

**«ТОШКЕНТ ИННОВАЦИОН КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-
ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ» ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА
БЕРУВЧИ PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**
**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ**

ХОЛЛИЕВ ШАМСИДДИН ХУДОЙБЕРДИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ПРОПАН-БУТАН
ФРАКЦИЯСИДАН АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ОЛИШНИНГ
ТАКОМИЛЛАШТИРИЛГАН ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Холлиев Шамсиддин Худойбердиевич

Маҳаллий хомашёлар асосида пропан-бутан фракциясидан ароматик углеводородлар олишнинг такомиллаштирилган технологияси 3

Холлиев Шамсиддин Худойбердиевич

Усовершенствованная технология получения ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на базе местного сырья 21

Kholliyev Shamsiddin Khudoyberdiyevich

Improved technology for obtaining aromatic hydrocarbons from the propane-butane fraction based on local raw materials 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 43

**«ТОШКЕНТ ИННОВАЦИОН КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ИЛМИЙ-
ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ» ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА
БЕРУВЧИ PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**
**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ**

ХОЛЛИЕВ ШАМСИДДИН ХУДОЙБЕРДИЕВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ПРОПАН-БУТАН
ФРАКЦИЯСИДАН АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ОЛИШНИНГ
ТАКОМИЛЛАШТИРИЛГАН ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2023

Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.1.PhD/Т2044 рақам билан рўйхатга олинган.

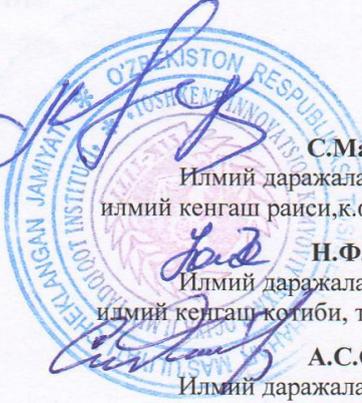
Диссертация Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетида бажарилган.
Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (<https://tik-titi.uz>) ва «ZiyoNet» ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич техника фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Муродов Музаффар Муродович техника фанлари доктори, профессор Тожиёв Панжи Жовлиевич техника фанлари доктори, доцент
Етакчи ташкилот:	Наманган муҳандислик - технология университети

Диссертация химояси Тошкент инновацион кимёвий технология илмий тадқиқот институти ҳузуридаги PhD.23/30.07.2022.К/Т. 150.01 рақамли Илмий кенгашнинг «18» 02 2023 йил соат 16⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил:100104, Тошкент шаҳар, Бешкўрғон кўчаси, 10 уй. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71 , e-mail::tiktitimm@gmail.com)

Диссертацияси билан Тошкент инновацион кимёвий технология илмий тадқиқот институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№3 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил:100104, Тошкент шаҳар, Бешкўрғон кўчаси, 10 уй. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71 , e-mail::tiktitimm@gmail.com)

Диссертация автореферати 2023 йил «2» 02 куни тарқатилган.
(2023 йил «2» 02 даги №3 рақамли реестр баённомаси).


С.Машарипов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., проф.
Н.Ф.Юсупова
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби, т.ф.н., доц.
А.С.Сиддиқов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси, к.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё микёсида бугунги кунда пропан-бутан фракциясининг кўп қисми кимёвий қайта ишланмасдан мотор ёқилғиси сифатида ишлатилмоқда. Ваҳоланки, пропан-бутан фракцияларини кимёвий қайта ишлаб синтетик толалар, пластмассалар, фармацевтик ва қишлоқ хўжалиги препаратлари, бўёқлар, турли хил каучуклар ва бошқалар ишлаб чиқаришда муҳим ҳисобланган хомашёлар ароматик бирикмалар бензол, толуол ва ксилоллар олиш мумкин. Ароматик углеводородлар олишда пропан-бутан фракциясидан унумли фойдаланиш ва ароматлаш жараёни учун селективлиги, фаоллиги ва тўрғунлиги юқори бўлган катализаторлар яратиш ва ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда бугунги кунда пропан-бутан фракциясини кимёвий қайта ишлаш учун цеолитли катализаторлар олиш бўйича қуйидаги илмий ечимларни асослаш, жумладан: маҳаллий хомашёлар асосида микроғовакли фаоллаштирилган цеолитли катализаторларни танлаш, уларнинг текстур ва структур хоссаларини яхшилаш ҳамда фаоллаштирилган цеолитли катализаторлардан фойдаланиш асосида пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш жараёнининг муқобил ҳарорат режимини аниқлаш; маҳсулотлар унумининг катализаторларнинг табиатига, таркибига, катализаторларни тайёрлаш усули ва реакцияни ўтказиш шароитига боғлиқлик қонуниятларини илмий асослаш ва пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда нефть ва газ саноатларини модернизация қилиш, ишлаб чиқариш корхоналарининг янги материаллар асосида экспертбоп хомашё базасини маҳаллийлаштириш, улар асосида ароматик углеводородлар олиш ва уларни органик кимё саноатининг турли соҳаларида қўллаш, шунингдек, пропан-бутан фракциясини мотор ёқилғиси сифатида ишлатмаслик борасида илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида, «Саноатни сифат жиҳатидан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини тўлиқ қайта ишлаш, тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ўзлаштириш¹» бўйича муҳим вазибалар белгилаб берилган. Бу борада, маҳаллий хомашёлардан олинган катализаторлар иштирокида пропан-бутан фракциясини каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш 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 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

тўғрисида»ги, ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибadorлигини ошириш тўғрисида»ги, 2019 йил 1 майдаги ПҚ-4302-сон «Саноат коорпорациясини янада ривожлантириш ва талаб юқори бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги 2019 йил 23 майдаги ПҚ-4335 сон «Қурилиш материаллари саноатини жадал ривожлантиришга оид кўшимча чора-тадбирлар 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 ривож-ланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Пропан-бутан фракциясининг каталитик ўзгаришлари ва улар асосида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар, олефинлар ва юқори молекуляр алканлар олиш технологияларини яратиш бўйича Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А, Туктин Б., Шаповалова Л. Б., Егизбаева Р. И., Шаповалов А. А, Мамонов Н. А. Фадеева Е. В., Григорьев Д. А., Михайлов М. Н., Кустов Л. М., Алхимов С. А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М, Александров Ю.А., Филофеев С.В., Лелеков В.Е. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И. Xiao, H.; Zhang, J.; Wang, X.; Zhang, Q.; Xie, H.; Han, Y.; Tan, Y. A, Asaftei, I.V.; Lungu, N.C.; Birsa, M.L.; Sarbu, L.G.; Ignat, M.; Sandu, I.G, Niu, X.; Gao, J.; Miao, Q.; Dong, M.; Wang, G.; Fan, W.; Qin, Z.; Wang, J, Xue, Y.; Li, J.; Wang, S.; Cui, X.; Dong, M.; Wang, G.; Qin, Z.; Wang, J.; Fan, W, А.Г.Степанов, С.Р. Расулов, А.Ф.Ахметов, С.М.Туробжонов, Н.И.Файзуллаев каби олимларнинг мактабларида мақсадли илмий изланишлар даврий равишда олиб борилган.

Улар томонидан пропан-бутан фракциясини қимматбаҳо суноқ маҳсулотларга айланттириш, ароматлаш реакциялари учун катализатор яратиш ва жараённинг технологиялари, цеолитли катализаторлар иштирокида моно ва кўп халқали ароматик углеводородлар олиш, у ёки бу маҳсулотлар селективлигининг цеолитлар тузилиши, таркибига ва кислоталик хоссаларига мос келади.

Пропан-бутан фракциясини моно ва полихалқали ароматик углеводородларга каталитик ароматлаш жараёни бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилган, аммо ҳанузгача юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, турғун, арзон ва фаол катализаторлар яратилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаларининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Табиий ва синтетик материалларни синтез қилиш,

текшириш ва қайта ишлашнинг янги усуллари қисми ва ОТ-А12-46 «Маҳаллий хомашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараёни мақбуллаштириш» (2017-2018 йй) мавзусидаги амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий хомашёлар пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

маҳаллий хомашё асосида пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш реакцияси учун юқори кремнийли цеолитлар олиш ва уларнинг тузилишини физик-кимёвий жиҳатдан тадқиқ қилиш;

пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш реакцияси учун турли усулларда турли таркибли цеолитли катализаторлар олиш ва уларнинг фаоллигини физик-кимёвий (термик, рентгеноструктуравий, электрон-микроскопик, хроматографик анализ ва ИҚ-спектроскопия) усулларда ўрганиш;

олинган катализаторларнинг текстуравий ва физик-кимёвий характеристикаларини аниқлаш ва уларни пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш жараёнига тадбиқ этиш;

тадқиқот учун танлаб олинган юқори кремнийли цеолитли катализаторларда метан, этан, пропан, н-бутан, изо-бутан таркибли тўйинган углеводородлардан бир ядроли ва кўп ядроли ароматик бирикмалар олиш жараёнининг физик-кимёвий асосларини ўрганиш ва мақбул шароитни танлаш;

яратилган катализаторни қўллаган холда, асосан пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида бир ядроли ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олишнинг илмий асосларини ва технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида пропан-бутан фракцияси, Навбахор тумани бентонити, катализаторлар учун металллар тузлари ва оксидлари олинган.

Тадқиқотнинг предметини пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш жараёни учун янги катализаторлар ишлаб чиқиш ва олинган катализаторларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ҳамда бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физикавий, кимёвий, физик-кимёвий (рентгеноструктуравий, электрон-микроскопик, хроматографик

тахлил ва ИҚ-спектроскопия) ҳамда олинган тажриба натижаларини статистик қайта ишлашнинг математик усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашёлардан турли таркибли юқори кремнийли цеолит катализаторлари олинган ва уларнинг тузилиши, фаол марказларининг табиати аниқланган;

танланган юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализаторларнинг каталитик фаоллигининг уларнинг структур ва морфологик тузилишига боғлиқлигини текшириш учун пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз моно ва кўп ҳалқали ароматик углеводородларга каталитик ароматлаш жараёнида катализаторларнинг текстуравий ва физик-кимёвий характеристикалари орасидаги боғлиқлиги аниқланган;

пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш реакциясида турли таркибда ва турли усулларда олинган цеолитли катализаторларнинг ароматлаш реакциясининг бориш қонуниятлари асосида каталитик тизимларнинг мақбул таркиби аниқланган;

гидротермал қайта ишлаш усулида олинган юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган қуйидаги $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибга эга бўлган катализаторнинг барқарорлик хоссаси юқорилиги, яъни коксланиш даражаси пастлиги аниқланган;

маҳаллий хомашёлар асосида яратилган катализатордан фойдаланиб пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш натижасида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш жараёнининг технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

Пропан-бутан фракцияларидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш жараёни учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга булган катализаторлар таркиби яратилган ҳамда олинган катализатор иштирокида пропан-бутан газларини ароматлаш реакцияси тезлигига турли омилларнинг таъсири ва реакциянинг кинетик қонуниятлари асосида жараён боришининг мақбул шароити танланган;

маҳсулот унуми бўйича реакциялар боришининг мақбул шароитлари аниқланиб, жараённинг энергия ва ресурстежамкор, кам чиқиндилисиз технологияси ишлаб яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Синтез қилинган моддаларни таркиби, тузилиши ва хоссалари газ суюқлик хроматографияси, ИҚ-спектроскопия, элемент анализ, рентгенографик ва дериватографик анализ усулларида аниқланганлиги, тадқиқот усулларида ишлатилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги ҳамда назарий ва экспериментал натижаларнинг ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокида катализаторлар иштирокида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш реакциялари учун $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган ва барқарорлиги юқори бўлган катализатор яратилганлиги, унинг кислотали хоссалари, ғоваклиги, сирт юзаси, фаол марказларининг тузилиши ва жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилганлиги ҳамда янги катализаторларни олиш ва улар асосида пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокида катализаторлар иштирокида ароматлаш технологик схемаси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёлар асосида олинган катализаторларни қўллаб пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокида катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш технологик схемаси ишлаб чиқилганлиги натижасида органик синтез учун муҳим бўлган бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш имкониятини оширишга, пропан-бутан фракциясидан унумли фойдаланишга ва экологик муаммоларнинг маълум даражада ечим топишига, энергетик, иқтисодий, экологик ва табиий хомашё сарфлари тежалишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокида катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Маҳаллий хом ашёлар асосида олинган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи»нинг 2022 йил 18 ноябрдаги 991/GK-11-сон маълумотномаси). Натижада, янги катализатордан фойдаланиш пропан-бутан фракциясидан бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш ва иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берган;

Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокида маҳаллий хом ашёлар асосида олинган катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш технологияси, Муборак газни қайта ишлаш заводида амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи»нинг 2022 йил 18 ноябрдаги 991/GK-11-сон маълумотномаси). Натижада, $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализатор ёрдамида пропан-бутан фракциясидан каталитик ароматлаб, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари маъруза кўринишида 1 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик диссертациялари асосий

илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 13 та мақола, жумладан, 8 та республика ва 5 та хорижий журналларда нашр этилган.

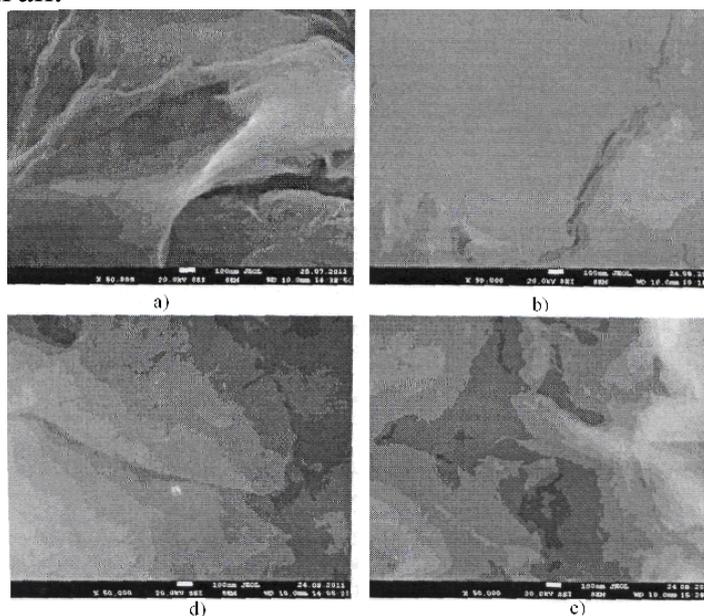
Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўрт боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида ўтказилган тадқиқотнинг 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 очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Пропан-бутан фракциясини ароматлашнинг ҳозирги ҳолати ва истиқболлари (адабиётлар шарҳи)» деб номланган биринчи бобида хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил ёритилган.

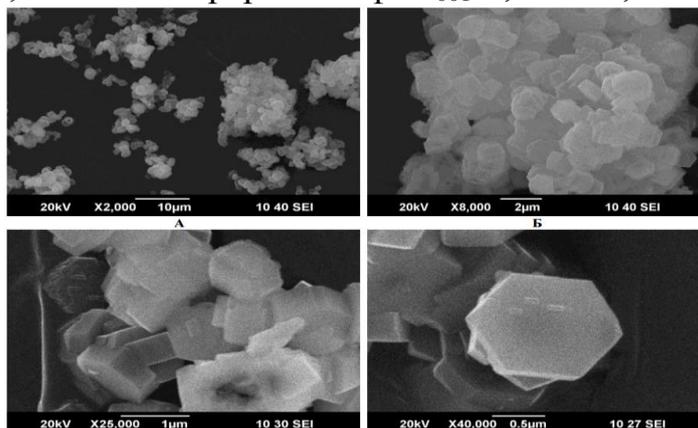
Диссертациянинг «Пропан-бутан фракциясини оксидловчиларсиз ароматлаш учун катализатор таркибини танлаш, уларнинг физик-кимёвий ва текстур характеристикалари ва реакция маҳсулотлари таҳлили» деб номланган иккинчи бобида пропан-бутан фракциясини оксидловчиларсиз ароматлаш реакциясининг кинетик қонуниятларини 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.



1-расм. Бентонит намуналарининг электрон микросурати

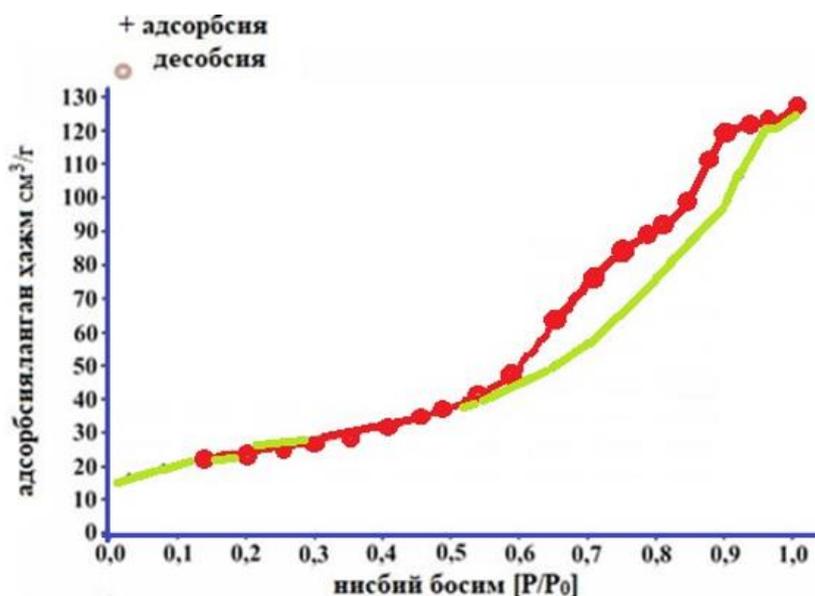
а) табиий бентонит; б) бойитилган бентонит; д) 0,1 моль/л ли HNO_3 билан фаоллаштирилган бентонит намунаси; е) 1,8 моль/л ли HNO_3 билан фаоллаштирилган бентонит намунаси

Н-бентонит ва юқори кремнийли цеолитнинг текстур характеристикалари мос равишда қуйидагига тенглиги аниқланди: $S_{\text{сол}}=72,0$ ва $170,0 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{говак}} = 0,107$ ва $0,178 \text{ см}^3/\text{г}$ (сув адсорбцияси бўйича $V = 0,26$); $d_{\text{g}^{\circ}\text{ovak}}=50$ ва 80 \AA ; текисликлараро масофа d_{001} -9,8 ва $17,6 \text{ \AA}$.

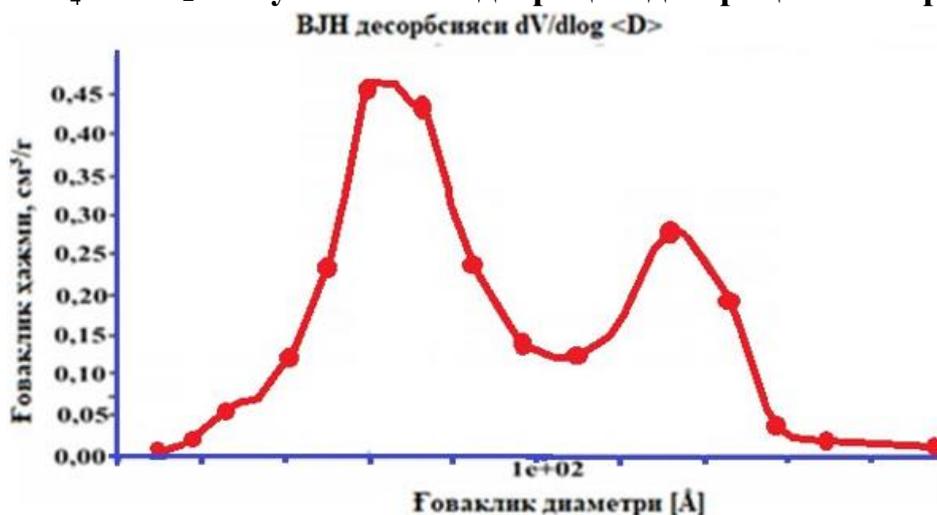


2 - расм. Бентонитдан олинган мезоғовакли сорбентнинг сканирловчи электрон микроскопия усулида олинган микрофотосурати: 2000 марта (А), 8000 марта (Б), 25000 марта (А) ва 40000 марта (Б) катталаштириш

Текширилаётган бентонит тузилиши таҳлили сканирловчи электрон микроскопия усулида амалга оширилди. Намуналар таркиби ва тузилишининг ўзига хослиги рентгендифрактометрлик ва термик таҳлиллар ёрдамида текширилди. Солиштира сирт юзаси аргоннинг иссиқлик десорбцияси бўйича хроматографик усулда аниқланди. Адсорбцион хусусияти сув ва бензол буғлари десорбцияси бўйича статистик шароитда эксикатор усулида ўрганилди. Дисперс таркибини аниқлаш учун седиментацион таҳлил усулидан фойдаланилди. Намуналарнинг электрон микрофотосуратлари 2-расмда келтирилган. Катализатор намуналарнинг адсорбция-десорбция изотермалари ва ўлчами бўйича (ВН усули бўйича) ғовакларнинг тақсимланишини кўрсатувчи эгри чизиқлар қуйидаги 3-4-расмларда келтирилган.

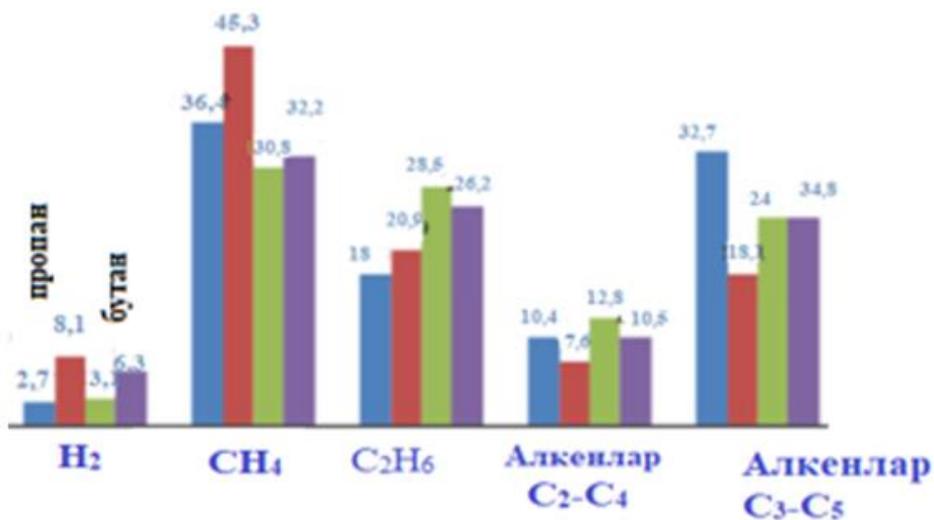


3-расм. $\text{MoO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ намунасининг адсорбция-десорбция изотермаси

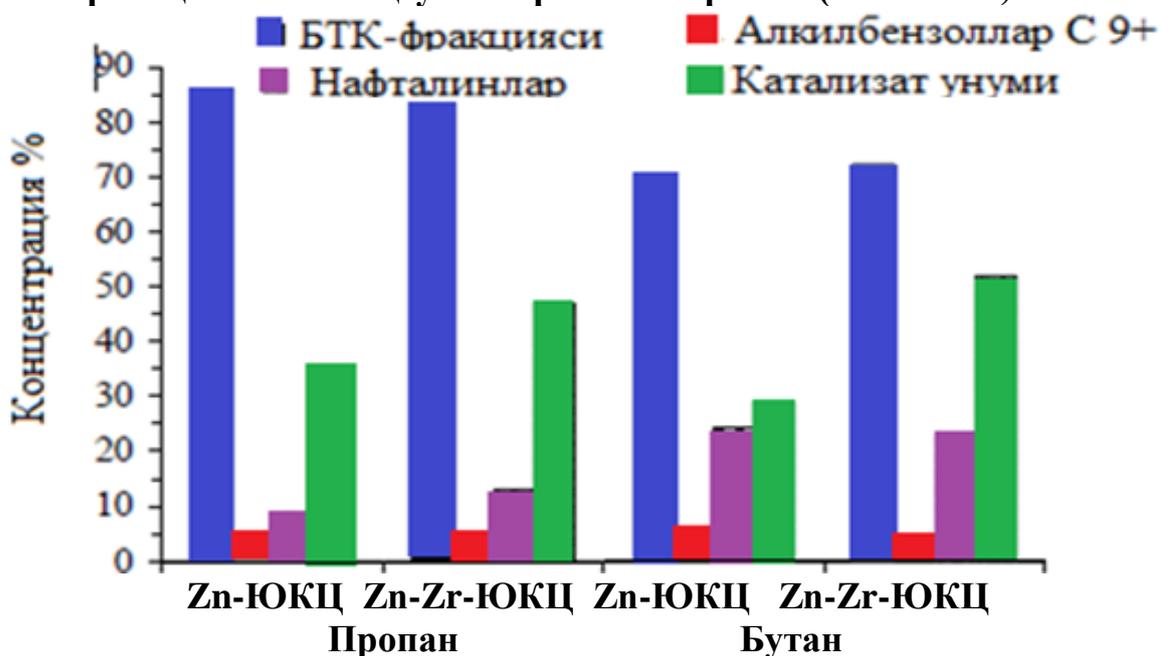


4-расм. $\text{MoO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ намунаси учун ўлчами бўйича ғовакларнинг тақсимланиш эгри чизиғи

Диссертациянинг «Ғажриба натижалари ва уларнинг муҳокамаси» деб номланган учинчи бобида жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва реакциянинг мақбул шароити танланган. Пропан ва бутаннинг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга конверсиясининг муҳими бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унумини ошириш ва метан ҳамда этаннинг ҳосил бўлишини камайтиришдан иборат. 5-расмда пропан ва бутан фракциясининг цеолитли катализаторларда оксидловчилар иштирокисиз ароматланиш реакциясининг газ маҳсулотлари таркиби келтирилган. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз цеолитли катализаторларда бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматлаш реакцияси суюқ маҳсулотларининг таркиби ва катализат унуми ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 6-расмда келтирилган.



5-расм. Пропан ва бутаннинг цеолитли катализаторларда ароматланиш реакцияси газ маҳсулотларининг таркиби (T = 600 °C)



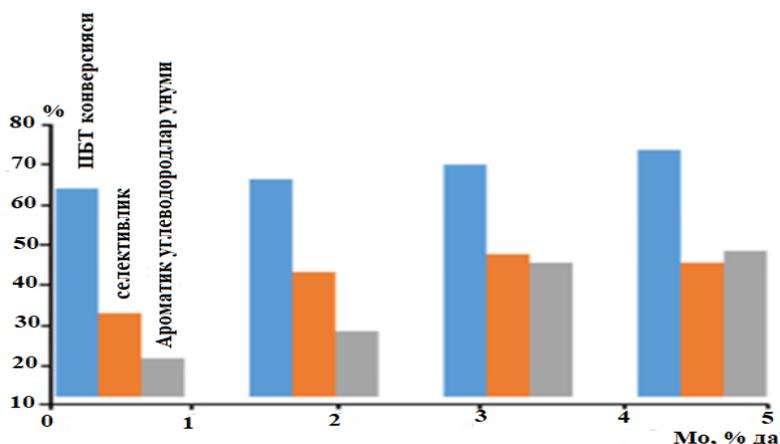
6-расм. Пропан ва бутанларнинг цеолитли катализаторларда оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматланиш реакциясида суяқ маҳсулотларининг таркиби (T=600 °C).

Тадқиқотлар натижасида катализат таркибида бир ядроли ароматик углеводородлар (бензол, толуол ва ксилоллар-фракция (БТК-фракция)) ва кам миқдорда кўп ядроли алкилбензоллар, нафталин ва алкилнафталинлар борлиги исботланди.

Газсимон маҳсулотлар асосан метан ва этандан, шунингдек, кам миқдорда водород, пропандан пентангача алканлар ва этилендан изо-бутенгача бўлган алкенлардан иборат. Юқорида қайд этилганлардан кўриниб турибдики, бензол, толуол ва ксилоллар фракцияси бутанга нисбатан пропаннинг каталитик ўзгариши натижасида кўпроқ ҳосил бўлади.

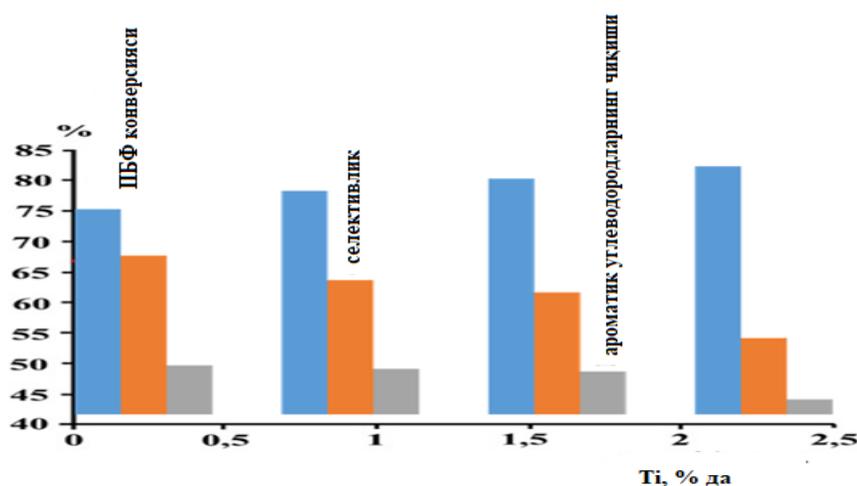
Маълумки, молибден пропан-бутан фракцияни ароматлашда самарали воситадир. Молибден ўз ичига олган цеолитнинг каталитик хусусиятларини батафсил ўрганиш учун 0,006 соат/м³ ҳажмий тезликда 600 °C ҳарорат ва

молибден таркибига қараб пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар ёрдамида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматлашда пропан-бутан фракцияси конверсияси, селективлик ва ароматик углеводородлар унумдорлигининг ўзгариши ҳақида маълумотлар олинган (7-расм). Олинган натижалар шуни кўрсатадики молибден концентрацияси ортиши билан конверсия кучаяди. Бироқ, ароматик углеводородларнинг унуми паст бўлади.



7-расм. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматлашда бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унуми ва селективлигига молибден миқдорининг таъсири

Суяқ пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби катализатордаги титан таркибига қараб ўзгаради (8-расм). Шундай қилиб, Титан концентрациясининг ошиши билан кўп ядроли углеводородларнинг таркиби: бензолнинг 27,0 дан 35,4% гача кўтарилиши кўзатилади.



8 – расм. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли углеводородларга ароматлашда ароматланиш параметрларининг титан таркибига боғлиқлиги. Харорат 600 °С .

Темир мис ва темир сақлаган катализаторда пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз ароматлаш бўйича маълумотлар 9-расмда келтирилган. Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,2 дан 0,7% гача бўлган катализатордаги мис таркибининг ошиши билан (1-жадвал) қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

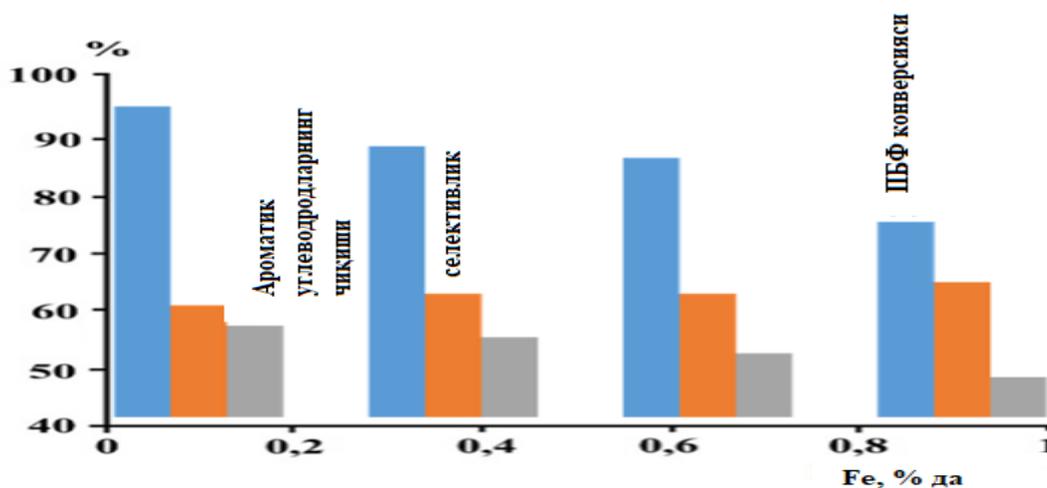
- пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз конверсияси пасаяди;
- аралашма таркибидаги метаннинг унуми камаяди;
- умумий жараённинг селективлиги ошади.

Бироқ, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унуми ўзгармайди. Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби мис таркибига боғлиқ.

1-жадвал

Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш жараёнининг катализатор таркибидаги мис миқдorigа боғлиқлиги. Харорат 600 °С, 0,006 соат/м³ да

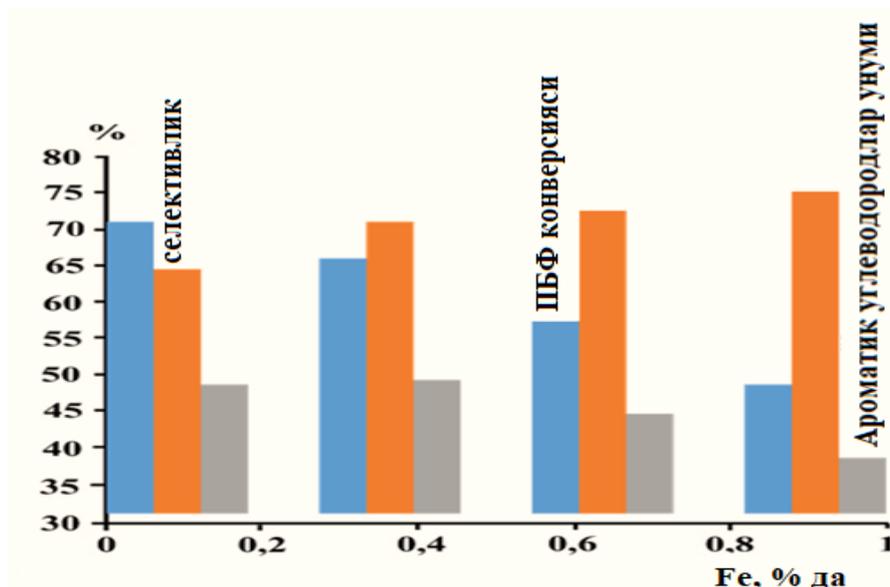
Катализатор таркибидаги мис миқдори, %	Ароматик углеводородлар %						
	ΣC ₅	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	ΣC ₈ H ₁₀	ΣC ₉ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₊
	0,3	47,8	37,8	7,6	3,8	26,7	10,2
0,2%	0,4	44,9	42,6	10,6	3,4	20,9	10,3
0,35%	0,7	44,6	43,9	20,8	4,3	10,2	9,0
0,7%	0,6	48,8	43,9	10,4	3,8	9,6	7,5



9-расм. Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар ёрдамида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш индексларининг темир миқдorigа боғлиқлиги. Харорат 600 °С, 0,006 соат/м³ ҳажмий тезликда.

Катализатор таркибига темирнинг киритилиши билан пропан-бутан фракциясининг конверсияси пасаяди, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларнинг танланиши ошади.

Олинган натижалар шуни кўрсатадики ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби темир таркибига боғлиқ холда ўзгаради (10-расм.)



10-расм. Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш индексларининг таркибида рух сақлаган юқори кремнийли цеолитда таркибидаги темир миқдорига боғлиқлиги. Харорат 600 °С, 0,006 соат/м³ ҳажмий тезликда

2-жадвал

Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш катализатори суюқ маҳсулотлари таркибининг темир миқдорига боғлиқлиги. Харорат 600 0,006 соат/м³ ҳажмий тезликда

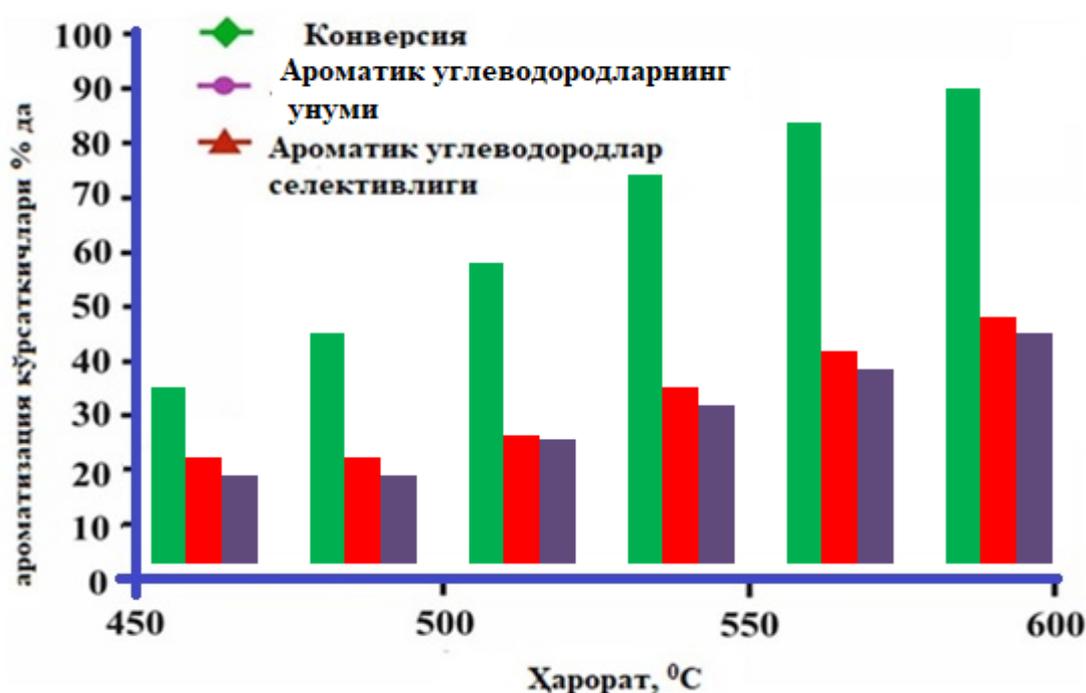
Катализатор таркибидаги темир миқдори, %	Ароматик углеводородлар %						
	ΣC ₅	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	ΣC ₈ H ₁₀	ΣC ₉ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₊
-	-	34,2	33,8	11,2	0,2	11,8	8,8
0,1%	-	30,6	36,2	17,2	2,2	7,9	6,0
0,25%	0,2	29,7	44,6	14,6	1,7	4,6	3,9
0,5%	0,5	21,6	48,3	19,5	3,2	3,6	3,8
1,0%	0,9	33,8	46,9	13,0	0,7	3,2	1,9
2,0 %	1,5	23,8	49,4	20,0	2,8	1,8	2,2

Натижаларни доимий ҳажмий тезликда таққослаш таркибида рух сақлаган юқори кремний цеолитнинг турли хил темир таркиби билан каталитик хусусиятларини сифат жиҳатидан солиштириш ва оптимал промотор концентрациясини аниқлаш имконини беради.

Пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз бир ва кўп ядроли ароматик углеводородларга ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,1 дан 2,0% гача бўлган катализатордаги мис таркибига боғлиқлигини ўрганишда мис миқдори ортиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

- пропан-бутан фракциясининг оксидловчилар иштирокисиз конверсияси 72,1% дан 50,6% гача камаяди;
- аралашма таркибидаги метаннинг унуми 13,6% дан 5,7% гача камаяди.

Қуйидаги 11-расмда пропанни оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида ароматлаш реакциясида пропаннинг конверсиясига, бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унумига ва селективлигига ҳароратнинг таъсири келтирилган.



11-расм. Ароматлаш реакциясида пропаннинг конверсиясига, ароматик углеводородлар унумига ва селективлигига ҳароратнинг таъсири

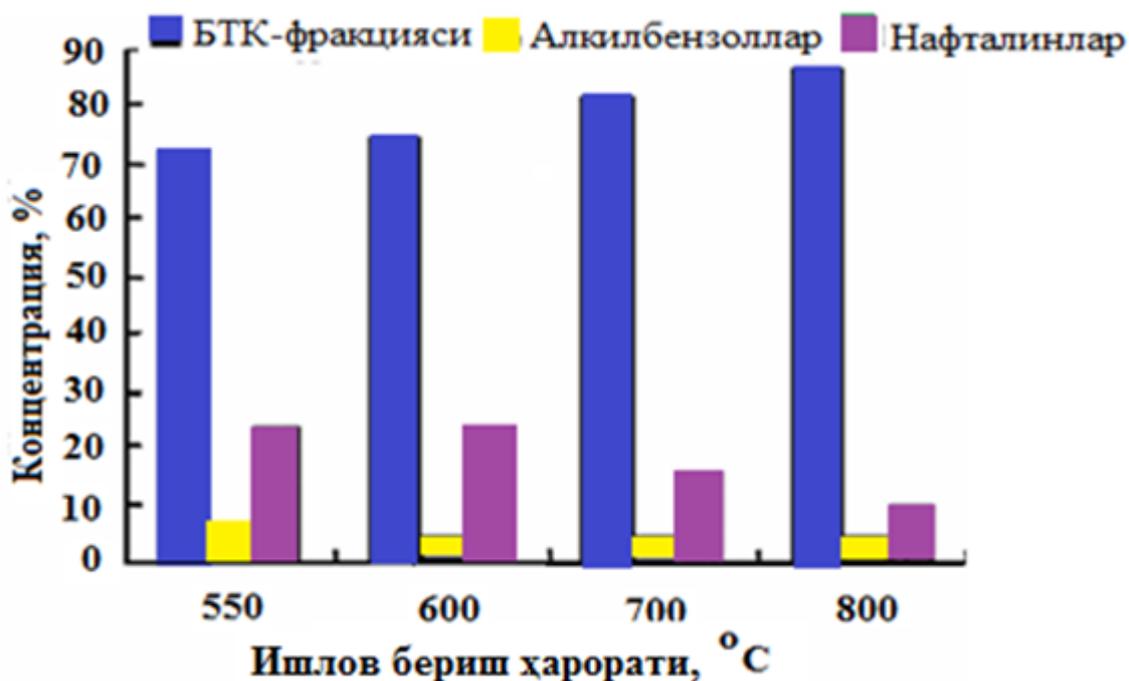
Илмий иш натижалари шуни курсатадики пропаннинг конверсияси 500⁰C да бошланиб 600⁰C ва ундан юқорида мақсадли маҳсулотлар – бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар ҳосил бўлади.

Олинган илмий иш натижаларига асосланиб $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализатори иштирокида пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз моно ва кўп ядроли ароматик углеводородларга каталитик ароматлаш жараёнида қўлланилиш имкониятлари кўриб чиқилди. Механокимёвий ишлов берилгандан сўнг цеолитнинг структураси ва кислоталиликнинг ўзгариши катализаторнинг каталитик хоссаларининг ўзгаришига олиб келади.

Гистограммалардан кўриниб турибдики, $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ реакция натижасида кўп миқдордаги бензол-толуол-ксилол фракцияси ҳосил

бўлади ва унинг суяқ маҳсулотдаги улуши 69 % дан ортиқни ташкил этади. Бундай ҳолда, $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализаторини қиздириш ҳароратининг ошиши билан унинг катализдаги миқдори ортади.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида, пропанни моно ва полихалқали ароматик углеводородларга каталитик ароматлашда 600°C ҳароратда $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализаторга ишлов бериш пропаннинг конверсияланиш жараёнида катализаторнинг умумий ва ароматловчи фаоллигининг ошишига олиб келади деган хулосага келиш мумкин.



12-расм. Пропан конверсияси натижасида ҳосил бўлган суяқ маҳсулотлар таркиби миқдорининг $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализаторлар куйдирилиш ҳароратига боғлиқлиги

Диссертациянинг «Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида бир ва кўп ядроли ароматик бирикмалар олиш технологияси» деб номланган тўртинчи бобида пропан бутан-фракциясини каталитик ароматлаб моно ва кўп халқали ароматик углеводородлар олиш технологиялари ёритилган.

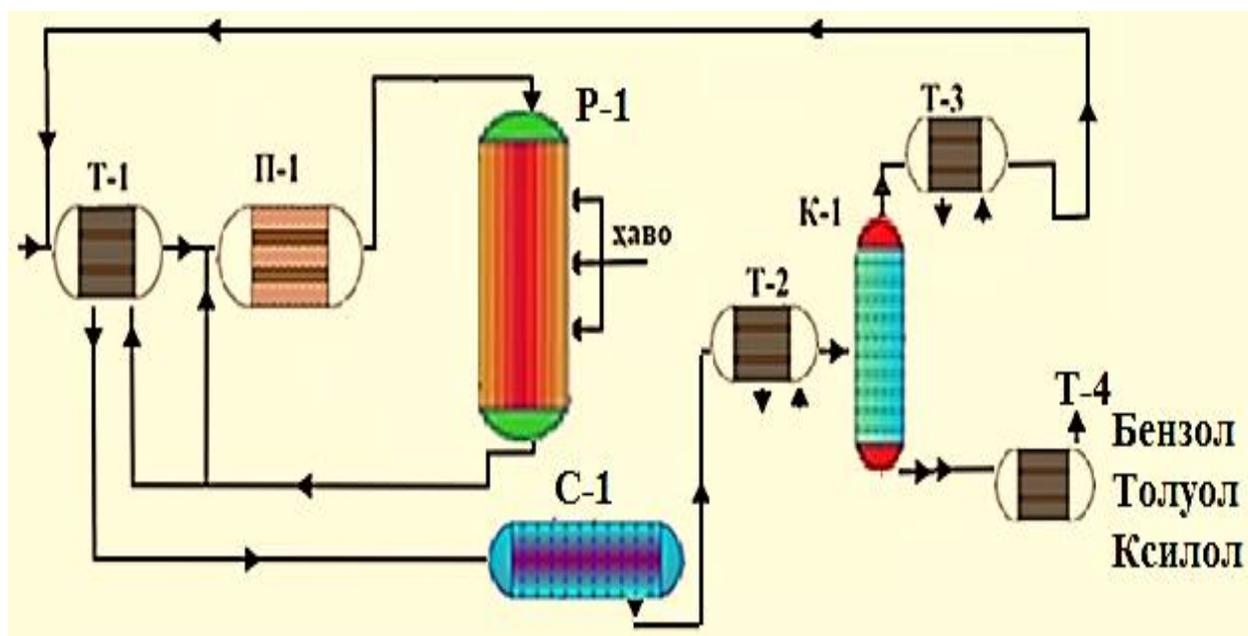
Пропан-бутан фракциясини оксидловчиларсиз каталитик дегидроароматлаш реакцияси технологик тизимига хом-ашё тизимдаги барқарорлаш жараёнидан Т-1 змеевикли иситкичга узатилади. Т-1 змеевикли иситкич алмашилиш аппаратида иситувчи агент сифатида реактордан чиқадиган юқори ҳароратли газ аралашмасидан фойдаланилади. Иситкичга киришда хом-ашё ҳарорати 25-35 °C ташкил қилади. Қиздирилган пропан-бутан аралашмаси иситкич алмашилиш аппаратидан сўнг 150 °C ҳароратда қиздириш учун мўлжалланган П-1 қувурли печга узатилади. Қувурли печда ёқилғи сифатида тизимда қайта ишланадиган газ аралашмаларидан фойдаланилади. Газ аралашмаси П-1 қувурли печда 700-750°C гача қиздирилиб кейинги буғ фазада каталитик дегидроароматлаш жараёни учун

$P=0,1\text{МПа}$ босим остида ва $T=600^\circ\text{C}$ ҳароратда ишловчи заррачаларининг ўлчами $0,5-1,0\text{ мм}$ бўлган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализатор билан тўлдирилган P-1 реакторига $v_{\text{CH}_4} = 600\text{ соат}^{-1}$ ҳажмий тезликда узатилади.

Газ аралашмаси дегидроароматлаш жараёнидан сўнг юқори ҳароратда тизимда қўлланиладиган бирламчи змеевикли иситкичга T-1 иситувчи агент сифатида узатилади.

Змеевикли иситиш қурилмасида иситувчи агент сифатидан фойдаланилган конверсияланган газ аралашмаси T-1 орқали ўтиб, совитилган ҳолда сепаратор қурилмасига ўтади.

Сепараторда углеводородли газларнинг катализатордан ажратиш содир бўлади. Сепараторда ажратилган газсимон аралашма ёқилғи тармоғига йўналтирилади.



13-расм. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида бир ва кўп ядрولي ароматик бирикмалар олиш технологик схемаси

Сепаратор остки қисмидан ажратиб олинган суяқ катализат T-2 қувурли иссиқлик алмашиниш қурилмасида қиздирилади. Қиздирилган суяқ катализат K-1 барқарорлаштириш колоннасига қайта ишлаш учун узатилади.

Барқарорлаштириш колоннаси K-1 юқори қисмидан T-3 иссиқлик алмаштиргич орқали совутилиб, кейин маҳсулотларнинг асосий қисми жараёнга қайтариледи. Қайта ишланган суяқ компонент фракцияларга ажралиб энгил учувчи компоненти бирламчи қайта ишланадиган пропан-бутан фракцияга қўшиб узатилади. Барқарорлаштириш колоннаси K-1 пастки қисмида ажратилган куб колдиғи, яъни бензол-толуол-ксиллол фракцияси T-4 совуткичда совитилади ва йиғиш сиғимларига юборилади.

ХУЛОСА

1. Маҳаллий хомашё асосида пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш реакцияси учун юқори кремнийли цеолитлар асосида таркибида молибден сақловчи катализаторлар танланди ва уларнинг тузилиши, таркиби физик-кимёвий жиҳатдан тадқиқ қилинди.

2. Пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаб бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш реакцияси учун турли усулларда олинган турли таркибли цеолитли катализаторларнинг таркиби ва фаоллиги физик-кимёвий (термик, рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик анализ ва ИҚ-спектроскопия) усулларда ўрганилди.

3. Танланган юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализаторларнинг каталитик фаоллигининг уларнинг структур ва морфологик тузилишига боғлиқлигини текшириш учун пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз моно ва кўп ҳалқали ароматик углеводородларга каталитик ароматлаш жараёнида катализаторларнинг текстур ва физик-кимёвий характеристикалари ўрганилди.

4. Пропан-бутан фракциясини оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш реакциясида турли таркибда ва турли усулларда олинган цеолитли катализаторларнинг ароматлаш реакциясининг бориш (ўзгариш схемаси, дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакциянинг кинетик модели, конверсия тезлигига ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири) қонуниятларини ўрганиш асосида реакциянинг мақбул шароити ($P=0,1\text{МПа}$, $T=600^{\circ}\text{C}$, катализатор заррачаларининг ўлчами $0,5-1,0\text{ мм}$, $0,006\text{ соат/м}^3$ ҳажмий тезликда $V=600\text{ соат}^{-1}$) аниқланди.

5. Маҳаллий хомашёлар асосида яратилган катализатордан фойдаланиб пропан-бутан фракциясидан оксидловчилар иштирокисиз катализаторлар иштирокида каталитик ароматлаш натижасида бир ва кўп ядроли ароматик углеводородлар олиш жараёнининг технологияси ишлаб чиқилди ва амалиётга жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.23/30.07.2022.К/Т.150.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ ИНСТИТУТЕ ИННОВАЦИОННО-
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФ РАШИДОВА**

ХОЛЛИЕВ ШАМСИДДИН ХУДОЙБЕРДИЕВИЧ

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ
ФРАКЦИИ НА БАЗЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

02.00.14- «Технология органических веществ и материалов на их основе»

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

Тошкент – 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2023.1.PhD/T2044.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (<https://tik-titi.uz>) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

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

Официальные оппоненты: **Мурадов Музаффар Мурадович**
доктор технических наук, профессор

Таджиев Панжи Джавлиевич
доктор технических наук, доцент

Ведущая организация: **Наманганский инженерно-технологический университет**

Защита диссертации состоится 18 02 2023 года в 16⁰⁰ часов на заседании Учёного совета PhD.23/30.07.2022.К/Т.150.01 при Ташкентском инновационном химическо-технологическом научно-исследовательском институте (Адрес: 100104, г. Ташкент, ул. Бешкургон, 10. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71, e-mail::tiktitimm@gmail.com)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского инновационного химическо-технологического научно-исследовательского института (зарегистрирована за № 3). Адрес: 100104, г. Ташкент, ул. Бешкургон, 10. Тел.: (99890)317-72-77, факс:(99895)515-77-71, e-mail::tiktitimm@gmail.com

Автореферат диссертации разослан 2 02 2023 года.
(протокол реестра рассылки № 3 от 2 02 2023 г.).



С. Машарипов
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней, к.т.н., проф.

Н.Ф.Юсупова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению учёных степеней, к.т.н., доц.

А.С.Сиддиков
Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению учёной
степени, д.т.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в настоящее время большая часть пропан-бутановой фракции используется в качестве моторного топлива без химической обработки. Однако при химической переработке пропан-бутановых фракций могут быть получены ароматические соединения бензола, толуола и ксилолов, которые считаются важным сырьем в производстве синтетических волокон, пластмасс, фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов, красок, различных каучуков и т. д. Важно создать и разработать катализаторы с высокой селективностью, активностью и стабильностью для эффективного использования пропан-бутановой фракции в производстве ароматических углеводородов и в процессе ароматизации.

На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется научному обоснованию решения по получению цеолитных катализаторов химической переработки пропан-бутановой фракции, в том числе: подбор микропористых активированных цеолитных катализаторов на основе местного сырья, улучшение их текстурно-структурных свойств, использование активированных цеолитных катализаторов из пропан-бутановой фракции без участия окислителей и определение альтернативного температурного режима процесса получения полиядерных ароматических углеводородов; зависимости выхода продуктов от природы и состава катализаторов, способа приготовления катализаторов и условий проведения реакции, разработке технологии получения ароматических одно- и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей.

В нашей республике достигаются научные и практические результаты в части модернизации нефтегазовой промышленности, локализации экспертно-сырьевой базы производственных предприятий на основе новых материалов, получения на их основе ароматических углеводородов и использования их в различных областях промышленности. Органической химической промышленности, а также отказ от использования пропан-бутановой фракции в качестве моторного топлива.

В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан поставлены важнейшие задачи, такие как «Поднятия промышленности на новый качественный уровень, полной переработки местного сырья, ускорения производства готовой продукции, освоения новых видов продукты и технологии»². В связи с этим большое значение имеет получение одно- и многоядерных ароматических углеводородов путем каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов, полученных из местного сырья.

Данное диссертационное исследование в определенной мере служит реализации задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан

²Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О Программе развития химической промышленности в 2017-2021 годах», ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», ПП-4302 от 1 мая 2019 года «О мерах по дальнейшему развитию промышленной кооперации и расширению производства востребованной продукции», ПП-4335 от 23 мая 2019 года «О дополнительных мерах по ускоренному развитию промышленности строительных материалов», а также других нормативно-правовых актах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Научно-исследовательские работы по каталитическим превращениям пропан-бутановой фракции и созданию технологий получения одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов, олефинов и высокомолекулярных алканов на их основе проводились учёными как Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А., Туктин Б., Шаповалова Л. Б., Егизбаева Р. И., Шаповалов А. А, Мамонов Н. А. Фадеева Е. В., Григорьев Д. А., Михайлов М. Н., Кустов Л. М., Алхимов С. А., Цыганова Е.И., Шекунова В.М, Александров Ю.А., Филофеев С.В., Лелеков В.Е. Ганбарова Е.А., Алиев Т.А., Мамедов С.Э., Махмудова Н.И. Xiao, H.; Zhang, J.; Wang, X.; Zhang, Q.; Xie, H.; Han, Y.; Tan, Y. A, Asaftei, I.V.; Lungu, N.C.; Birsa, M.L.; Sarbu, L.G.; Ignat, M.; Sandu, I.G, Niu, X.; Gao, J.; Miao, Q.; Dong, M.; Wang, G.; Fan, W.; Qin, Z.; Wang, J, Xue, Y.; Li, J.; Wang, S.; Cui, X.; Dong, M.; Wang, G.; Qin, Z.; Wang, J.; Fan, W, А.Г.Степанов, С.Р. Расулов, А.Ф.Ахметов, С.М.Туробжонов, Н.И.Файзуллаев и др.

Ими изучены соответствие конверсии пропан-бутановой фракции в ценные жидкие продукты, создание катализаторов реакций ароматизации и технологий процесса, получение моно- и полициклических ароматических углеводородов с наличием цеолитных катализаторов, селективность того или иного продукта. к строению, составу и кислотным свойствам цеолитов.

Проведено много исследований процесса каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полициклические ароматические углеводороды, но стабильных, дешевых и активных катализаторов с высокой производительностью и селективностью пока не создано.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, в котором выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках прикладного проекта

«Новые методы синтеза, испытания и переработки природных и синтетических материалов» и ОТ-А12-46 «Создание катализаторов реакции оксиконденсации метана на основе местного сырья, исследование и оптимизация процесса» плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета (2017-2018).

Цель исследования заключается в теоретическом а также разработка технологии получения каталитических одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции без участия окислителей в присутствии катализаторов.

Задачи исследования:

получение высококремнистых цеолитов для реакции получения каталитических одно- и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции на основе местного сырья в присутствии катализаторов без участия окислителей и исследование физико-химических свойств их структуры;

получение цеолитных катализаторов различного состава для реакции получения одно- и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей и изучение их активности физико-химическими (термическая, рентгеноструктурная, электрон-микроскопическая, хроматографическая и ИК-спектроскопия) методами анализа;

определить текстурные и физико-химические характеристики полученных катализаторов и внедрение их в процессе получения одно- и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей;

изучение физико-химических основ процесса получения одно- и многоядерных ароматических соединений из предельных углеводородов, содержащих метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, на выбранных для исследований высококремнистых цеолитных катализаторах и выбор оптимальных условий;

разработка научных основ и технологии получения одно- и многоядерных ароматических углеводородов с использованием созданного катализатора преимущественно из пропан-бутановой фракции без участия окислителей.

Объектами исследования являются пропан-бутан, содержащийся в нефтяных спутниках месторождения Северный Шортан, Навбахорского района, соли металлов и оксиды для катализаторов.

Предметом исследования является разработка новых катализаторов процесса каталитической ароматизации из пропан-бутановой фракции без участия окислителей, а также изучение состава, строения, физико-химических свойств полученных катализаторов и разработка технологии для получения одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов.

Методы исследования. В диссертации использованы физические, химические, физико-химические методы (рентгеноструктурный, электронно-

микроскопический, хроматографический анализы и ИК-спектроскопия) и математические методы статистической обработки результатов экспериментов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

из местного сырья получены высококремнистые цеолитные катализаторы различного состава, определена их структура и природа активных центров;

с целью проверки зависимости каталитической активности выбранных катализаторов с высокой производительностью и селективностью от их структурно-морфологического строения изучены текстурные и физико-химические характеристики катализаторов в процессе каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полициклические ароматические углеводороды без участия окислителей;

в каталитической реакции ароматизации пропан-бутановой фракции без участия окислительных катализаторов определяли оптимальный состав каталитических систем, исходя из закономерностей реакции ароматизации цеолитных катализаторов, полученных в разном составе и разными методами;

с использованием впервые полученного $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ выход и селективность ароматических углеводородов, полученных при температуре 600 °С, при получении одно- и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановых углеводородов, содержащихся в нефтяных спутниковых газах, катализатора составляет 36,4% и 48,4% соответственно, а при повышении температуры до 600 °С выход ароматических углей увеличивается с 36,4% до 49,9%, а селективность увеличивается с 48,4% до 57,6%;

выбранный катализатор следующей формулы $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ при выбранной высокой производительности и селективности обладает высоким свойством стабильности, т.е. низкой скоростью коксования;

разработана технология получения одно- и многоядерных ароматических углеводородов в результате каталитической ароматизации из пропан-бутановой фракции без участия окислителей с использованием катализатора, созданного на основе местного сырья.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

созданы катализаторы нового состава с высокой производительностью и селективностью для получения высокомолекулярных синтетических углеводородов от пентана до нонадекана из синтез-газа, а также, исходя из влияния различных факторов на скорость реакции и кинетических условий протекания реакции, были подобраны оптимальные условия проведения процесса в присутствии подобранного катализатора;

определены оптимальные условия протекания реакций по выходу продуктов, разработана энерго- и ресурсосберегающая, малоотходная технология процесса;

Достоверность результатов исследований подтверждается определением состава, строения и свойств синтезированных веществ методами газожидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного и дериватографического методов анализа, современностью оборудования, используемого в методах исследования, а также совместимостью теоретических и экспериментальных результатов с производственной практикой.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, что состав $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ для реакций получения одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей с созданием катализатора с высокой производительностью и селективностью и высокой стабильностью, изучены его кислотные свойства, пористость, площадь поверхности, строение активных центров и кинетические закономерности процессов, а также как создание технологической схемы получения новых катализаторов и ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей на их основе.

Практическая значимость исследования заключается в том, что в результате разработки технологической схемы каталитической ароматизации из пропан-бутановой фракции без участия окисдантов с использованием катализаторов, полученных на основе местного сырья, можно повысить возможность получения одно- и многоядерных ароматических углеводородов, важных для органического синтеза, для эффективного использования пропан-бутановой фракции и в определенной степени для решения экологических проблем, сбережению энергоресурсов, сокращению экономических, экологических и природно-сырьевых расходов сырья.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по получению катализаторов производства одно- и многоядерных ароматических углеводородов путем каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без участия окислителей:

внедрен в производство на АО «Мубаракский ГПЗ» катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ (справка Мубаракского ГПЗ от 18.11.2022 года № 991/GK-11). В результате использование нового катализатора позволило получить из пропан-бутановой фракции одно- и многоядерные ароматические углеводороды и добиться экономической эффективности.

На Мубаракском ГПЗ освоена технология каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции без участия окислителей и в присутствии катализаторов, полученных на основе местного сырья, и технология получения одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов. завод (справка Мубаракского ГПЗ от 18.11.2022 года № 991/GK-11).

В результате каталитическая ароматизация пропан-бутановой фракции с помощью катализатора $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ позволила получить одноядерные и полиядерные ароматические углеводороды.

Апробация результатов исследований. Результаты исследования обсуждены в виде докладов на 12-х международных и 7-ти республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследований. Всего по теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 12 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан к публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD), в том числе в 4 республиканских и 4 зарубежных журналах.

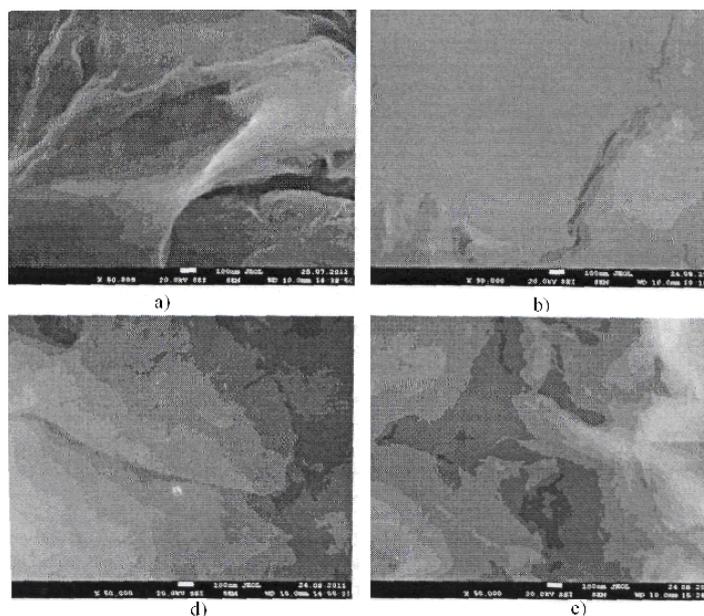
Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во вводной части диссертации обосновывается актуальность и необходимость исследования, описываются цель и задачи, объекты и предметы исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники республики. , констатируется научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, представляются результаты исследования, представлены внедрение, опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

Первая глава диссертации под названием «Современное состояние и перспективы ароматизации пропан-бутановой фракции (обзор литературы)» содержит результаты исследований по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы.

Во второй главе диссертации «Подбор состава катализатора для ароматизации пропан-бутановой фракции без окислителей, их физико-химические и текстурные характеристики и анализ продуктов реакции» экспериментальная установка для изучения кинетических закономерностей реакции ароматизации пропан-бутановой фракции без окислителей, методика проведения опыта и анализа продуктов реакции освещена. Приведены исследования по синтезу катализаторов. Характеристики катализатора исследованы физико-химическими методами. Выход и состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии.



а) природный бентонит; б) обогащенный бентонит; с — образец бентонита, активированный 0,1 моль/л HNO_3 ; д) Образец бентонита, активированный 1,8 моль/л HNO_3

Рис. 1. Электронная микрофотография образцов бентонита.

Установлены следующие текстурные характеристики Н-бентонита и высококремнистого цеолита соответственно: $S_{\text{кол}}=72,0$ и $170,0 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{пор}}=0,107$ и $0,178 \text{ см}^3/\text{г}$ ($V = 0,26$ по адсорбции воды); $d_{\text{изв}}=50$ и 80 \AA ; межплоскостное расстояние $d_{001}=9,8$ и $17,6 \text{ \AA}$.

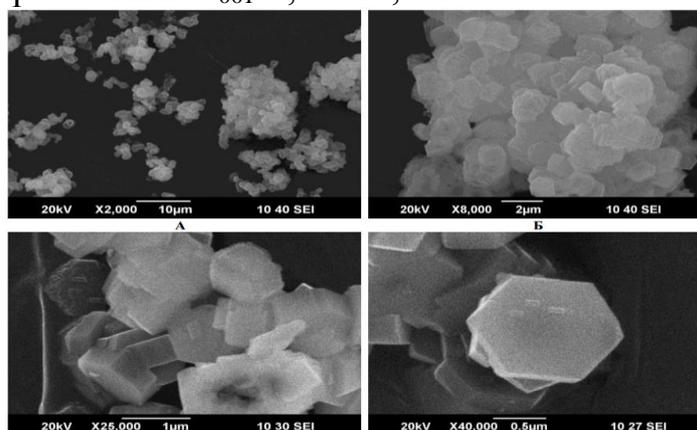


Рис. 2 Сканирующая электронная микрофотография бентонитового мезопористого сорбента: увеличение 2000x (А), 8000x (Б), 25000x (А) и 40000x (Б)

Анализ структуры бентонита проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Специфичность состава и структуры образцов проверяли с помощью рентгенодифрактометрического и термического анализа. Относительную площадь поверхности определяли методом термодесорбционной аргонной хроматографии. Адсорбционную способность изучали эксикаторным методом в статистических условиях десорбции паров воды и бензола. Для определения состава дисперсии использовали метод седиментационного анализа. Электронные

микрофотографии образцов представлены на рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции образцов катализаторов и кривые распределения пор по размерам (по методу ВЖН) представлены на рисунках 3-4 ниже.

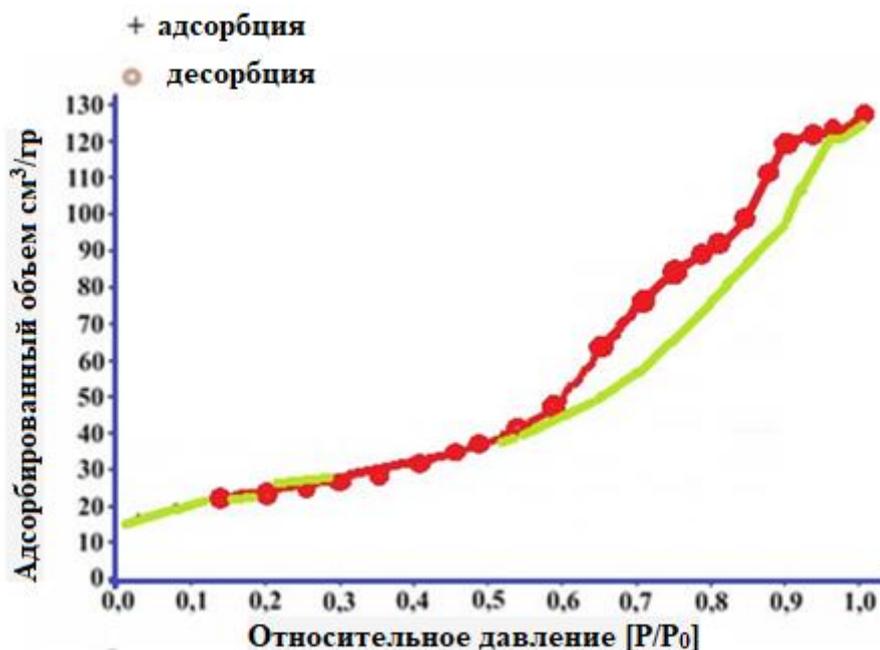


Рис.3. Изотерма адсорбции-десорбции образца $\text{MoO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

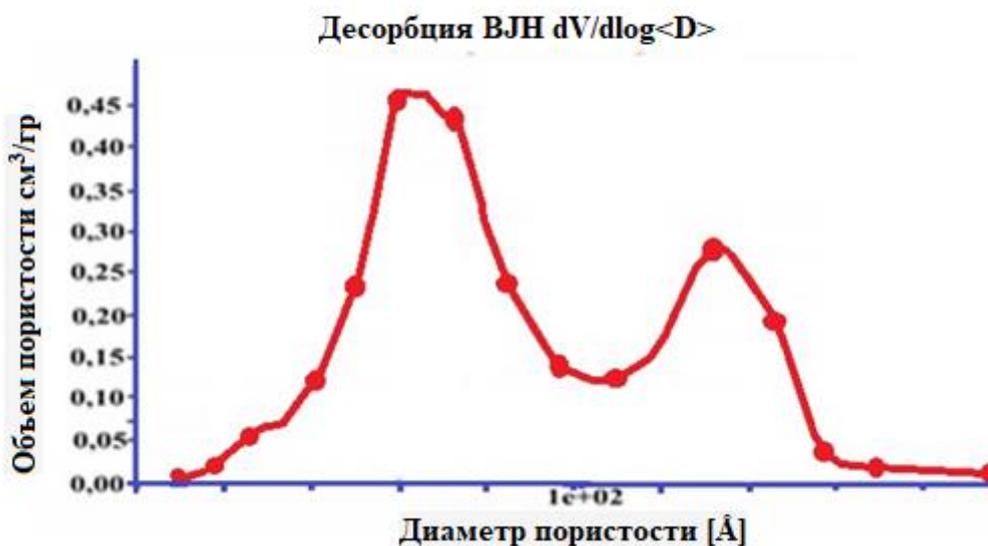


Рис.4. Кривая распределения пор по размерам для образца $\text{MoO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

В третьей главе диссертации под названием «Экспериментальные результаты и их обсуждение» изучены кинетические закономерности процессов и выбраны оптимальные условия реакции. Значение превращения пропана и бутана в моно- и полиядерные ароматические углеводороды без участия окислителей заключается в повышении выхода моно- и полиядерных ароматических углеводородов и снижении образования метана и этана. На рис. 5 представлен состав газовых продуктов реакции ароматизации пропан-бутановой фракции на цеолитных катализаторах без участия окислителей. На

рис. 6 представлены состав жидких продуктов и выход катализатора реакции ароматизации пропан-бутановой фракции в одноядерные и многоядерные ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах без участия окислителей ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

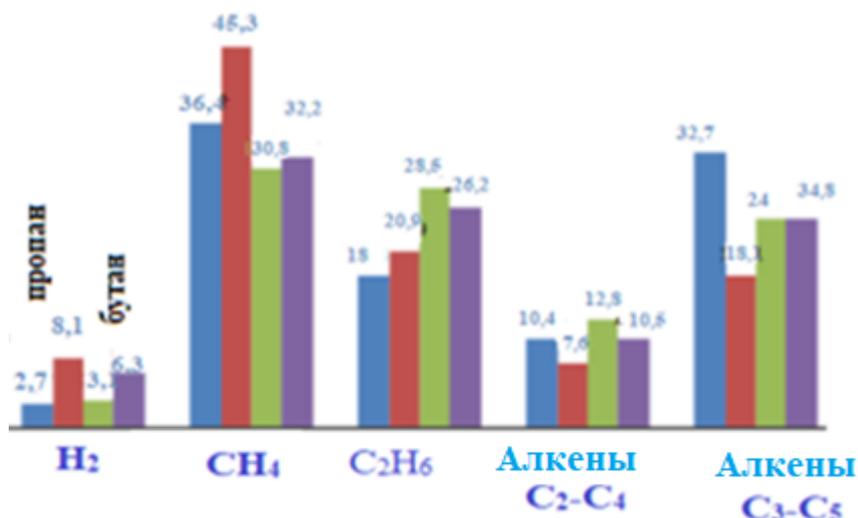


Рис. 5. Реакция ароматизации пропана и бутана на цеолитных катализаторах состав газовых продуктов ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)

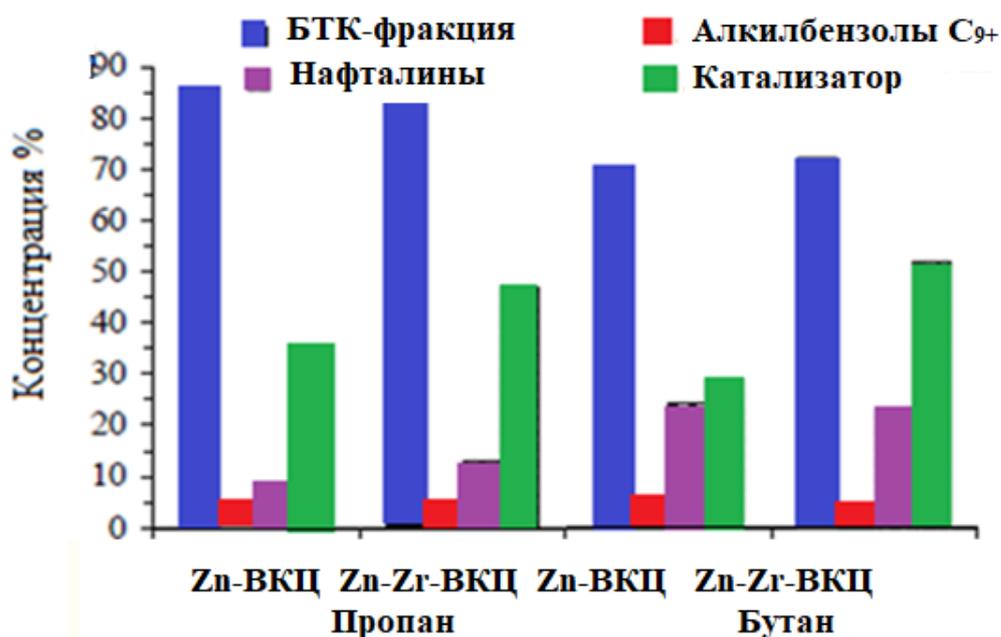


Рис. 6. Состав жидких продуктов пропана и бутанов в реакциях одноядерной и многоядерной ароматизации на цеолитных катализаторах без участия оксидантов ($T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В результате исследований было доказано, что катализатор содержит одноядерные ароматические углеводороды (бензол, толуол и ксилольную фракцию (БТК-фракцию)) и небольшое количество многоядерных алкилбензолов, нафталин и алкилнафталины.

Газообразные продукты состоят в основном из метана и этана с небольшим количеством водорода, алканов от пропана до пентана и алкенов

от этилена до изобутена. Как видно из вышеизложенного, бензол, толуол и ксилолы получают в большей степени при каталитической конверсии пропана, чем фракции бутена. Известно, что молибден является эффективным агентом при ароматизации пропан-бутановой фракции. Для детального изучения каталитических свойств молибденсодержащего цеолита приведены данные по конверсии пропан-бутановой фракции, селективности и изменению производительности ароматических углеводородов при ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полиядерные ароматические углеводороды с использованием катализаторов без наличие окислителей в зависимости от температуры и содержания молибдена при объемной скорости 600 ч^{-1} получено. Результаты эксперимента представлены на рис.7. Конверсия увеличивается с увеличением концентрации молибдена. Однако выход ароматических углеводородов невелик.

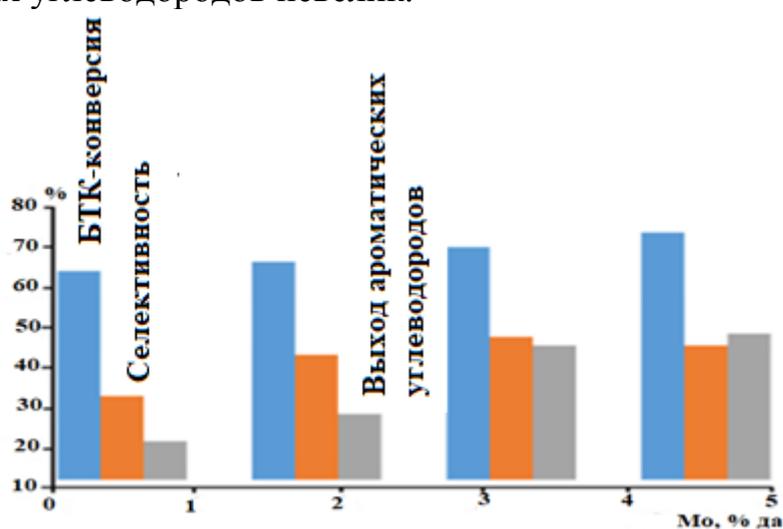


Рис.7. Влияние содержания молибдена на пропан-бутановую фракцию, выход и селективность моно- и полиядерных ароматических углеводородов при ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полиядерные ароматические углеводороды без участия оксидантов

Количественный состав продуктов ароматизации жидкой пропан-бутановой фракции в одноядерные и многоядерные ароматические углеводороды без участия оксидантов изменяется в зависимости от содержания титана в катализаторе (рис. 8). Таким образом, с увеличением концентрации титана увеличивается содержание полиядерных углеводородов: бензола с 27,0 до 35,4%.

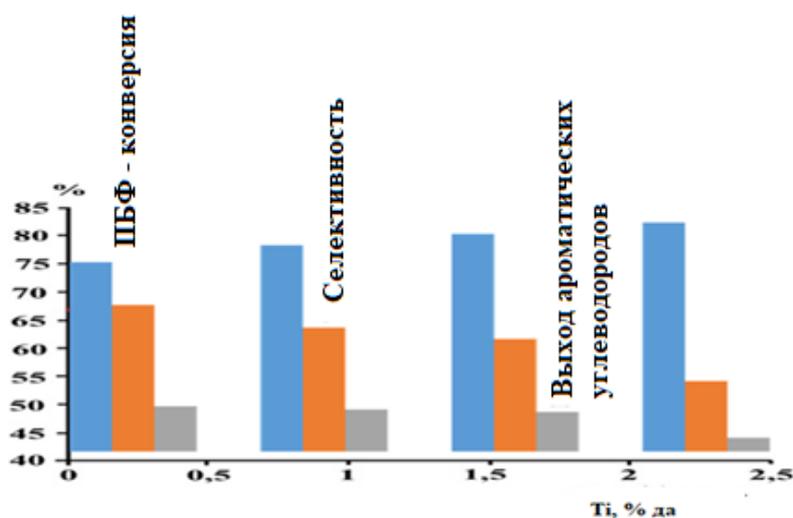


Рис.8. Зависимость параметров ароматизации от содержания Ti при 600 °С при ароматизации пропан-бутановой фракции до одноядерных и многоядерных углеводородов без участия оксидантов

Данные по ароматизации пропан-бутановой фракции без участия оксидантов на железосодержащем катализаторе представлены на рисунке 9. При исследовании зависимости основных параметров процесса ароматизации пропан-бутановой фракции до моно- и полиядерных ароматических углеводородов без участия оксидантов содержание меди в катализаторе составило от 0,2 до 0,7 % (табл. 1).

Данные по ароматизации пропан-бутановой фракции без участия оксидантов на катализаторе, содержащем медь и железо, представлены на рисунке 9. При исследовании зависимости основных параметров процесса ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полиядерные ароматические углеводороды без участия оксидантов были выявлены следующие закономерности при увеличении содержания меди в катализаторе от 0,2 до 0,7%:

- снижается конверсия пропан-бутановой фракции без участия окислителей;
- снижается выход метана в смесь;
- повышается селективность общего процесса.

Однако выходы моно- и полиядерных ароматических углеводородов не увеличиваются. Количественный состав продуктов ароматизации пропан-бутановой фракции в одноядерные и многоядерные ароматические углеводороды без участия оксидантов зависит от содержания меди.

Таблица 1

Зависимость состава катализатора ароматизации пропан-бутановой фракции до моно- и полиядерных ароматических углеводородов без участия окислителей при 600 °С и 600 ч⁻¹

Cu, %	Состав катализатора, %						
	ΣC_5	C_6H_6	C_7H_8	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_8$	C_{11+}
	0,3	47,8	37,8	7,6	3,8	26,7	10,2
0,2%	0,4	44,9	42,6	10,6	3,4	20,9	10,3
0,35%	0,7	44,6	43,9	20,8	4,3	10,2	9,0
0,7%	0,6	48,8	43,9	10,4	3,8	9,6	7,5

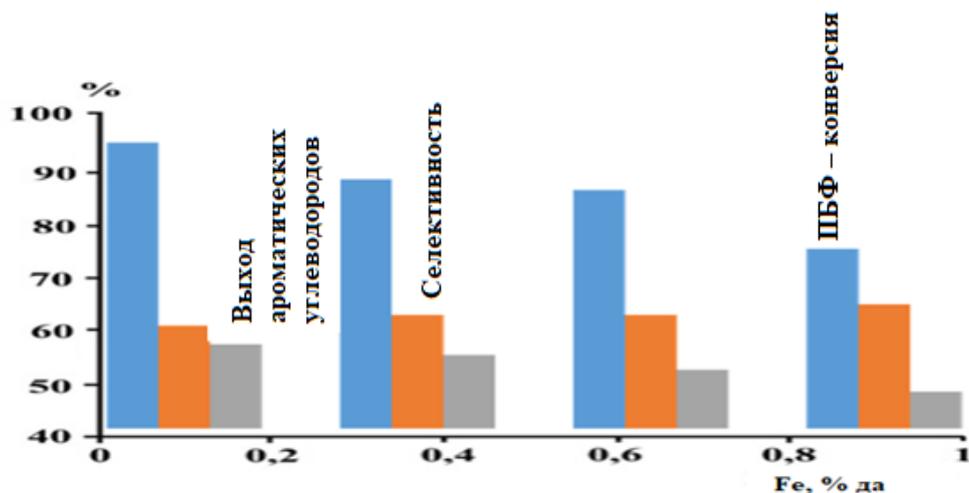


Рис. 9. Зависимость показателей ароматизации одноядерных и многоядерных ароматических углеводородов от содержания железа в пропан-бутановой фракции при 600°C и объемной скорости 600 ч⁻¹ с использованием катализаторов без участия окислителей.

При включении в состав катализатора железа снижается конверсия пропан-бутановой фракции, повышается выход метана и селективность по одноядерным и полиядерным ароматическим углеводородам.

Количественный состав продуктов ароматизации зависит от содержания железа.

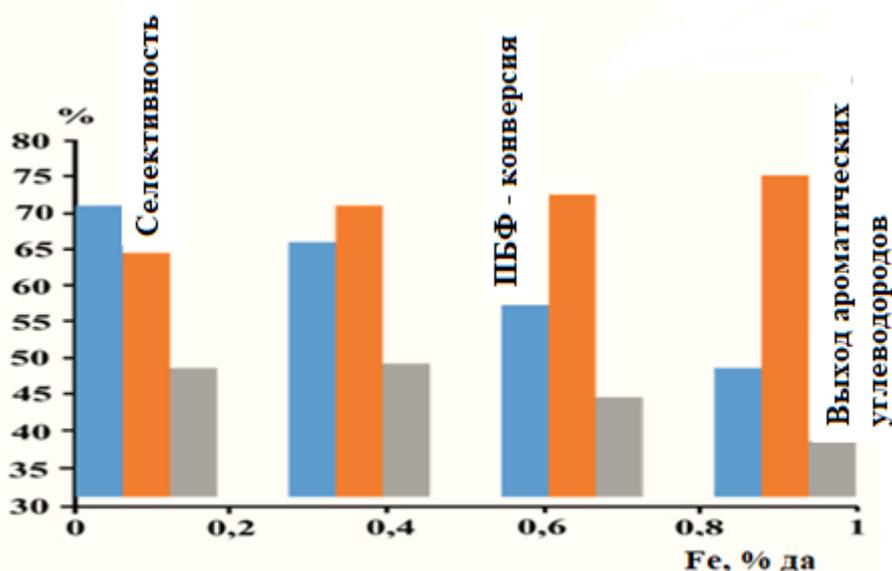


Рис.10. Зависимость содержания железа показателей ароматизации пропан-бутановой фракции к моно- и полиядерным ароматическим углеводородам без присутствия оксидантов в высококремнеземистом цеолите, содержащем цинк, при 600 °С и объемной скорости 600 ч⁻¹

Таблица 2

Зависимость состава жидких продуктов катализатора ароматизации пропан-бутановой фракции до моно- и полиядерных ароматических углеводородов без участия окислителей при температуре 600 °С и объемной скорости 600 ч⁻¹

Fe, %	Состав катализатора, %						
	ΣC_5	C_6H_6	C_7H_8	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_8$	C_{11+}
	-	34,2	33,8	11,2	0,2	11,8	8,8
0,1%	-	30,6	36,2	17,2	2,2	7,9	6,0
0,25%	0,2	29,7	44,6	14,6	1,7	4,6	3,9
0,5%	0,5	21,6	48,3	19,5	3,2	3,6	3,8
1,0%	0,9	33,8	46,9	13,0	0,7	3,2	1,9
2,0 %	1,5	23,8	49,4	20,0	2,8	1,8	2,2

Сравнение результатов при постоянной объемной скорости позволяет качественно сравнить каталитические свойства высококремнистого цеолита, содержащего цинк с разным содержанием железа, и определить оптимальную концентрацию промотора. При исследовании зависимости основных параметров процесса ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полиядерные ароматические углеводороды без участия окислителей были установлены следующие закономерности с увеличением содержания железа:

- снижается конверсия пропан-бутановой фракции без участия окислителей с 72,1% до 50,6%;
- выход метана в смеси снижается с 13,6% до 5,7%;
- значение выхода одноядерных и полиядерных ароматических углеводородов превышает максимальное.

Таким образом, доказано использование добавок меди и железа для нормального высококремнистого цеолитного катализатора, содержащего 5 % цинка, при ароматизации пропан-бутановой фракции в моно- и полиядерные ароматические углеводороды без присутствия окислителей.

Ниже на рис.11 показано влияние температуры на конверсию пропана, выход моно- и многоядерных ароматических углеводородов и селективность в реакции ароматизации окислителей пропана без катализатора.

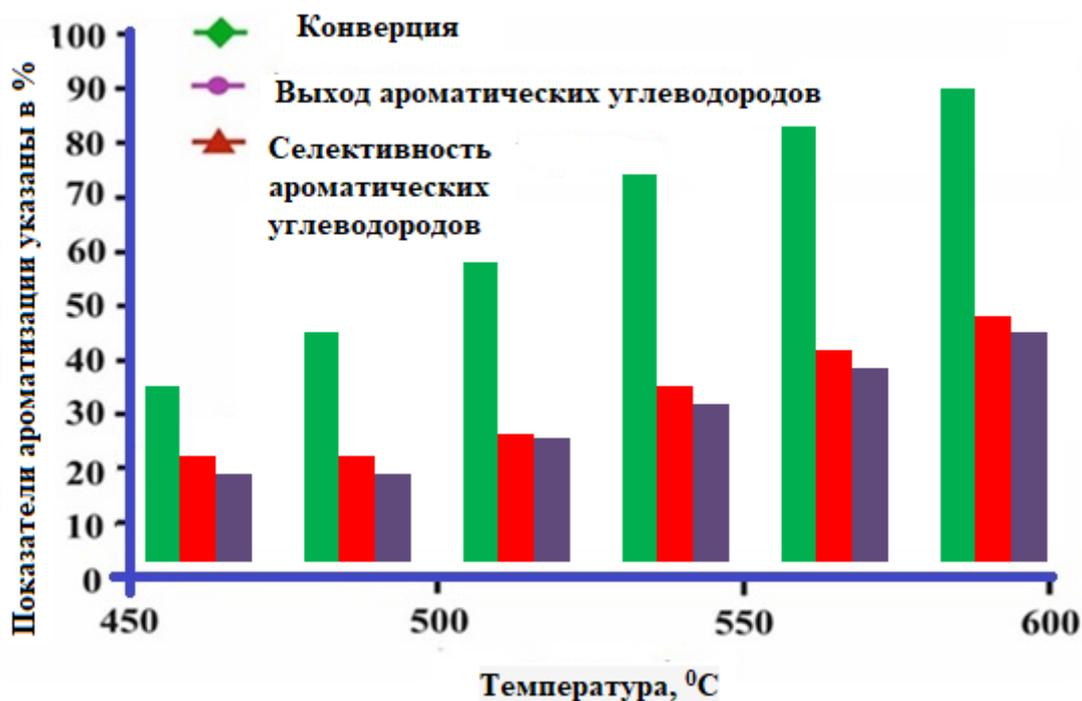


Рис.11. Влияние температуры на конверсию пропана, выход ароматических углеводородов и селективность

Из рис. 11 видно, что конверсия пропана начинается при 500⁰С, а при 600⁰С и выше образуются целевые продукты - одноядерные и полиядерные ароматические углеводороды.

После этого возможности использования пропан-бутановой фракции в каталитической ароматизации моно- и многоядерных ароматических углеводородов без присутствия оксидантов с присутствием $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализатора.

Изменение структуры и кислотности цеолита после механохимической обработки приводит к изменению каталитических свойств катализатора..

Как видно из гистограмм, в результате реакции $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ образуется большое количество бензол-толуол-ксилольной фракции, а ее доля в жидком продукте более 69%. При этом с повышением температуры нагрева катализатора $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ его количество в катализе увеличивается.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида, пропанни моно ва полихалқали ароматик углеводородларга каталитик ароматлашда 600⁰С ҳароратда $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализаторга ишлов бериш пропаннинг конверсияланиш жараёнида катализаторнинг умумий ва ароматловчи фаоллигининг ошишига олиб келади деган хулосага келиш мумкин.

В результате исследований, можно сделать вывод, что при каталитической ароматизации пропана в моно- и полициклические ароматические углеводороды обработка катализатором, содержащим $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ при температуре 600⁰С приводит к увеличению общей и ароматизирующей активности катализатора при конверсии пропана.

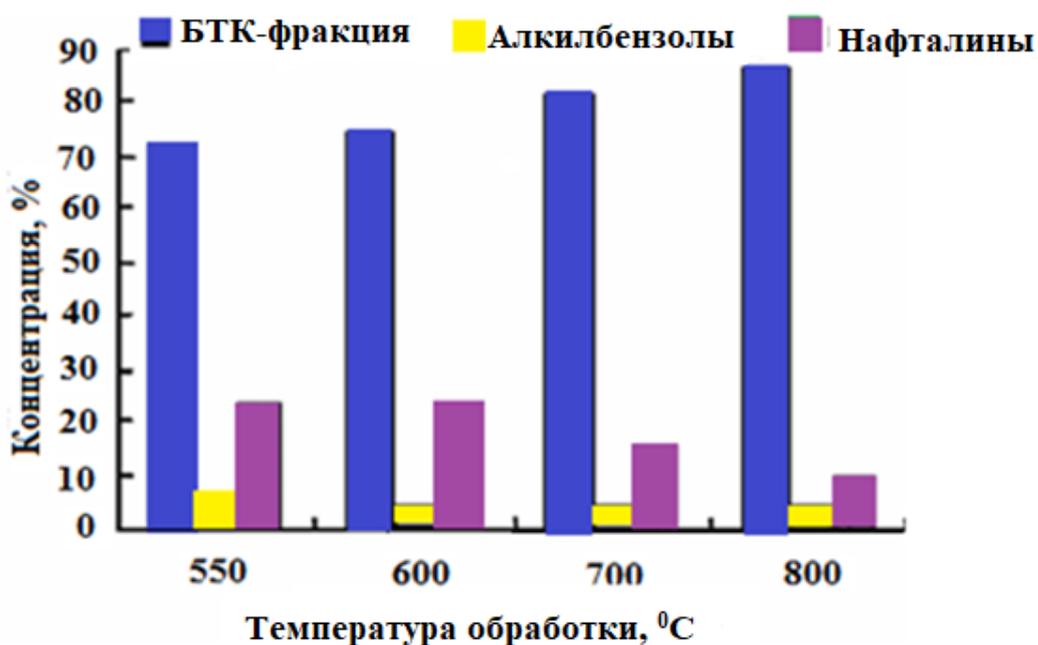


Рис. 12. Состав жидких продуктов конверсии пропана на катализаторе $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$, обожженном при различных температурах

В четвертой главе диссертации под названием «Технология получения одноядерных и многоядерных ароматических соединений с использованием катализаторов без окисления пропан-бутановой фракции» описана технология получения моно- и полициклических ароматических углеводородов путем каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции.

В реакции каталитической дегидроароматизации пропан-бутановой фракции без окислителей сырье из процесса стабилизации в системе переводится в змеевиковый нагреватель Т-1. Высокотемпературная газовая смесь из реактора используется в качестве теплоносителя в теплообменнике Т-1. Температура сырья на входе в нагреватель 25-35 °С. После теплообменника нагретую пропан-бутановую смесь подают в трубчатую печь П-1, предназначенную для нагрева при температуре 150 °С. Газовые смеси, рециркулируемые в системе, используются в качестве топлива в трубчатой печи. Газовую смесь нагревают до 700-750°С в трубчатой печи Р-1 и используют для каталитической дегидроароматизации в следующей паровой фазе при давлении $R=0,1\text{МПа}$ и температуре $T=600^\circ\text{C}$ с частицами 0,5-1,0 мм $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ переносят в заполненный катализатором реактор Р-1 с объемной скоростью $v_{\text{CH}_4} = 600 \text{ час}^{-1}$.

После процесса дегидроароматизации газовая смесь подается в первичный змеевиковый нагреватель, используемый в системе при высокой температуре в качестве теплоносителя Т-1.

Преобразованная газовая смесь, используемая в качестве теплоносителя в нагревательном устройстве Змеевича, проходит через Т-1 и охлаждается в сепараторном устройстве.

Отделение углеводородных газов от катализатора происходит в сепараторе. Газовая смесь, отделенная в сепараторе, направляется в топливную сеть.

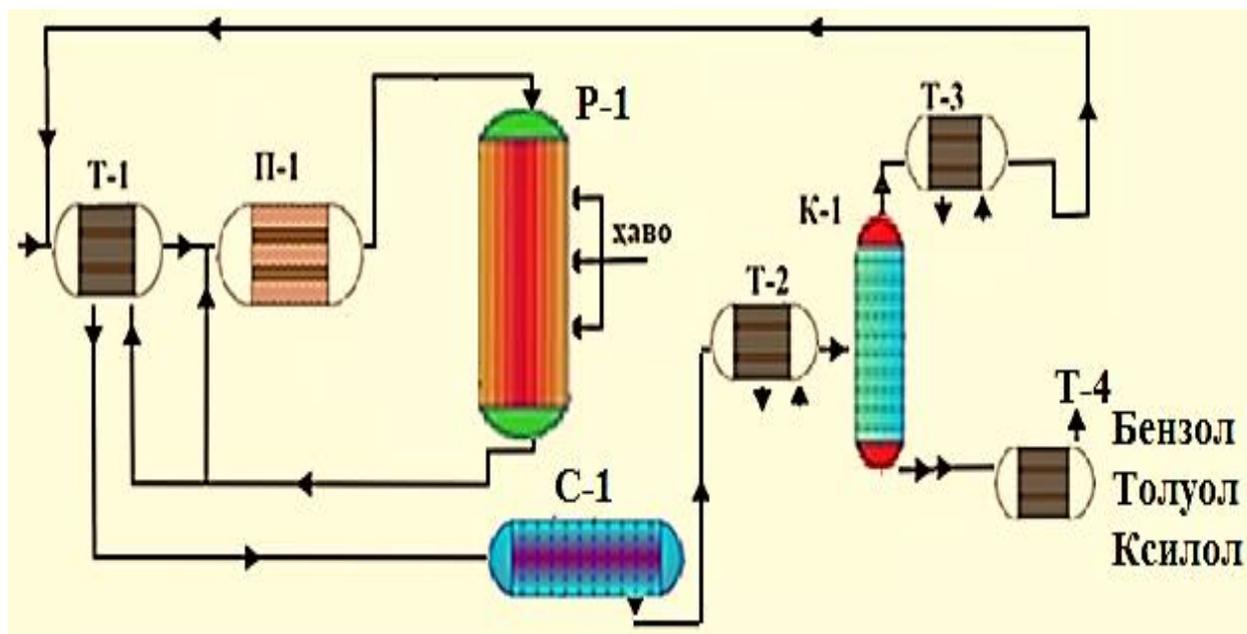


Рисунок 13. Технологическая схема получения одноядерных и многоядерных ароматических соединений без присутствия окислителей в пропан-бутановой фракции

Жидкий катализатор, отделяемый из нижней части сепаратора, нагревают в трубчатом теплообменнике Т-2. Нагретый жидкий катализатор направляется в стабилизационную колонну К-1 на переработку.

Колонна стабилизации охлаждается с верха К-1 через теплообменник Т-3, после чего основная масса продукции возвращается в процесс. Обрабатываемый жидкий компонент разделяют на фракции и легколетучий компонент добавляют к первичной перерабатываемой пропан-бутановой фракции. Кубовый остаток, отделяемый на дне стабилизационной колонны К-1, то есть бензол-толуол-ксилольная фракция, охлаждается в холодильнике Т-4 и направляется в сборные емкости.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны молибденсохраняющие катализаторы на основе высококремнистых цеолитов для реакции получения одноядерных и многоядерных ароматических углеводородов каталитической ароматикой из пропан-бутановой фракции на основе местного сырья в присутствии катализаторов без присутствия окислителей, и изучены их физико-химическое строение и состав.

2. Изучены состав цеолитных катализаторов различного состава, полученных разными способами для проведения реакции получения одноядерных и многоядерных ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без присутствия окислителей и его активность физико-химическим (термическим, рентгеноструктурным,

электронно-микроскопическим, хроматографическим анализом и ИК-спектроскопией) методами.

3. С целью проверки зависимости каталитической активности выбранных катализаторов с высокой производительностью и селективностью от их структурно-морфологического строения были изучены текстурные и физико-химические характеристики катализаторов при каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции до моно- и полициклических ароматических углеводородов без участия окислителей.

4. Определены в реакции каталитической ароматизации пропан-бутановой фракции в присутствии катализаторов без присутствия окислителей реакция ароматизации цеолитных катализаторов, полученных в разном составе и разными способами (схема изменения, скорость изменения исходных веществ, кинетическая модель ход реакции, влияние различных факторов на скорость конверсии и выбор оптимального режима процесса) основан на изучении закономерностей протекания реакции в оптимальных условиях ($P=0,1$ МПа, $T=600^{\circ}\text{C}$, размер частиц катализатора 0,5- 1,0 мм, объемная скорость $0,006$ ч/м³, $V=600$ ч⁻¹).

5. Разработана и внедрена в практику технология получения одноядерных и многоядерных ароматических углеводородов в результате каталитической ароматизации из пропан-бутановой фракции без присутствия оксидантов с использованием катализатора, созданного на основе местного сырья.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
PhD.23/30.07.2022.K/T. 150.01 AT TASHKENT INNOVATIVE CHEMICAL
TECHNOLOGY SCIENTIFIC AND RESEARCH INSTITUTE**

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SHAROF
RASHIDOV**

KHOLLIYEV SHAMSIDDIN KHUDOYBERDIYEVICH

**IMPROVED TECHNOLOGY FOR OBTAINING AROMATIC
HYDROCARBONS FROM THE PROPANE-BUTANE FRACTION BASED
ON LOCAL RAW MATERIALS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) BY
TECHNOLOGICAL SCIENCES**

Tashkent - 2023

The theme of dissertation Doctor of Philosophy (PhD) was registered by Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under B2023.1.PhD/T2044.

The dissertation has been carried out at the Samarkand state university named after Sharof Rashidov. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online <https://tik-titi.uz> and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor: **Normurot Fayzullayev Ibodullayevich**
Doctor of technical science, professor

Official opponents: **Muradov Muzaffar Murodovich**
doctor of technical science, senior researcher

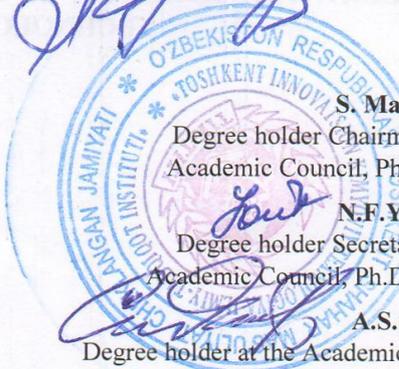
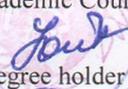
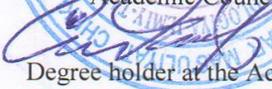
Tojiev Panji Javliyevich
doctor of technical science, senior researcher

Leading organization: **Namangan University of Engineering and Technology**

Defense of the dissertation will take place on «18» 02 2023 in «16⁰⁰» at the meeting of Scientific council PhD.23/30.07.2022.K/T. 150.01 at the “Tashkent research institute of innovative chemical technology” (Address: 100104, 10 Beshkurgon Street, Tashkent. Phone: (99890) 317-72-77, fax: (99895) 515-77-71, e-mail: tiktimm@gmail.com).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Tashkent research institute of innovative chemical technology” under № 3 (Address: 100104, 10 Beshkurgon Street, Tashkent. Phone: (99890) 317-72-77, fax: (99895) 515-77-71, e-mail: tiktimm@gmail.com).

The abstract of the dissertation has been distributed on «2» 02 2023
Protocol at the register № 3 dated «2» 02 2023



S. Masharipov
Degree holder Chairman of the
Academic Council, Ph.D., prof.

N.F. Yusupova
Degree holder Secretary of the
Academic Council, Ph.D., Assoc.

A.S. Siddikov
Degree holder at the Academic Council
chairman of the scientific seminar,
doctor of technical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to theoretically and practically study the production of mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons from the propane-butane fraction in the presence of catalysts without the participation of oxidizers, as well as to develop a technology for the production of catalytic mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons from the propane-butane fraction without the participation of oxidizing agents in the presence of catalysts.

The Objects of research are propane-butane contained in the oil satellites of the Northern Shortan field, bentonite of the Navbakhor region, metal salts and oxides for catalysts.

The scientific novelty of the research is as follows:

high-silicon zeolite catalysts of various compositions were obtained from local raw materials, their structure and the nature of active centers were determined;

in order to check the dependence of the catalytic activity of the selected catalysts with high productivity and selectivity on their structural and morphological structure, the textural and physicochemical characteristics of the catalysts were studied in the process of catalytic aromatization of the propane-butane fraction into mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons without the participation of oxidizing agents;

in the catalytic reaction of aromatization of the propane-butane fraction without the participation of oxidizing catalysts, the optimal composition of catalytic systems was determined based on the patterns of the aromatization reaction of zeolite catalysts obtained in different compositions and by different methods;

$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ using the first obtained yield and selectivity of aromatic hydrocarbons obtained at a temperature of 600 °C, in the production of single- and multi-nuclear aromatic hydrocarbons from propane-butane hydrocarbons contained in oil satellite gases, the catalyst is 36,4 % and 48,4%, respectively, and with an increase in temperature to 600 °C, the yield of aromatic coals increases from 36,4% to 49,9%, and the selectivity increases from 48,4% to 57,6%;

the selected catalyst of the following formula, with the selected high productivity and selectivity, has a high stability property, i. low coking rate;

a technology has been developed for the production of mono- and polynuclear aromatic hydrocarbons as a result of catalytic aromatization from a propane-butane fraction without the participation of oxidizers using a catalyst created on the basis of local raw materials.

Implementation of the research results.

The catalyst with the composition $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$, obtained on the basis of local raw materials, was put into production at “Mubarak Gas Processing plant” JSC (18 of 2022 reference №.991/GK-11 of November).

As a result, the use of a new catalyst made it possible to obtain mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons from the propane-butane fraction and achieve economic efficiency; The technology of catalytic aromatization of the propane-butane fraction without the participation of oxidizers and the presence of

catalysts obtained on the basis of local raw materials, and the technology of obtaining mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons, was put into practice at the Mubarak gas processing plant (“ Mubarak gas processing plant” 18 of 2022 reference №.991/GK-11 of November).

As a result catalytic aromatization of propane-butane fraction with the help of $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ catalyst made it possible to obtain mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Sh. Kh. Kholliiev., Javharov J.J. “Propan-butan fraksiyalarini katalitik aromatlash reaksiyasi katalizatorlarining fizik-kimyoviy va tekstur xarakteristikalarini” “Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences Scientific Journal Impact factor. Ilmiy jurnal. Uzbekistan: ISSN 2181-1784 SJIF 2021; (995-1008 P). (№23. SJIF, IF-5,423)

2. Sh. Kh. Kholliiev., Normumonov A.O’. “The physicochemical and textural characteristics of catalysts in the catalytic aromatization reaction of propane – butane rfactions.” “Educations Research in Universal Sciences ISSN: 2181-3515 Central Ukrainian National Technical University 2022 September. (54-64P), (№1. SJIF, IF- 4.556)

3. Sh. Kh. Kholliiev., Javharov J.J. ”Study and analysis of the conversion process of propano-butann mixture in high silicate ceolitic catalysts of different silicate modules and different structures” “Academicia: An International Multidisciplinary Research journal ISSN:2249-7137 Vol: Issue 10. Oktyabr 2021 (1506-1525 C), (№11. SJIF, IF - 7.492)

II бўлим (II часть; II part)

4. Xolliyev Sh.X., Buronov A.Yu “The characteristics of catalysts in the catalytic aromatization reaction of propane-butane fractions” Конференция: KORSZERŰ MŰSZEREK ÉS ALGORITMUSA TAPASZTALATI ÉS ELMÉLETI TUDOMÁNYOS KUTATÁSI. Turkiya. Szeptemeber 18.2020 (20-25 C)

5. Sh. Kh. Kholliiev., Fayzullaev N.I., Б.Ш.Шукуров., А.У.Нормўминов., Қуйи молекуляр углеводородларни ароматлаш учун тайёрланган 6% Мо - 2% Zr-ЮКЦ сакловчи катализаторнинг текстур хarakteristikalarini. Министерство высшего и среднего специального образования республики Узбекистан международной научно-практической конференции (2020 йил 12-14 ноябрь). 47-53 С. Узбекистан

6. Холлиев.Ш.Х., Файзуллаев.Н.И, Бурунов А.Ю “ Пропан –бутан фракциясидан ароматик углеводородлар олиш” “Prospects of Development of Science Education” Conference Proceedings 27-april №1 2020 ISSN-2181-0842 (347-356 C) Узбекистан

7. Sh. Kh. Kholliiev., Khakimov F.Kh “Таджикский национальный университет научно-исследовательский институт химический факультет кафедра Технологии химических производств “Investigation of the aspupu of a molybdenum-containing catalyst in the methane aromatization re action” Тожикистон (10 ноябрь 2021 г.). 32-39 С

8. Холлиев.Ш.Х., Нормуминов А.Ў, Хакимов Ф.Х “Каталитический синтез жидких углеводородов” “Polish Science Journal” ISBN 978-83-949403-4-8 29 Январь 2022 йил (199-205 P)

9. Холлиев.Ш.Х., Нормуминов А.Ў, Хакимов Ф.Х “Каталитический синтез пропан-бутана углеводородов” “Polish Science Journal” ISBN 978-83-949403-4-8 29 - Январь 2022 йил (206-211 P)

10. Sh. Kh. Kholliiev., Normumonov A.O'. “Catalytic aromatization of propane – butane fraction” “Research and Education” Scientific Research Center “International conference on educational innovations and applied sciences 2022/5” 2022/5 (116-128 P) Volgariya.

11. Холлиев Ш.Х. “Пропан-бутан фракциясида таркибида 5% рух тутган катализаторнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш” O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi Farg'ona Davlat universiteti “Biorganik kimyoning dolzarb muammolari” Mavzusidagi xalqaro miqyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani materiallari Farg'ona, 2021 yil 23 noyabr 409-414 betlar

12. Н.И.Файзуллаев., Б.Ш.Шукуров., Ш.Х.Холлиев., А.У.Нормўминов., З.Х.Ўринова., Холмирзаева Х. “Қуйи молекуляр углеводородларни ароматлаш учун тайёрланган 6%Мо-2% Zr-ЮКЦ сақловчи катализаторнинг текстур характеристикалари” Бухоро Мухандислик-технология институти.” Озиқ-овқат, нефтгаз ва кимё саноатини ривожлантиришнинг долзарб муаммоларини ечишнинг инновацион йўллари” Бухоро. 2020 йил 12-14 ноябрь 303-307 бетлар

13. Холлиев.Ш.Х., Fayzullaev N.I., Saginaev A.T “Investigation of the activity of a molybdenum – containing catalyst in the methane aromatization reaction”. “International journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET) India Date: 16-November-2020 (461-472 P)

14. Холлиев.Ш.Х., Файзуллаев Н.И, Сагинаев А.Т, Шукуров Б.Ш. Каталитическая дегидроароматизация нефтяного попутного газа”. Paradigmatic view on the concert of world science August 21.2020 TORONTO, CANADA (122-126 C)

15. Sh. Kh. Kholliiev.,Fayzullaev N.I., Saginaev A.T “ Kinetics and metchanisms of the reactions of catalytic synthesis of aromatic hydrocarbons from methane” Archives Volume: 63 Issue: 6 Publication Year: 2020 (48-61 P). Москва.

16. Холлиев.Ш.Х., “Пропан-бутан фракциясини ароматлаш реакциясида Цирконийалюминосиликатлар (ЦАС) фаоллигин ўрганиш” “Results of National Scientific Research” Международный журнал ISSN: 2181-3639 Volume 1 (61-83 C)

17. Sh. Kh. Kholliiev., G. L. Pulatova and Sh. Rakhmatov Approval of chromatographic analysis of propane-butane fraction catalytic aromatization reaction products. Cite as: AIP Conference Proceedings 2432, 050014 (2022); Published Online: 16 June 2022 USA.

18. Sh. Kh. Kholliiev., R.Muradov. Eurasian Journal of Engineering and Technology “Catalytic Synthesis of Liquid Hydrocarbons” ISSN: 2795-7640 Volume 4| March, 2022 (46-54 P)

19. Холлиев.Ш.Х., Файзуллаев Н.И, Сагинаев А.Т,Шукуров Б.Ш.
“Каталитическая дегидроароматизация нефтяного попутного газа” “Bulletin
of the Atyrau oil and gas university named after S.Utebayev Qazaqiston. №1(53)
2020 Атырау ISSN1683-1675 (18-27 С)

Автореферат Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университети
“Илмий ахборотнома” журнали тахририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз
тилларидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди (28.01.2023).

Босмахона лицензияси:



4268

2023 йил 30 январда босишга рухсат этилди:
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60x84_{1/16}.
“Times” гарнитураси. Офсет босма усули.
Ҳисоб-нашриёт т.: 2,7. Шартли б.т. 2,1.
Адади 100 нусха. Буюртма №30/01.

СамДЧТИ нашр-матбаа марказида чоп этилди.
Манзил: Самарқанд ш., Бўстонсарой кўчаси, 93-уй.

