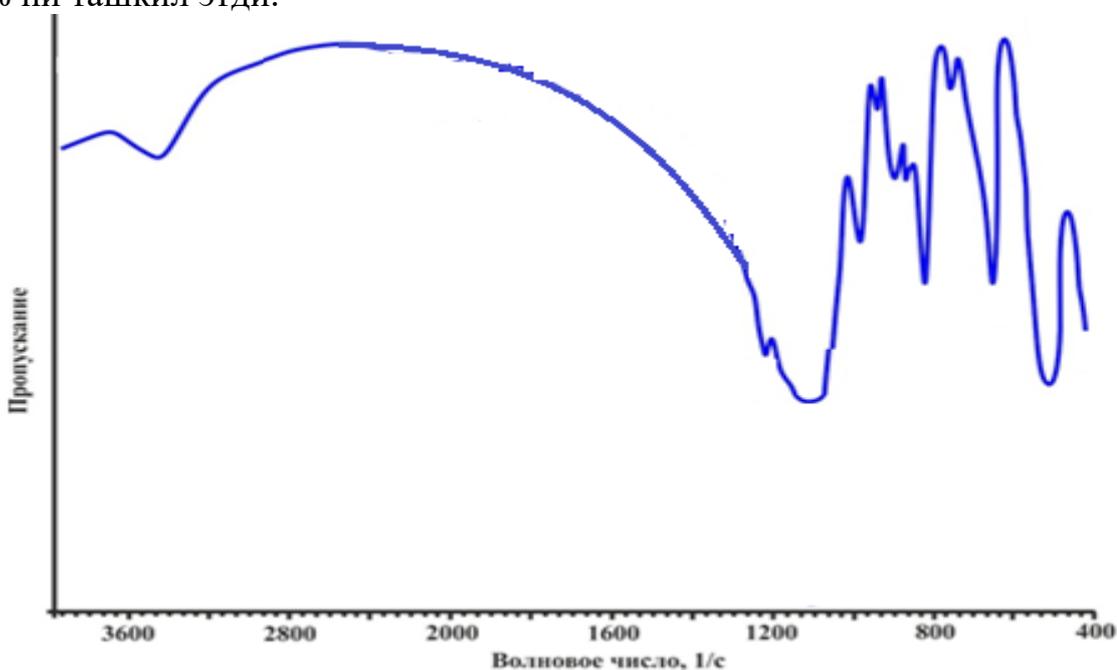


Коксланган катализатор намунали реакторга жойлаштирилди ва инерт газ-аргон билан (аргоннинг ҳажмий тезлиги 500 соат^{-1}) 650°C да 20 минут давомида ювилди. Шундан сўнг кислороднинг ҳажмий улушини аста-секин

ошириб бориб, катализаторга инерт газ ва кислород аралашмасида 650°C да кимёвий ишлов берилди. 2,5 соат давомида регенерацион аралашмада кислороднинг концентрацияси 25% гача етказилди. Шу ҳолатда яна кимёвий ишлов бериш 1,5 соат давом эттирилди. Кейин ҳарорат 3 соат давомида 750°C гача ошириб борилди ва ҳаво оқимининг тезлиги 500 соат^{-1} бўлган шароитда кимёвий ишлов берилди. Катализаторни регенерация қилиш цикли тугаганидан сўнг ҳажмий тезлиги 500 соат^{-1} бўлган аргон атмосферасида 750°C да катализатор ювилди ва аргон оқимида ювилди.

Катализаторларни оксидланишли қайта ишлаш ҳарорат диапазони $200-1200^{\circ}\text{C}$ ни, ҳавода қиздириш тезлиги $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ни ташкил этди.

Ажралиб чиққан кокс миқдори термогравиметрия ва дифференциал термик таҳлил усуллари биргаликда қўллаб $50-850^{\circ}\text{C}$ оралиғида ўрганилди. Ҳароратни ўлчашда абсолют хато $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ва масса ўлчашда эса $\pm 0,5\%$ ни ташкил этди.



3-расм. Регенерация қилинган катализатор намунасининг ИҚ-спектри

ИҚ-спектроскопик текширишлар ўтказиш учун коксланган катализатордан 10 г олиб устига 25 мл хлороформ солинди. 2 соатдан сўнг ҳосил бўлган экстракт пластинкага қўйилди ва хлороформ буғлангандан сўнг ИҚ-Фурье спектрофотометрга жойлаштирилди. Кейин $600\div 4000\text{ см}^{-1}$ тўлқин узунлиги диапазонида хона ҳароратида 1 соат давомида спектрлар ёзиб олинди.

Регенерация қилинган катализатор намунасининг ИҚ-спектри кокс миқдорининг камайганлигини тасдиқлайди.

Берилган катализатор учун ИҚ-спектрларда 1800 см^{-1} ва 1200 см^{-1} соҳалар оралиғи муҳим бўлиб, бунда бирикмаларнинг ютилиш полосалари пасаяди. Расмдан кўришиб турибдики, 1500 см^{-1} соҳада ютилиш полосалари (чизиқлари) га эга бўлган фаолсизлантирувчи бирикмалар кўпроқ тўла

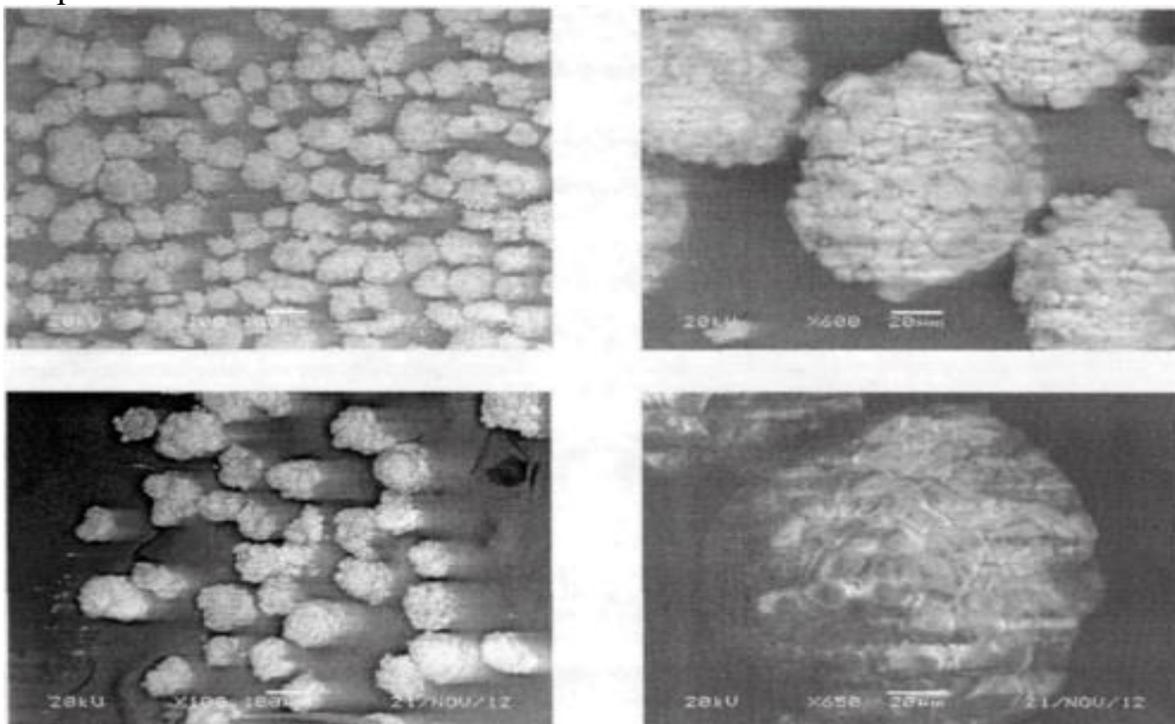
йўқотилади. Бундан 1600 см^{-1} ва 1380 см^{-1} ютилиш чизиқларига кутбли ёки ноорганик моддалар тўғри келишини тахмин қилиш мумкин.

Катализаторнинг регенерацияси. Кислороднинг коксинг турли хил бошланғич концентрацияларида олинган экспериментал боғлиқликларни тавсифлаш учун идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик моделидан фойдаланилди:

$$\frac{\delta g}{\delta t} = -r(T, g, C_0)$$

$$\frac{\delta C_{O_2}}{\delta Z} = -B_m \cdot \tau \cdot r(T, g, C_0)$$

Турли температураларда реакция тезлик константасининг қийматини аниқлаш учун реактордан чиқишда карбонат ангидрид концентрацияси билан регенерация вақти орасидаги боғлиқлик $-\frac{1}{y} \ln\left(\frac{y_0}{y_1}\right) = k \cdot t + A$ тенглама координаталари чизиқли шакллантирилди. Натижалар қуйидаги расмда келтирилган.



4-расм. 800°C да 240соат (А), 480 соат (В), 720 соат (С), 960 соат (Д) ишлагандан сўнг катализаторлар сиртининг микрофото сурати

Турли температураларда тезлик константаларини ҳисобланган қийматлари асосида коксинг ёниш реакциясининг активланиш энергияси аниқланди. Бунинг учун $2 + \ln(k)$ билан $1000/T$ орасидаги боғлиқлик графиги тузилди ва қиялик бурчаги тангенсининг қиймати асосида фаолланиш энергияси аниқланди. Олинган натижалар асосида кокс ёниш реакциясининг фаолланиш энергияси $75,8 \pm 5 \text{ кж/моль}$ эканлиги исботланди.

4-расмда 800°C да турли вақт қийматларида ишлатилгандан кейинги $(\text{Na}_2\text{MoO}_4)_x \cdot (\text{Mn}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли коксланган катализаторнинг микрофотосурати келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики ишлаш

даврининг ортиши билан катализаторнинг сизтида тўпланадиган графит ўсиқчаларининг миқдори ва уларнинг ҳажми анча ортади.

Диссертациянинг «Гажриба натижалари ва уларнинг муҳокамаси» деб номланган учинчи бобида жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва кинетик моделлар ишлаб чиқилган.

Катализаторлар фаоллиги бўйича олинган натижалар 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

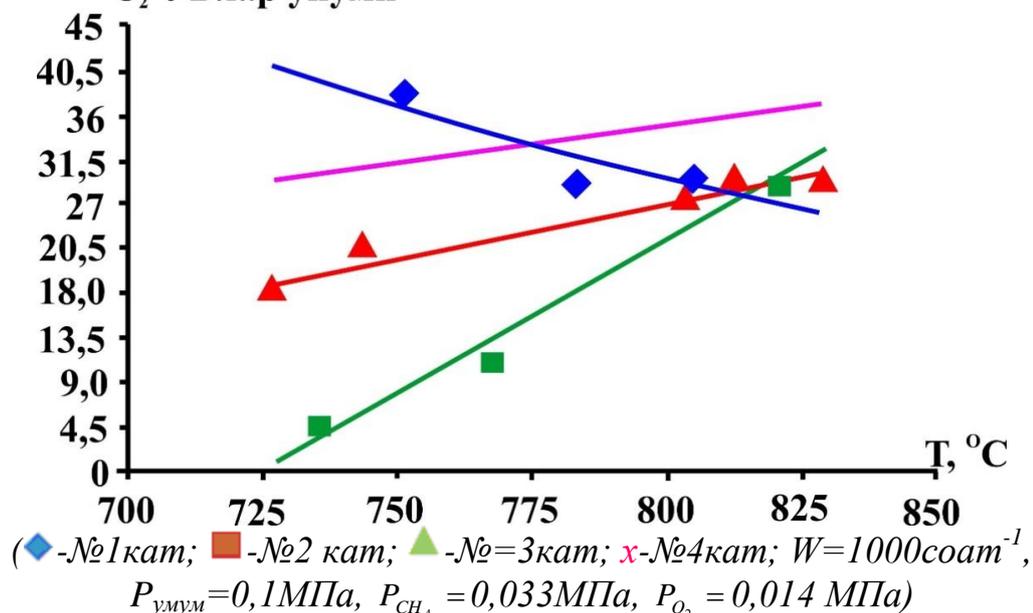
Каталитик системаларнинг хоссаларини таққослаш.

($P_{umum}=0.1MPa$, $P_{metan}=0.033MPa$, $P_{kislorod}=0.014MPa$, $T=750^{\circ}C$, $W_{umum}=1000\text{ soat}^{-1}$)

| № | Katalizator | CH ₄ konversiyas i, % | C ₂ -UVlar selektivligi, % | C ₂ -UVlar unumi, % |
|---|--|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | (Mn ₂ O ₃) _x ·(Na ₂ MoO ₄) _y ·(ZrO ₂) _z | 56.8 | 62.3 | 35.4 |
| 2 | 11%NaCl-27%MnO _x /SiO ₂ | 62,4 | 42.6 | 26.6 |
| 3 | 4%NaCl-10%MnO _x /SiO ₂ | 47,4 | 46,0 | 21,8 |
| 4 | (Mn ₂ O ₃) _x ·(KCl) _y ·(ZrO ₂) _z | 52.3 | 59.1 | 30.9 |

Ушбу ишда №:1-№:4 катализаторларининг каталитик ва физик-кимёвий хоссалари таққосланди. 5-расмда ҳароратга боғлиқ ҳолда параллел ўтказилган экспериментлар асосида Na-Zr-Mo-Mn/ЮКЦ таркибли катализатор иштирокида этиленнинг унуми қандай ўзгариши кўрсатилган.

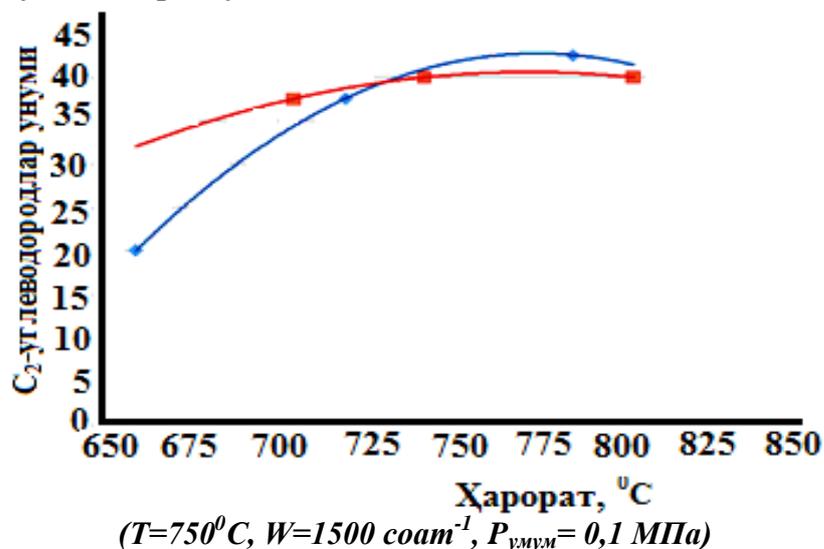
C₂-УВлар унуми



5-расм. Метанни оксиконденсатлаш реакциясида C₂-углеводородлар унумига ҳароратнинг таъсири

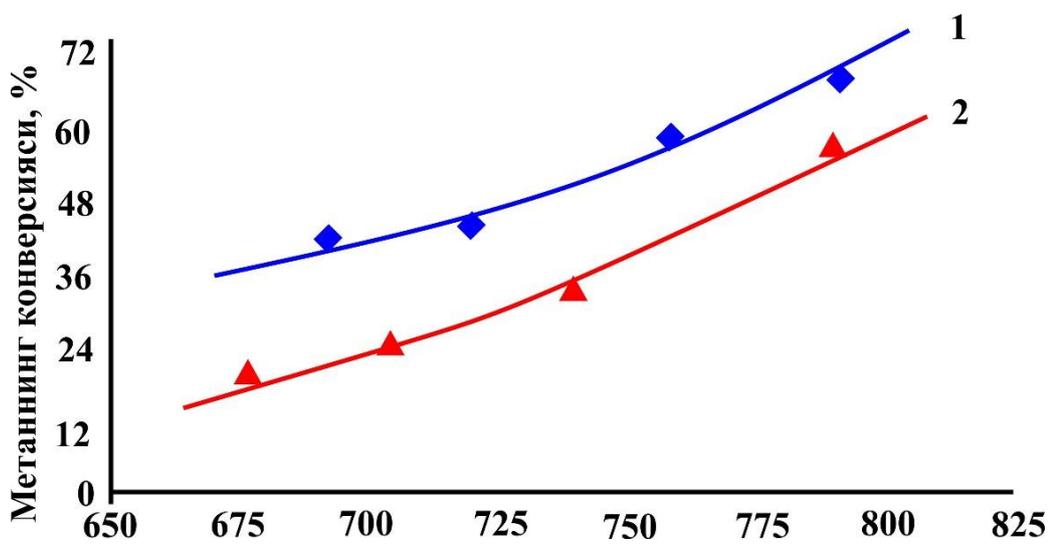
5-расмдан кўриниб турибдики, №2 ва №4 катализаторлар иштирокида ҳарорат кўтарилиши билан C₂-углеводородлар унуми ортди. Ҳажмий тезликнинг $W = 1000\text{ soat}^{-1}$ қийматида $CH_4/O_2 = 2,5$ нисбатда бўлганда №1 ва №4 катализаторлар яхши каталитик фаоллик намоён этади. Этиленнинг

унуми 35-38% га ортди. Бунда №1 катализаторда бошқаларга қараганда этиленнинг унуми юқори бўлди.



6-расм. №1 ва №4 катализаторлар иштирокида С₂-углеводородлар унумига ҳароратнинг таъсири.

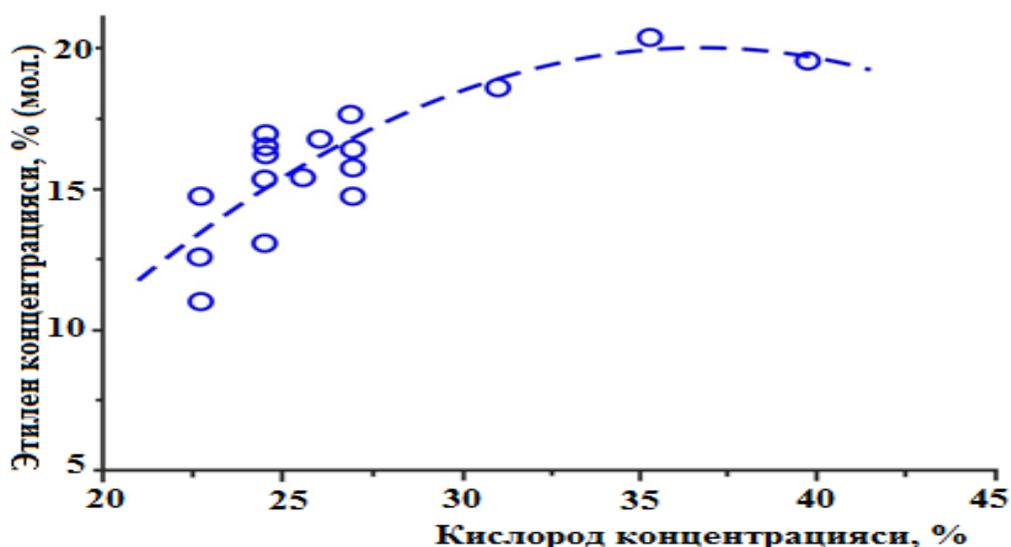
6-расмдан кўриниб турибдики, ҳажмий тезликнинг $W=1500 \text{ соат}^{-1}$ қийматида этиленнинг унуми деярли бир хил бўлиб, 750°C да 30% ни ташкил этади.



7-расм. №1 (1) ва №4 (2) катализаторлар иштирокида метан конверсиясининг ҳароратга боғлиқлиги.

7-расмдан, бошланғич хомашёнинг оқим тезлигининг кичик қийматида №1 катализатор №4 га нисбатан фаолроқ эканлигини кўришимиз мумкин.

Дастлабки кислород концентрациясининг реакция маҳсулотидagi этилен концентрациясига таъсири. Метанни оксиконденсатлаш реакциясида этиленнинг реакция маҳсулотларидаги концентрацияси дастлабки кислород концентрациясига боғлиқ. Бу боғлиқлик этиленнинг максимал унумдорлиги-га бошланғич кислород концентрациясининг тахминан 36-37 % даражасида эришилади (8-расм).

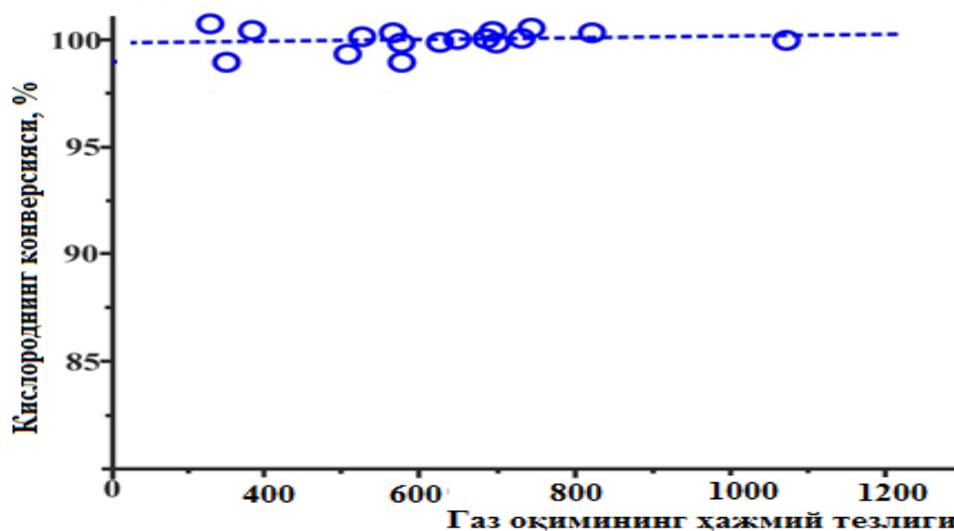


8-расм. Реакция маҳсулотларида этилен концентрациясининг ўзгариши

Метанни газ фазали оксиконденсатлаш реакцияси натижаларига диффузия омиллари катта таъсир кўрсатади.

Жараён тезлигининг ошиши реакцияга киришмаган кислород миқдорининг пасайишига ва конденсат маҳсулотларининг селективлигининг ошишига олиб келади. Метанни оксиконденсатлаш жараёнида метил радикалларининг қайта ҳосил бўлиш реакциялари билан боғлиқ бўлган ҳаракат чекловларини йўқ қилиш мумкин эмас, бу уларнинг юқори реактивлиги билан боғлиқ.

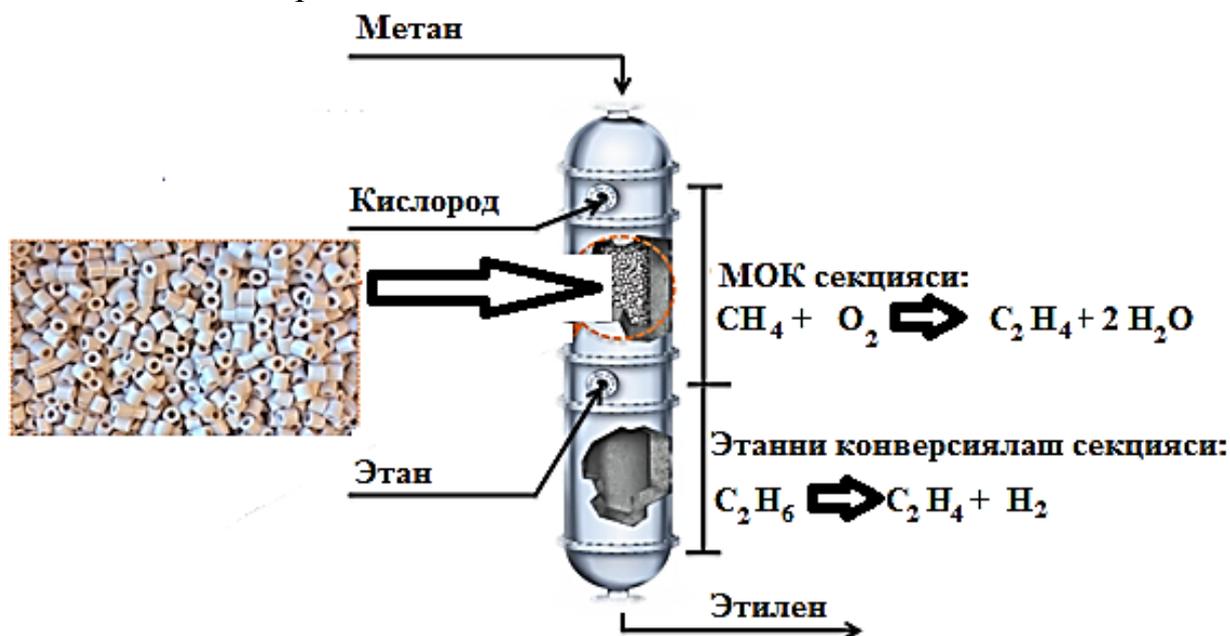
Кислороднинг конверсия даражаси деярли контакт вақтига боғлиқ эмас, шунинг учун газ аралашмаси тезлигининг ўрганилган қийматлари оралиғида кислороднинг конверсия даражаси 98-99% ни ташкил қилади. Буни 9-расмдан кўриш мумкин.



9-расм. Газ оқимининг тезлиги билан кислород конверсияси орасидаги боғлиқлик

Диссертациянинг «Метанни оксиконденсатлаб этилен олиш технологияси» деб номланган тўртинчи бобида метанни оксиконденсатлаб этилен олиш технологиялари ёритилган.

Метанни оксиконденсатлаб этилен олишнинг янги каталитик реактори. Метанни оксиконденсатлаб этилен олишнинг таклиф этилаётган янги каталитик реактори керамик тагликка ўтқазилган зич металл мембрана билан қопланган бўлади. Улар қуйидагича тузилган: ички найчали қисмдан водородни чиқариш ва ташқаридан кислородни киритиш учун мўлжалланган ташқи қисмдан иборат.

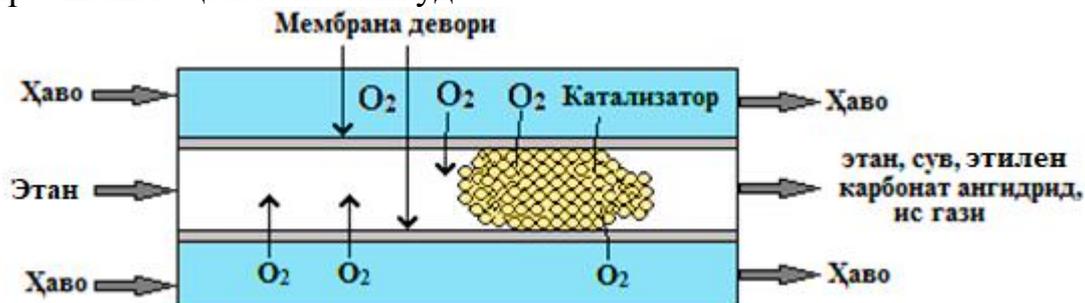


10-расм. Таклиф этилаётган каталитик реактор

Метанни каталитик оксиконденсатлашда мембранали реактор ички қисмига метан юборилади. Метанни каталитик оксиконденсатлашда мембранали реактор ички қисми катализатор заррачаларига солинган бўлиб, унда метаннинг оксиконденсатланиши ва реакция натижасида ҳосил бўлган этаннинг этиленгача оксидланиш реакцияси боради. Этаннинг этиленгача оксидланиш реакцияси натижасида ажралиб чиққан водород $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ таркибли мембрана орқали реакторнинг ташқи қисмига чиқарилади. Реакторнинг ташқи қисмида водородни сувгача оксидлаш учун оксидловчи катализатор жойлаштирилган. Ғовакли тагликка ўтқазилган зич қават материали сифатида $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ перовскити танлаб олинди. Зич қават $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ материалнинг қалинлиги 6 мкм ни ташкил қилди. Ғовакли қаватнинг қалинлиги 1,1 мм. Мазкур металл мембрана учун ўтказувчанлик константаси тажриба йўли орқали аниқланди ва $J = 45 \text{ см}^3(\text{НТД})/\text{см}^2\text{с}$ ни ташкил қилди. Мембрананинг вазифаси реакторда ҳосил бўлган водородни чиқариш ва реакцион муҳитга кислородни киритишдан иборат. Катализатор фаол марказидаги сарфланган кислород мембрана орқали кирган кислород ҳисобига регенерация қилиб турилади.

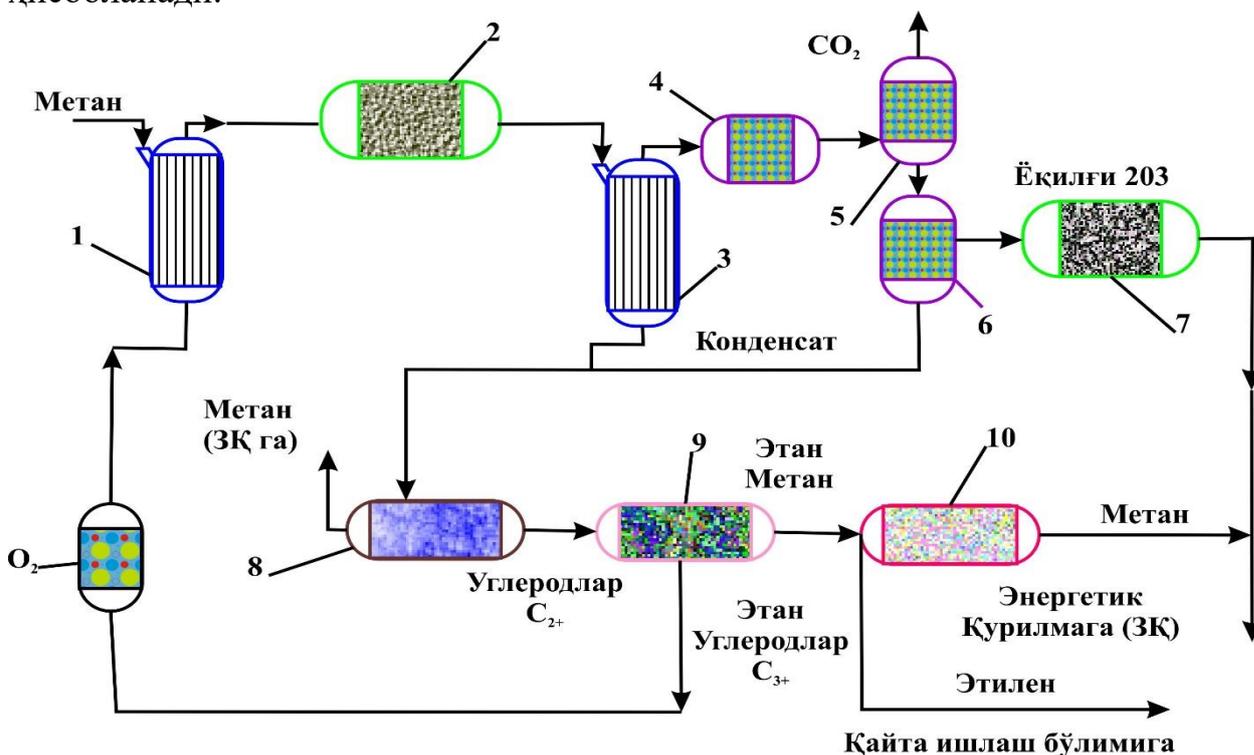
Ғовакли мембранага эга реактор газли оқимлар ҳаракати ўхшаш (11-расм). Мембранали реактордан водород реакторнинг ташқи қисмидан инерт газ (азот, аргон, гелий) оқими ёрдамида, реакция натижасида ажралаётган водородни оксидламасдан чиқарилади. Ҳайдовчи газ таркибида кислороднинг йўқлигига сабаб: биринчидан, ғовакли мембраналар

оқимларнинг анча юқори тезликларини намоён этади, шунга мувофик мембрана орқали водороднинг ҳаракатланиш тезлигини ошириш зарурати йўқ. Иккинчидан, ғовакли $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ таркибли мембрана реагентларнинг реакторнинг ички қисмидан ташқи қисмига ўтишини инкор этмайди. Яъни метан, этан, ис гази ва водороднинг кислород билан ўзаро таъсирлашиши эҳтимоли мавжуд.



11- расм. Этанни этиленгача оксидлаш реактори.

Этилен органик синтезда вилацетат, винилхлорид каби кўплаб маҳсулотлар ишлаб чиқаришда муҳим нефть-кимёвий хомашёлардан бири ҳисобланади.



1-метанни оксиконденсатлаш реактори, 2-иссиқлик алмашинувчи қурилма, 3-иссиқлик алмашинувчи қурилма (бунда газлар аралашмаси – 30°C гача совутилади), 4-реакцион газ компрессори, 5- этаноламинли тозалаш бўғини, 6- ишқорли ювиш бўғини, (этилен ва пропиленли совуқ цикл ёрдамида -100°C гача совутилади ва қурилади), 7- турбодетандер; 8- куйи ҳароратли ректификация колоннаси (этан-этилен фракцияларини ажратиш); 9- куйи ҳароратли ректификация колоннаси (этилен-хом ашёни ажратиш); 10- куйи ҳароратли ректификацион колоннаси (метанни ажратиш); 11- “газ-газ” рекуператив иссиқлик алмашинувчи қурилма.

12-расм. Метандан этилен олишнинг энергия ва ресурстежамкор технологияси

Этиленнинг катта қисми асосан нефть крекинги натижасида олинади. Нефть нархининг доимий ўсиши ва нефть захираларининг камайиб бориши уни олишнинг янги усуллари излашни тақозо қилади. Этилен олиш учун метанни оксиконденсатлаш жараёнидан фойдаланиш имконияти, маҳсулотнинг юқори унумларда олишга имкон бермайди. Чунки мувозанат термодинамик жиҳатдан чекланган. Метанни оксиконденсатлаб этиленни юқори унумларда олиш учун жараённи биз таклиф этган реакторда ўтказиш маҳсулот унумини ошириш имконини беради.

Олинган экспериментал маълумотлар ва яратилган технологик схемага асосланиб, хом-ашёга нисбатан ҳаражатлар коэффиценти ва энергия воситалари метанни оксиконденсатлаб этилен олиш жараёни учун ҳисобланди:

1 тонна этиленга сарфлашлар: метан-3,05 т, кислород-4,07 т, иссиқлик энергияси-0,866 Гкал. Қўшимча маҳсулот: иссиқлик энергия – 26,9 Гкал, ёқилғи га-0,9 т, CO_2 -0,65 т.

Табиий газ-бу арзон фойдали хом ашё бўлиб, унинг захираси дунё бўйича тахминан 201,139 трлн м^3 ни ташкил этади. Табиий газнинг асосий компоненти-метан бўлиб, С – Н боғининг юқори мустаҳкамлиги (пухталиги) сабабли кимёвий фаоллиги кам бўлган бирикма. С – Н боғининг пухталиги уни қайта ишлаб, қимматбаҳо маҳсулотлар олиш жараёнини қийинлаштиради. Шундай қилиб, бугунги кунда табиий газни қимматроқ бирикмалар олиш учун хом ашё сифатида ишлатиш долзарб масаладир.

Метанни оксиконденсатлаш реакциясида метан тўлиқ реакцияга киришмайди ва беҳуда исроф бўлади. Шунинг учун рециркуляцион курилма талаб этилади. Метаннинг маълум қисми оксиконденсатлаш реакциясига киришиб, қолган қисми реакция маҳсулотлари билан бирга реактордан чиқади. Бизнинг фикримизга кўра метанни реакция маҳсулотларидан ажратиб олиб, яна қайтадан метанни оксиконденсатлаш реакторига юбориш мақсадга мувофиқ. Бунда ҳар бир схемада адсорбция бўғини ректификация бўғини билан бирлаштирилган бўлиб, бу бўғинлар реакция маҳсулотларини ажратиш учун муҳимдир. Бу жараён кам эксплуатацион ҳаражат талаб қилади. Сув сеператорда ажратилади ва қолган маҳсулотлар 20°C гача совутилади. Углерод оксидлари моноэтаноламин адсорберида йўқотилади. Реакция натижасида ажралиб чиқаётган иссиқлик электроэнергия олиш учун сарфланади.

ХУЛОСА

Олиб борилган илмий-тадқиқот ишларининг натижалари асосида қуйидаги хулосалар қилинган:

1. Метанни оксиконденсатлаб этилен олиш учун термик барқарор, юқори фаоллик, селективлик ва унумдорликка эга бўлган $[(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z]$ таркибли катализаторнинг мақбул таркиби ва олиш технологияси ишлаб чиқилган ҳамда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси маҳсулотларининг ишлаб чиқариш кўрсаткичларига катализатор таркибининг таъсири аниқланган.

2. Катализаторнинг фаолсизланишга нисбатан барқарорлиги текширилди ҳамда кокс ҳосил бўлиш жараёнининг кинетикасини ўрганиш асосида катализаторни регенерация қилиш муаммосини ҳал этилди ва катализаторнинг физик-кимёвий хоссалари текширилди.

3. Дифференциал реактор шароитида қайд этилган реакциянинг кинетик қонуниятлари ва жараён боришининг мақбул шароитлари аниқланган ҳамда метанни оксиконденсатлаш реакциясининг бориш механизмлари таклиф этилган.

4. Мембранали реакторнинг ишчи параметрларини мақбуллаштириш асосида метанни оксиконденсатлаш жараёни учун самарали технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий асослари ишлаб чиқилган ҳамда реакция жараёнини мембранали адиабатик қурилмада ўтказиш самарали эканлиги исботланди.

5. Метандан этилен синтезининг технологик параметрлари аниқланган ҳамда ушбу жараён ва катализатор «Навоийазот» АЖда ярим-саноат қурилмасида синовдан ўтказилиб, олинган натижалар асосида метандан этилен олишнинг энергия ва ресурстежамкор кам чиқиндили технологияси ишлаб чиқилган.

6. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш ва унинг технологиясини ишлаб чиқиш “НАВОИАЗОТ” АЖ да ва Муборак газни қайта ишлаш заводида синовдан ўтказилган ва амалиётга жорий қилинган Иқтисодий самарадорлик 1 тонна маҳсулот учун 101900716 сўмни ташкил этиши аниқланган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.16/30.12.2019.Т.87.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РАХМАТОВ ШОКИРЖОН БОТИРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ
ОКСИКОНДЕНСИРОВАНИЕМ МЕТАНА И ЕГО
ТЕХНОЛОГИЯ**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.4.PhD/T1925

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу www.tkliti.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz

Научный руководитель: **Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Холиков Турсунали Суюнович**
доктор химических наук, доцент

Тўраев Эркин Рустамович
доктор технических наук

Ведущая организация: «O'zlitineftgaz» АО

Защита диссертации состоится «30 НОЯ» 2021 г. в «9⁰⁰» часов на заседании Ученого совета **DSc.16/30.12.2019.T.87.01** при Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии по адресу: 111116, Ташкентская область, Ташкентский район, п/о Шурабазар. Тел.: (+99895) 144-67-83, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии за № 11, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (111116, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шурабазар, Тел.: (+99895) 144-67-83, факс: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

Автореферат диссертации разослан «19» 11 2021 года.

(протокол рассылки № 11 от «19» 11 2021 г.).



А.Т. Джалилов
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., проф., академик

Ш.Д. Ширинов
*Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, PhD тех.

Х.С. Бекназаров
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.т.н. проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. На сегодняшний день в мире годовая потребность в этилене составляет 187 миллионов тонн, и данный показатель растёт на 4,5% в год. В настоящее время около 5% природного газа используется в производстве ценных продуктов, остальное используется в качестве топлива. Этилен является важным продуктом нефтегазохимии, так как используется в производстве полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, алкилбензолов, окиси этилена и других веществ. Наиболее перспективным методом получения этилена в настоящее время является процесс каталитической оксиконденсации метана, который в настоящее время не внедрён в промышленность, так как на данный момент не был создан соответствующий стабильный катализатор с высокой активностью и эффективностью. В связи с этим в целях получения этилена из природного газа с максимальной продуктивностью, выбору высокоэффективных катализаторов и созданию энерго- и ресурсосберегающих технологий имеет важное значение.

В мире при разработке безотходных или малоотходных, энерго- и ресурсосберегающих технологий проводится исследования по созданию селективных и высокоактивных катализаторов. Создание технологий, позволяющих одновременно комплексно использовать тепловые ресурсы (нефть, уголь, природный газ) - и как сырьё, и как источник энергии при производстве продуктов химического синтеза; определение оптимального состава катализатора характеризующуюся понижением коксования и изучение влияние состава катализатора на показатели производства; изучение устойчивости катализаторов к инактивации, кинетики процесса коксования, регенерации и определения физико-химических свойств катализаторов; особое внимание уделяется определению оптимальных технологических параметров каталитического мембранного реактора и разработке энергоэффективной и ресурсосберегающей малоотходной технологии.

В последние годы, как и в других различных отраслях нашей Республики, в переработке природного газа большое внимание уделяется локализации сырьевой базы и производству на их основе импорт ориентированной продукции, благодаря чему достигаются конкретные результаты. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан² указаны такие важные задачи, как «дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, направленные на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В связи с этим научные исследования, направленные на моделирование и оптимизацию технологических и рабочих

² Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 07.02.2017г. «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

параметров процесса производства этилена из природного газа, внедрение созданных экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих технологий являются важным.

Результаты диссертационного исследования в определённой степени служат выполнению задач, указанных в Указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 г. № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 г. № ПП-3246 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», от 17 января 2018 г. № ПП-3479 «О мерах по устойчивому обеспечению отраслей экономики страны востребованной продукцией и сырьём» и от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности, а также других нормативно-правовых актах, связанных с данной деятельностью.

Связь исследования с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Исследование проводилось в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики IV. «Химия, теоретические основы химической технологии и нанотехнологий».

Степень изученности проблемы. Целевые научные исследования по получению C_2 -углеводородов каталитическим оксиконденсированием метана, повышению эффективности катализаторов, перспективах производства этилена, организации производства этилена периодически проводились в школах таких ученых, как Миначев Х.М, Синев М.Ю, Крылов О.В, Дедов А.Г, Меньшиков В.А., Усачев Н.Я., Галанов С.И., Курина Л.Н., Сидиров О.И., Смирнов М.Ю., Махлин В.А., Jong Y.L, Дорогочинский А.З, Guisnet M, Olah G.A, Бондаренко Т.Н., Капустин М.А, Локтев А.С., Туробжонов С.М., Файзуллаев Н.И.

На сегодняшний день для реакции каталитической оксиконденсации метана разработаны катализаторы с высокой эффективностью, селективностью и активностью. Однако стабильность катализаторов, используемых для этих процессов, очень мала. В настоящее время активно развивается процесс химической переработки нефти и природного газа в альтернативные жидкие топлива и производства на его основе экологически чистых моторных топлив. Высокий расход энергии и сырья для существующих технологий в гетерогенных катализаторах требует поиска новых способов реализации этих процессов.

Несмотря на то что было проведено множество исследований каталитического процесса оксиконденсации метана, на данный момент не разработан катализатор, который имел бы высокую эффективность и селективность, высокую стабильность, являлся бы прочным, надежным, недорогим и активным, значительно снижающим коксование. При этом оптимизация рабочих параметров каталитического устройства для

достижения максимальной производительности продукта, моделирование технологических параметров процессов и реакторов, создание и внедрение в промышленность энерго- и ресурсосберегающих, безотходных технологий остаётся актуальной.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного и научно-исследовательского учреждения, в котором выполняется диссертация. Диссертационное исследование проводилось в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета (№01910052214) проекта № ОТ-А12-46 – «Разработка, исследование катализаторов для процесса оксиконденсации метана на основе местного сырья и оптимизация процесса».

Целью исследования является повышение эффективности процесса оксиконденсации метана и разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии производства этилена каталитической оксиконденсацией метана.

Задачи исследования:

разработка оптимального состава и технологии катализатора, характеризующихся высокой активностью, термической стабильностью, производительностью, селективностью и снижением коксования, а также изучение влияния состава катализатора на характеристики продуктов реакции каталитического окисления метана;

решение проблемы регенерации на основе проверки устойчивости катализаторов к инактивации и изучения кинетики процесса коксования и изучения физико-химических свойств катализатора;

предложение отбора кинетических моделей реакции и механизмов их протекания на основе изучения кинетики процессов в присутствии созданного катализатора;

разработка математической модели каталитического мембранного реактора для процесса оксиконденсации метана и определение оптимальных параметров процесса для реализации процесса каталитической оксиконденсации метана;

испытание процесса производства этилена и катализатора в полупромышленном оборудовании и разработка процессов энерго- и ресурсосберегающей малоотходной технологии.

В качестве **объекта исследования** были выбраны природный газ, воздух, бентонит, этилен.

Предметом исследования является реакция каталитической оксиконденсации метана.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы были использованы методы физико-химической, газовой хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые для процесса каталитической оксиконденсации метана создан катализатор с новым составом $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$,

характеризующийся пониженным коксованием и обладающий высокой производительностью и селективностью;

на основе кинетической закономерности реакции, установленной в условиях дифференциального реактора (скорость изменения первоначальных веществ, кинетическая модель реакции, влияние различных факторов на скорость конверсии и выбор оптимального режима процесса), определены оптимальные условия течения процесса;

созданы физико-химические основы оснащения эффективной технологией и оборудованием для процесса оксиконденсации метана на основе оптимизации рабочих параметров мембранного реактора;

на основе механизмов проведения реакции оксиконденсации метана были выбраны кинетические уравнения, отображающие процессы и доказано эффективность проведения процесса в мембранном адиабатическом устройстве;

определены оптимальные технологические параметры синтеза этилена из метана, а также данный процесс и используемый катализатор прошли испытание на полупромышленной установке в АО «Навоиазот», на основе полученных результатов была разработана технологическая схема синтеза этилена из метана.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

подобраны оптимальные условия реакции по выходу продукта;

впервые созданы условия для повышения эффективности синтеза C_2 -углеводородов из метана, создан состав катализатора с высоким селективным влиянием и высокой продуктивностью;

разработаны физико-химические основы оснащения высокоэффективной технологией и оборудованием для процесса каталитической оксиконденсации метана и математическая модель мембранного реактора;

научно обоснован процесс при участии выбранного оптимального катализатора, математически смоделирован мембранный реактор проведения реакции, а также разработаны энерго- и ресурсосберегающие, малоотходная технология процессов.

Достоверность результатов исследований объясняется современностью оборудования, используемого в рентгеновских, кинетических, газохроматографических методах исследования при анализе генерируемых катализаторов и продуктов, применением стандартизированных методов в экспериментальных исследованиях и совместимостью теоретических и экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования объясняется тем, что определена кинетика вышеуказанного процесса, предложены механизмы реакции и усовершенствованные технологические схемы процесса.

Практическая значимость исследования заключается в оптимизации рабочих параметров мембранного устройства в плотном слое катализатора,

экспериментальном обосновании физико-химической модели массопереноса, создании математической модели, позволяют рассчитать производительность, конверсию и селективность в различных условиях и смоделировать производственный реактор.

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов, полученных по производству этилена каталитической оксиконденсацией метана и разработки его технологии;

процесс получения этилена каталитической оксиконденсацией метана внедрен в АО «Навоиазот» (Справка АО «Навоиазот» от 21 августа 2020 г. № 5860). В результате разработана улучшенная технология производства этилена каталитической оксиконденсацией метана;

технология разработки новых катализаторов с высокой каталитической активностью для процесса получения этилена каталитической оксиконденсацией метана, внедрена в АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» от 15 июля 2020 г. № 855 / GK-07). В результате катализатор, содержащий $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, может быть использован в качестве импортозамещающего местного катализатора при синтезе этилена.

Апробация результатов исследования.

Результаты исследования были представлены и обсуждены на 8 научно-практических конференциях, в том числе на 3 международных и 5 республиканских.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 29 научных работ. В том числе 8 статей в научных журналах, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских диссертаций ВАК Республики Узбекистан, из которых 5 в республиканских и 3 в зарубежных журналах.

Объём и структура диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 97 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость исследования, охарактеризованы цели и задачи, объекты и предметы исследования, указано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, описаны научная новизна и практические результаты исследования, научная и практическая значимость результатов, приведена информация о внедрении в практику результатов работы, опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Основное направление переработки метана в этилен**», подробно описаны результаты исследования по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы. Обобщены данные и сделаны научно-аналитические выводы, на основании данных научной

литературы определены цель, задачи, актуальность и значимость диссертации.

Во второй главе диссертации, озаглавленной «Способы получения катализаторов и их перспективы применения», описаны экспериментальная установка для изучения кинетических закономерностей реакции каталитической оксиконденсации метана, методика проведения эксперимента и анализ продуктов реакции. Представлены исследования по синтезу катализаторов. Характеристики катализатора изучены физико-химическими методами. Выход и состав продуктов реакции определены методом газожидкостной хроматографии.

Эффективность любого нефтехимического гетерогенно-каталитического процесса в первую очередь определяется активностью, селективностью и стабильностью катализатора. При использовании катализатора наблюдается ухудшение отмечаемых характеристик. Основной причиной ухудшения этих параметров является образование кокса на активной поверхности катализатора. Образование кокса происходит по приведенной на рис 1: схеме.

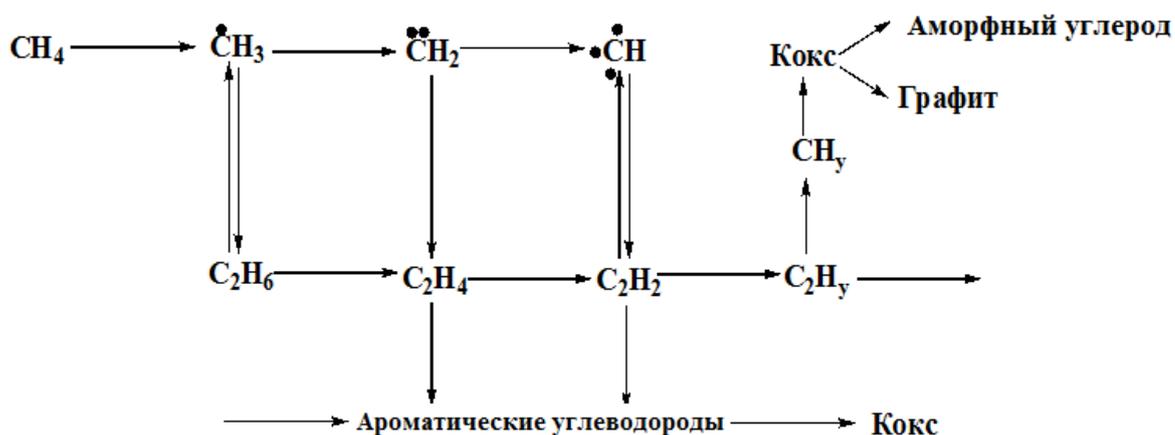


Рис. 1. Схема образования кокса в процессе оксиконденсации метана

Из рисунка видно, что цвет неиспользованного катализатора (рис. 2) – светло-серый, цвет использованного (закоксованного) – чёрный, обработанного (регенерированного) – светло-жёлтый. В результате потери кокса каталитические свойства катализатора восстанавливаются. Распространённым методом для этого является окислительная регенерация.

Регенерация катализаторов коксования для восстановления их активности и селективности является важной частью технологического процесса. Окислительная регенерация катализаторов коксования является мощным экзотермическим процессом. Перегрев катализатора может привести к потере необратимой каталитической активности: округлению пористых структур, кристаллизации и перекристаллизации, а также утечке активных компонентов. В этом случае максимальная температура катализатора определяется в зависимости от его состава и структуры.



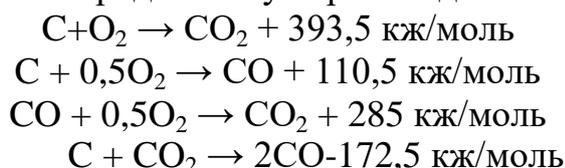
- 1) Неиспользованный; 2) регенерированный после коксования;
3) закоксованный

Рис. 2. Фотоснимки катализаторов

Характеристики катализатора коксования. Известно, что в реакции оксиконденсации метана, активность и производительность катализатора снижаются из-за образования коксовых отложений, содержащих CН_x ($1 \geq x \geq 0$). Для восстановления активности катализатора используется окислительная регенерация.

Инактивация катализатора бывает обратимой (образуется коксовый осадок) и необратимой (пространственное изменение активного компонента, слипание активных центров катализатора под воздействием тепла, разложение, отравление и т. д.). При обратимой инактивации первоначальная активность катализатора может быть частично или полностью восстановлена.

Между коксом и кислородом могут происходить следующие реакции:



Примерный состав коксового осадка соответствует формуле CН_x , как указано выше. При этом горение кокса $x = 0 \div 1$ характеризуется следующей суммарной реакцией:



Катализатор коксования помещали в реактор для образцов и промывали инертным газом-аргоном (объёмная скорость аргона 500 ч^{-1}) при 650°C в течение 20 мин. После этого, постепенно увеличивая объёмную долю кислорода, катализатор химически обрабатывали при 650°C в смеси инертного газа и кислорода. За 2,5 часа концентрация кислорода в регенерирующей смеси была доведена до 25%. В данном случае химическая обработка продолжалась ещё 1,5 часа. Затем температуру повышали до 750°C в течение 3 ч и подвергали химической обработке при скорости потока воздуха 500 ч^{-1} . В конце цикла регенерации катализатора катализатор

промывали при 750 °С в атмосфере аргона с объемной скоростью 500 ч⁻¹ и промывали потоком аргона.

Температурный диапазон окислительной обработки катализаторов составлял 200-1200 °С, скорость нагрева на воздухе - 10 °С / мин.

Количество выделившегося кокса изучали в диапазоне 50–850 °С с использованием комбинации методов термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Абсолютная погрешность при измерении температуры составляла ± 5 °С, а при измерении массы ± 0,5%.

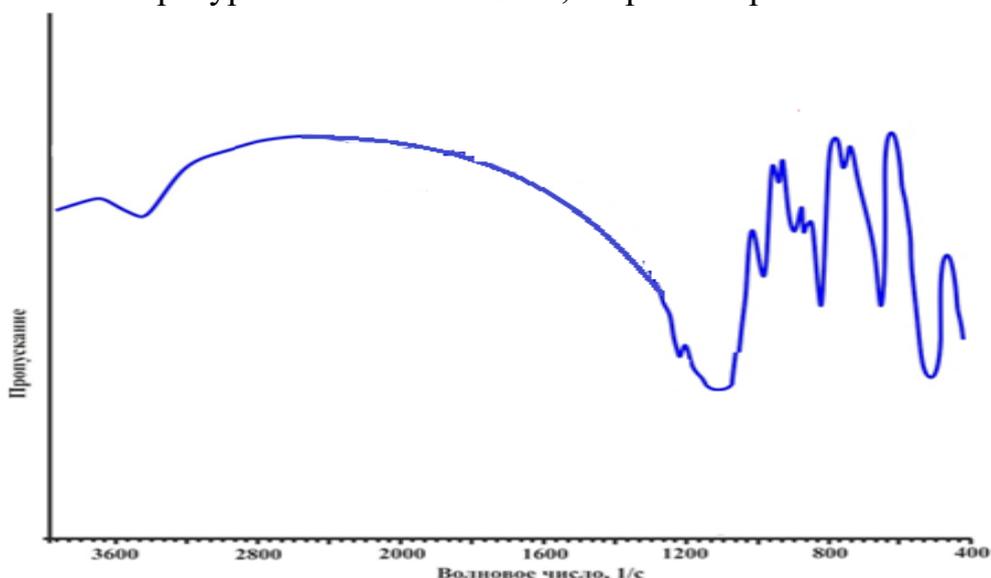


Рис. 3. ИК-спектр образца регенерированного катализатора

Для ИК-спектроскопического исследования брали 10 г катализатора для коксования и добавляли 25 мл хлороформа. Через 2 ч полученный экстракт помещали на пластинку и после испарения хлороформа размещали на спектрофотометре ИК-Фурье. Затем спектры записывали в течение 1 ч при комнатной температуре в диапазоне длин волн 600÷4000 см⁻¹.

ИК-спектр образца регенерированного катализатора подтверждает снижение содержания кокса.

Для данного катализатора важны ИК-спектры между 1800 см⁻¹ и 1200 см⁻¹, поскольку там уменьшаются полосы поглощения соединений. Как видно из рисунка, более полно исчезают инактивирующие соединения с полосами (линиями) поглощения в промежутке 1500 см⁻¹. Исходя из этого, можно предположить, что линиям поглощения 1600 см⁻¹ и 1380 см⁻¹ соответствуют полярные или неорганические вещества.

Регенерация катализатора. Математическая модель идеального экстракционного реактора была использована для описания экспериментальных зависимостей, полученных при различных начальных концентрациях кислорода и кокса:

$$\frac{\delta g}{\delta t} = -r(T, g, C_0)$$

$$\frac{\delta C_{O_2}}{\delta Z} = -B_m \cdot \tau \cdot r(T, g, C_0)$$

Для определения значения константы скорости реакции при разных температурах были линейно сформированы координаты уравнения корреляции $-\frac{1}{y} \ln\left(\frac{y_0}{y_1}\right) = k \cdot t + A$ между концентрацией карбоната ангидрида на выходе из реактора и временем регенерации. Результаты показаны на рисунке ниже.

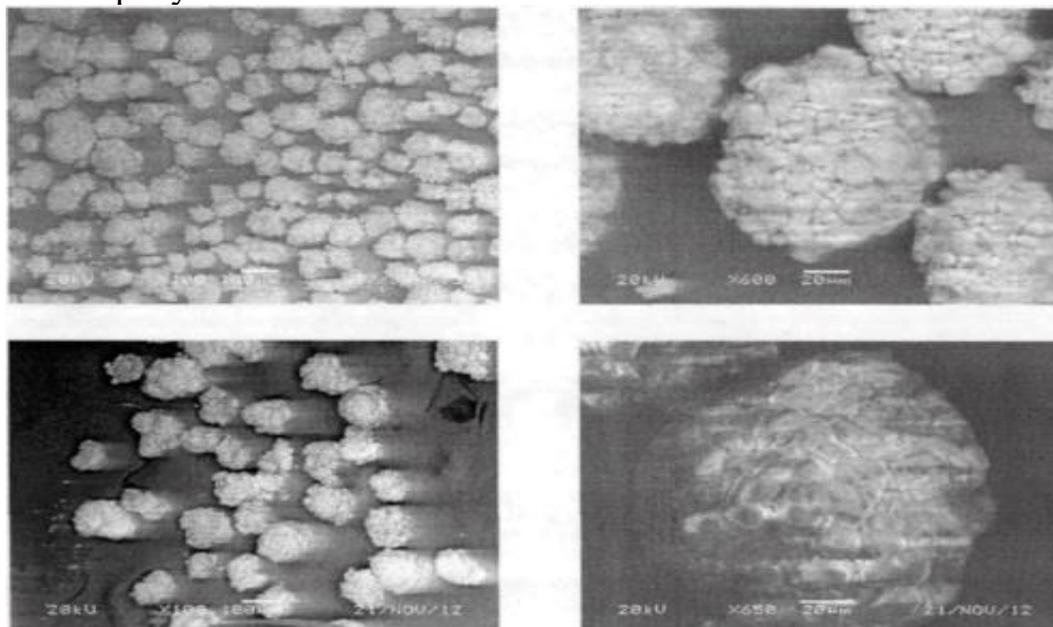


Рис. 4. Микрофотография поверхности катализатора через 240 часов (А), 480 часов (В), 720 часов (С), 960 часов (Д) работы при 800°С

На основании рассчитанных значений констант скорости при различных температурах была определена энергия активации реакции горения кокса. Для этого был построен график корреляции между $2 + \ln(k)$ и $1000/T$, и на основе значения тангенса угла наклона была определена энергия активации. На основании полученных результатов доказано, что энергия активации реакции горения кокса составляет $75,8 \pm 5$ кДж / моль.

На рисунке 4 приведена микрофотография катализатора коксования, содержащего $(Na_2MoO_4)_x \cdot (Mn_2O_3)_y \cdot (ZrO_2)_z$, после использования при различных значениях времени при 800 °С. Как видно из рисунка, количество скопившихся в осадке катализатора агрегатов графита и их объём значительно увеличиваются с увеличением времени работы.

В третьей главе диссертации, озаглавленной «**Экспериментальные результаты и их обсуждение**», были изучены кинетические закономерности процессов и разработаны кинетические модели.

Результаты, полученные по активности катализаторов приведены в таблице 1.

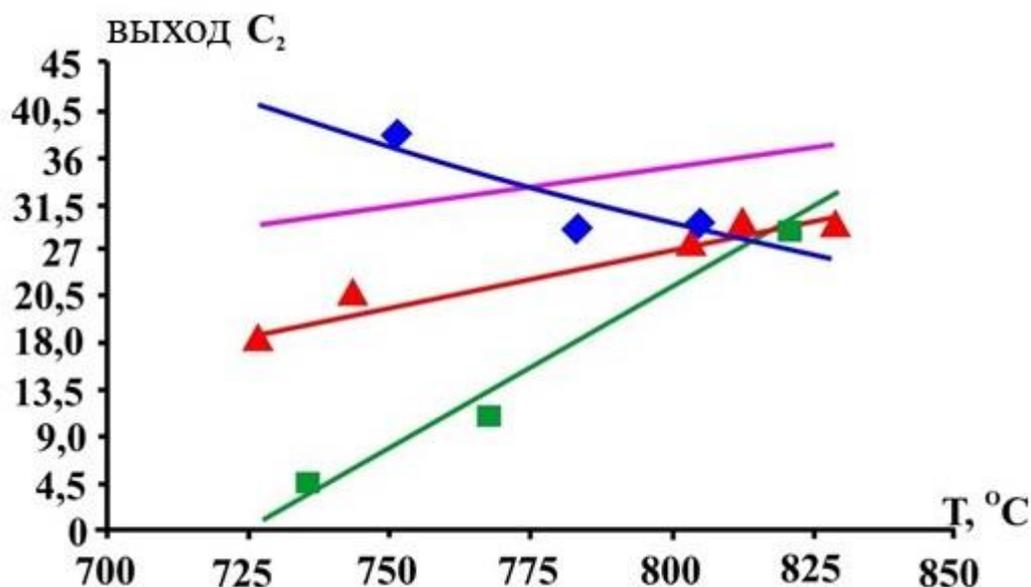
Таблица 1.

Сравнение свойств каталитических систем

($P_{общ.}=0.1\text{МПа}$, $P_{метан}=0.033\text{МПа}$, $P_{кислород}=0.014\text{МПа}$, $T=750^\circ\text{C}$, $W_{общ.}=1000\text{ час}^{-1}$)

| № | Катализатор | Конверсия CH_4 , % | Селективность $\text{C}_2\text{-UV}$, % | Выход $\text{C}_2\text{-UV}$, % |
|---|--|-----------------------------|--|----------------------------------|
| 1 | $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ | 56.8 | 62.3 | 35.4 |
| 2 | 11%NaCl-27% $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ | 62,4 | 42.6 | 26.6 |
| 3 | 4%NaCl-10% $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ | 47,4 | 46,0 | 21,8 |
| 4 | $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ | 52.3 | 59.1 | 30.9 |

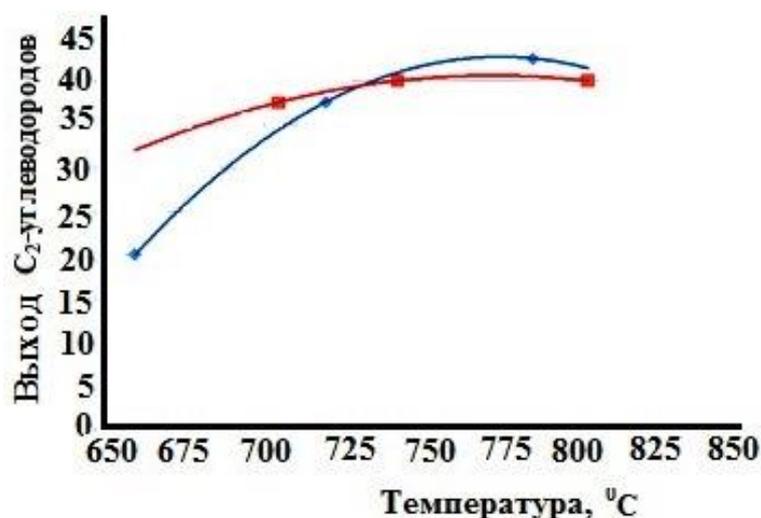
В данной работе сравнивались каталитические и физико-химические свойства катализаторов №: 1-№: 4. На рисунке 5 показано, как на основе параллельно проведённых экспериментов в зависимости от температуры изменяется выход этилена при участии катализатора, содержащего Na-Zr-Mo-Mn/ЮКЦ.



(\blacklozenge - №1 кат; \blacktriangle - №2 кат; \blacktriangleup - №3 кат; \blacklozenge - №4 кат; $W=1000\text{ час}^{-1}$, $P_{общ.}=0,1\text{МПа}$, $P_{\text{CH}_4}=0,033\text{МПа}$, $P_{\text{O}_2}=0,014\text{МПа}$)

Рис. 5. Влияние температуры на выход C_2 -углеводородов в реакции оксиконденсации метана

Как видно из рисунка 5, выход C_2 -углеводородов увеличивается с повышением температуры в присутствии катализаторов №2 и №4. Катализаторы №1 и №4 показывают хорошую каталитическую активность при объёмной скорости $W = 1000\text{ ч}^{-1}$ при соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2,5$. Выход этилена увеличился на 35-38%. При этом выход этилена в катализаторе №1 был выше, чем в других.



$(T=750^{\circ}\text{C}, W=1500 \text{ час}^{-1}, P_{\text{общ.}}=0,1 \text{ МПа})$

Рис. 6. Влияние температуры на выход C₂-углеводородов в присутствии катализаторов №1 и №4

Как видно из рисунка 6, выход этилена при значении объемной скорости $W = 1500 \text{ ч}^{-1}$ почти такой же и составляет 30% при 750°C .

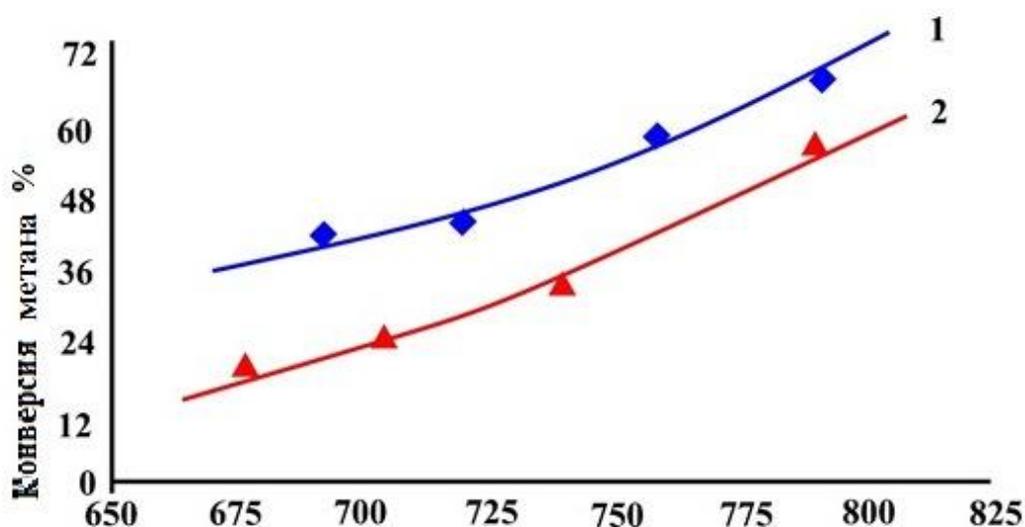


Рис. 7. Температурная зависимость конверсии метана в присутствии катализаторов №1 (1) и №4 (2).

Из рисунка 7 видно, что при небольшом значении скорости потока исходного материала катализатор №1 более активен, чем катализатор №4.

Влияние начальной концентрации кислорода на концентрацию этилена в продукте реакции. Анализ регрессионной зависимости концентрации этилена от начальной концентрации кислорода показал, что эта зависимость достигается, когда максимальная рентабельность этилена составляет примерно 35% от начальной концентрации кислорода (Рисунок 8).

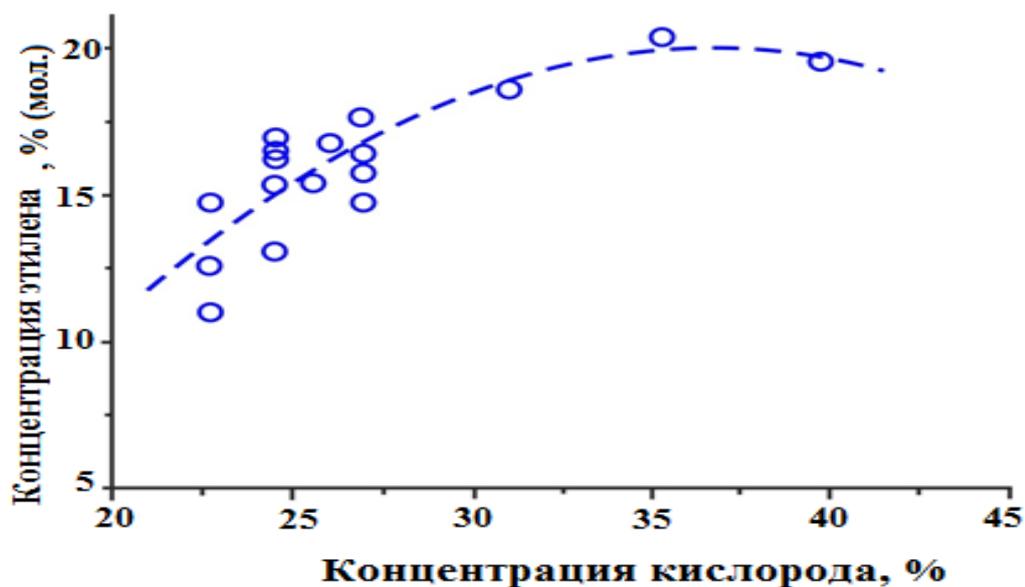


Рис. 8. Изменение концентрации этилена в продуктах реакции

На результаты газофазной реакции оксиконденсации метана большое влияние оказывают факторы диффузии.

Увеличение скорости процесса приводит к уменьшению количества кислорода, не вступившего в реакцию и увеличению селективности продуктов конденсата. При оксиконденсации метана невозможно устранить интрадиффузионные ограничения, связанные с превращениями метильных радикалов, что связано с их высокой реакционной способностью.

Степень конверсии кислорода практически не зависит от времени контакта, поэтому степень конверсии кислорода в диапазоне исследуемых значений скорости смеси составляет 98-99%. Это можно увидеть на рис. 9.

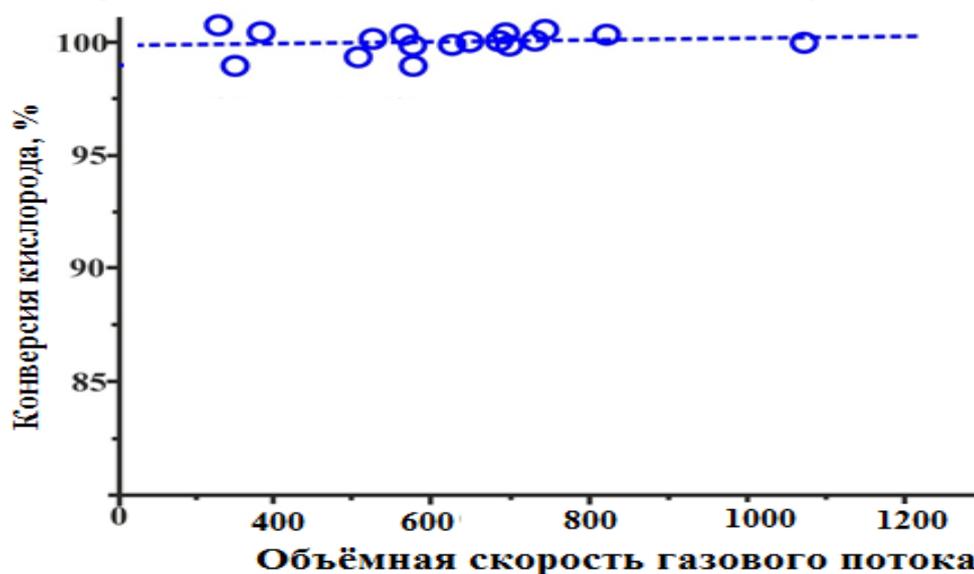


Рис. 9. Конверсия кислорода в зависимости от скорости газового потока

В четвёртой главе диссертации «Технология получения этилена оксиконденсацией метана» освещены технологии получения этилена оксиконденсацией метана.

Новый каталитический реактор для производства этилена оксиконденсацией метана. Предлагаемый новый каталитический реактор для производства этилена путем оксиконденсации метана будет покрыт плотной металлической мембраной, встроенной в керамическое основание. Они имеют следующую структуру: они состоят из внешней части, предназначенной для удаления водорода из внутренней части трубы и для подачи кислорода извне.

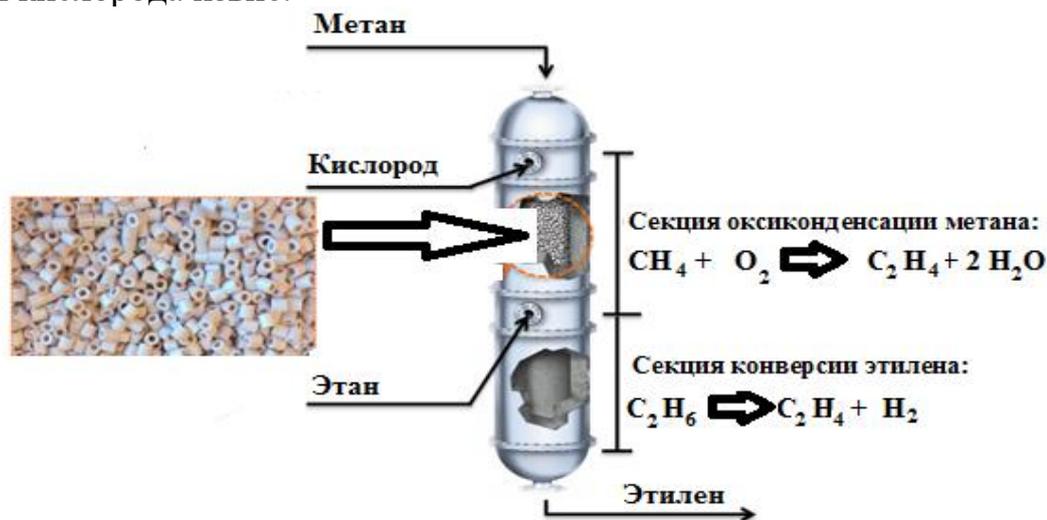
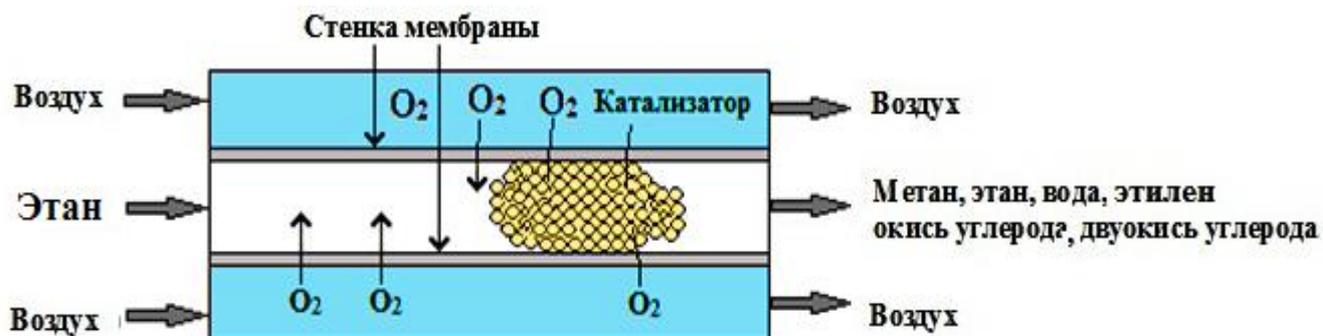


Рис. 10. Предлагаемый каталитический реактор

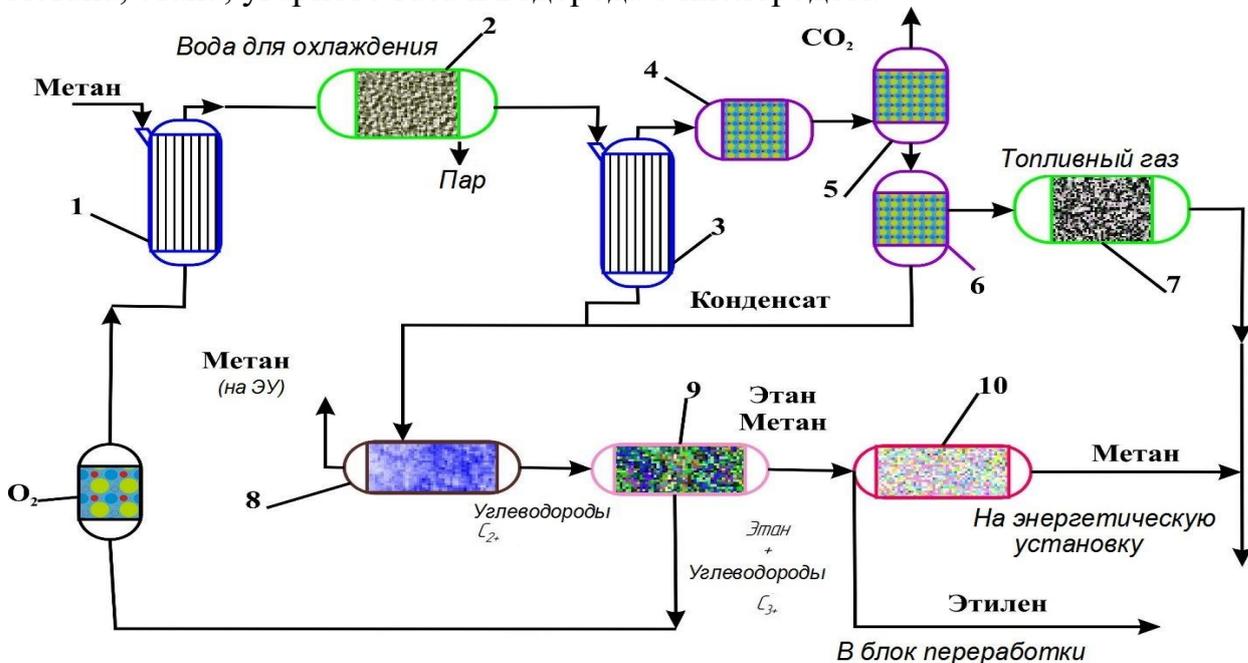
При каталитической оксиконденсации метана метан подается внутрь мембранного реактора. При каталитической оксиконденсации метана внутренняя часть мембранного реактора погружается в частицы катализатора, где происходят оксиконденсация метана и окисление этана до этилена, который образуется в результате реакции. Водород, выделяющийся в результате реакции окисления этана до этилена, выходит за пределы реактора через мембрану, содержащую $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$. Катализатор окисления помещается снаружи реактора для окисления водорода до воды. Перовскит $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$ был выбран в качестве плотного материала подложки, установленного на пористую основу. Толщина плотного слоя материала $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$ составляла 6 мкм. Толщина пористого слоя 1,1 мм. Константа проницаемости для этой металлической мембраны была определена экспериментально и составила $J = 45 \text{ см}^3 (\text{NTD}) / \text{см}^2\text{с}$. Функция мембраны состоит в том, чтобы удалять водород, образующийся в реакторе, и вводить кислород в реакционную среду. Кислород, потребляемый в активном центре катализатора, регенерируется за счет кислорода, поступающего через мембрану.

Действие газового потока реактора аналогичен с пористой мембраной (рис. 11). Водород удаляется из мембранного реактора потоком инертного газа (азот, аргон, гелий) снаружи реактора без окисления водорода, выделяющегося в результате реакции.



11- расм. Этанны этиленгача оксидлаш реактори.

Причина недостатка кислорода в перегоночном газе заключается в следующем: во-первых, пористые мембраны демонстрируют гораздо более высокие скорости токов, поэтому нет необходимости увеличивать скорость движения водорода через мембрану. Во-вторых, пористая мембрана, содержащая $Ba_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$, не препятствует прохождению реагентов изнутри реактора наружу. То есть имеется вероятность взаимодействия метана, этана, угарного газа и водорода с кислородом.



1-реактор окислконденсации метана, 2-теплообменник, 3-теплообменник (где газовая смесь охлаждается до 30 °C), 4-компрессор реакционного газа, 5-блок этаноламинной очистки, 6-блок щелочной промывки (охлаждается и осушается до -100 °C при помощи холодного цикла с этиленом и пропиленом), 7-турбодетандер; 8-колонна низкотемпературной ректификации (разделение фракций этан-этилен); 9-низкотемпературная ректификационная колонна (разделение этилена-сырья)10-низко-температурная ректификационная колонна (отделение метана); 11-рекуперативный теплообменник «газ-газ».

Рис. 12. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения этилена из метана

Этилен является одним из важных нефтехимических сырьевых материалов при производстве многих продуктов, таких как винилацетат, винилхлорид в органическом синтезе.

Большая часть этилена получается в результате крекинга нефти. Постоянный рост цен на нефть и сокращение запасов нефти требуют поиска новых способов ее добычи. Возможность использовать процесс оксиконденсации метана для получения этилена не позволяет получать продукт с высокими выходами. Потому что равновесие термодинамически ограничено. Проведение процесса в реакторе, которое мы предлагаем для получения высоких выходов этилена путем оксиконденсации метана, увеличит выход продукта.

На основании полученных экспериментальных данных и разработанной технологической схемы были рассчитаны коэффициент затрат на сырье и энергетические средства для процесса получения этилена путём оксиконденсацией метана:

Затраты на 1 т этилена: метана - 3,05 т, кислорода - 4,07 т, тепловой энергии - 0,866 Гкал. Дополнительная продукция: тепловая энергия - 26,9 Гкал, газовое топливо - 0,9 т, CO_2 - 0,65 т.

Природный газ является недорогим полезным ископаемым, мировые запасы которого составляют около 201,139 трлн м³. Основным компонентом природного газа является метан – соединение с низкой химической активностью из-за высокой прочности связи С – Н. Прочность связи С – Н затрудняет её обработку и получение ценных продуктов. Таким образом, использование природного газа в качестве сырья для получения более дорогих соединений сегодня является актуальной задачей.

При реакции оксиконденсации метан не полностью вступает в реакцию и бесполезно растрчивается. Следовательно, требуется установка для его рециркуляции. Часть метана подвергается реакции оксиконденсации, а остальная часть выводится из реактора вместе с продуктами реакции. По нашему мнению, целесообразным является отделение метана от продуктов реакции и его повторное направление обратно в реактор для оксиконденсации метана. В каждой схеме адсорбционный блок объединен с ректификационным блоком, которые важны для разделения продуктов реакции. Этот процесс требует низких эксплуатационных затрат. Воду отделяют в сепараторе, а оставшиеся продукты охлаждают до 20 °С. Оксиды углерода удаляются в адсорбере моноэтаноламина. Выделяющееся в результате реакции тепло используется для выработки электроэнергии.

ВЫВОДЫ

По результатам исследований были сделаны следующие выводы:

1. Был разработан необходимый оптимальный состав и технология производства катализатора состава $[(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z]$ с высокой термической стабильностью, высокой активностью, селективностью и эффективностью для производства этилена оксиконденсацией метана, а также было определено влияние каталитической композиции на производительность продуктов каталитической реакции оксиконденсации метана.

2. Была проверена устойчивость катализатора к инактивации также решена проблема регенерации катализатора на основе исследования кинетики процесса коксования и исследованы физико-химические свойства катализатора.

3. Определены кинетические закономерности реакции в условиях дифференциального реактора и оптимальные условия процесса, а также предложены механизмы реакции оксиконденсации метана.

4. На основе оптимизации рабочих параметров мембранного реактора была разработана физико-химическая основа оснащения процесса оксиконденсации метана эффективной технологией и оборудованием, и была доказана эффективность процесса реакции в мембранном адиабатическом устройстве.

5. Определены технологические параметры синтеза этилена из метана также этот процесс и катализатор были испытаны на полупромышленной установке в АО «Навоиазот», и на основании полученных результатов разработана энерго- и ресурсоэффективная малоотходная технология производства этилена из метана.

6. Установлено, что экономическая эффективность каталитической оксиконденсации метана производства этилена и ее технологии, апробированной и внедренной на АО «Навоиазот» и Мубарекском газоперерабатывающем заводе, составляет 101900716 сумов на 1 тонну продукции.

**SINGLE SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC
DEGREES DSc.16/30.12.2019.T.87.01 AT TASHKENT SCIENTIFIC
RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

RAKHMATOV SHOKIRJON BOTIROVICH

**PRODUCTION OF ETHYLENE BY CATALYTIC
OXYCONDENSATION OF METHANE AND ITS TECHNOLOGY**

02.00.14-Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION OF ABSTRACT OF THE DOCTOR OF
PHILOSOPHY (PhD) TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2021

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2020.4.PhD/T1925

The dissertation has been prepared at the Samarkand State University.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the scientific council www.tktiti.uz and on the website of «ZiyoNet» Information and Educational portal www.ziynet.uz.

Research supervisor: **Fayzullaev Normurot Ibodullayevich**
Doctor of technical sciences, assistant professor

Official opponents: **Xoliqov Tursunali Suyunovich**
Doctor of chemical sciences, associate Professor

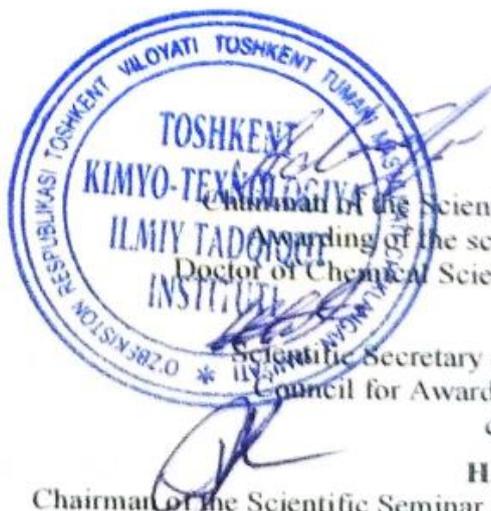
Turayev Erkin Rustamovich
Doctor of Technical Sciences

Leading organization: «O'zlitineftgaz» JSC

The dissertation will be defended on 30 november 2021 at "9" hours at a meeting of the Scientific Council DSc.16/30.12.2019.T.87.01 at the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology at 111116, Tashkent region, p. Tashkent, st. Shurabazar, Phone: (+99895) 144-67-83, fax: (+99870) 965-77-16, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Center of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology at: under № 11 (Address: 111116, Tashkent region, p. Tashkent, st. Shurabazar. Phone: (+99895) 144-67-83, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: gup_tniixt@mail.ru).

The abstract of the dissertation has been distributed on «19» november 2021 year
Protocol at the register № 11 dated «19» november 2021 year



A.T. Djalilov

Chairman of the Scientific Council for Awarding of the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Akademik

Sh.D. Shirinov

Scientific Secretary of the Scientific Council for Awarding of scientific degree, Phd tech

H.S. Beknazarov

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is to increase the efficiency of the methane oxycondensation process and to develop an energy and resource saving technology for the production of ethylene by catalytic oxycondensation of methane.

The object of research work is natural gas, air, bentonite, ethylene.

The scientific novelty of the research is:

for the first time a catalyst with a new composition $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ have been created for the process of catalytic oxycondensation of methane, characterized by reduced coking and having high productivity and selectivity;

the kinetic regularities of the reaction established under the conditions of a differential reactor (the rate of change of the initial substances, the kinetic model of the reaction, the influence of various factors on the conversion rate and the choice of the optimal process mode), the optimal conditions for the process were determined;

the physicochemical foundations of equipping with effective technology and equipment for the process of methane oxycondensation were created based on the optimization of the operating parameters of the membrane reactor;

on the basis of the mechanisms of the methane oxycondensation reaction, kinetic equations were selected that reflect the processes and the efficiency of the process in a membrane adiabatic device was proved;

the optimal technological parameters for the synthesis of ethylene from methane were determined, as well as this process and the catalyst used were tested on a semi-industrial equipment at JSC “Navoiazot”, based on the results obtained, a technological scheme for the synthesis of ethylene from methane was developed.

Implementation of research results. On the basis of scientific results obtained for the production of ethylene by catalytic oxycondensation of methane and the development of its technology:

the process of producing ethylene by catalytic oxycondensation of methane has been introduced at JSC “Navoiazot” (Reference of JSC “Navoiazot” dated August 21, 2020, No. 5860). As a result, an improved technology for the production of ethylene by catalytic oxycondensation of methane has been developed;

the technology for the development of new catalysts with high catalytic activity for the process of producing ethylene by catalytic oxycondensation of methane has been introduced at JSC Mubarek Gas Processing Plant (Reference of JSC Mubarek Gas Processing Plant dated July 15, 2020 No. 855 / GK-07). As a result, the catalyst containing composition $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ can be used as an import-substituting local catalyst in the synthesis of ethylene.

The structure and volume of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the thesis is 97 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publication

I бўлим (I часть; I part)

1. Ш.Б. Рахматов. Совершенствование технологии оксиконденсирования метана. //Universum: «Химия и Биология». Научный журнал. Москва. 2020г. № 10 (79). 8-11 стр. (02.00.00; № 2)

2. Rakhmatov Sh.B. Laws of regeneration of catalyster of methane oxycondensation reaction. //Academicia: An International Multidisciplinary Research Journal. ISSN: 2249-7137. Vol. 10 Issue 9, Sept 2020 pp Impact Factor: SJIF 2020 = 7.13. (№5. Global Impact Factor, №23.Scientific Journal Impact Factor, №25. Directory of Open Access Journals).

3. N.I. Fayzullaev., Sh.B. Rakhmatov. kinetics and mechanism of the reaction of the catalytic oxycondensation reaction of methane. //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences 2019 y. № 5 - 6. -P 62 – 68. (02.00.14; № 2)

4. Ш.Б. Рахматов., Н.И. Файзуллаев. Метанни оксиконденсатлаб этилен олишда катализаторнинг коксланиши ва унинг регенерацияси. //Бухоро муҳандислик-технология институти. Фан ва технологиялар тараққиёти. 2019 й № 5 80-87 б. (02.00.14; №14)

5. Файзуллаев Н.И., Рахматов Ш. Б. Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг технологик параметрлари. //Бухоро муҳандислик-технология институти. Фан ва технологиялар тараққиёти. 2018 й., № 4., 80-88 б. (02.00.14; № 14)

6. Б.Ш. Шукуров., Ш.Б. Рахматов., Н.И. Файзуллаев. Каолиндан юқори кремнийли сеолитлар олиш // СамДУ илмий ахборотномаси. Самарқанд. 2018 й № 5. 106-111 б (02.00.14; №9)

7. Ш.Б. Рахматов., Н.И. Файзуллаев., У.М. Норкулов. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш технологияси.//СамДУ илмий ахборотномаси. Самарқанд. 2018 й № 5. 122-129 б (02.00.14; №9)

8. Ш.Б. Рахматов., Н.И. Файзуллаев. Метанни каталитик оксиконденсатлаш. //СамДУ илмий ахборотномаси.Самарқанд. 2018й №3. 97-104б (02.00.14; №9)

II бўлим(II часть; II part)

9. Sh.B. Rakhmatov., N.I. Fayzullayev. Technology for the production of ethylene by catalytic xycondensation of methane. //European Journal of Technical and Natural Sciences 2019 y. № 5 - 6. -P 44-49.

10. Sh. B. Rakhmatov.,N.I. Fayzullayev. Coke Formation of Catalyst on the Ethylene Preparation from the Oxycondensation of Methane and its Regeneration. //International Journal of Advanced Science and Technology. ISSN: 2005-4238. Vol. 29, No. 03, (2020), pp. 7875 – 7884.

11. N.I. Fayzullaev., Sh.B. Rakhmatov. Kinetics and Mechanisms of Oxycondensation Reaction in Methane Molybden-Marganets Zirconium Catalysis.

//International Journal of Psychosocial Rehabilitation. Vol. 24, Issue 04, 2020 pp. 7935 – 7947.

12. Ш.Б. Рахматов., Н.И. Файзуллаев., С.Ф. Фозилов. Метанни оксиконденсатлаш реакцияси тезлигига диффузия жараёнларининг таъсири. //Илмий тадқиқот ва кадрлар тайёрлаш тизимида инновацион ҳамкорликни ривожлантиришнинг муаммолари ва истиқболлари” мавзусида халқаро илмий-амалий анжуман. Бухоро 2017 йил 24-25 ноябр. 436-437 б.

13. Ш.Б. Рахматов., Н.И.Файзуллаев., М.А.Шодиева., Жўраев Ж. Метандан этилен олишнинг истиқболли усули. //Илмий тадқиқот ва кадрлар тайёрлаш тизимида инновацион ҳамкорликни ривожлантиришнинг муаммолари ва истиқболлари мавзусида халқаро илмий-амалий анжуман. Бухоро 2017 йил 24-25 ноябр. 437-440 б.

14. Н.И.Файзуллаев., Н.С.Турсунова., Ш.Б.Рахматов. Метандан этилен олишнинг истиқболли усуллари. //(Академик О.С.Содиқов хотирасига бағишланган) IX республика ёш кимёгарлар Конференция материаллари Наманган 2019 74-76 б.

15. Н.И.Файзуллаев., Н.С.Турсунова., Ш.Б.Рахматов. Табиий газдан этилен олиш учун катализатор//«Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман Нукус 2019 й. 318-319 б

16. Н.И. Файзуллаев., Н.С. Турсунова., Ш.Б. Рахматов., А.С. Маматов. Метанни оксиконденсатлаш реакциясининг механизми. //«Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари»мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман Нукус 2019 й. 316-318 б

17. Н.И.Файзуллаев., Н.С.Турсунова., Ш.Б.Рахматов. Метандан этилен олиш реакторининг технологик параметрлари. //«Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман Нукус 2019 й. 313-316 б

18. Файзуллаев Н.И., Рахматов Ш.Б, Турсунова Н.С., Табиий газдан этилен олишнинг истиқболли усули. //«Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий конференция материаллари. Қарши 2019 й. 27 апрел 135-136 б

19. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б. Нанокатализатор для процесса получения C2 -углеводородов из природного газа. //«Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий конференция материаллари. Қарши 2019 й. 27 апрел 290-291 б.

20. Н.И. Файзуллаев., Ш.Б. Рахматов., Б.Ш. Шукуров., Д.Х. Очилов., Дериватографик таҳлил усулида катализаторлар регенерациясини ўрганиш// (академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» в республика илмий-амалий анжумани 26-28 апрель 2017 й 17-19 б

21. Н.И. Файзуллаев., Ш.Б. Рахматов., Б.Ш. Шукуров., Д.Х. Очилов., Аммиакнинг термопрограммалаштирилган десорбцияси усулида катализаторларнинг кислоталик марказини текшириш. //(академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» в республика илмий-амалий анжумани 26-28 апрель 2017 й 46-48 б

22. Н.И. Файзуллаев., Ш.Б. Рахматов., Б.Ш. Шукуров., Д.Х. Очилов. Рентгенофаза таҳлил усулида катализаторларни текшириш. //(академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий анжумани 26-28 апрель 2017 й 87-88 б

23. Н.И. Файзуллаев., Ш.Б. Рахматов., М.А. Мамирзаев., Б.Ш. Шукуров., Д. Х. Очилов. Суюқ азотнинг қуйихароратли адсорбцияси усулида катализаторларнинг физик-кимёвий ва текстур характеристикаларини ўрганиш. //(академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» в республика илмий-амалий анжумани 26-28 апрель 2017 й 107-109 б

24. Н.И. Файзуллаев., Ш.Б. Рахматов., Б.Ш. Шукуров., Д.Х. Очилов., Метанни оксидланишли конденсациялаш реакцияси маҳсулотларининг таҳлили. //(академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий анжумани. Термиз. 2017 й. 26-28 апрель. 293-295 б

25. Н.И. Файзуллаев., М.А. Мамирзаев., Ш.Б. Рахматов., Б.Ш. Шукуров., Д.Х. Очгпов., Табiiй ва модификацияланган бентонитнинг иқ-спектроскопик таҳлили //(академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган) «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» в республика илмий-амалий анжумани Термиз. 2017 й. 26-28 апрель. 110-112 б

26. Файзуллаев Н.И., Рахматов Ш.Б., Метандан этилен синтези реакторининг технологик параметрларини о'рганиш. //«Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари» Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент., 2017 йил. 22-23 ноябрь. 198-199 б

27. Файзуллаев Н.И., Рахматов Ш.Б. Метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни химизми ва технологияси. //«Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари» Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент., 2017 йил. 22-23 ноябрь. 200-201 б

28. Рахматов Ш.Б. Кинетические закономерности реакции каталитической димеризации метана. //«Korszerű muszerek és algoritmusai tapasztalati és elméleti tudományos kutatási» Budapest. Szeptember 18, 2020. 53-58 с

29. Рахматов Ш.Б. Механизм реакции оксиконденсации метана. //«Do desenvolvimento mundial como resultado de realizações em ciência e investigação científica» Portugal. Lisboa. 9 de outubro de 2020. 111-113 с.

Автореферат “Ўзбекистон кимё журналі” таҳририятида таҳрир қилинди

Босишга рухсат этилди: 18.11.2021 йил
Бичими 60x84 1/16, «Times New Roman»
гарнитурада рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 2,7. Адади 100. Буюртма № 203.
Тел: (99) 832 99 79, (97) 815 44 54
Гувоҳнома reestr № 10-3279
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
100031, Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй.