

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ
САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

ШУКУРОВ БАҲРИДДИН ШОДИҚУЛОВИЧ

**МЕТАННИ КАТАЛИТИК ДЕГИДРОАРОМАТЛАШ РЕАКЦИЯСИ
УЧУН КАТАЛИЗАТОР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 – Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Бухоро - 2023

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по техническим наукам**

**Contents of dissertation the abstract of doctor of philosophy (PhD)
on technical sciences**

Шукуров Бахриддин Шодикулович

Метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун катализатор олиш
технологияси..... 5

Шукуров Бахриддин Шодикулович

Технология получения катализатора для реакции каталитической
дегидроароматизации метана21

Shukurov Bakhriddin Shodikulovich

Technology receiving catalyst for reaction catalytic dehydroaromatization of
methane..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works42

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ
САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

ШУКУРОВ БАҲРИДДИН ШОДИҚУЛОВИЧ

**МЕТАННИ КАТАЛИТИК ДЕГИДРОАРОМАТЛАШ РЕАКЦИЯСИ
УЧУН КАТАЛИЗАТОР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08–Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Бухоро - 2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.2.PhD/Г3550 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетидида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Институт веб-саҳифасида (www.bmti.uz) ҳамда «Ziynet» Ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Дўстов Ҳамро Бозорович
кимё фанлари доктори, профессор

Икромов Абдувахоб
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети

Диссертация химояси Бухоро муҳандислик-технология институти ҳузуридаги DSc.03/28.02.2022.T.101.01 рақамли Илмий кенгашининг 2023 йил 8 июнь соат 10:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳар, Қ.Муртазов кўчаси, 15-уй. Тел.: (+99865)223-78-84, факс: (+99865)223-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро муҳандислик-технология институтининг ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (428-рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 200117, Бухоро шаҳар, Қ.Муртазов кўчаси, 15-уй. Тел.: (+99865)223-78-84).

Диссертация автореферати 2023 йил 24 май куни таркатилди.
(2023 йил 11-февралдаги №5 рақамли реестр баённомаси).



Н.Р. Баракаев
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Р.Р. Ҳайитов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби т.ф.д., кат. ил. ход.

Х.Б. Дўстов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
кошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (техника доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда нефт ва газ, кимё саноати соҳаларини кенгайтириш мақсадида углеводород хомашёларига бўлган эҳтиёж юқори даражада ўсиши кузатилмоқда. Саноатнинг мазкур соҳаларини янада ривожлантириш мақсадида табиий углеводород хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш билан янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқариш, уларнинг сифатини яхшилаш, саноат тармоқларида ҳосил бўладиган углеводородли чиқиндиларни қайта ишлаш, қайта ишлаб олинган маҳсулотлардан унумли фойдаланишга бўлган талаб ортиб бормоқда. Мазкур талабни қондириш ҳамда уларни ишлаб чиқаришнинг замонавий технологияларини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда нефт ва газ хомашёларини комплекс қайта ишлаш орқали рақобатбардош сифатли маҳсулотлар ишлаб чиқариш, инновацион технологиялар асосида замон талабларига мос технологияларни яратиш бўйича муҳим илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада метанни каталитик дегидроароматлаш жараёни учун самарали, селектив, барқарор, фаол ва нисбатан арзон, минимал коксланиш хоссаларига эга катализатор яратиш, жараённинг бориш қонуниятларини ўрганишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикада нефт ва газ, кимё саноати соҳаларида ишлаб чиқариладиган маҳсулотлар сифатини яхшилаш, уларнинг ассортиментини кенгайтириш билан бир қаторда нефт ва газни қайта ишлаш тармоқларининг самарадорлигини ошириш, хомашё базасини маҳаллийлаштириш ва улар асосида импортга йўналтирилган маҳсулотлар ишлаб чиқариш бўйича муҳим натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида “Иқтисодиётга инновацияларни кенг жорий қилиш, саноат корхоналари ва илм-фан муассасаларининг кооперация алоқаларини ривожлантириш”¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда, метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун катализатор олиш технологиясини ишлаб чиқариш ва импорт ҳисобига келадиган маҳсулотларни маҳаллийлаштириш ва саноатнинг турли тармоқларида қўллаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2016 йил 28 сентябрдаги ПҚ-2614-сон «2016-2020 йилларда углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизида экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони

чора-тадбирлари тўғрисида"ги, 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 бўлган бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технология ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси орқали ароматик углеводородлар олиш, ушбу жараён катализаторларининг унумдорлигини ошириш, ароматик углеводородлар ишлаб чиқаришнинг истикболлари, ароматик углеводородлар ишлаб чиқаришни амалга ошириш бўйича Jaehun Jeong, Canan Karakaya, Huayang Zhu, Robert J. Kee, З.Р. Исмагилов, Е.В. Матус, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, А.Л. Лapidус, А.А. Дергачев, З.Р. Исмагилов, Е.В. Матус, О.В. Седельникова, А.А. Степанов, В.И. Зайковский, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, Н.В. Арбузова, В.В. Козлов, А.Р. Давлетшин, А.В. Кучеров, мамлакатимизда эса Н.И.Файзуллаев, А. Икромов, Ҳ.Б.Дўстов каби олимлар томонидан назарий изланишлар олиб борилган ва муҳим илмий-амалий ютуқларга эришилган.

Бироқ, олиб борилган таҳлиллар шуни кўрсатадики, ҳозирги кунда юртимизда метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилганлигига қарамадан жараённинг кинетикаси ва механизми тўлиқ ўрганилмаган. Шу билан бирга ушбу жараён учун юқори унумдорлик, селективлик, барқарорлик, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, минимал коксланиш хоссаларига эга катализаторлар ишлаб чиқариш, ларнинг таркибини, хоссаларини ўрганиш ҳамда технологик параметрларини ишлаб чиқиш етарли даражада ўрганилмаган.

Ушбу муаммоларни ҳал этишда юртимизда мавжуд ресурслардан фойдалаган ҳолда метанни каталитик дегидроароматлаш орқали ароматик углеводородлар синтез қилиш, улар асосидаги полимерларни саноат миқёсида ишлаб чиқариш техника ва технологияларини жорий этиш, мақбул назарий ва амалий режимларини асослаш муҳим вазифа ҳисобланади. Шу билан бир қаторда табиий газнинг асосий таркибий компоненти – метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясини тадқиқ қилиш, метан асосида ароматик углеводородларни синтез қилиш, технологик тизимлари етарли даражада ўрганилмаган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ш.Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-А12-46 «Маҳаллий хом-ашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун

катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараёни мақбуллаштириш» (2017-2018 йй) мавзусидаги амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун маҳаллий хомашё асосида янги катализатор олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун таркибида молибден сақловчи катализаторлар синтез қилиш;

физик-кимёвий (термик, рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик анализ, сканерловчи электрон микроскопия ва ИҚ-спектроскопия) усулларда катализаторнинг тузилишини ва таркибини ўрганиш ҳамда катализатор тузилишининг унинг каталитик фаоллигига боғлиқлигини аниқлаш;

синтез қилинган катализатор иштирокида жараённинг кинетик қонуниятлари (дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакциянинг кинетик модели, конверсия тезлигига ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири) ни оқимли реактор шароитида тадқиқ қилиш;

катализаторларнинг фаолсизланишга нисбатан барқарорлигини текшириш ҳамда кокс ҳосил бўлиш жараёнининг механизмини ўрганиш ва катализаторларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

танланган катализатор иштирокида жараёнларнинг кинетикасини тадқиқ этиш асосида реакциянинг кинетик моделларини ва бориш механизмларини яратиш;

БТК (бензол, толуол ва ксилол) синтезининг илмий асослари ишлаб чиқиш ҳамда метанни дегидроароматлаш жараёнининг технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида табиий газ, Навоий вилояти Навбахор бентонити, юқори кремнийли цеолит (ЮКЦ) олинган.

Тадқиқот предмети метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун синтез қилинган катализаторларнинг физик-кимёвий хоссалари ҳамда техник хусусиятлари, уларни олиш жараёнининг муқобил режими параметрлари, лаборатория ва ишлаб чиқаришда синовдан ўтказиш технологик режимларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация тадқиқотини бажаришда амалиётда кенг қўланиладиган анъанавий-классик стандарт усуллар ва замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари (газ хроматография, сканерловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, ёритувчи электрон микроскопия, рентген-фазавий таҳлил) ҳамда аммиакнинг термодастурланган десорбцияси усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

метанни каталитик дегидроароматлаш жараёни учун юқори фаоллик, унумдорлик, селективликка эга бўлган янги катализаторлар синтез қилинган;

метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун синтез қилинган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z$ /ЮКЦ таркибли катализаторнинг текстур характеристикалари аниқланган;

синтез қилинган катализаторлар иштирокида метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясининг кинетик қонуниятлари: дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакция кинетик модели, конверсия тезлиги ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири илмий асосланган;

оқимли реакторда синтез катализатор иштирокида реакциянинг кинетик қонуниятлари ва реакциянинг бориш механизмлари таклиф этилган ҳамда жараёнларни ифодаладиган кинетик тенгламалар танланган ва илмий асосланган;

метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун катализатор олиш технологияси ишлаб чиқилган;

БТК (бензол, толуол ва ксилол) синтезининг илмий асослари ишлаб чиқилган ҳамда метанни дегидроароматлаш жараёнининг технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

реакциялар ўтказишнинг мақбул шароитлари маҳсулот унуми бўйича танланган;

метандан ароматик углеводородлар синтези унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори фаоллик, унумдорлик, селективликка эга ва ишлаш қобилияти юқори бўлган катализаторлар яратилган;

метанни каталитик дегидроароматлаш жараёни учун янги таркибдаги юқори фаоллик, унумдорлик ва селективликка эга бўлган, коксланишни камайтириши билан характерланадиган катализаторлар таркиби ва олиш технологияси яратилган;

метанни ароматик углеводородларга ўзгариш даражаси, катализаторнинг унумдорлиги, селективлиги юқори бўлишини таъминладиган жараён боришининг мақбул шароити ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги синтез қилинган катализаторларни ва олинган маҳсулотларни таҳлил қилишда физик-кимёвий (ИК-спектроскопик, рентген фазали, газ хроматографик, электрон микроскопия) ҳамда назарий ва тажрибавий тадқиқот натижалари ўзаро мос келиши, тавсия қилинган синов натижалари тегишли корхона лаборатория саноат-тажриба синовидан ўтганлиги билан тасдиқланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун янги таркибдаги юқори фаоллик, унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализатор яратилганлиги, жараённинг кинетикасини ўрганилганлиги, реакцияларнинг бориш механизмлари таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти кинетик параметрлар, физик-кимёвий хоссалар, кимёвий таркиб, кимёвий структуранинг ўзаро боғлиқлигини ўрнатиш, жараёнларнинг турли шароитларда ўтишида унумни, конверсияни ва селективликни ҳисоблашга имкон берадиган математик модел яратишдан иборат. Қайд этилган реакциялар учун танланган катализаторларнинг ҳамда ушбу жараёнларнинг ишлаб чиқаришга жорий этилиши Ўзбекистон Республикасининг ароматик углеводородларга бўлган эҳтиёжининг маҳаллий хомашёлар ҳисобига қондириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Метанни каталитик дегидроароматлаш орқали ароматик углеводородлар синтези учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун 1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ катализатор “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи”нинг 2020 йил 30 августдаги 932/GK-08-сон маълумотномаси). Натижада, 750 °C да метаннинг конверсияси ва ароматик углеводородлар чиқиши унуми мос равишда 38,7% ва 32,3% га ҳамда ароматик углеводородларга нисбатан катализатор селективлиги 600-750 °C да 61,5% дан 83,5% гача ошириш имконини берган;

1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ таркибли янги катализатор иштирокида метанни каталитик дегидроароматлаш технологияси “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ да ишлаб чиқаришга жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи”нинг 2020 йил 30 августдаги 932/GK-08-сон маълумотномаси). Натижада, синтез қилинган 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ катализатор метанни дегидроароматлаш реакцияда 600-750 °C оралиғида метаннинг умумий конверсиясини 10,9 дан 47,2% гача, ароматик углеводородлар унуми 8,7 дан 42,3% гача ва ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиш селективлигини 80,5% дан 89,6% гача ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишини бажаришда эришилган асосий тадқиқот натижалари 3 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертациялар асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 7 та, жумладан, 5 та хорижий ва 2 та республика журналларда мақола нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 104 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг **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 натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Метанни каталитик дегидроароматлаш металл-цеолитли катализаторлари»** деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил 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 **«Метанни дегидроароматлаш жараёни учун катализаторлар синтези ва реакция маҳсулотлари таҳлили»** деб номланган иккинчи бобида метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганишнинг тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш услуби ёритилган. Катализатор синтези бўйича тадқиқотлар берилган. Катализатор ҳўл усулда ва «золь-гель» технологиялари асосида тайёрланган. Реакция маҳсулотлари унуми ва таркиби газ-суюқлик хроматографияси усулида аниқланган. Катализаторнинг характеристикалари физик-кимёвий усулларда ўрганилган, тадқиқот ишида ишлатилган ЮКЦ ни фаоллаштириш усуллари келтирилган.

Диссертациянинг **«Катализатор ва ингредиентларнинг физик-кимёвий ва текстур характеристикаларини тадқиқ қилиш»** деб номланган учинчи бобида катализаторнинг текстур характеристикалари ўрганилган. Текширилаётган намуналарнинг ғовак структура параметрларини аниқлаш мақсадида адсорбцион ўлчашлар ўтказилди. ЮКЦ нинг асосий адсорбцион-структур характеристикалари – солиштирма сирт, ғовакнинг ҳажми ва эффектив ўлчами азот буғлари адсорбцияси изотермасини тузиш ва аниқлаш натижасида олинди. Адсорбцион ўлчашдан намунага 300⁰С да 8-10 соат давомида вакуумда ишлов берилди. Адсорбция хона ҳароратида ўлчанди. Адсорбцион мувозанат 22 соат давомида ўрнатилди. Нисбий хато 3% ни ташкил этди. Ғоваклар адсорбцион ҳажмлари йиғиндиси (V_{Σ}) азот бўйича $P/P_0=0,99$ бўлганда аниқланди, аниқлаш хатолиги 6%.

ЮКЦ нинг каталитик фаоллиги декатионлашда ва кетма-кет тоблаш натижасида ҳосил бўладиган кислоталик марказлари кучига боғлиқ.

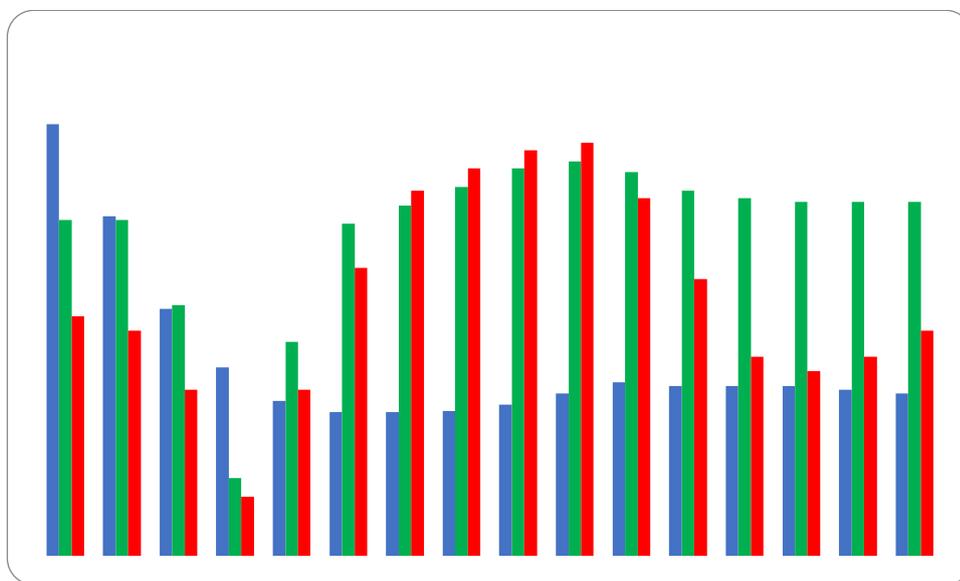
Кислотали хоссаларини текшириш натижалари 1-жадвалда келтирилган.

Катализаторларнинг кислоталик хоссалари

Катализатор	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Кислоталик марказлари концентрацияси (мкмоль/г)		
	T_1	T_2	C_1	C_2	ΣC
6,0% Mo/ЮКЦ	188	390	330	198	528
1,0%Zr-6,0% Mo/ЮКЦ	195	398	377	240	617
1,0%Zn-6,0% Mo/ЮКЦ	205	410	355	210	565
1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ	212	400	300	120	420

C_1 -кучсиз кислотали марказ, C_2 -кучли кислотали марказ, ΣC -умумий кислоталик

Жадвалдан кўришиб турибдики, барча текширилаётган объектлар иккита кислоталик марказига эга. 1,0% Zr-6,0% Mo /ЮКЦ намунаси учун кучсиз кислоталик марказлари 377 мкмоль/г, кучли кислоталик марказлари концентрациялари эса 240 мкмоль/г ни ташкил этади. 6,0% Mo/ЮКЦ кислоталик системасига 1,0% Zr ва 1,0% Zn киритилганда умумий кислоталик маркази 420 мкмоль/г, кучли кислоталик маркази 120 мкмоль/г ва кучсиз кислоталик маркази 300 мкмоль/г ни ташкил этди.



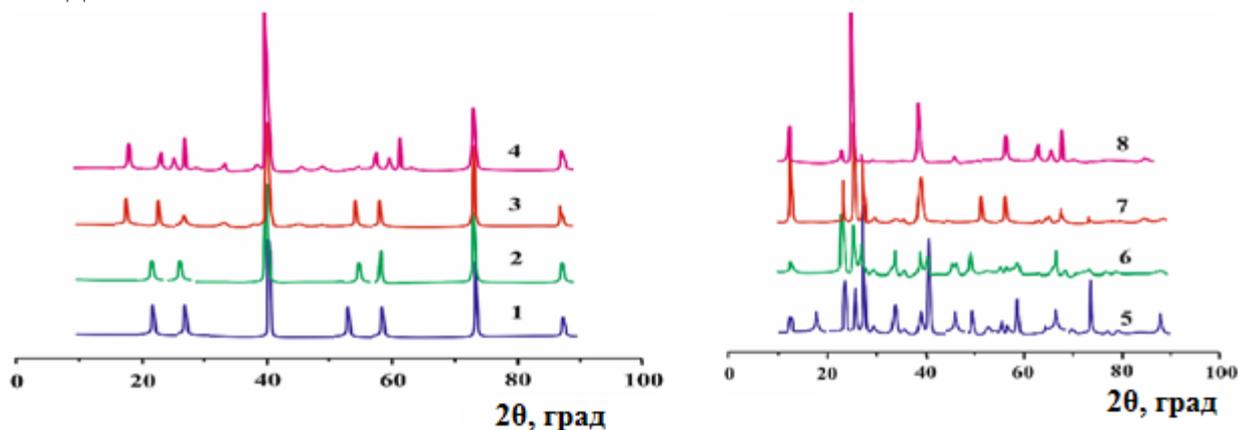
2-расм. 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ катализаторнинг термограммаси

2-расмдаги термограммада Mo метали кукуни заррачалари оксидланиш жараёни нозикли рўй бериши кўришиб турибди. 135-480°C ҳарорат оралиғида намуна массасининг 2,3% га ортиши содир бўлади. 510 ва 525 °C даги ҳарорат максимумлар ва 500 °C да Mo оксидланиш тезлигининг кескин ошиши кузатилади. 650 °C дан юқори ҳароратда эса ҳосил бўлган MoO₃ нинг сублимация жараёни содир бўлади.

6,0% Mo/ЮКЦ катализаторнинг термик таҳлил усули билан тадқиқ қилиш натижаларига кўра Mo нинг босқичли оксидланиши содир бўлади ва 700°C да оксидланиш жараёни ўз якунига етади.

3-расмда турли ҳароратгача тобланган Mo наноўлчамли кукунининг рентгенограммаси келтирилган, 200°C ҳароратда Mo нинг оксидланиши деярли содир бўлмайди. Ҳароратнинг 350°C гача кўтарилиши

рентгенограммада MoO_3 тегишли бўлган чўққилар пайдо бўлишига олиб келади.



3-расм. Турли ҳароратларда тобланган наноўлчамли 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ кукунларининг рентгенограммалари (°C): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350; 5 – 450; 6 – 550; 7 – 650; 8 – 750.

3-расмда турли ҳароратларда тобланган наноўлчамли Мо кукунининг рентгенограммаси келтирилган.

Диссертациянинг “Синтез қилинган катализаторлар иштирокида метанни оксидловчиларсиз дегидроароматлаш реакциясини тадқиқ қилиш ва катализатор ишлаб чиқариш технологияси” деб номланган тўртинчи бобда жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва кинетик моделлар ишлаб чиқилган, жараённинг бориш механизми таклиф этилган ва кинетик тенгламалари келтириб чиқарилган.

Дастлабки тадқиқотларнинг кўрсатишича метанни каталитик дегидроароматлаш учун ЮКЦ нинг ўзини ишлатиб кўрганимизда 750°C да $V_{\text{метан}} = 1000 \text{ соат}^{-1}$ бўлганда ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиши кузатилмади. ЮКЦ га молибден металининг нанокукунларларини киритганимизда метаннинг ароматик углеводородларга айланиши кузатилди. Тадқиқотлар натижасида ЮКЦ таркибида Мо нинг мақбул концентрацияси 6,0% бўлганда бошланғич моддалар конверсияси, ароматик углеводородларга нисбатан селективлик ва унум юқори бўлиши аниқланди. Шундан сўнг, цирконий ва молибден асосидаги катализаторни метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясида синаб кўрдик. Бунинг учун турли металлларнинг промоторловчи хусусиятини ўргандик. Тадқиқотлар натижасида метанни дегидроароматлаш реакциясида ЮКЦ асосида аммоний бикарбонат ва гексаметилендиаминдан фойдаланиб, синтез қилинган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ЮКЦ}$ катализатори энг юқори фаолликни намоён этиши аниқланди.

Метаннинг оксидловчиларсиз ароматик углеводородларга конверсиясида $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ЮКЦ}$ таркибли катализатор иштирокида ҳароратнинг ва жараённи ўтказиш давомийлигининг конверсия даражасига ва ҳосил бўлувчи моддалар таркибига таъсири ўрганилди. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

**Реакцияни ўтказиш давомийлигининг метаннинг конверсия даражаси
ва маҳсулотлар таркибига таъсири**

№	τ, дақ	Метан конверсияси, %	Маҳсулот унуми, %		
			бензол	толуол	ксилол
Ҳарорат, 923 К					
1	120	36,5	6,2	-	-
2	270	32,3	10,8	-	-
3	360	27,0	19,9	0,87	1,15
4	390	23,6	23,5	1,04	2,30
5	420	18,2	15,4	1,67	2,10
6	450	11,6	10,4	1,18	1,02
Ҳарорат, 973 К					
1	120	37,3	14,8	0,92	1,35
2	240	36,2	19,3	1,08	1,70
3	360	35,2	25,7	1,16	1,98
4	420	32,2	27,5	1,40	1,88
5	480	30,4	27,9	1,56	1,91
6	510	28,9	26,5	1,48	1,78
7	540	28,5	25,3	1,48	1,56
Ҳарорат, 1023 К					
1	120	35,6	15,6	-	0,82
2	240	50,8	25,4	-	1,78
3	360	47,2	35,9	1,88	2,28
4	390	52,5	31,5	1,12	2,12
5	420	40,7	30,4	1,02	2,12
6	450	40,0	29,5	0,96	2,02
7	480	51,6	28,9	0,98	1,98
8	510	51,8	27,6	0,82	1,90
9	540	40,2	24,7	0,78	1,82
10	570	50,6	23,2	0,71	1,78

2-жадвалдан кўришиб турибдики, 650-700^oС ҳароратларда метаннинг энг юқори конверсияси реакция бошлангандан 120 дақиқа ўтганда кузатилади. Бу вақтда ароматик углеводородларнинг унуми кичик қийматга эга бўлади. 750^oС да метаннинг энг юқори конверсияси реакция 390 дақиқа давом этганда кузатилади. 650-750^oС да реакция 360 дақиқа давом этганда, ароматик углеводородлар энг юқори унум билан ҳосил бўлади. Вақт ўтиши билан метаннинг умумий конверсиясининг камайиши катализатор сиртида кокс ҳосил бўлиши ва ароматик углеводородлар унумининг ортиши эса С₂Н_у-фрагментлари миқдорининг ортиши билан тушунтирилади.

3-жадвалда танланган катализаторларда метаннинг дегидроароматлаш реакциясида маҳсулотлар таркибига ва метаннинг конверсиясига ҳароратнинг таъсири келтирилган.

3-жадвал

Модификацияланган 1,0% Zr-1,0% Zn-6,0 % Мо таркибли катализаторда метан конверсияси ва маҳсулотлар таркибига ҳароратнинг таъсири ($\tau = 360$ дақиқа)

T, °C	K, %	Реакция маҳсулотлари							Умум Ару, %	S _{Ар} , %
		H ₂	Алкан C ₁ -C ₄	Алкен C ₂ -C ₄	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₁₀ H ₈		
6,0% Мо/ЮКЦ										
600	7,9	1,65	85,14	8,87	4,34	-	-	-	4,00	54,9
650	17,7	2,22	80,96	5,74	10,72	0,15	0,21	-	11,1	62,7
700	26,4	4,12	75,00	3,18	15,78	0,28	0,68	0,46	17,2	65,2
750	35,8	5,08	68,90	2,86	20,83	0,40	0,84	0,62	22,7	63,4
1,0% Zr + 6,0% Мо/ЮКЦ										
600	9,6	1,74	82,80	9,56	5,84	0,06	-	-	5,9	61,5
650	22,0	4,85	71,90	6,48	15,35	0,17	0,26	0,38	16,2	73,4
700	29,5	5,78	65,70	4,35	21,20	0,45	0,85	0,76	23,3	78,8
750	38,7	7,82	56,64	2,78	29,80	0,52	1,04	0,94	32,3	83,5
1,0% Zn + 1,0% Zr + 6,0% Мо/ЮКЦ										
600	10,9	2,18	80,36	8,78	6,80	0,18	0,94	0,76	8,7	80,5
650	27,0	6,08	65,12	5,92	19,86	0,87	1,15	1,02	22,9	84,8
700	35,2	6,98	58,50	3,78	25,74	1,16	1,98	1,84	30,7	87,3
750	47,2	7,78	48,92	1,02	35,98	1,88	2,28	2,14	42,3	89,6
1,0% Zn + 6,0% Мо/ЮКЦ										
600	10,2	2,68	81,36	9,35	6,08	0,08	0,18	0,26	6,1	64,7
650	24,2	5,23	70,18	6,13	16,96	0,69	0,98	0,51	18,3	75,6
700	33,2	6,52	62,61	3,94	23,87	1,02	1,22	0,62	26,7	80,6
750	41,0	7,74	55,08	1,98	30,52	1,34	1,76	1,08	34,7	84,6

3-жадвалдан кўришиб турибдики, ҳарорат кўтарилиши билан бошланғич модда конверсияси ва ароматик углеводородлар унуми ошади. Реакциянинг суюқ маҳсулотлари асосан, бензол, толуол, ксиллолар ва нафталин бўлиб, уларнинг миқдори ҳароратнинг кўтарилиши билан ортади. Ҳароратнинг кўтарилиши билан газ ҳолатидаги маҳсулот таркибида водороднинг миқдори ортади, аммо куйи C₂-C₄ алкан ва алкенлар миқдори камаяди. 6,0% Мо/ЮКЦ намунаси етарлича каталитик фаолликка эга бўлиб, 750⁰С да метаннинг конверсияси ва ароматик углеводородлар унуми мос равишда 35,82% ва 22.7% га етади. Ароматик углеводородларга нисбатан селективлик 600-750⁰С

да 54.9% дан 63.4% гача ўзгаради. 6,0% Mo/ЮКЦ намунасига 1,0 % Zr кўшганимизда 600-750⁰С оралиғида метаннинг умумий конверсияси 9.6% дан 38.7% гача, ароматик углеводородлар унуми 5.9% дан 32.2% гача, ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиш селективлиги 61.5% дан 83.5% гача ортди. Таркиби 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ бўлган катализатор иштирокида 600-750⁰С оралиғида метаннинг умумий конверсияси 10.9% дан 47.2% гача ароматик углеводородлар унуми 8,68 дан 48.28% гача ва ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиш селективлиги 80.5% дан 89.6% гача ошади.

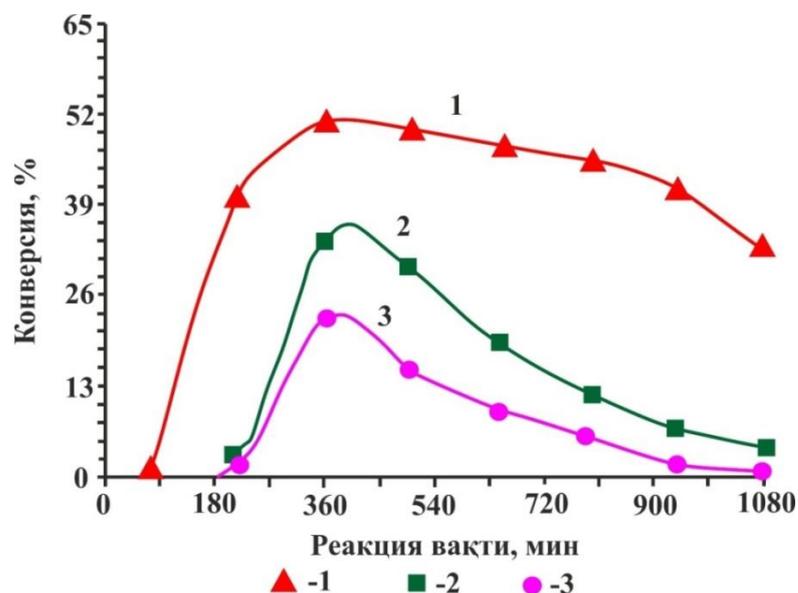
Танланган катализатор иштирокида реакция тезлигига ҳажмий тезликнинг таъсири ўрганилди.

4-жадвал

6,0% Mo*1,0% Zr*1,0% Zn/ЮКЦ таркибли катализатор иштирокида метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси тезлигига метан ҳажмий тезлигининг таъсири (T = 750⁰С)

V _{CH₄}	X, %	Реакция маҳсулотлари, %							A, %	S, %
		H ₂	алкан	алкен	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₁₀ H ₈		
500	56,8	32,65	12,15	12,01	9,68	0,73	1,01	16,06	27,48	48,38
1000	52,5	10,83	47,85	0,92	15,23	1,32	1,87	21,08	42,3	89,6
1500	49,6	8,55	50,32	1,15	15,71	1,27	2,05	17,44	7,5	73,5

4-жадвалдан кўришиб турибдики, ҳажмий тезлик 1000 дан 1500 соат⁻¹ га ошганда бошланғич моддаларнинг конверсияси ва ароматик углеводородларнинг унуми камаяди.



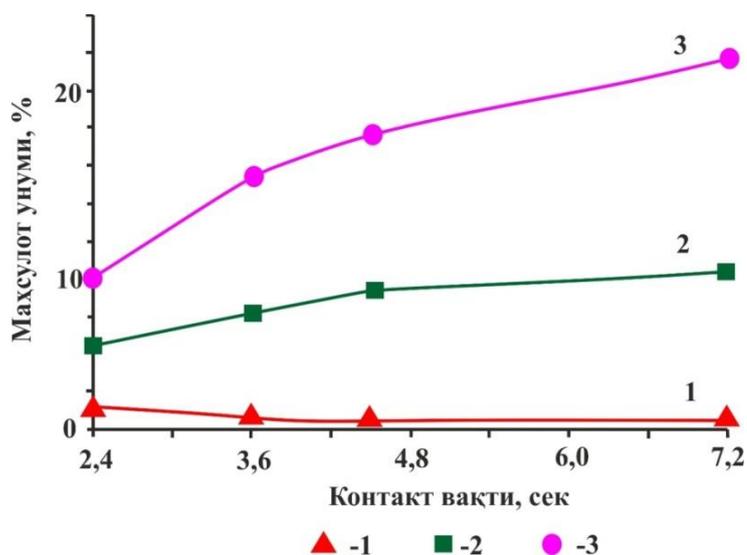
5-расм. Метан конверсиясининг ҳажмий тезлик ва реакция вақтига боғлиқлиги

Жараёни ўтказишнинг турли шароитларида олинган тажриба маълумотларга асосланган ҳолда, метаннинг ароматик углеводородларга ўзгаришининг кинетик қонуниятлари таҳлил қилинди. 5-расмда метан конверсиясига ҳажмий тезлик ва реакция вақтининг таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган.

Метаннинг дегидроароматлаш жараёнида катализаторнинг максимал фаоллиги унинг ҳажмий тезлиги 1000 соат^{-1} бўлганда кузатилди. Метаннинг конверсияси бу шароитда 52,5% га етади, катализатор фаоллиги эса 390 дақиқа давомида ўзгармайди. Метаннинг оқим тезлигини 1000 соат^{-1} дан 1500 соат^{-1} гача ошириш унинг конверсияси ва катализаторнинг турғун ишлаш давомийлигининг камайишига олиб келди.

6-расмда метан конверсияси асосий маҳсулотлари унуми билан контакт вақти орасидаги боғлиқлик келтирилган. Контакт вақти ортиши билан алкенлар унуми камаяди. Контакт вақти ортиши билан алкенлар унумининг камайиши, метанга нисбатан алкенларнинг фаоллиги ва ароматик углеводородга осон айланиши билан тушунтирилади. Бензолнинг концентрацияси контакт вақтининг ортиши билан қарийб икки марта ортади.

Тадқиқотларнинг кўрсатишича ҳароратнинг ва ҳажмий тезликнинг ортиши билан кокснинг ҳосил бўлиши ортади ва катализаторнинг фаол марказлари кокс билан қопланиб, катализаторнинг каталитик фаоллиги камаяди. Кокс ҳосил бўлишини камайтириш ва олдини олиш мақсадида Мо сақловчи ЮКЦ га 0,2% гача бор қўшганимизда кокс ҳосил бўлиши кескин камайди, катализаторнинг ишлаш давомийлиги ва фаоллиги ортди.

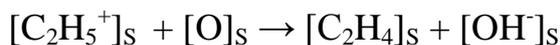
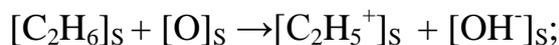
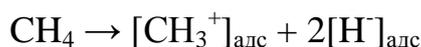


6-расм. Алкенлар (1), бензол (2), нафталин (3) унумларининг контакт вақтига боғлиқлиги

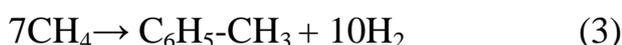
Метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясида кам миқдорда ис гази ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади. Бу эса, катализатор сиртида турли хил тузилишли углерод сақловчи структуралар ҳосил бўлишини билдиради. C_2-C_4 -углеводородларнинг катализатор фаол марказларига хемосорбцияси

натижасида уларнинг молекулалари углерод ва C_xH_y – фрагментлар ҳосил қилиб, диссоциланади. Бунда молибден сақловчи катализаторлар сиртида углерод бир неча шаклларда бўлиб, уларнинг бир қисми каталитик марказларни блокласа, бошқа қисми металл кластерларининг фаол фазаларини қайтаради ва асосан катализаторнинг ташқи сиртида жойлашади. Натихада метаннинг умумий конверсияси камаяди ва ароматик углеводородларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ошади.

Умумий ҳолда жараённинг механизмини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



$(MoO_3)_x \cdot (ZrO_2)_y \cdot (ZnO_2)_z$ /ЮКЦ катализатори иштирокида метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясида қуйидаги 4 та асосий реакция боради:



(2) реакцияни эътиборга олмаса ҳам бўлади, ушбу реакция фақатгина кокс ҳосил бўлиш потенциал эффеқтини ўрганиш учун зарур.

Юқоридаги 4 та реакция тезлик тенгламалари 973 дан 1023 К гача экспериментал маълумотларга мос равишда мақбуллаштирилди ва Ленгмюр-Хиншельвуд тенгламаси билан ифодаланди:

$$W_1 = \frac{k_1 f_{CH_4}^6 \left(1 - \frac{f_{C_6H_6} f_{H_2}^9}{K_{R_1} \cdot f_{CH_4}^6}\right)}{\left(1 + K_{CH_4} f_{CH_4} + K_{H_2} f_{H_2} + K_{C_6H_6} f_{C_6H_6}\right)^6}$$

$$W_2 = \frac{k_2 f_{CH_4} \left(1 - \frac{f_{H_2}^2}{K_{R_2} \cdot f_{CH_4}}\right)}{1 + K_{CH_4} f_{CH_4} + K_{H_2} f_{H_2} + K_{C_6H_6} f_{C_6H_6}}$$

$$W_3 = \frac{k_3 f_{CH_4}^7 \left(1 - \frac{f_{C_7H_8} \cdot f_{H_2}^{10}}{K_{R_3} \cdot f_{CH_4}^7}\right)}{\left(1 + K_{CH_4} \cdot f_{CH_4} + K_{H_2} f_{H_2} + K_{C_7H_8} \cdot f_{C_7H_8}\right)^7}$$

$$W_4 = \frac{k_4 f_{CH_4}^8 \left(1 - \frac{f_{C_8H_{10}} \cdot f_{H_2}^{11}}{K_{R_3} \cdot f_{CH_4}^7}\right)}{\left(1 + K_{CH_4} \cdot f_{CH_4} + K_{H_2} f_{H_2} + K_{C_8H_{10}} \cdot f_{C_8H_{10}}\right)^8}$$

бунда, f_i – i -компонентнинг учувчанлиги; K_{R_1} ва K_{R_2} 1- ва 2- реакцияларнинг термодинамик жиҳатдан ҳисоблаш мумкин бўлган мувозанат константаси, k_1 ва k_2 - 1- ва 2- реакцияларнинг тезлик константалари. K_i – i -компонентнинг мувозанатдаги адсорбция константаси.

Моделлаштиришда қуйидаги кинетик параметрлар ишлатилади:

$$k_1 = 8,1283 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,0909 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$k_2 = 2,3252 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{1,2096 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{CH_4} = \exp\left(-1,1963 - 1,3209 \cdot 10^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

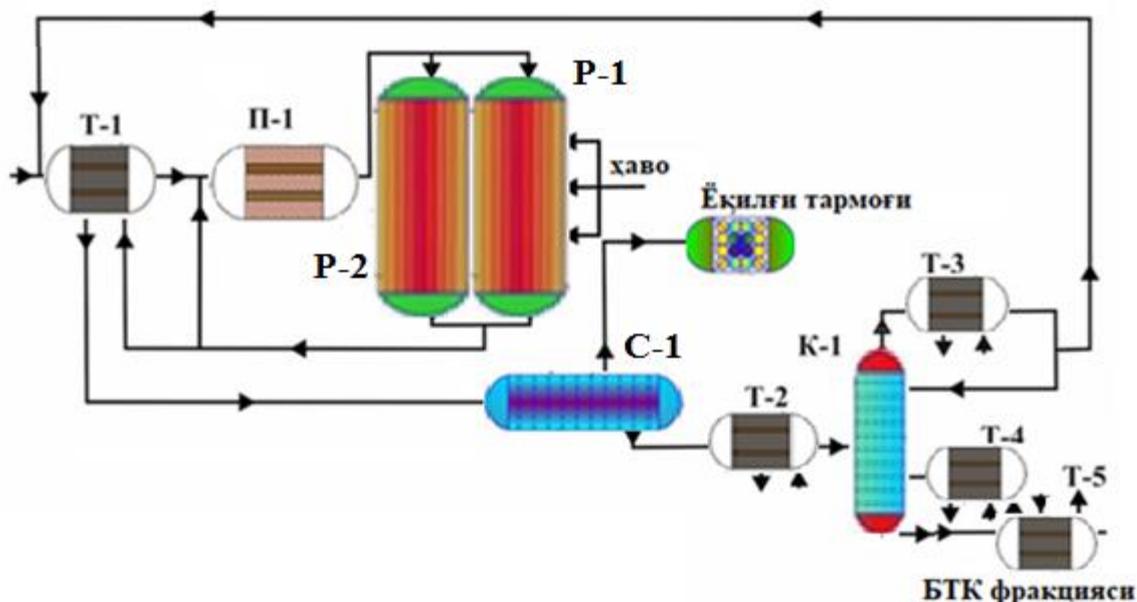
$$K_{H_2} = \exp\left(-1,6736 - 1,5796 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_6H_6} = \exp\left(-9,09 - 1,177 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_7H_8} = \exp\left(-11,32 - 1,786 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_8H_{10}} = \exp\left(-15,46 - 1,982 \cdot 10^8 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

7-расмда $(MoO_3)_x \cdot (ZrO_2)_y \cdot (ZnO)_z$ /ЮКЦ катализаторда метанни каталитик дегидроароматлаш жараёнининг технологик схемаси тасвирланган.



7-расм. Метанни каталитик дегидроароматлаш жараёни қурилмасининг технологик схемаси

Хомашё насослар билан Н-1,2 иссиқлик алмаштиргич Т-1 орқали ўтиб, печга П-1 юборилади, у ерда 500-550 °С гача қиздирилади. Печдан П-1 кейин хомашё $P=0,1\text{МПа}$ босим остида ва $T=650-750$ °С хароратда ишловчи реакторга Р-1 юборилади, бу ерда дегидроароматлаш реакцияси содир бўлади. Реакторда Р-2 600-700 °С хароратларда катализаторнинг қатламли регенерацияси содир бўлади.

Дегидроароматлаш реакциясининг эндотермик эффекти ҳисобига хароратлар фарқини пасайтириш мақсадида реакцион аралашманинг бир қисми иссиқлик ташувчи сифатида рециркуляция қилинади.

Реактордан Р-1 реакция маҳсулотлари Т-1 да иссиқлик рекуперациясидан сўнг сепараторга С-1 юборилади. Сепараторда С-1 углеводородли газларнинг катализатдан ажратиш содир бўлади. Сепаратор С-1 юқори қисмидан углеводородли газлар заводнинг ёқилғи тармоғига йўналтирилади. Сепаратор С-1 пастки қисмидан бензол, толуол ва ксилоллар фракцияси Т-2 иссиқлик алмаштиргич орқали ўтиб, у ерда қиздирилиб барқарорлаш колонкасига К-1 киради. Буғ К-1 юқори қисмидан Т-3 иссиқлик алмаштиргичга киради ва у ерда совутилади. Иссиқлик алмаштиргичдан Т-3 кейин маҳсулотларнинг асосий қисми жараёнга қайтарилади, мувозанатли қисми эса намлантириш мақсадида колонкага К-1 киради. Колонка К-1 пастки қисмидан бензол, толуол ва ксилоллар чиқарилади. Иссиқлик алмаштиргич Т-5 орқали ўтиб, БТК фракцияси совутилади ва маҳсулот омборига юборилади, мувозанатли қисм эса Т-4 да қиздирилиб, колонка харорат режимини сақлаб туриш учун колонка К-1 га юборилади.

Шундай қилиб, қатламли регенерация ҳисобига, агар реакция босқичи вақти регенерация босқичи давомийлигига тенг бўлса, бутун жараён эсплуатациясининг иқтисодий жихатдан фойдали амалга оширишга эришилади. Бу мақсадли маҳсулотнинг икки технологик қаторларда узлуксиз ишлаб чиқаришни амалга ошириш имкониятини беради.

ХУЛОСА

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

1. Маҳаллий хомашёлардан метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун термик барқарор, юқори фаоллик, селективлик ва унумдорликка эга бўлган, кокс ва смола ҳосил қилишга нисбатан барқарор $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ЮКЦ}]$ таркибли мақбул катализатор синтез қилинди.

2. Метанни каталитик дегидроароматлаш жараёни учун ”золь-гель” технологияси асосида юқори каталитик фаоллик, унумдорлик ва селективликка эга, $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ЮКЦ}]$ таркибли янги катализатор олинди ва текстур характеристикалари физик-кимёвий (термик, рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик таҳлил, сканирловчи электрон микроскопия ва ИҚ-спектроскопия) усулларда ўрганилди.

3. Синтез қилинган катализатор иштирокида ўтказилган тадқиқотлар натижасида реакциянинг қуйидаги мақбул шароити танланди: $T=750 \text{ }^\circ\text{C}$, ҳажмий тезлик $V_{\text{CH}_4}=1000 \text{ соат}^{-1}$; катализатор қатламининг баландлиги 10 см.

4. Оқимли реактор шароитида метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясининг кинетик қонуниятлари (дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакциянинг кинетик модели, конверсия тезлигига ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири) ўрганилди, натижалар асосида мақбул шароит аниқланди, метанни дегидроароматлаш реакциясининг бориш механизми таклиф этилди ва кинетик тенгламаларнинг адекватлиги баҳоланди.

5. Метанни каталитик дегидроароматлаш реакцияси учун $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ЮКЦ}]$ таркибли катализатор ва метандан ароматик углеводородлар олиш технологиялари ишлаб чиқилди.

6. Метанни каталитик дегидроароматлаш орқали ароматик углеводородлар олиш учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Метанни каталитик дегидроароматлаш орқали ароматик углеводородлар олиш учун танланган катализатор «НАВОИЙАЗОТ» АЖ да («НАВОИЙАЗОТ» АЖ нинг 2020 йил 21 августдаги № 15859-сон маълумотномаси) ҳамда “Муборак газни қайта ишлаш заводи”да (“Муборак газни қайта ишлаш заводи”нинг 30 август 2020 йилдаги №932/GK-08-сон маълумотномаси) ишлаб чиқаришга жорий этилди. Иқтисодий самарадорлик 121900716 сўмни ташкил қилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc. 03/28.02.2022.Т.101.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ БУХАРСКОМ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ШАРОФА РАШИДОВА**

ШУКУРОВ БАХРИДДИН ШОДИКУЛОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА**

02.00.08 – Нефте- и газохимия и технология

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

Бухара - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистана за номером B2023.2.PhD/T3550.

Докторская диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице института (www.bmti.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:	Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Дустов Хамро Бозорович, доктор химических наук, профессор Икромов Абдувахоб, доктор технических наук, профессор
Ведущая организация:	Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова

Защита диссертации состоится 8 июня 2023 г. в 10:00 часов на заседании Научного совета DSc.03/28.02.2022.T.101.01 при Бухарском инженерно-технологическом институте. (Адрес: 200117, Бухара, ул. Каюма Муртазаева, 15, Тел.: (+99865) 223-78-84, факс: (+99865) 223-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Бухарского инженерно-технического института (зарегистрировано № 428). (200117, г.Бухара, ул. Каюма Муртазаева 15. Тел: (+99865) 223-78-84.

Автореферат диссертации разослан 24 мая 2023 г.
(реестр протокола №5 от 11 февраля 2023 г.)



Н.Р. Баракаев

Преседатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор

Р.Р. Хайитов

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., старший научный сотрудник

Х.Б. Дустов

Преседатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёных степеней
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всём мире наблюдается высокий рост потребности в углеводородном сырье для расширения нефтегазовой, химической промышленности. В целях дальнейшего развития этих отраслей возрастает потребность в глубокой переработке природного углеводородного сырья с получением новых видов продукции и повышения ее качества, переработки углеводородных отходов, образующихся в отраслях промышленности, эффективным использованием продукции, полученной при переработке. Удовлетворение данного спроса и создание современных технологий их производства имеет особое значение.

В мире проводятся важные научные исследования по производству конкурентоспособной и качественной продукции за счет комплексной переработки нефтегазового сырья, создания соответствующих современным требованиям технологий на основе инновационных технологий. В связи с этим особое внимание уделяется изучению закономерностей процесса, получению катализатора для процесса каталитической дегидроароматизации метана, обладающий эффективным, селективным, стабильным, активным и относительно недорогой, минимальным коксообразующими свойствами.

В нашей Республике, как и в различных отраслях промышленности, достигаются значительные результаты в повышении эффективности переработки нефти и газа, локализации сырьевой базы и выпуске на их основе импорто-ориентированной продукции. В стратегии развития нового Узбекистана указаны важные задачи, как «Широкое внедрение инноваций в экономику, развитие кооперационных связей промышленных предприятий и научных учреждений»². Исходя из вышеизложенного, производство и импорт ароматических углеводородов путем каталитической реакции дегидроароматизации метана имеет важное значение для локализации продуктов и их применения в различных отраслях промышленности.

Данная диссертация в определенной мере служит реализации задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-2614 от 28 сентября 2016 года «О мерах по увеличению производства экспорт ориентированной готовой продукции на основе глубокой переработки углеводородов в 2016-2020 годах», ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и

² Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

повышению ее инвестиционной привлекательности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. Изучением получения ароматических углеводородов каталитической дегидроароматизацией метана, повышении эффективности катализаторов, перспективах производства ароматических углеводородов, реализации производства ароматических углеводородов Jaehun Jeong, Canan Karakaya, Huayang Zhu, Robert J. Kee, З.Р. Исмагилов, Э.В. Матус, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, А.Л. Лapidус, А.А. Дергачев, З.Р. Исмагилов, Э.В. Матус, О.В. Седельникова, А.А. Степанов, В.Я. Зайковский, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, Н.В. Арбузова, В.В. Козлов, А. Давлетшин, А.В. Кучеров, а в нашей стране ученые Н.И. Файзуллаев, А.Икрамов, Х.Б.Дустов провели фундаментальные исследования и добились значительных научных и практических достижений.

Однако проведенный анализ показывает, что кинетика и механизм процесса до конца не изучены несмотря на то, что в настоящее время в нашей стране проведено много исследований по каталитической реакции дегидроароматизации метана. Для этого процесса не было создано катализаторов, которые имели бы высокую производительность и селективность, были бы высокостабильными, надежными, недорогими и активными и минимальным коксованием. Одним из способов решения этой проблемы является проведение процесса на катализаторах. В то же время для этого процесса недостаточно изучено получение катализаторов с высокой производительностью, селективностью, стабильностью, стабильными, долговечными, недорогими и активными, минимальными коксующимися свойствами, изучение их состава, свойств и разработка технологических параметров.

В нашей стране в решение настоящих проблем, с использованием существующих ресурсов, синтез ароматических углеводородов каталитической дегидроароматизацией метана, внедрение технику и технологии производства полимеров на их основе в промышленном масштабе является основной задачей обоснования оптимальных теоретических и практических режимов. В то же время изучение реакции каталитической дегидроароматизации основного компонента природного газа – метана, синтез ароматических углеводородов на его основе, технологические системы недостаточно изучены.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета имени Ш.Рашидова, ОТ-

А12-46 «Разработка, исследование и оптимизация катализаторов окисления метана на основе местного сырья» (2017-2018 гг.).

Цель исследования заключается в разработке технологии получения нового катализатора на основе местного сырья для реакции каталитической дегидроароматизации метана.

Задачи исследования:

синтез молибденсодержащего катализатора каталитической реакции дегидроароматизации метана;

изучение структуру и состава катализатора физико-химическими методами (термический, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический, хроматографический анализ, сканирующая электронная микроскопия и ИК-спектроскопия), а также определение зависимость каталитической активности катализатора от его структуры;

исследование кинетических закономерностей процесса (скорость изменения исходных веществ, кинетическая модель реакции, влияние различных факторов на скорость конверсии и выбор оптимального режима процесса) в присутствии синтезированного катализатора в проточном реакторе;

проверка устойчивости катализаторов к дезактивацию и изучение механизма процесса коксообразования, а также определение физико-химические свойства катализаторов;

определение кинетических моделей и установление механизма протекания реакции на основе исследования кинетики процессов в присутствии катализатора;

разработка научных основ синтеза бензола, толуола, ксилолов (БТК) и внедрение этих процессов в производство катализатора.

Объектами исследования являлись природный газ, Навбахорский бентонит Навоийской области, высококремнистого цеолита (ВКЦ).

Предметом исследования является определение физико-химических свойств и технических свойств синтезированных катализаторов для каталитической реакции дегидроароматизации метана, оптимальных параметров режима их получения, технологических режимов испытания в лабораторных и производственных условиях.

Методы исследования. В диссертационном исследовании использованы традиционные стандартные методы, широко применяемые в практике, и современные физико-химические методы анализа (газовая хроматография, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ), а также термопрограммированная десорбция аммиака.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

синтезированы новые катализаторы с высокой активностью, производительностью и селективностью для процесса каталитической дегидроароматизации метана;

определены текстурные характеристики катализатора $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z$ / ВКЦ, синтезированного для реакции каталитической дегидроароматизации метана;

кинетические закономерности реакции каталитической дегидроароматизации метана в присутствии синтезированных катализаторов: скорость изменения исходных материалов, кинетическая модель реакции, скорость превращения и научно обосновано влияние различных факторов на выбор оптимального режима процесса;

предложены кинетические закономерности реакции и механизмы реакции в присутствии синтезированного катализатора в проточном реакторе, подобраны и научно обоснованы кинетические уравнения, описывающие процессы;

разработана технология получения катализатора для реакции каталитической дегидроароматизации метана;

разработаны научные основы синтеза БТК (бензола, толуола и ксилола) и создана технология процесса дегидроароматизации метана.

Практические результаты исследования:

Подобраны оптимальных условий реакции исходя из выхода продукта;

Определены условия способствующие для увеличения выхода синтеза ароматических углеводородов из метана и синтезированы катализаторы с высокой активностью, производительностью, селективностью и работоспособностью;

Выбран оптимальный состав и разработана технология производства катализаторов процесса каталитической дегидроароматизации метана, обладающие устойчивостью к коксованию, с высокой активностью, производительностью и селективностью нового состава;

Установлен механизм реакции на основе кинетических законов реакции дегидроароматизации метана в проточном реакторе и предложены кинетические уравнения;

Разработаны оптимальные условия протекания процесса обеспечивающие высокие степени превращения метана в ароматические углеводороды, производительность, селективность.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследований подтверждаются физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, газохроматография, электронная микроскопия) и совместимостью теоретических и экспериментальных результатов исследований при анализе синтезированных катализаторов и полученных продуктов, а также предлагаемые результаты испытаний прошли лабораторно-промышленные испытания на соответствующий предприятие.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования объясняется синтезом нового катализатора с высокой эффективностью и селективностью для реакции каталитической дегидроароматизации метана, изучением кинетики процесса, предложенных механизмов реакций.

Практическая значимость исследования заключается в установлении взаимосвязи между кинетическими и физико-химическими, химическими составами, химическими структурами, создании математической модели, позволяющей рассчитывать выход, конверсию и селективность при прохождении процессов в различных условиях. Внедрение выбранных катализаторов этих реакций, а также осуществление этих процессов позволяет обеспечить потребности Республики Узбекистан в ароматических углеводородах за счет местного сырья.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по производству катализаторов синтеза ароматических углеводородов методом каталитической дегидроароматизации метана:

Катализатор 1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ для реакции каталитической дегидроароматизации метана запущен в производство на ООО «Мубаракский ГПЗ» («Мубаракский ГПЗ» № 932/GK-08 от 30.08.2020 г.). В результате конверсия метана и выход ароматических углеводородов при 750 °С позволили повысить до 38,7% и 32,3% соответственно, а селективность катализатора по ароматическим углеводородам с 61,5% до 83,5% при 600-750 °С;

На ООО «Мубаракский газоперерабатывающий завода» внедрена в производство технология каталитической дегидроароматизации метана с участием нового катализатора состава 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ЮКЦ («Мубаракский ГПЗ» справка № 932/GK-08 от 30 августа 2020 г.). В результате синтезированный катализатор 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ в реакции дегидроароматизации метана в интервале 600-750°С повысил общую конверсию метана с 10,9 до 47,2%, выход ароматических углеводородов составил 8,7 с 42,3% и повысил селективность образования ароматических углеводородов с 80,5% до 89,6%.

Апробация результатов исследования. Полученные в ходе выполнения диссертации основные результаты исследований обсуждены на 3 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликованы научных работ, в том числе 7 статей в научных журналах, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций ВАК Республики Узбекистан, в том числе 5 статей в зарубежных и 2 статьи республиканских журналов.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации 104 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность исследования, проводимого во вводной части, исходя из целей и задач исследования, объекта и тематики описаны приоритетные направления развития науки и технологий республики. научная новизна исследования и

описаны практические результаты, полученные результаты имеют научный и практический характер важность внедрения результатов исследований, информация о составе публикуемых работ и диссертаций перечисленные.

В первой главе диссертации, под названием «**Металл-цеолитные катализаторы каталитической дегидроароматизации метана**», подробно описаны результаты исследования по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы. Обобщены данные и сделаны научно-аналитические выводы, а на основании данных научной литературы определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации.

Во второй главе диссертации, под названием «**Синтез катализаторов для процесса каталитической дегидроароматизации метана и анализ продуктов реакции**», описываются экспериментальная установка для изучения кинетических закономерностей каталитической реакции ароматизации метана, методика проведения эксперимента и анализ продуктов реакции. Представлены исследования по синтезу катализаторов. Катализатор готовится мокрым способом и по «золь-гелевой» технологии. Выход и состав продуктов реакции определены методом газожидкостной хроматографии. Характеристики катализатора изучены физико-химическими методами, приведены методы активации ВКЦ, использованные в исследованиях.

В третьей главе диссертации, озаглавленной «**Исследование физико-химических и текстурных характеристик катализаторов и ингредиентов и технология производства катализатора**», исследуются текстурные характеристики катализаторов. Для определения параметров пористой структуры исследуемых образцов были проведены адсорбционные измерения. В результате обработки и определения изотермы адсорбции водяного пара получены основные адсорбционно-структурные характеристики удельной поверхности ВКЦ, размера пор и эффективного размера. По результатам измерения адсорбции образец обрабатывали в вакууме при 300°C в течение 8-10 часов. Адсорбцию измеряли при комнатной температуре. Адсорбционное равновесие устанавливалось в течение 22 ч. Относительная погрешность составила 3%. Поры определяли, когда сумма адсорбционных объемов (V_{Σ}) по азоту составляла $P/P_0=0,99$, погрешность определения составляла 6%.

Каталитическая активность ВКЦ зависит от силы кислотных центров, образующихся при декантации и последовательном обжиге.

Результаты испытания на кислотные свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кислотные свойства катализаторов

Катализатор	T _{макс} , °C		Кислотные центры		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	Σ C
6,0% Mo/ВКЦ	188	390	330	198	528

1,0%Zr-6,0% Mo/ВКЦ	195	398	377	240	617
1,0%Zn-6,0%Mo/ВКЦ	205	410	355	210	565
1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ	212	400	300	120	420

C_1 -слабый кислотный центр, C_2 -сильный кислотный центр, ΣC – общая кислотность

Как видно из таблицы, все исследуемые объекты имеют два центра кислотности. Для образца 1,0% Zr-6,0% Mo/ВКЦ слабые кислотные центры составляют 377 мкмоль/г, а сильные кислотные центры - 240 мкмоль/г. Когда 1,0% Zr и 1,0% Zn были введены в кислотную систему 6,0% Mo/ВКЦ, общий центр кислотности составлял 420 мкмоль/г, центр сильной кислотности составлял 120 мкмоль/г, а центр слабой кислотности составлял 300 мкмоль/г.

На термограмме рис. 2 видно, что процесс окисления частиц порошка металлического Mo протекает нелинейно. В диапазоне температур 135-480°C масса образца увеличивается на 2,3%. Наблюдаются температурные максимумы при 510 и 525 °C и резкое увеличение скорости окисления Mo при 500 °C. При температуре выше 650 °C происходит процесс сублимации образовавшегося MoO₃.

По результатам термического анализа катализатора 6,0% Mo/ЮКЦ происходит ступенчатое окисление Mo и процесс окисления заканчивается при 700°C.

На рис. 3 показаны рентгеновские снимки наноразмерного порошка Mo, обожженного при различных температурах, окисление Mo практически не происходит при 200°C. Повышение температуры до 350°C вызывает появление пиков на рентгенограмме, приписываемых MoO₃.

На рис. 3 показаны термограммы молибденсодержащего катализатора 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ, прокаленного при различных температурах.

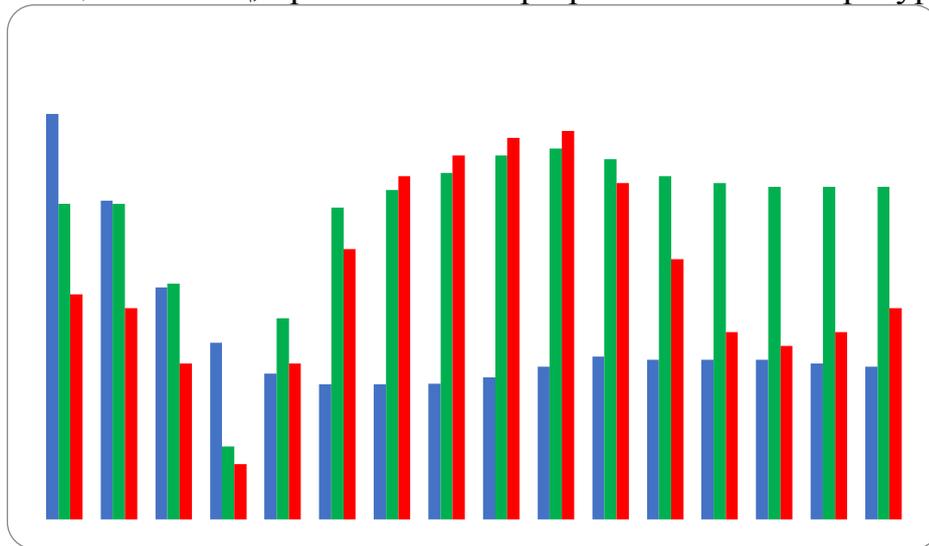


Рис. 2. Термограмма катализатора 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ

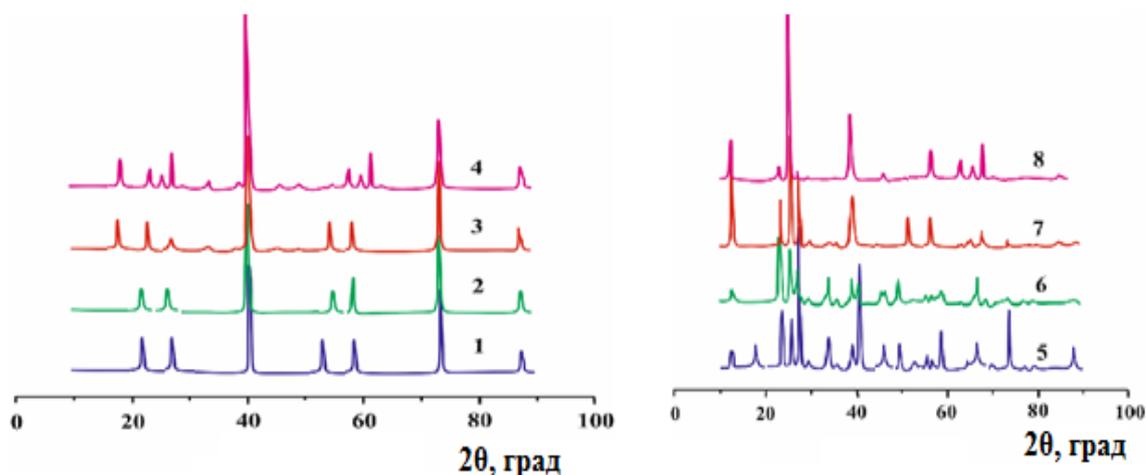


Рис. 3. Рентгенограммы полученного в результате прокаливания молибденсодержащего катализатора 1,0%Zn-1,0%Zr-6,0%Mo/ВКЦ при различных температурах (°C): 1 – 200; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350; 5 – 450; 6 – 550; 7 – 650; 8 – 750.

В четвертой главе диссертации «**Исследование каталитических характеристик синтезированных катализаторов в реакции неокислительной дегидроароматизации метана**» изучаются кинетические закономерности процессов и разрабатываются кинетические модели, предлагается механизм процесса и приводятся кинетические уравнения.

Предварительные исследования показали, что при использовании самого ВКЦ для каталитической ароматизации метана образования ароматических углеводородов не наблюдалось при $V_{\text{метан}} = 1000 \text{ ч}^{-1}$ при 750°C . При добавлении нанопорошков металлического молибдена в ВКЦ наблюдалась конверсия метана в ароматические углеводороды. Исследования показали, что при оптимальной концентрации Мо в составе ВКЦ 6,0% конверсия исходных веществ, селективность и выход выше, чем для ароматических углеводородов. После этого катализатор на основе циркония и молибдена был испытан в реакции каталитической ароматизации метана. Для этого были изучены промоторные свойства различных металлов. Исследования показали, что катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}$, синтезированный с использованием БКА и ГМДА на основе ВКЦ, имеет наибольшую активность в реакции дегидроароматизации метана.

При превращении метана в ароматические углеводороды без окислителей в присутствии катализатора составом $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}$, изучено влияние температуры и продолжительности процесса на скорость конверсии и состав образующихся веществ. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, максимальная конверсия метана при температурах $650\text{-}700^\circ\text{C}$ наблюдается через 120 минут после начала реакции. В это время выход ароматических углеводородов будет небольшим. При 750°C самая высокая конверсия метана наблюдается, когда реакция длится 390 минут. При $650\text{-}750^\circ\text{C}$, когда реакция длится 360 минут, ароматические углеводороды образуются с самым высоким выходом. Уменьшение общей конверсии метана с течением времени объясняется образованием кокса на

поверхности катализатора, а увеличение выхода ароматических углеводородов - увеличением количества C_2H_y -фрагментов.

Таблица 2

Влияние продолжительности проведения процесса на конверсии метана и состав образующих веществ

Температура, °С	τ, мин	Конверсия метана, %	Выход продукта, %		
			бензол	толуол	ксилол
650	120	36,5	6,2	-	-
	270	32,3	10,8	-	-
	360	27,0	19,9	0,87	1,15
	390	23,6	23,5	1,04	2,30
	420	18,2	15,4	1,67	2,10
	450	11,6	10,4	1,18	1,02
700	120	37,3	14,8	0,92	1,35
	240	36,2	19,3	1,08	1,70
	360	35,2	25,7	1,16	1,98
	420	32,2	27,5	1,40	1,88
	480	30,4	27,9	1,56	1,91
	510	28,9	26,5	1,48	1,78
	540	28,5	25,3	1,48	1,56
750	120	35,2	15,6	-	0,82
	240	50,8	25,4	-	1,78
	360	47,2	35,9	1,88	2,28
	390	52,5	31,5	1,12	2,12
	420	40,7	30,4	1,02	2,12
	450	40,0	29,5	0,96	2,02
	480	51,6	28,9	0,98	1,98
	510	51,8	27,6	0,82	1,90
	540	40,2	24,7	0,78	1,82
	570	50,6	23,2	0,71	1,78

В таблице 3 показано влияние температуры на состав продукта и конверсию метана в реакции дегидроароматизации метана на выбранном катализаторе.

Как видно из таблицы 3, конверсия исходного материала и выход ароматических углеводородов увеличиваются с повышением температуры. Жидкие продукты реакции - это в основном бензол, толуол, ксилолы и нафталин, количество которых увеличивается с повышением температуры. Количество водорода в газообразном продукте увеличивается с повышением температуры, но количество низших C_2-C_4 алканов и алкенов уменьшается. Образец 6.0% Mo/ВКЦ обладает достаточной каталитической активностью: конверсия метана и выход ароматических углеводородов при 750°С достигают 35,82% и 22,7% соответственно. Селективность по ароматическим углеводородам изменяется от 54,9% до 63,4% при 600-750°С. Когда мы добавили 1,0% Zr к образцу 6,0% Mo/ВКЦ, общая конверсия метана увеличилась с 9,6% до 38,7%, выход ароматических углеводородов

увеличился с 5,9% до 32,2%, а селективность образования ароматических углеводородов увеличилась с 61,5% до 83,5%. Суммарная конверсия метана в интервале 600-750°C в присутствии катализатора, содержащего 1,0% Zn + 1,0% Zr + 6,0% Mo/ВКЦ, составляет от 10,9% до 47,2%, выход ароматических углеводородов от 8,68 до 48,28% и выход ароматических углеводородов. Избирательность деления увеличивается с 80,5% до 89,6%.

Таблица 3

Влияние температуры на конверсию метана и состав продуктов на модифицированном катализаторе 1,0% Zr-1,0% Zn-6,0 % Mo/ВКЦ ($\tau = 360$ мин)

T, °C	K, %	Продукты реакции							Выход ArУ, %	S _{Ar} , %
		H ₂	Ал- каны C ₁ -C ₄	Алкены C ₂ -C ₄	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₁₀ H ₈		
6,0% Mo/ВКЦ										
600	7,9	1,65	85,14	8,87	4,34	-	-	-	4,00	54,9
650	17,7	2,22	80,96	5,74	10,72	0,15	0,21	-	11,1	62,7
700	26,4	4,12	75,00	3,18	15,78	0,28	0,68	0,46	17,2	65,2
750	35,8	5,08	68,90	2,86	20,83	0,40	0,84	0,62	22,7	63,4
1,0% Zr + 6,0% Mo/ВКЦ										
600	9,6	1,74	82,80	9,56	5,84	0,06	-	-	5,9	61,5
650	22,0	4,85	71,90	6,48	15,35	0,17	0,26	0,38	16,2	73,4
700	29,5	5,78	65,70	4,35	21,20	0,45	0,85	0,76	23,3	78,8
750	38,7	7,82	56,64	2,78	29,80	0,52	1,04	0,94	32,3	83,5
1,0% Zn + 1,0% Zr + 6,0% Mo/ВКЦ										
600	10,9	2,18	80,36	8,78	6,80	0,18	0,94	0,76	8,7	80,5
650	27,0	6,08	65,12	5,92	19,86	0,87	1,15	1,02	22,9	84,8
700	35,2	6,98	58,50	3,78	25,74	1,16	1,98	1,84	30,7	87,3
750	47,2	7,78	48,92	1,02	35,98	1,88	2,28	2,14	42,3	89,6
1,0% Zn + 6,0% Mo/ВКЦ										
600	10,2	2,68	81,36	9,35	6,08	0,08	0,18	0,26	6,1	64,7
650	24,2	5,23	70,18	6,13	16,96	0,69	0,98	0,51	18,3	75,6
700	33,2	6,52	62,61	3,94	23,87	1,02	1,22	0,62	26,7	80,6
750	41,0	7,74	55,08	1,98	30,52	1,34	1,76	1,08	34,7	84,6

Изучено влияние объемной скорости на скорость реакции в присутствии выбранного катализатора.

Как видно из таблицы 4, конверсия исходных материалов и выход ароматических углеводородов уменьшаются при увеличении объемной скорости с 1000 до 1500 ч⁻¹.

На основании экспериментальных данных, полученных при различных условиях процесса, проанализированы кинетические закономерности превращения метана в ароматические углеводороды.

Таблица 4

Влияние объемной скорости подачи метана на скорость реакции ароматизации в присутствии катализатора 6,0% Mo*1,0% Zr*1,0% Zn/ВКЦ (T = 750⁰C)

V _{CH₄}	X, %	Продукты реакции, %							A, %	S, %
		H ₂	алканы	алкены	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₁₀ H ₈		
500	56,8	32,65	12,15	12,01	9,68	0,73	1,01	16,06	27,48	48,38
1000	52,5	10,83	47,85	0,92	15,23	1,32	1,87	21,08	42,3	89,6
1500	49,6	8,55	50,32	1,15	15,71	1,27	2,05	17,44	7,5	73,5

На рис. 5 показаны результаты изучения влияния объемной скорости и времени реакции на конверсию метана.

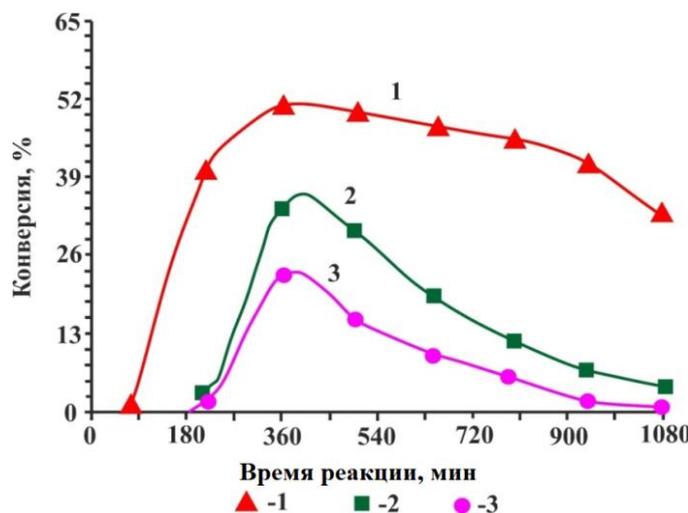


Рис. 5. Зависимость конверсии метана от объемной скорости и времени реакции

При дегидроароматизации метана максимальная активность катализатора наблюдалась при его объемной скорости 1000 ч⁻¹. Конверсия метана в этих условиях достигает 52,5%, а активность катализатора не меняется в течение 260 минут. Увеличение расхода метана с 1000 до 1500 ч⁻¹ привело к снижению его конверсии и стабильному времени работы катализатора.

На рис. 6 показана зависимость между выходом основных продуктов конверсии метана и временем контакта. По мере увеличения времени контакта выход алкенов уменьшается. Уменьшение выхода алкенов с

увеличением времени контакта объясняется активностью алкенов по отношению к метану и их легким превращением в ароматические углеводороды. Концентрация бензола почти удваивается с увеличением времени контакта.

Исследования показали, что с повышением температуры и объемной скорости увеличивается образование кокса и активные центры катализатора покрываются коксом, снижая каталитическую активность катализатора. Для уменьшения и предотвращения образования кокса при добавлении Мо-содержащего ВКЦ до 0,2% образование кокса резко уменьшалось, время действия и активность катализатора увеличивались.

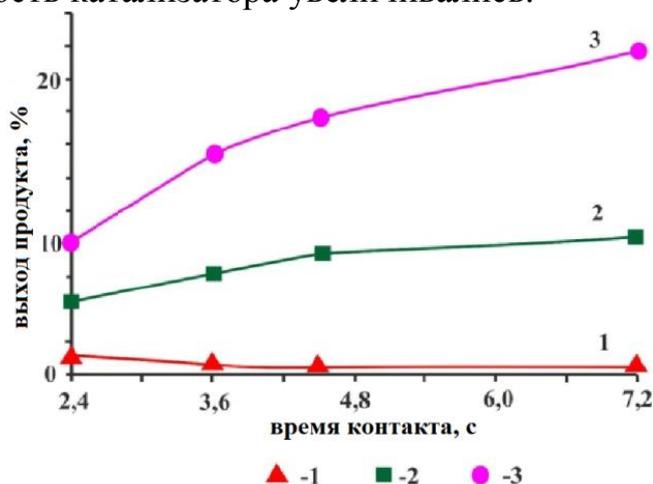
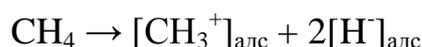
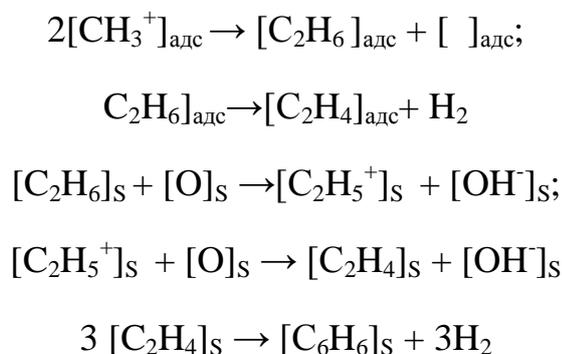


Рис. 6. Зависимость выхода алкенов (1), бензола (2), нафталина (3) от времени контакта

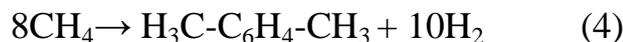
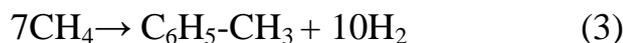
Реакция каталитической дегидроароматизации метана дает небольшое количество окиси углерода и двуокиси углерода. Это означает, что на поверхности катализатора образуются углеродсодержащие структуры различной структуры. В результате хемосорбции C_2 - C_4 -углеводородов на активные центры катализатора их молекулы диссоциируют с образованием углеродных и C_xH_y -фрагментов. В этом случае углерод присутствует на поверхности молибденосодержащих катализаторов в различных формах, некоторые из которых блокируют каталитические центры, а другие из которых превращают вспять активные фазы металлических кластеров и в основном локализуются на внешней поверхности катализатора. В результате общая конверсия метана снижается, а скорость образования ароматических углеводородов увеличивается.

В целом механизм процесса можно представить следующим образом:





При каталитической дегидроароматизации метана в присутствии катализатора $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}$ проходят следующие 4 основных реакций:



Реакцией (2) также можно пренебречь, эта реакция необходима только для изучения возможного эффекта коксообразования.

Вышеприведенные 4 уравнения скорости реакции были оптимизированы в соответствии с экспериментальными данными в интервалах температур от 973 до 1023 К и выражены уравнением Ленгмюра-Хиншелвуда:

$$W_1 = \frac{k_1 f_{\text{CH}_4}^6 \left(1 - \frac{f_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot f_{\text{H}_2}^9}{K_{R_1} \cdot f_{\text{CH}_4}^6}\right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_4} f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_6\text{H}_6} f_{\text{C}_6\text{H}_6}\right)^6}$$

$$W_2 = \frac{k_2 f_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{f_{\text{H}_2}^2}{K_{R_2} \cdot f_{\text{CH}_4}}\right)}{1 + K_{\text{CH}_4} f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_6\text{H}_6} f_{\text{C}_6\text{H}_6}}$$

$$W_3 = \frac{k_3 f_{\text{CH}_4}^7 \left(1 - \frac{f_{\text{C}_7\text{H}_8} \cdot f_{\text{H}_2}^{10}}{K_{R_3} \cdot f_{\text{CH}_4}^7}\right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_7\text{H}_8} \cdot f_{\text{C}_7\text{H}_8}\right)^7}$$

$$W_4 = \frac{k_4 f_{\text{CH}_4}^8 \left(1 - \frac{f_{\text{C}_8\text{H}_{10}} \cdot f_{\text{H}_2}^{11}}{K_{R_3} \cdot f_{\text{CH}_4}^7}\right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2} + K_{\text{C}_8\text{H}_{10}} \cdot f_{\text{C}_8\text{H}_{10}}\right)^8}$$

где, f_i - летучесть i -го компонента; K_{R_1} и K_{R_2} константы равновесия реакций 1 и 2; k_1 и k_2 константы скорости реакций 1 и 2. K_i - константа равновесной адсорбции i -го компонента.

При моделировании используются следующие кинетические параметры:

$$k_1 = 8,1283 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,0909 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$k_2 = 2,3252 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{1,2096 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{CH_4} = \exp\left(-1,1963 - 1,3209 \cdot 10^2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{H_2} = \exp\left(-1,6736 - 1,5796 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_7H_8} = \exp\left(-11,32 - 1,786 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_6H_6} = \exp\left(-9,09 - 1,177 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

$$K_{C_8H_{10}} = \exp\left(-15,46 - 1,982 \cdot 10^8 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{943,15}\right)\right)$$

На рис.7 представлена технологическая схема процесса каталитической дегидроароматизации метана на катализаторе $(MoO_3)_x \cdot (ZrO_2)_y \cdot (ZnO)_z / BKЦ$.

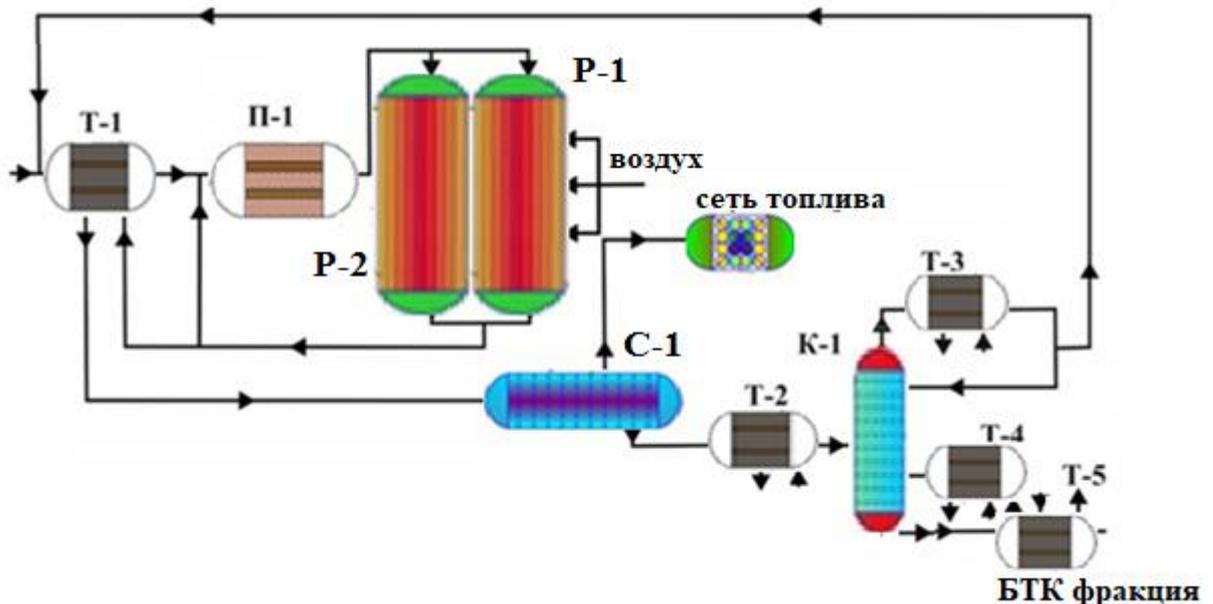


Рис. 7. Технологическая схема процесса каталитической дегидроароматизация метана

Сырье пропускается насосами Н-1,2 через теплообменник Т-1 и направляется в печь П-1, где нагревается до 500-550°C. После Р-1 из печи сырье под давлением $P=0,1$ МПа и температурой $T=650-750$ °C направляется в реактор Р-1, где протекает реакция каталитической дегидроароматизации метана. В реакторе Р-2 при температурах 600-700°C происходит послойная регенерация катализатора.

Чтобы уменьшить разницу температур за счет эндотермического эффекта реакции дегидроароматизации, часть реакционной смеси рециркулирует в качестве теплоносителя.

Продукты реакции Р-1 из реактора направляются в сепаратор С-1 после термической рекуперации на Т-1. Отделение углеводородных газов С-1 от катализатора происходит в сепараторе. Углеводородные газы из верхней части сепаратора С-1 направляются в топливную сеть завода. Снизу сепаратора С-1 бензол-толуол-ксилольная (БТК) фракция проходит через теплообменник Т-2, где нагревается и поступает в колонну стабилизации К-1. Пары попадают в теплообменник Т-3 сверху К-1 и там охлаждаются. После теплообменника Т-3 основная масса продуктов возвращается в процесс, а уравновешенная часть поступает в колонну К-1 в качестве увлажнителя. БТК фракция удаляется из куба колонны К-1. Проходя через теплообменник Т-5, стабильная составляющая бензина охлаждается и отправляется в парк, а уравновешенная часть нагревается в Т-4 и направляется в колонну К-1 для поддержания температурного режима колонны.

Таким образом, за счет слоистой регенерации рентабельная реализация всей операции процесса будет достигнута, если время фазы реакции было равно продолжительности фазы регенерации. Это позволяет непрерывно производить целевой продукт на двух технологических линиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Синтезирован оптимальный состав $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}]$ катализатора для реакции неокислительной каталитической дегидроароматизации метана из местного сырья, обладающий термической стабильностью, высокой активностью, селективностью и производительностью, стабильный по отношению коксо- и смола образования.

2. Получен на основе «золь-гелевой» технологии новый катализатор $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}]$, обладающий высокой каталитической активностью и изучены текстурные характеристики физико-химическими методами (термический, рентгено-структурный, электронно-микроскопический, хроматографический анализ, сканирующая электронная микроскопия и ИК-спектроскопия).

3. В результате исследований были выбраны следующие оптимальные условия проведения реакции: $T=750$ °С, объемная скорость 1000 час^{-1} ; высота слоя катализатора 10 см.

4. Изучены кинетические закономерности каталитической реакции дегидроароматизации метана в условиях проточного реактора (скорость изменения исходных материалов, кинетическая модель реакции, влияние различных факторов на скорость конверсии и выбор оптимального режима процесса), определены оптимальные условия, предложен механизм реакции дегидроароматизации метана. Оценена адекватность кинетических уравнений.

5. Для каталитической реакции ароматизации метана разработан катализатор, содержащий $[(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{ВКЦ}]$, и технологии получения ароматических углеводородов из метана.

6. На основе научных полученных результатов по производству катализаторов для синтеза ароматических углеводородов по реакции каталитической дегидроароматизацией метана:

Выбранный катализатор для синтеза ароматических углеводородов по реакции каталитической дегидроароматизацией метана внедрен в производство на АО «НАВОИАЗОТ» (справка АО «НАВОИАЗОТ» от 21 августа 2020 г. № 15859) и «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка «Мубарекский газо-перерабатывающий завод» от 30 августа 2020 г. № 932/GK-08). Экономическая эффективность составила 121900716 сум.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc. 03/28.02.2022.T.101.01 ON
AWARDING THE SCIENTIFIC DEGREES AT BUKHARA OF
ENGINEERING-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

SHUKUROV BAKHRIDDIN SHODIKULOVICH

**TECHNOLOGY RECEIVING CATALYST FOR REACTION CATALYTIC
DEHYDROAROMATIZATION OF THE METHANE**

02.00.08– Chemistry and technology of oil and gas

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

Bukhara - 2023

The title of the dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) on technical sciences has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of high education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2023.2.PhD/T3550.

The dissertation has been carried out at the Samarkand state university named after Sharof Rashidov.

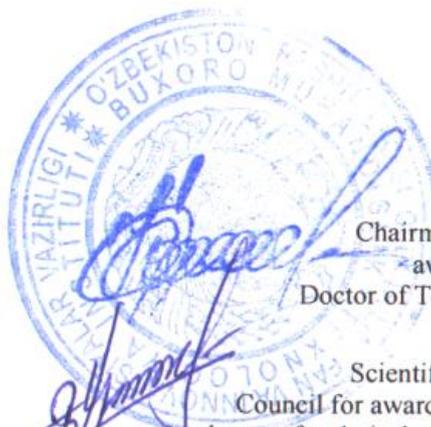
The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the Scientific council (www.bmti.uz) and on the website Information-educational portal «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Scientific supervisor:	Fayzullaev Normurot Ibodullaevich Doctor of Technical Sciences, Professor
Official opponents:	Dustov Khamro Bozorovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor Ikromov Abduvaxob, Doctor of Technical Sciences, Professor
Leading organization:	Tashkent state technical university after named Islam Karimov

The defense of the dissertation will take place on 8th June 2023 year at 10:00 a.m. o'clock at the meeting of the Scientific Council DSc.03/28.02.2022.T.101.01 at Bukhara Engineering-Technological Institute. Address: 200117, Bukhara city, K.Murtazaev str.,15, Tel: (99865) 223-78-84, fax: (99865) 223-78-84, e-mail: bmti_info@edu.uz

The dissertation could be reviewed in the Information Resource Center of the Bukhara Engineering-Technological Institute (registration No. 428). Address: 200117, Bukhara, str. K.Murtazaev, 15 Tel. (99865) 223-78-84.

Abstract of the dissertation sent out on 24th May 2023 year.
Protocol registry No. 5 dated 11th February 2023 year.



N.R. Barakaev
Chairman the Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor.

R.R. Hayitov
Scientific Secretary of the Scientific
Council for awarding of the scientific degrees,
doctor of technical sciences, senior staff scientist.

Kh.B. Dustov
Chairman of the Scientific Seminar
under Scientific Council on awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor.

INTRODUCTION (abstract of (PhD) thesis)

The purpose of the research is to develop a technology for obtaining a new catalyst based on local raw materials for the catalytic dehydroaromatization reaction of methane.

The object of research is natural gas, methane, catalyst, HSZ, aromatic hydrocarbons.

The scientific novelty of the research is as follows:

new catalysts with high activity, productivity and selectivity have been synthesized for the process of catalytic dehydroaromatization of methane;

the textural characteristics of the synthesized catalyst $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO})_z / \text{HSZ}$ are determined for the catalytic dehydroaromatization reaction of methane;

kinetic regularities of the reaction of catalytic dehydroaromatization of methane in the presence of synthesized catalysts: the rate of change of the starting materials, the kinetic model of the reaction, the rate of transformation and the influence of various factors on the choice of the optimal process mode are scientifically substantiated;

kinetic regularities of the reaction and reaction mechanisms in the presence of a synthesized catalyst in a flow reactor are proposed, kinetic equations describing the processes are selected and scientifically substantiated;

a technology for obtaining a catalyst for the reaction of catalytic dehydroaromatization of methane has been developed;

the scientific foundations of the synthesis of BTX (benzene, toluene and xylene) have been developed and the technology of the methane dehydroaromatization process has been created.

Implementation of research results. The 1.0% Zr-6.0% Mo/HSZ catalyst for the catalytic reaction of methane dehydroaromatization was put into production at Mubarak Gas Processing Plant LLC (Mubarak Gas Processing Plant No. 932/GK-08 of 08/30/2020). As a result, the conversion of methane and the yield of aromatic hydrocarbons at 750 °C made it possible to increase to 38.7% and 32.3%, respectively, and the selectivity of the catalyst for aromatic hydrocarbons from 61.5% to 83.5% at 600-750 °C;

The technology of catalytic dehydroaromatization of methane with the participation of a new catalyst of the composition 1.0% Zn-1.0% Zr-6.0% Mo/HSZ (Mubarak Gas Processing Plant, reference No. 932/GK-08) was introduced into production at Mubarak Gas Processing Plant LLC dated August 30, 2020). As a result, the synthesized catalyst 1.0%Zn-1.0%Zr-6.0%Mo/HSZ in the reaction of methane dehydroaromatization in the range of 600-750°C increased the total conversion of methane from 10.9 to 47.2%; hydrocarbons was 8.7 from 42.3% and increased the selectivity of the formation of aromatic hydrocarbons from 80.5% to 89.6%.

The structure and volume of the dissertation. This PhD dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, list of references used and appendices. The volume of the dissertation is 104 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Файзуллаев Н.И., Шукуров Б.Ш., Нормуминов А.У. Метанни каталитик ароматлаш реакцияси катализаторининг физик-кимёвий характеристикалари ва регенерацияси // СамДУ илмий ахборотномаси. 2017. - № 1 (101). - 91-98 бетлар. [02.00.00, № 9].

2. Fayzullaev N.I., Shukurov B.Sh., Normuminov A.U. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane // International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering, -2017. №5(6). - P. 124-129. [02.00.00, №6].

3. Fayzullaev N.I., Shukurov B.Sh. Catalytic aromatization of methane with non-Mo-contained catalysts // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. July - August, № 7-8, 2018. - P. 73-81. [02.00.00, № 2].

4. Файзуллаев Н.И., Шукуров Б.Ш., Рахматов Ш.Б. Каолиндан юқори кремнийли цеолитлар олиш // СамДУ, Илмий ахборотномаси. 2018. - №5 (109). 106-111 бетлар. [02.00.00, № 9].

5. Shukurov Bakhridin Shodikulovich. Study of the reaction of catalytic aromatization of methane // ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. Vol. 10, Issue 8, August 2020. ISSN: 2249-7137. [Scientific Journal Impact Factor: 7.13]

6. Shukurov B.Sh., Nuraliev S.R. Kinetics of catalytic dehydroaromatization of methane // "Chronos" научный журнал, выпуск 5 (43), - Москва, 2020. - С. 47-50. ISSN: 2658-7556. [Scientific Journal Impact Factor: 3.227].

7. Файзуллаев Н.И., Шукуров Б.Ш., Сагинаев А.Т., Холлиев Ш.Х. Каталитическая дегидроароматизация нефтяного попутного газа // Вестник Атырауского университета нефти и газа. 2020. - № 1 (53). - С. 18-25.

II бўлим (II часть; part II)

8. Н.И. Файзуллаев, Б.Ш. Шукуров, Ш.Б. Рахматов, Д.Х. Очилов. Дериватографик таҳлил усулида катализаторлар регенерациясини ўрганиш // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термиз. - 2017. - 17-19 бетлар.

9. Н.И. Файзуллаев, Б.Ш. Шукуров, Ш.Б. Рахматов, Д.Х. Очилов. Аммиакнинг термопрограммалаштирилган десорбцияси усулида катализаторларнинг кислоталик марказини текшириш // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термиз. - 2017. - 46-48 бетлар.

10. Н.И. Файзуллаев, Б.Ш. Шукуров, Ш.Б. Рахматов, Д.Х. Очилов. Рентгенофазаги таҳлил усулида катализаторларни текшириш // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термиз. - 2017. - 87-88 бетлар.

11. Н.И. Файзуллаев, Б.Ш. Шукуров, Ш.Б. Рахматов, Д.Х. Очилов, М.А. Мамирзаев. Суюқ азотнинг қуйихароратли адсорбцияси усулида катализаторларнинг физик-кимёвий ва текстур характеристикаларини ўрганиш 9993// Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термиз. - 2017. - 107-109 бетлар.

12. Н.И. Файзуллаев, Б.Ш. Шукуров, Ш.Б. Рахматов, Д.Х. Очилов, М.А. Мамирзаев. Табиий ва модификацияланган бентонитнинг ИҚ-спектроскопик таҳлили // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. - Термиз. - 2017. - 110-112 бетлар.

13. Файзуллаев Н.И., Шукуров Б.Ш., Рахматов Ш.Б., Норова М. Метанни каталитик дегидроароматлаш // Problems and prospects of development of innovative cooperation in scientific researches and system of training of personnel. Materials of international scientific-practical conference. - Bukhara. - 2017. - P. 430-433.

14. Файзуллаев Н.И., Шукуров Б.Ш., Рахматов Ш.Б., Шодиева М.А. Метанни каталитик дегидроароматлаш реакциясининг кинетикаси ва механизми // Problems and prospects of development of innovative cooperation in scientific researches and system of training of personnel. Materials of international scientific-practical conference. - Bukhara. - 2017. - P. 433-436.

15. Шукуров Б.Ш. Исследование кинетики и механизм реакции каталитической дегидроароматизации метана // Международная научно-практическая конференция, “Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований”. - Нефтекамск. - 2019. - С. 26-34.

