

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.T.04.01. RAQAMLI ILMIY KENGASH**

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

HABIYEV FARRUX MARATOVICH

**UGLEVODOROD GAZLARINI QAYTA ISHLASH MAHSULOTIDAN
ANTRATSENNI OLIH VA U ASOSIDA KATIONITLAR SINTEZI**

02.00.08 - Neft va gaz kimyosi va texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2025

**Texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

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

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

Habiyev Farrux Maratovich

Uglevodorod gazlarini qayta ishlash mahsulotidan
antratsenni olish va u asosida kationitlar sintezi 3

Ҳабиёв Фаррух Маратович

Извлечение антрацена из продуктов переработки
углеводородного газа и синтез катионов на его основе 21

Khabiyev Farrukh Maratovich

Extraction of anthracene from hydrocarbon gas
processing products and synthesis of cations based on it 39

E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ
List of published works 43

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/30.12.2019.T.04.01. RAQAMLI ILMIY KENGASH**

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

HABIYEV FARRUX MARATOVICH

**UGLEVODOROD GAZLARINI QAYTA ISHLASH MAHSULOTIDAN
ANTRATSENNI OLIH VA U ASOSIDA KATIONITLAR SINTEZI**

02.00.08 - Neft va gaz kimyosi va texnologiyasi

**TEXNIKA FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent - 2025

Texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.4.PhD/T3229 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasi (ik.kimyo.nuu.uz) va «Ziyonet» Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar: **Nurmanov Suvonqul Erxanovich**
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar: **Ikramov Abdurahob**
texnika fanlari doktori, professor

Buxorov Shuxrat Burievich
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot: **Jizzax politexnika instituti**

Dissertatsiya himoyasi Toshkent kimyo-texnologiya instituti huzuridagi DSc.03/30.12.2019.T.04.04. raqamli Ilmiy kengashining 2025-yil «25» 03 soat 12⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100011, Toshkent shahar Shayxontohur tumani, Alisher Navoiy ko'ch. 32. tel.: (+99871)244-79-20, faks: (+99871)244-79-17, e-mail: teti_info@edu.uz.)

Dissertatsiya bilan Toshkent kimyo-texnologiya instituti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (13 raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100011, Toshkent shahar Shayxontohur tumani, Alisher Navoiy ko'ch. 32. tel.: (+99871)244-79-20).

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil «24» 02 kuni tarqatildi.

(2025-yil «24» 02 dagi 67 raqamli reestr bayonnomasi).



S.M. Turobjonov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash raisi t.f.d., akademik

X.I. Kadirov
Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash kotibi t.f.d., professor

G. Raxmonberdiev
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash qoshidagi ilmiy seminar
raisi k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda olefinlar va alkinlar ishlab chiqarish, neft va tabiiy gazni qayta ishlash mahsulotlari dastlabki xomashyolar sifatida qo'llaniluvchi piroliz texnologiyalariga asoslangan. Neft va neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojning keskin o'sishi, uglevodorod xomashyosini chuqur qayta ishlash texnologiyalarini o'zlashtirish, kimyo sanoatini investitsion jozibadorligini oshirish, ekologik ko'rsatkichlari yaxshilangan va sifati xalqaro standartlar talablariga mos mahsulotlar olish, qurilish, energiya, farmatsevtika sohalarida samarali foydalanish imkonini beruvchi muhim mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyalarini takomillashtirishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Jahonda kimyo va neft-gazni qayta ishlash sanoati ikkilamchi mahsulotlarini qayta ishlash texnologiyalarini yaratish bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada sanoatning ikkilamchi mahsulotlarini samarali qayta ishlashga yo'naltirish, jumladan piroliz jarayoni qattiq chiqindalarini fizik-kimyoviy xossalari, tarkibini aniqlash, individual komponentlarni samarali ajratish, molekulasiga funksional guruhlar kiritish bilan ion almashinuvchi smolalar olish texnologiyalarini yaratish, ularning qo'llanilish sohalarini aniqlash va sinovdan o'tkazishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda so'nggi yillarda mahalliy xomashyoni chuqur qayta ishlash bilan kimyo va neft-gazni qayta ishlash sanoatini modernizatsiya qilishning energiya va resurslarni tejankor tizimlardan foydalanishga alohida e'tibor qaratilib, muayyan ilmiy natijalarga erishilmoqda. Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida, jumladan «kimyo va gaz-kimyosi sohalarini rivojlantirish va tabiiy gazni qayta ishlash darajasini oshirish orqali mahsulot ishlab chiqarish»¹ kabi muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, ikkilamchi xomashyoni chuqur qayta ishlab, jipslashgan aromatik ko'p yadroli monomerlarni polikondensatsiyalash bilan ion almashinuvchi smolalar olish, ko'p halqali ionitlar asosida sanoat oqova suvlarni tozalash uchun kuchsiz kislotali kationitlar ishlab chiqarishga qaratilgan tadqiqotlar alohida ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi, 2018-yil 25-oktyabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari»gi, 2018-yil 17-yanvardagi PQ-3979-sonli «Mamlakat iqtisodiyoti tarmoqlarining talab yuqori bo'lgan mahsulot va xomashyo turlari bilan barqaror taminlash chora-tadbirlari to'g'risida»gi va 2021-yil 13-fevraldagi PQ-4992-sonli «Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi farmon va qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60 «2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekiston taraqqiyot strategiyasi to'g'risida» farmoni

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yoʻnalishlariga bogʻliqligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. «Kimyo texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yoʻnalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning oʻrganilganlik darajasi. Xorijda piroliz jarayonining ikkilamchi mahsulotlari tarkibini oʻrganish va ulardan samarali foydalanish boʻyicha quyidagi olimlar ishlamoqda. Lakeev S.N., Lebedova M.A., Rakov A.B. Berens A.D., Sadigov F.M. larning ishlarida piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotlari tarkibi toʻliq oʻrganilgan. Sadigov F.M., Magerramova Z.Yu., Gadjiyev G.N., Guseynov I.A., Gaydarli N.I., Rakov A.B. larning ishlarida tar-mahsulot tarkibida koʻp miqdorda uchraydigan antratsen ajratib olish medodlari keltirilgan. Ushbu tadqiqotchilar piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotning tarkibini tushunishga, uning tarkibiy qismlari murakkab ekanligini tushunishga katta hissa qoʻshdi.

Respublikamizda piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotlari tarkibini oʻrganish boʻyicha O.Sh. Qodirov, S.A. Gaybullayevlarning ishlarini koʻrishimiz mumkin. Lekin, bu ikkilamchi mahsulotlar biror-bir mahsulot ishlab chiqarish uchun yoʻnaltirilmagan. Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti «tar-mahsulot» tarkibidagi antratsen asosida import oʻrnini bosuvchi sulfokationit olish texnologiyalarini yaratish ilmiy-amaliy ahamiyatga ega.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy taʼlim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bogʻliqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Oʻzbekiston Milliy universiteti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining AM-F3-2019081449 «Sanoat ikkilamchi xomashyosi asosida yangi turdagi kationit olish texnologiyasini ishlab chiqish» (2022-2024 yy.) mavzusidagi amaliy loyihasi doirasida amalga oshirilgan.

Tadqiqotning maqsadi Ustyurt gaz-kimyo majmuasining ikkilamchi mahsuloti «tar-mahsulot»dan ajratib olingan antratsen asosida sulfokationit ishlab chiqarish texnologiyasini yaratishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

«tar-mahsulot»ning fizik xossalari, tarkibini aniqlash, fraksion haydash orqali tarkibiy qismlarga ajratish;

antratsen saqlagan fraksiyani ajratish va tozalash jarayonini amalga oshirish;

olingan toza antratsenni sulfolash jarayoni uchun maqbul sharoitlarni, sulfoantratsenlarni toza holda ajratib olish metodikasini oʻrganish;

sulfoantratsenni formalin bilan polikondensatlashni amalga oshirish va jarayoning borishiga taʼsir etuvchi omillarni oʻrganish;

olingan moddalarning tarkibi va tuzilishini oʻrganish maqsadida turli fizik-kimyoviy usullardan foydalanish, jarayonlarning mexanizmi va kinetikasini oʻrganish;

sulfokationitning ekspluatatsion xossalari - boʻkishi, statik va dinamik almashinish sigʻimini aniqlash, termik va kimyoviy barqarorligini tekshirish, sulfokationitning xossalarini boshqa kationit bilan solishtirish.

Tadqiqotning obekti sifatida piroliz jarayonining ikkilamchi mahsuloti – tar-mahsulot, anratsen va uning asosida olingan sulfokationit, ion almashinish xromotografiyasi olingan.

Tadqiqotning predmeti «Tar-mahsulot» fraksiyalari, oqova suvlarni tozalashda foydalanish uchun ion almashinuvchi smolalar tarkibini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida distillyatsiya, qayta kristallash, vakuumli va fraksion haydash, gaz-xromatografik va IQ-spektroskopiya, skanerlovchi elektron mikroskopiya, xromatomass-spektro-metriya, termogravimetriya usullaridan va ekspluatatsion xususiyatlarini aniqlashda standartlashtirilgan sinov uslublaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

«Uz-Kor Gas Chemical» MChJ chiqindisi «tar-mahsulot»i tarkibi aniqlanib, vakuum-fraksion va atmosfera bosimida 320-360°C xaroratlar chegarasida 38,64 % fenantren va 10,55 % anratsen xaydalishi isbotlangan;

mezo-holatlar elektron zichligi yuqori boʻlgan anratsenning elektrofil sulfolash reaksiyalarida hosil boʻlgan 1,7-anratsen disulfokislolaning desulfolanishida termodinamik jihatdan barqaror 1- va 2-anratsen sulfokislotalarga oʻtishi asoslangan;

sulfomassa bosim ostida 35 % li formalin bilan 1:2,1 nisbatlarda 110-120°C harorat, 35 atm bosimda fazoviy tuzilishli polimetilenanratsen sulfokislota olinib, bosim oshishi bilan makrogʻovakli polimerning molekulyar massasi ortishi isbotlangan;

olingan fazoviy tuzilishli polimetilenanratsensulfokislolaning termik barqarorligi termogravometrik taxlillarda isbotlangan;

neft-gaz sanoati texnik suvlarini deminerallashda fazoviy tuzilishga ega polimetilenanratsen sulfokislolaning ekspluatatsion xossalari KU-2-8 bilan taqqoslanib, statik va dinamik almashinishdagi faolligi aniqlangan;

«Uz-KorGas Chemical» majmuasining ikkilamchi «tar-mahsulot»dan ajratib olingan anratsen asosida sulfokationit ishlab chiqarish texnologiyasi yaratilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti - «tar-mahsulot» dan anratsenni ajratishning maqbul parametrlari aniqlangan;

«tar-mahsulot»dan ajratilgan anratsen asosida polimetilenanratsen sulfokislota olish maqbul sharoitlari ishlab chiqilgan;

fazoviy tuzilishli polimetilenanratsen sulfokislota – sulfokationiti olish texnologiyasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi olingan mahsulotlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari, tuzilishi va tarkibi zamonaviy fizik-kimyoviy taxlil usullari - skanerlovchi elektron mikroskop, xromato-mass spektroskopiya, TGA/DTA termogravimetrik analiz usullari, shuningdek, ushbu yoʻnalishdagi boshqa tadqiqot natijalarini oʻzaro solishtirish va ishlab chiqarishda qoʻllanilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati «tar-mahsulot»idan vakuumli fraksion haydash ajratib olingan anratsen asosida fazoviy tuzilishli polimetilenanratsen sulfokislota sintez qilish,

texnik suvni deionlashda makrogʻovakli oligomer va polimerlaridan foydalanishning ilmiy asoslari yaratilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotidan SOF-1 va SOF-2 fazoviy tuzilishli polimetilenantratsen sulfokislota kationitlarning yangi selektiv tarkiblarini olish texnologiyasini ishlab chiqish va oqava suvlarni tozalash samaradorligini oshirishga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Ustyurt gaz-kimyo majmuasining ikkilamchi mahsuloti «tar-mahsulot»dan ajratib olingan antratsen asosida sulfokationit olish texnologiyasini ishlab chiqish boʻyicha olingan ilmiy natijalar asosida: uglevodorod gazlarini qayta ishlash mahsulotlaridan antratsenni olish va undan kationitlar sintez qilish texnologiyasi «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» amaliyotiga joriy qilingan (Muborak gazni qayta ishlash zavodi AJning 2023-yil 8-avgustdagi 776/GK-08-son maʼlumotnomasi). Natijada, Ustyurt gaz-kimyo majmuasi chiqindisi «tar-mahsulot»ni qayta ishlab mahalliy polimetilenantratsen sulfokislota kationiti ishlab chiqarish imkonini bergan;

fazoviy tuzilishli polimetilenantratsen sulfokislota olish va undan kationitlar sintez qilish texnologiyasi «Muborak gazni qayta ishlash zavodi» amaliyotiga joriy qilingan (Muborak gazni qayta ishlash zavodi AJning 2023-yil 8-avgustdagi 776/GK-08-son maʼlumotnomasi). Natijada, korxonada oqova suvlarini tozalash va texnologik tizimlarda qayta foydalanish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari 8 ta, jumladan, 3 ta xalqaro, 5 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida maʼruza qilingan va muhokamadan oʻtkazilgan.

Tadqiqot natijalarining eʼlon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi boʻyicha jami 13 ta ilmiy ish chop etilgan. Jumladan, Oʻzbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 2 ta maqola respublika, 3 ta maqola xorijiy (jumladan 1 ta skopus bazasidagi) jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar roʻyxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 107 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida tadqiqotning dolzarbligi va zarurati asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad va vazifalari, obyekti va predmetlari tavsiflangan, Oʻzbekiston Respublikasi fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yoʻnalishlariga mosligi koʻrsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish hamda nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi boʻyicha maʼlumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Gazni qayta ishlash jarayonlari asosidagi mahsulotlar va ular asosida materiallar sintezi”** deb nomlangan **birinchi bobida** gazni qayta ishlash qurilmalari, gazni tarkibidagi qoʻshimcha mahsulotlarni tozalash usullari, gazni fraksion ajratuvchi qurilmalar, uglevodorodlar piroliz jarayonining borish sharoitlari - dastlabki xomashyo tarkibi, harorat, taʼsirlashish vaqti va bosim,

piroliz mahsulotlarining tarkibi va samaradorligi keltirilgan. Piroliz jarayonida sodir boʻladigan reaksiyalarning turlari (birlamchi va ikkilamchi reaksiyalar) va mexanizmi (radikal-zanjirli mexanizm), piroliz natijasida hosil boʻluvchi ikkilamchi mahsulotlar, yaʼni aromatik uglevodorodlarning hosil boʻlishi, pirolizni amalga oshirishda ishlatiladigan reaktorlar turlari, shuningdek piroliz natijasida olinadigan mahsulot turlari, piroliz jarayonida hosil boʻladigan ikkilamchi mahsulotlar tarkibi, qayta ishlash usullari, “Uz-Kor Gas Chemical” MChJ ga qarashli Ustyurt gaz-kimyoy majmuasining ikkilamchi mahsulotlari tarkibi yoritilgan.

Ionit turlari, ionitlarning qoʻllanilishi, kationitlarning olinish usullari va ekspluatatsion xossalari oid adabiyotlar tahlil qilingan.

Ushbu umumlashtirilgan maʼlumotlar asosida ilmiy-tahliliy xulosalar chiqarilgan hamda ular asosida dissertatsiya ishining maqsadi, vazifalari, dolzarbligi va muhimligi belgilab berilgan.

Dissertatsiyaning “**Anratsen asosida moddalar sintezi**” deb nomlangan **ikkinchi bobida** foydalanilgan reaktivlar, uglevodorodlar pirolizi jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulotdan anratsenni ajratib olish metodikasi, anratsensulfokislotalar va ular asosida fazoviy polimetilenanratsensulfokislotalar sintez qilish metodikasi, sintez qilingan moddalarning tahlil usullari va fizik doimiyliklari keltirilgan.

Dissertatsiya ishining “**Tar-mahsulot tarkibini oʻrganish va kationit sintezi**” deb nomlangan **uchinchi bobida** “Uz-KorGas Chemical” MChJ ga qarashli Ustyurt gaz-kimyoy majmuasining uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulot tarkibi va xossalari oʻrganildi. Tar-mahsulotdan ajratib olingan anratsenni sulfolash natijasida 1-anratsensulfokislota, anratsendisulfokislotalar sintezga taʼsir etuvchi omillar oʻrganildi. Sintez qilingan anratsensulfokislotalar asosida fazoviy tuzilishli polimetilenanratsensulfokislota sintez qilish uchun optimal sharoitlar aniqlandi. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi, tarkibi va xossalari IQ-spektroskopiya, xromato-mass spektrometriya, SEM va termogavimetriya usullaridan foydalanilgan holda aniqlandi.

Neft - gaz kimyoy sanoati rivojlanish natijasida mamlakatimizda tabiiy gaz asosida polimer mahsulotlari ishlab chiqaruvchi korxonalar soni ortib bormoqda. Ulardan biri “Uz-KorGas Chemical” MChJ ga qarashli Ustyurt gaz-kimyoy majmuasi boʻlib, uning “Surgʻul” konidan yiliga 3 mln. m³ tabiiy gaz va 115 ming tonnadan ortiq gaz kondensati qazib olinmoqda. Tabiiy gaz metan, etan, prapanbutan fraksiyalariga ajratilib, metan tayyor mahsulot sifatida, etan, propanbutan fraksiyalari alohida piroliz qilinib etilen, propilenga soʻngra ularni polimerlash natijasida granulalangan polietilen va polipropilen olinadi. Kompleksning yillik quvvati 387 ming tonna poletilen, 83 ming tonna polipropilen va ikkilamchi mahsulotlar 102 ming tonna piroliz disrillyati, 8 ming tonna piroliz moyi, 10 ming tonna “tar-mahsulot”lar hosil boʻladi. Bu ikkilamchi mahsulotlar majmuada qayta ishlanmaydi va arzon narxlarda, sifatsiz yoqilgʻi, bugʻ qozon yoqilgʻisi sifatida qoʻllaniladi.

Tar-mahsulot hidsiz, qora rangli ikkilamchi mahsulot boʻlib, 1-jadvalda uning fizik-kimyoy xossalari keltirilgan.

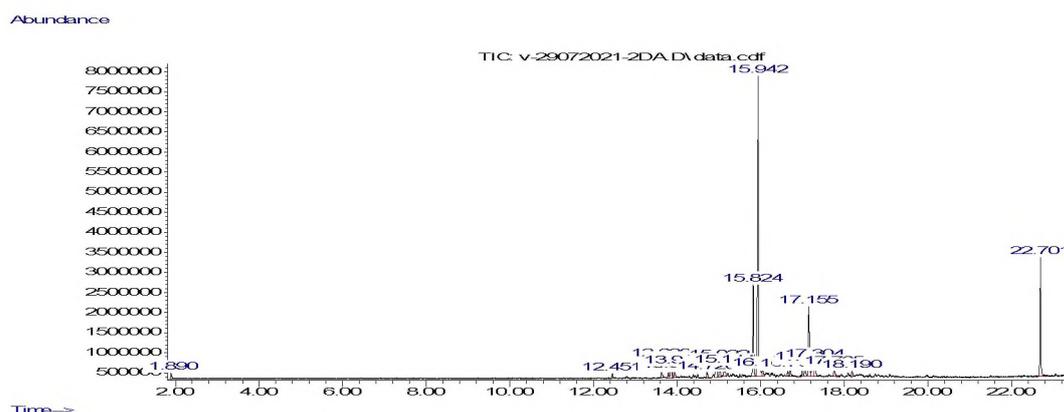
Tar-mahsulotning fizik-kimyoviy xossalari.

Xossalari	Qiymati
20 ⁰ C dagi zichligi(g/sm ³)	1,84
Suyuqlanish harorati(⁰ C)	280
Benzolda eruvchanligi(%)	22
Toluolda eruvchanligi(%)	18
Elementar tarkibi, % massa bo'yicha.	
C	91,3
H	7,9
boshqa elementlar	0,8

Tar-mahsulot tarkibini vakuumli fraksion haydash orqali suyuq fraksiyasi ajratib olindi. 380⁰C dan yuqori haroratda haydalmay qolgan qattiq mahsulot olindi. Tar-mahsulotning 65% suyuq fraksiya sifatida vakuumli haydaldi, 35% haydalmasdan qoldi. Suyuq fraksiya esa yana oddiy bosimda fraksion haydaldi. Harorat minutiga 5⁰C ko'tarilib borildi. Bunda 80⁰C dan boshlab haydala boshladi va umumiy 11-xil fraksiya (2-jadval) olindi.

Tar-mahsulotni vakuumli haydash natijasida olingan suyuq fraksiyaning tarkibi

Jarayon parametrlari	Fraksiyalar					
	1	2	3	4	5	6
Fraksiyalarning chiqish harorati(⁰ C)	80-160	165-200	200-220	220-240	240-260	260-280
Faraksiyalarning miqdori(%)	5,4	4	5	5,8	6,5	8
Jarayon parametrlari	Fraksiyalar					
	7	8	9	10	11	
Fraksiyalarning chiqish harorati(⁰ C)	280-300	300-320	320-340	340-360	360-380	
Faraksiyalarning miqdori(%)	7,5	13,8	20,4	16	7,6	



1-rasm. 320-360⁰C oralig'idagi olingan fraksiyaning xromato-mass-spektri

Tar-mahsulotdan olingan suyuqlikning oddiy bosimda fraksiyon haydash natijasida olingan 320-360°C dagi fraksiyasining tarkibi xromato-mass-spektr qilinganda quyidagi ma'lumotlar olindi.(3-jadval)

3-jadval

**320-360°C oralig'ida olingan fraksiyaning
xromato-mass-spektr natijalari**

№	Modda nomi	Chiqish vaqti (daq)	Komponentning ulushi (%)
1	Dimetilbutadien	1,89	0,86
2	Asenaftien	12,451	0,65
3	o-bifenilmetan	13,63	2,17
4	6-metil-fenilflven	13,795	0,64
5	Ditan	13,853	1,98
6	2,4-dimetoksi-asetofenon	13,885	0,7
7	2-feniltoluol	13,941	1,38
8	1,2-difeniletlen	14,72	0,77
9	9-metilflore	14,952	2,86
10	2-metilflore	15,022	1,86
11	1,1-difeniletlen	15,144	1,88
12	Fenantren	15,824	38,64
13	1,2-difeniletin	15,942	1,44
14	Naftalin	16,044	1,28
15	Anratsen	16,649	10,55
16	4-metilfenantren	16,708	1,02
17	3-metilfenantren	17,007	1,4
18	2-metilanratsen	17,066	1,79
19	1-metilanratsen	17,155	8,69
20	9-metilanratsen	17,258	2,7
21	Etılanratsen	17,304	2,09
22	1,4-Metanoazulen	17,765	1,37
23	4,5-dimetilen	18,19	0,89
24	1,2-benzendikarboksilik kislota	22,701	13,46

320-360°C oralig'idagi fraksiyalar tarkibida ko'p xalqali aromatik uglevodorodlar borligi aniqlandi. Xususan 15,824-15,942-minut oralig'ida 38,64% fenantren borligi va baza bilan solishtirganda 93% o'xshashligi, 16,649-16,748 – minut oralig'ida 10,55% anratsen borligi va baza bilan solishtirilganda 98% o'xshaligi aniqlandi.

Anratsen fraksiyasidan qayta kristallash orqali ajratib olingan anratsenning IQ-spektri olindi va taxlil qilindi. Spekr tahlili shuni ko'rsatadiki, 3049,15 va 720,79 sm^{-1} sohalarda aromatik yadrodagi C-H bog'ining valent va deformatsion tebranishlari, 1532,79 sm^{-1} sohada aromatik halqadagi C=C bog'iga xos valent tebranish, 880,28 sm^{-1} sohada esa aromatik yadroga xos valent tebranishlar signali kuzatildi.

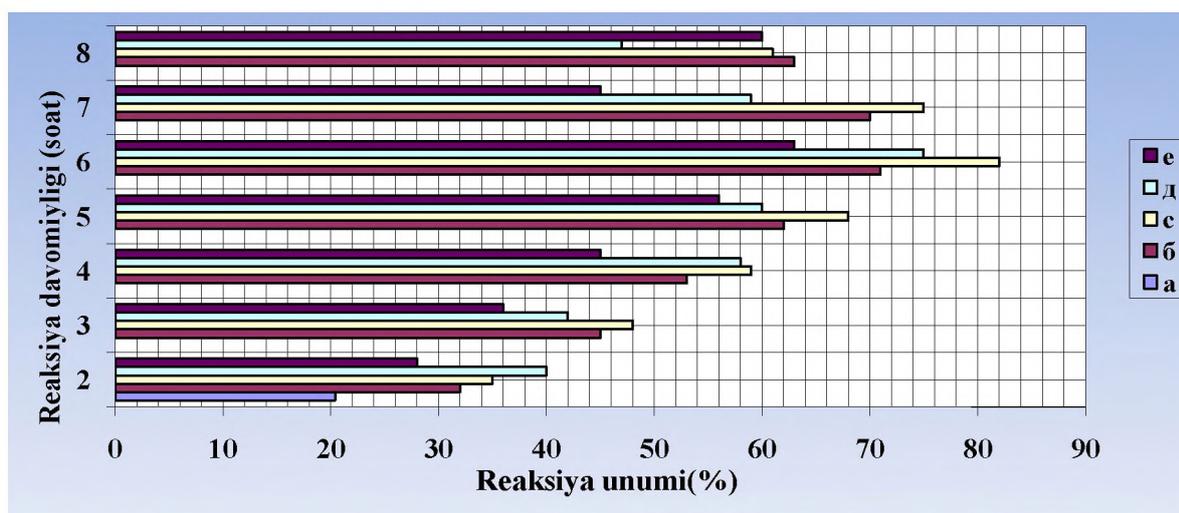
Antratsensulfokislota sintez qilishga turli omillarning ta'siri bo'limida antratsenni sulfolash jarayoniga ta'sir etuvchi omillar aniqlandi. Antratsen sulfokislotalari ma'lum intervalda suyuqlanish haroratiga ega qattiq moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, organik erituvchilarda yomon eriydi. Antratsenni sulfolash jarayonida galogenlash va nitrolashdan farqli ravishda, α va β – antratsensulfokislotalar hosil bo'ladi.

Antratsenning elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri naftalin bilan solishtirilganda, asosan 9- va 10- holatlarga, ya'ni mezo-holatga osonroq ketadi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, mezo-holatlar yuqori elektron zichlikka ega va elektrofil almashinish reaksiyasi borishiga imkon beradi.

Reaksiyada dastlab birlamchi mahsulot sifatida 9-antratsensulfokislota hosil bo'ladi va so'ngra desulfolanishga qulayligi tufayli termodinamik jixatdan qancha barqaror 1- va 2- antratsensulfokislotalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Harorat va reaksiya davomiyligi ortishi bilan 1-sulfokislotadan 2-sulfokislota va disulfokislotalar aralashmasi hosil bo'lishi ortadi.

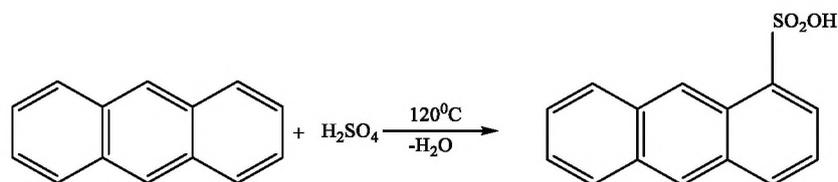
Antratsensulfokislotalar sintezi jarayoniga turli parametrlar ta'siri o'rganildi. 1-antratsensulfokislota ning reaksiya unumiga dastlabki moddalar antratsen va sulfat kislota (93%) a) 1:1, b) 1:1,1, c) 1:1,2, d) 1:1,3, e) 1:1,4 mol nisbatlarda va reaksiya davomiyligi 2 soatdan 8 soatgacha 160°C da olib borilganda unumlari quyidagicha o'zgardi. 1-antratsensulfokislota ning unumi reaksiya davomiyligi 2 soatdan 6 soatgacha ortib, so'ngra kamaymoqda. Bunga sabab jarayonda qayta sulfolanish ya'ni disulfokislotalar hosil bo'lishi va gidroliz jarayonlari ta'siri hisoblanadi. Antratsenga nisbatan konsentrlangan sulfat kislota ning miqdori ortishi bilan 1-antratsensulfokislota chiqish unumi ortadi.



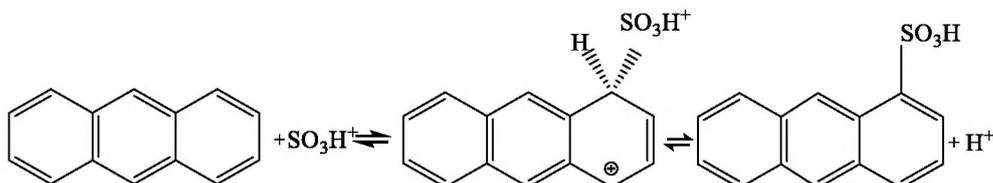
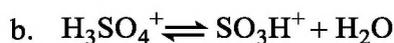
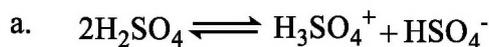
2-rasm. 1-antratsensulfokislota hosil bo'lish unumiga moddalarning mol nisbati va reaksiya davomiyligining ta'siri.

Eng yaxshi unum antratsen va sulfat kislota (93%) 1:1,2 mol nisbat, 160°C haroratda reaksiya 6 soat davom etganda 82% unum bilan 1-antratsensulfokislota olindi.

Jarayoning reaksiyasi quyidagicha:

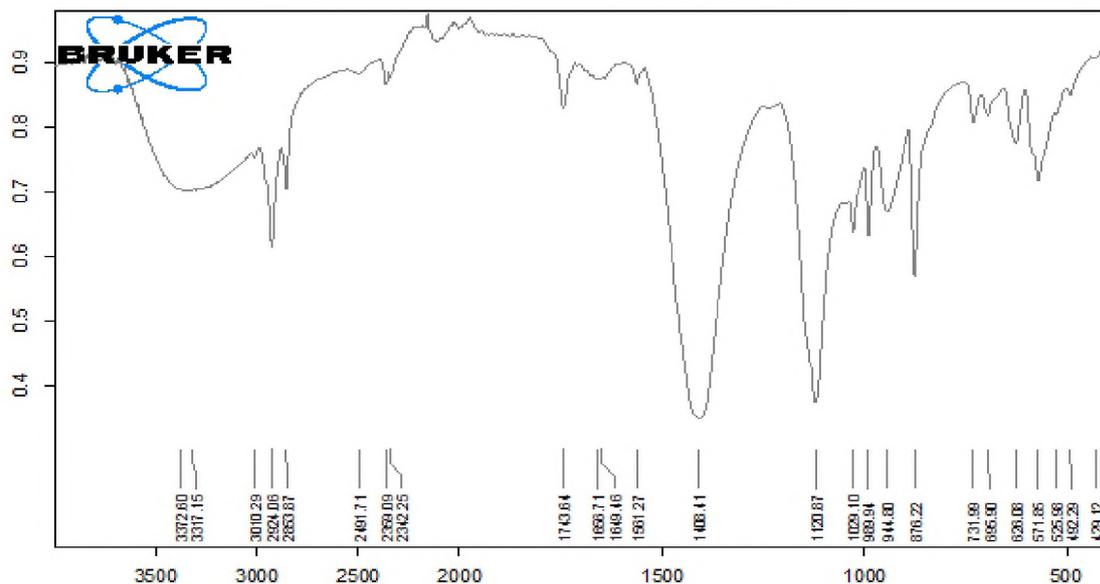


Reaksiyaning mexanizmi:



Sulfolash jarayonini nazorat qilish reaksiyaning tugashini, hosil bo'lgan sulfokislotalar tarkibini va sulfat kislota konsentratsiyasini aniqlashda sanoatda sulfolash jarayonining tugashi suvda to'liq eruvchanlik bilan aniqlaydi.

Sulfokislotalar rangsiz, ko'pincha kristalli moddalar, suvda yaxshi eriydi, gigroskopik va kislotali xarakterga ega. Aromatik sulfokislotalar mineral kislotalarga o'xshash moddalar bo'lib, pKa qiymatlari bir xil diapazonda o'zgaradi -5,0, bu kuchli mineral kislotalarning pKa qiymatlari bilan bir xil. Suyultirilgan eritmalarda ular deyarli butunlay dissotsiyalanadi. Termal effekt aromatik sulfokislotalarni neytrallash issiqligi - 58,1 kJ/g-ekv ga teng.



3-rasm.1-antratsensulfonat natriyning IQ-spektri.

5-jadval

1-antratsensulfonat natriyning IQ-spektri tahlili

Tebranish chastotasi, sm^{-1}	Funksional guruh	Tebranish shakli
3010,29	aromatik yadrodagi -C-H	valent tebranish
1561,27	aromatik yadrodagi C=C	valent tebranish
1656,71	aromatik yadro	valent tebranish
1120,87	-SO ₃ Na	valent tebranish

Anratsen disulfokislotalar sintezi uchun yuqori harorat 160°C dan yuqorida konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida hosil bo‘ladi. Jarayon davomiyligi 4-8 soat bo‘lganda 1,5- va 1,8- anratsendisulfokislotalar aralashmasi hosil bo‘ladi.

Reaksiya natijasida 1,5-anratsendisulfonat natriy ($\mu^1=25\%$), 1,8-anratsendisulfonat natriy ($\mu^1=49\%$) olindi.

Fazoviy tuzlishli polimetilenanratsensulfokislota sintezini tadqiq qilish bo‘limida “Uz-Kor Gas Chemical” MChJ ga qarashli Ustyurt gaz-kimyoy majmuasi ikkilamchi “tar-mahsulot”dan ajratib olingan anratsen asosida fazoviy tuzlishli polimetilenanratsensulfokislota sintezi jarayonining texnologik parametrlari o‘rganildi. Polimetilenanratsensulfokislota (SOF-1) sintez qilish uchun 1-anratsensulfokislota formalin bilan polikondensatsiyasi amalga oshirildi. Polimetilenanratsendisulfokislota (SOF-2) anratsendisulfokislotalarni formalin bilan polikondensatsiyasi natijasida sintez qilindi.

SOF-1 sintez uchun quyidagi jarayonlar amalga oshirildi:

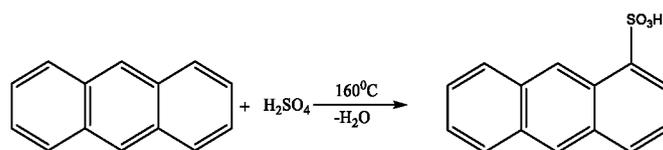
1. Tar-mahsulotni avval vakuumli haydash so‘ngra fraksiya haydash orqali olingan 320-360°C oralig‘idagi fraksiyadan anratsen ajratib olindi va tozalandi;

2. So‘ngra anratsen 160°C da 6 soat davomida konsentrlangan sulfat kislota yordamida (mol nisbat 1:1,5) sulfolandi, natijada to‘q qora rangli sulfomassa olindi. (1-reaksiya);

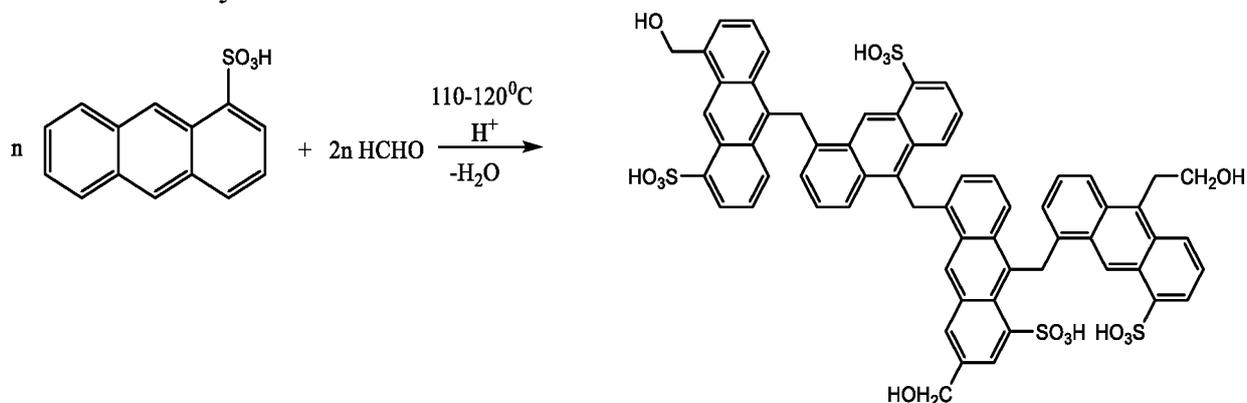
3. Olingan sulfomassa bosim ostida ishlaydigan idishga solindi va 35% li formalin bilan (dastlabki anratsen va formaldegid mol nisbati 1:2,1) harorat 110-120°C, 35 atm bosimda polikondensatlandi (2-reaksiya);

4. Sintez qilingan, polikondensat sovitildi va mexanik maydalanib polikondensatsiyani oxiriga yetkazish uchun 18-24 soat davomida 95-100°C da qizdirildi (3-reaksiya);

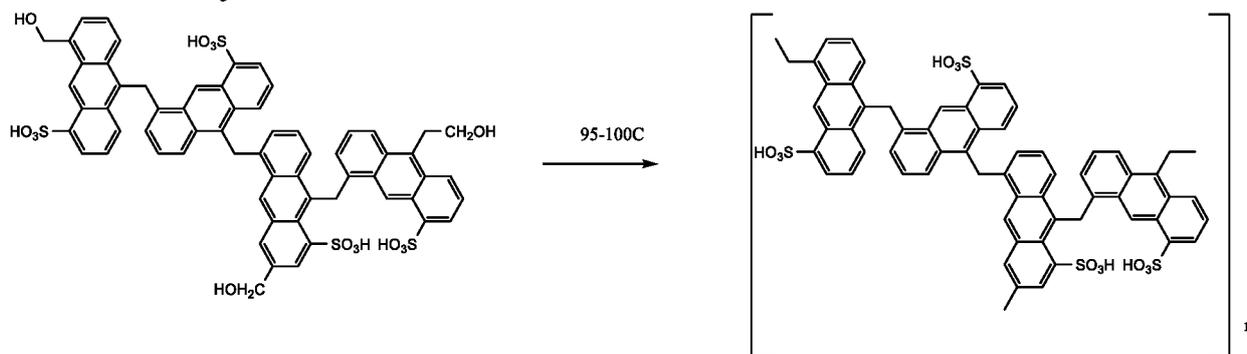
1-reaksiya:



2-reaksiya:

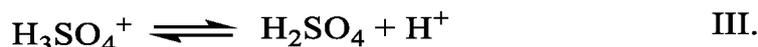


3-reaksiya:

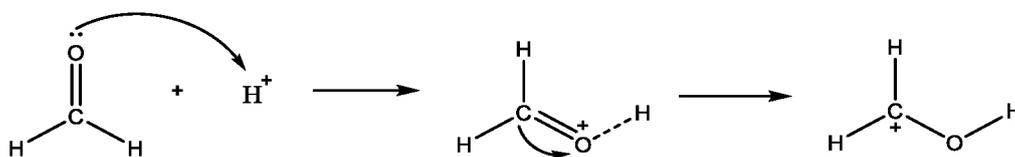


Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

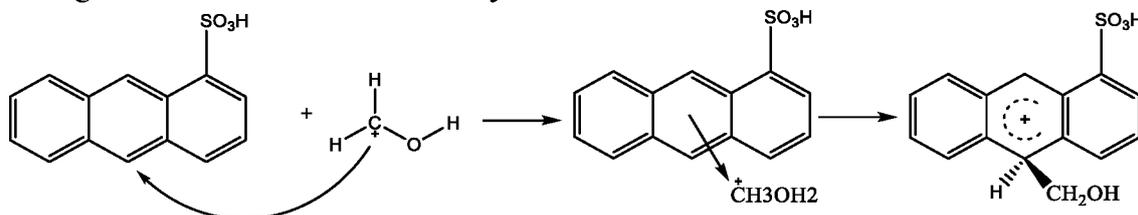
1. Sulfat kislotaning dissotsiyalanishni natijasida H^+ hosil bo'ladi.



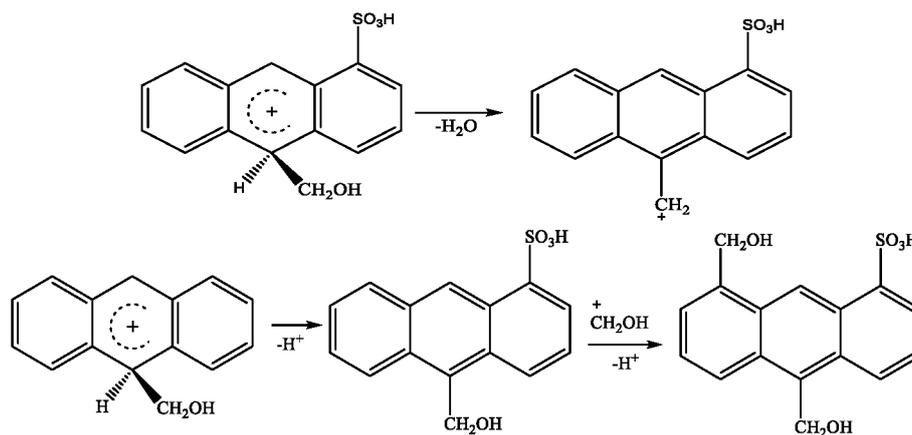
2. Hosil bo'lgan H^+ kationi fomaldegid bilan birikib $^+CH_2OH$ gidroksimetilen karbokationi hosil bo'ladi.



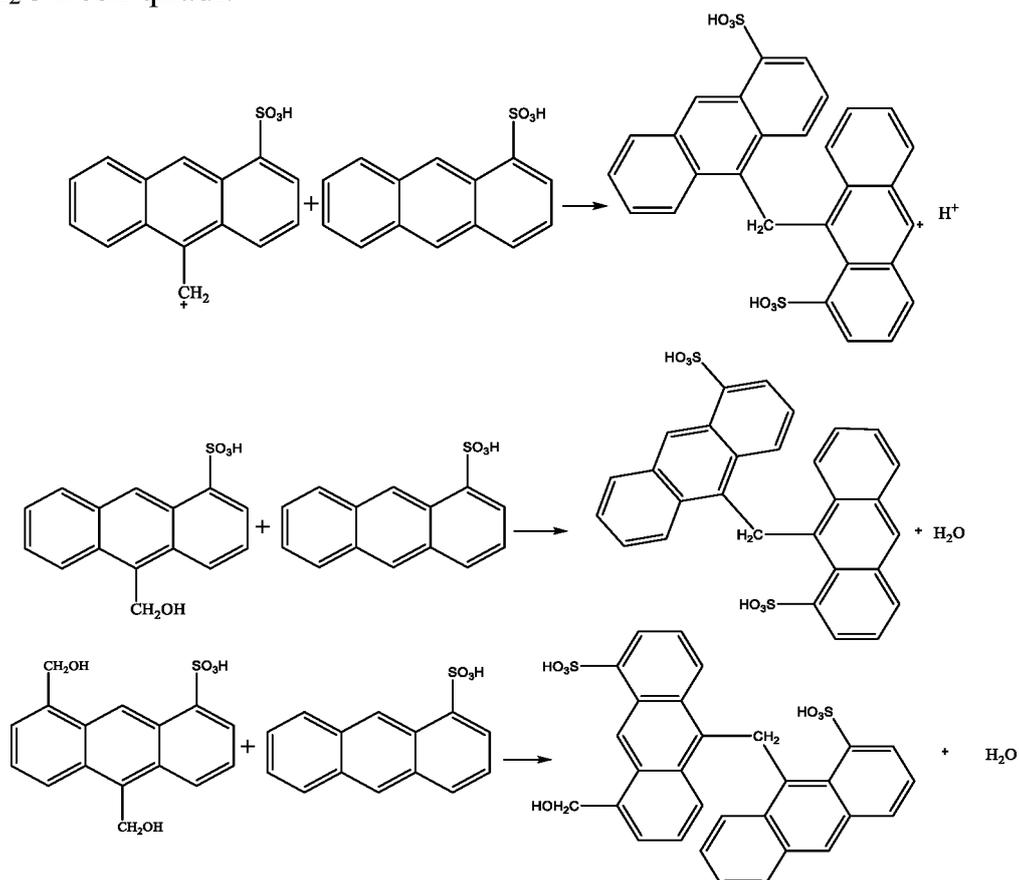
3. Gidroksimetilen karbokationi 1-antratsensulfokislotadagi 5-uglerod atomi bilan ta'sirlashib dastlab π -kompleks, so'ngra σ -kompleks hosil qiladi. Gaussian programmasida 1-antratsensulfokislota tarkibidagi 5-uglerod atomida -0,229, 6-uglerod atomida -0,144, 9-uglerod atomida -0,146, 10-uglerod atomida -0,194 kuchli manfiy zaryadga ega ekanligi aniqlandi. Shuning uchun 5,6,9 va 10 uglerod atomlariga nisbatan elektrofil reaksiyalar ketkazildi.



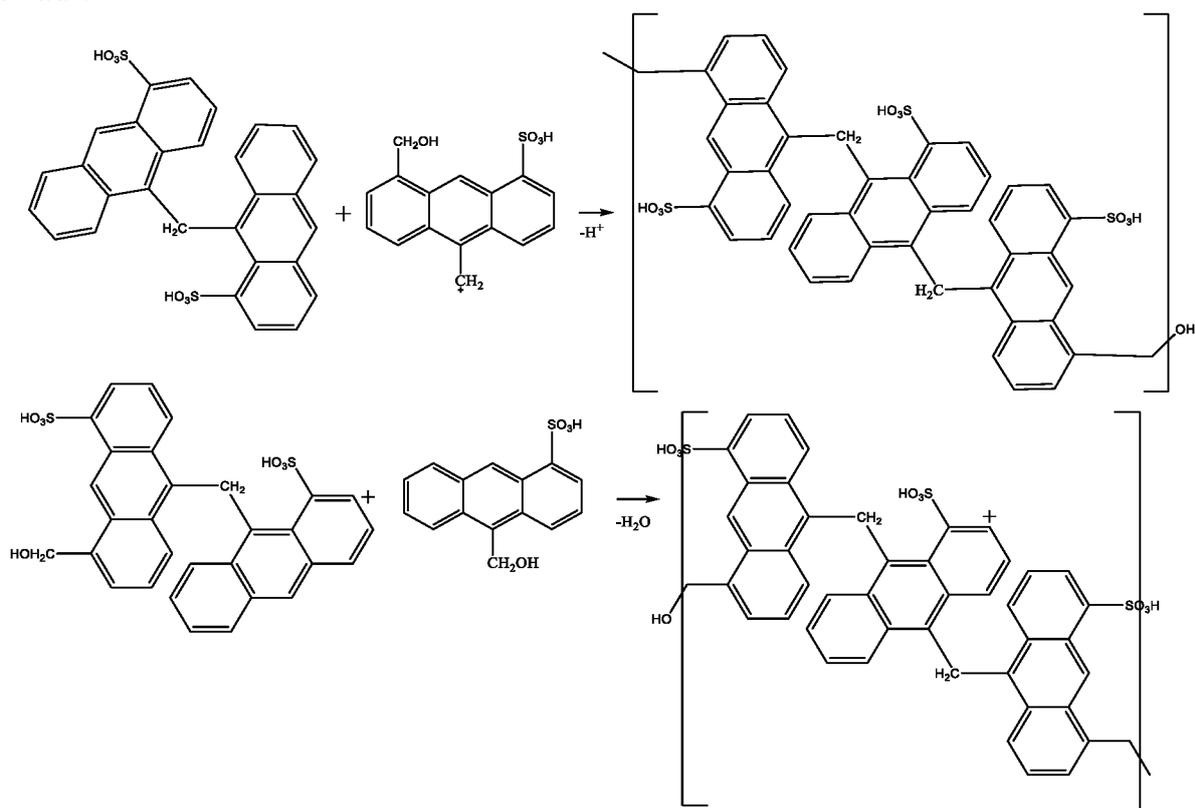
4. Olingan σ -kompleks suv yoki H^+ chiqarishi natijasida karbokation va spirt hosil bo'ladi.



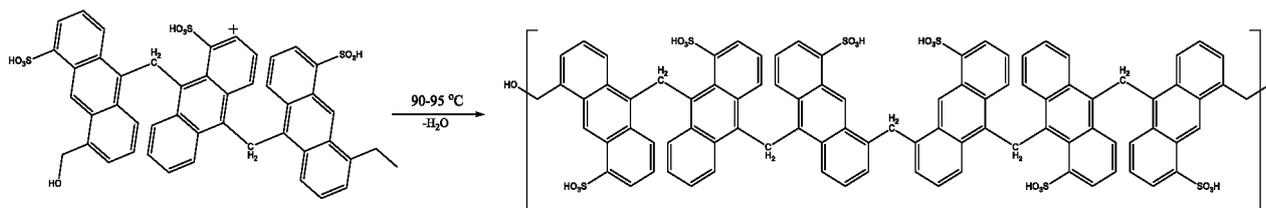
5. Karbokation va spirtning 1-antratsensulfokislota bilan ta'sirlashib dimer va H^+ va H_2O hosil qiladi.



6. Dimerning karbokationlar yoki spirtlar bilan ta'siridan oligomerlar hosil bo'ladi.



7. Olingan oligomerlarni 12 soat 90-95°C da qizdirish natijasida ularning o‘zaro polikondensatlanishi natijasida fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsen-sulfokislota hosil bo‘ladi.



Reaksiya natijasida olingan fazoviy tuzilishli polimetilenantratsensulfo kislotaning ekspluatatsion xossalari dastlabki moddalar mol nisbati, polikondensatsiya jarayoni davomiyligi va haroratga bog‘liqligi tadqiq qilindi. SOF-2 ni sintez qilish uchun quyidagi jarayonlar amalga oshirildi:

1. Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulotni daslab vakuumli so‘ngra oddiy bosimda fraksion haydash orqali antratsen ajratib olindi va tozalandi;

2. Olingan antratsen 160-165°C da 8 soat davomida konsentrlangan sulfat kislotada (mol nisbat 1:2) sulfolandi, natijada to‘q qora rangli sulfomassa olindi;

3. Olingan sulfomassa bosim ostida ishlaydigan idishga solindi va 35% li formalin bilan (dastlabki antratsen va formaldegid mol nisbati 1:2) harorat 110-120°C, 30-40 atm bosimda polikondensatlandi;

4. Sintez qilingan, suvda erimaydigan qattiq polikondensat mexanik maydalanib yuvildi va polikondensatsiyani oxiriga yetkazish uchun 12 soat davomida 90-95°C da qizdirildi;

Reaksiya natijasida olingan fazoviy tuzilishli polimetilenantratsensulfo kislotaning xossalari polikondensatsiya jarayoni davomiyligiga bog‘liq. Polikondensatsiya jarayonida bosimning ortishi olingan fazoviy polimerning molekulyar massasi katta bo‘lishiga xizmat qiladi.

Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti “Tar-mahsulot” dan olingan antratsen asosida sintez qilingan SOF-1 va SOF-2 polimetilenantratsensulfokislotaning IQ-spektri olindi va tahlil qilindi.

Sintez qilingan SOF-2 fazoviy tuzilishli polimetilenantratsen sulfokislotaning sirt morfologiyasi va element tarkibini aniqlashda SEM (skanerlovchi elektron mikroskop) dan foydalanildi.

SOF-1 polimetilenantratsen sulfokislotaning SEM natijalari tahlil qilinganda uning tarkibida makrog‘ovaklar borligi va SOF-1 ning element tarkibi 67,9% C, 21,2% O va 10,9% S dan iborat ekanligi aniqlandi.

SOF-2 polimetilenantratsen sulfokislotaning SEM tahlili natijasiga ko‘ra uning tarkibida 120 μm dan 650 μm gacha makrog‘ovaklar bor. SOF-2 ning element tarkibi 68,3% C, 18,1% O va 12,7% S dan iborat.

Termogravimetrik analizda massa yo‘qotish uch bosqichda boradi. Birinchisi 23,58-205,00°C - 20,009 % gacha, ikkinchi bosqich esa 205,00-543,72°C da 20,495 %, uchinchi bosqich 543,72-801,7°C gacha 15,259 % massa kamaygan. Namuna 800°C gacha qizdirilganda umumiy 55,763 % massasini yo‘qotishi aniqlandi. O‘rganilayotgan moddaning differensial termik egrisi bitta endotermik cho‘qqi va bitta ekzotermik cho‘qqi bilan ifodalanadi. Birinchi

endotermik taʼsir 36,72 -115,76°C da sodir boʻlib, moddadan gigroskopik va kristallizatsion suvning yoʻqolishi bilan izohlanadi. Ekzotermik choʻqqilar 392,71-504,57°C haroratda kuzatilib, bu oraliqlarda moddadagi faol guruhlar –OH, -SO₂OH oʻzaro polikondensatlanishi natijasida suvning ajralib chiqishi bilan bogʻliq. Moddaning destruksiya 600°C dan yuqori haroratda sodir boʻlishi kuzatildi. KU-2-8 kationiti uchun 353-413 K da energiya yutilishi bilan endotermik choʻqqi kuzatiladi va uning destruksiya 423 K da kuzatiladi. Shunday qilib, antratsen asosidagi olingan polimetilenantratsensulfokislolaning termik barqarorligi import KU-2-8 kationitidan yuqori ekanligi aniqlandi.

Dissertatsiyaning “**Polimetilenantratsensulfokislotalarning xossalari**” deb nomlangan **toʻrtinchi bobida** uglevodorodlar pirolizi jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulotdan olingan antratsen asosida sintez qilingan fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislolaning sulfokationit sifatidagi ekspluatatsion xossalari oʻrganildi va amaliyotga joriy qilindi.

Sintez qilingan fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislolaning ekspluatatsion xossalari import KU-2-8 sulfokationiti xossalari bilan solishtirildi. (6-jadval).

6-jadval

Sintez qilingan sulfokationit va KU-2-8 (import) sulfokationitlarining ekspluatatsion xossalari

№	Kationit turi	Solishtirma massasi (g/dm ³)	Namligi (%)	Solishtirma hajmi (sm ³ /g)	Umumiy statik almashinish sigʻimi (mg-ekv/g)	Dinamik almashinish sigʻimi (mol/m ³)
		GOST 10898.2-74	vlagomer XY-100MW	GOST 10898.4-84	GOST 20255.1-89	GOST 20255.2-89
	Ørganish usuli					
1	SOF-2	715	58	4,2	4,8	512
2	KU-2-8 (nazorat)	750 – 800	48-58	2,8	4,6-4,8	500-520

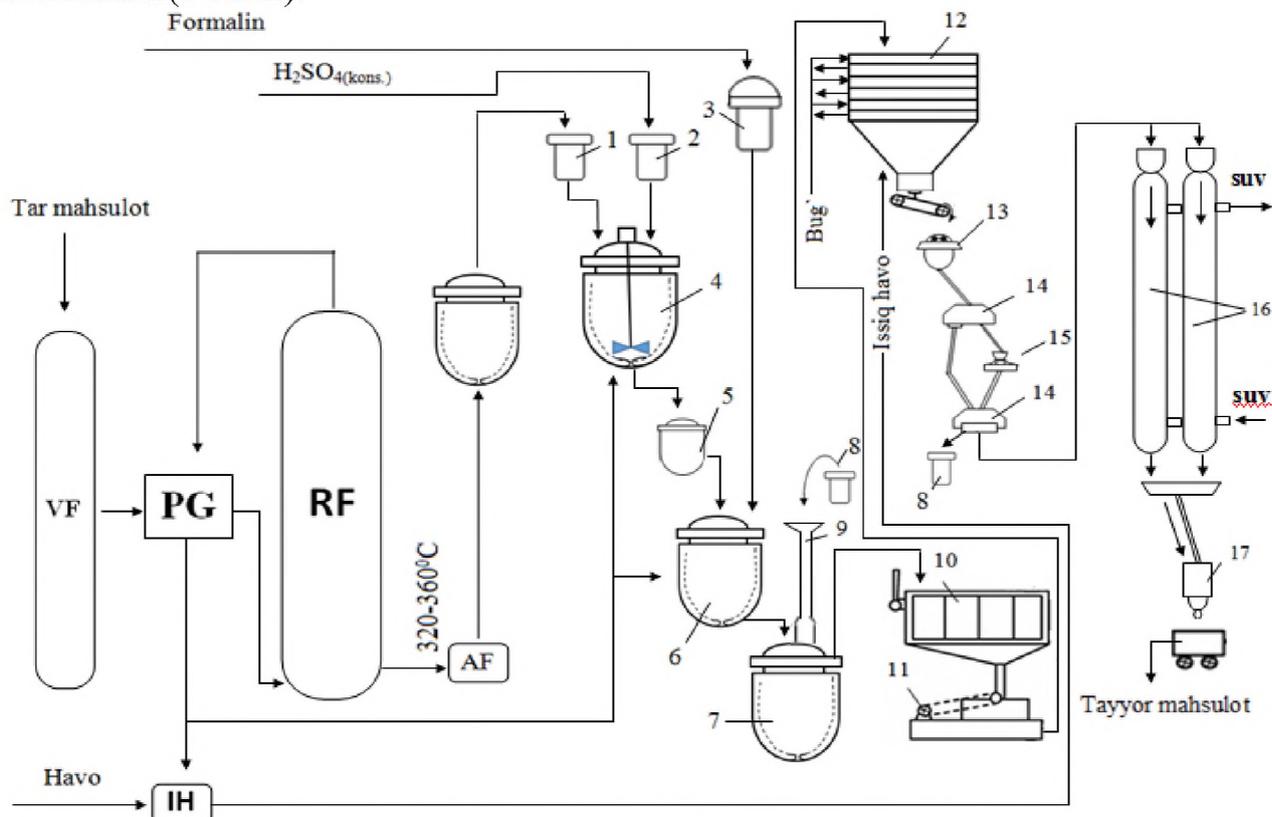
Jadvaldan koʻrinadiki, sintez qilingan SOF-2 sulfokationitlarning asosiy ekspluatatsion xossalari import sulfokationit KU-2-8 ning statik va dinamik almashinish qobiliyatiga yaqinligini koʻrishimiz mumkin.

Fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislota suvda erimasligi va tarkibida faol sulfo guruh borligi uchun kationit sifatida texnik suvni deionlantirishda foydalanildi. Sintez qilingan SOF-2 sulfokationitining xossalari import sulfokationitning ekspluatatsion xossalari bilan solishtirildi. Olingan tahlil natijalari import hisobiga keltirilgan sulfokationit - “MARATHON C” xossalari bilan oʻxshashligi aniqlandi va sanoat korxonalarida texnik suvni tozalashda kationit sifatida foydalanishga tavsiya etildi.

Sintez qilingan chiziqli tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislolaning qovushqoqligi viskozimetrik usul bilan aniqlandi.

Sintez qilingan fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislotaning bo'kish parametrlari orqali qo'shni tugunlar orasidagi zanjirning molekulyar massasi aniqlandi va 4 ta ketma-ket zvenodan so'ng tarmoqlanish borligi aniqlandi.

Dissertatsiyaning "**Polimetilenantratsensulfokislotani olish texnologiyasi**" deb nomlangan **beshinch**i bobida tar-mahsulotdan olinadigan antratsen fraksiyasi asosida fazoviy tuzilishli polimetilenantratsensulfokislotani sintez qilish texnologiyasi ishlab chiqildi. Texnologik jarayon uzlikli ishlaydi va quyidagicha tavsiflanadi(8-rasm).



4-rasm. Sulfokationit olish jarayoni sxemasi

Ikkilamchi tar-mahsulot asosida sulfokationit ishlab chiqarish texnologiyasi uchta liniyadan iborat bo'lib, bu liniyalar uzliksiz ishlaydi va quyidagicha tavsiflanadi. 1- rasmlarda antratsen fraksiyasidan sulfokationit ishlab chiqarish texnologiyasi sxemasi berilgan.

Dastlab 1-liniyada ikkilamchi mahsulot tar-mahsulotdan antratsen fraksiyasini ajratib olish uchun RK da fraksiyalanadi va tozalanadi. Olingan antratsen fraksiyasi 2-o'lchash idishiga yuboriladi. antratsen fraksiyasi 4 - sulfuratorda sulfolanadi. Olingan sulfomassa 5-reaktorda formalin bilan polikondensatlanadi va oligomer sintez qilinadi. So'ngra 10 - quritish kamerasida quritilib, 11 - maydalagichda maydalaniladi. Polikondensatlanishni oxirigacha yetkazish uchun 12-qurilmada qizdiriladi. So'ngra 13,15 -maydalagich yordamida maydalanib, 16-elaklar yordamida fraksiyalanadi. Olingan fazoviy tuzilishli sulfokationit 16 - yuvish ustunlari yordamida ortiqcha sulfat kislotaga yuviladi va 17 - sentrifugalanib tayyor mahsulot olinadi.

Jarayonning iqtisodiy samaradorligi uskunalarning qiymati, qurilma quvvati va hajmidan kelib chiqqan holda hisoblandi. Energiya sarfi, uskunalari, yetkazib berish va oʻrnatish, binolar va inshootlarni qurish, nazorat qilish, oʻlchash moslamalari xarajatlari va texnologik uskunalarning narxi maxsulot tannarxiga belgilangan miqdorda qoʻshimcha foizda hisoblandi.

Bir tonna tayyor kationitning tannarxini hisoblash uchun dastlabki xomashyoning tannarxi va reagentlarning bozor qiymati asosida olindi. Yoqilgʻi, suv va elektr energiyasini istʼmol qilish stavkalari aniqlandi.

XULOSA

1. Uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti “tar-mahsulot” tarkibi tahlil qilingan va uning 320-360°C da haydalgan antratsenli fraksiyasidan toza holatda antratsen ajratib olingan.

2. Olingan antratsenni sulfolash orqali mono va di-antratsensulfokislotalar sintez qilingan. Olingan mahsulotni formaldegid bilan turli nisbatda polikondensatsiyalar natijasida oligomerlar va fazoviy tuzilishga ega polimetilenantratsensulfokislota olingan, jarayonning texnologik parametrlari aniqlangan va optimal sharoiti topilgan.

3. Antratsendisulfokislota bilan formaldegid 1:2 mol nisbatda, 30 atm. bosimi, 110-120°C da polikondensatsiyalar natijasida olingan fazoviy tuzilishli polimetilenantratsensulfokislotalar kationit sifatida ekspluatatsion xossalari aniqlangan va import KU-2-8 hamda Marathon C markali kationitlarni mahalliyashtirish imkoniyati koʻrsatilgan va neft-gaz sanoati texnik suvlarini tozalashga qoʻllash tavsiya etilgan.

4. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy analiz usullari yordamida oʻrganilgan, termik barqarorligi, kationitning almashinish sigʻimi aniqlangan.

5. Antratsen asosida polimetilenantratsensulfokislota olish texnologik reglamenti ishlab chiqilgan, jarayonning material balans va iqtisodiy samaradorligi hisoblangan.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ҲАБИЕВ ФАРРУХ МАРАТОВИЧ

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ АНТРАЦЕНА ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И СИНТЕЗ КАТИОНИТОВ НА ЕГО
ОСНОВЕ**

02.00.08 – Химия и технология нефти и газа

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

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2022.4.PhD/T3229.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу (ik.kimyo.nuu.uz) и информационно-просветительском портале «Ziyonet» www.ziyonet.uz.

Научный руководитель:

Нурманов Сувонкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Икрамов Абдувахоб
доктор технических наук, профессор

Бухоров Шухрат Буриевич
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Джизакский политехнический институт

Защита диссертации состоится «25» 03 2025 года в «12⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.T.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте (Адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (+99871) 244-79-20), факс: (+99871) 2447917, e-mail:tkti_info@edu.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирована за № 13). Адрес: 100011, г. Ташкент Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (+99871) 244-79-20).

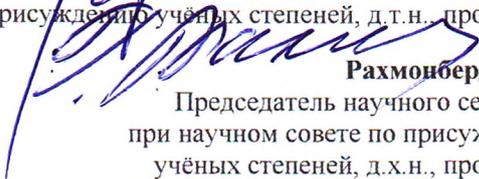
Автореферат диссертации разослан «24» 02 2025 года.

(протокол реестра рассылки № 67 от «24» 02 2025 года).




Турабжонов С.М.
Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., академик


Кадиров Х.И.
Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор


Рахмонбердиев Г.
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации.

В настоящее время мировое производство олефинов и алкинов основано на технологии пиролиза, при которой в качестве исходного сырья используются продукты переработки нефти и природного газа. В связи с резким ростом потребности в нефти и нефтепродуктах, освоением технологий глубокой переработки углеводородного сырья, повышением инвестиционной привлекательности химической промышленности, получением продукции с улучшенными экологическими показателями и качеством, соответствующими требованиям международных стандартов, особое внимание уделяется совершенствованию технологий производства важной продукции, позволяющей эффективно использовать ее в строительстве, энергетике, фармацевтике.

В мире ведутся научные исследования по созданию технологий переработки вторичных продуктов химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности. В связи с этим особое внимание уделяется направленности на эффективную переработку вторичных продуктов промышленности, включая определение физико-химических свойств, состава твердых отходов процесса пиролиза, эффективное разделение на отдельные компоненты, создание технологий получения ионообменных смол с введением в их молекулы функциональных групп, определение областей их применения и проведения испытаний.

В республике в последние годы особое внимание уделяется использованию энергоэффективных и ресурсосберегающих систем модернизации химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности с глубокой переработкой местного сырья и достигнуты определенные научные результаты. В новой стратегии развития Узбекистана определены такие важные задачи, как «развитие химической и газохимической отраслей и производство продукции за счет повышения уровня переработки природного газа». В этой связи особое значение приобретают исследования, направленные на глубокую переработку вторичных продуктов, получение ионообменных смол поликонденсацией ароматических многоядерных мономеров, получение слабокислых катионитов для очистки промышленных сточных вод на основе конденсированных ионитов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», ПП-3983 от 25 октября 2018 года «Меры по опережающему развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», от 17 января 2018 года постановление № ПП-3979 «О мерах по устойчивому обеспечению отраслей экономики страны продукцией и сырьем, пользующимися повышенным спросом» и № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О дальнейшем реформировании и финансовом закреплении предприятий химической промышленности, а также мерах по развитию

производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и других нормативных правовых документах, принятыми в данной сфере.

Взаимосвязь исследований с приоритетными направлениями развития науки и техники республики. Данное исследование является этапом развития республиканской науки и техники. Оно проводилось в соответствии с приоритетным направлением VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Уровень изученности проблемы. Следующие ученые работают за рубежом над изучением состава вторичных продуктов процесса пиролиза и их эффективного использования: Лакеев С.Н., Лебедева М.А., Раков А.Б. Беренс А.Д., Садыгов Ф.М. Состав вторичных продуктов процесса пиролиза полностью изучен в работах Садыгова Ф.М., Магеррамовой З.Ю., Гаджиева Г.Н., Гусейнова И.А., Гайдарлы Н.И., Ракова А.Б.; методы извлечения антрацена, который в больших количествах содержится в смолистом продукте, представлены в их работах. Эти исследователи внесли большой вклад в понимание состава вторичного продукта процесса пиролиза и сложности его компонентов.

Кадыров О.Ш., Гайбуллаев С.А. работали над изучением состава вторичных продуктов процесса пиролиза в нашей республике. Однако эти вторичные продукты не были использованы направляются на производство какого-либо продукта. Научное и практическое значение имеет создание импортозамещающих технологий сульфирования на основе антрацена – вторичного продукта процесса пиролиза.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой вуза, в которой выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках практического проекта Национального университета Узбекистана АМ-ФЗ-2019081449 «Разработка катионной технологии нового типа на основе промышленного вторичного сырья» (2022-2024 гг.).

Цель исследования – создание технологии производства сульфокатионита на основе антрацена, выделенного из «тар-продукта», отхода Устюртского газохимического комплекса.

Задачи исследования:

определение физических свойств и состава «тар-продукта», разделение на компоненты фракционированием;

выделение и очистка фракции, содержащей антрацен;

определение оптимальных условий сульфирования полученного чистого антрацена, разработка метода выделения сульфоантраценов;

проведение поликонденсации сульфоантрацена с формалином и изучение влияющих факторов на ход процесса;

определение состава и строения полученных веществ с использованием различных физико-химических методов, изучение кинетики и механизма процессов;

сравнение эксплуатационных свойств синтезированного сульфокатионита – (набухания, статической и динамической обменной

емкости, определение термической и химической стабильности) с другим используемые катионитом.

Объектами исследования являлись вторичный продукт процесса пиролиза – тар-продукт, антрацен и сульфокатионит, полученный на его основе, ионообменная хроматография.

Предметом исследования является разработка фракционирования «тар-продукта» и состава ионообменной смолы для использования ее при очистке сточных вод.

Методы исследования. В диссертации использованы методы дистилляции, перекристаллизации, вакуумной и фракционной перегонки, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, хромато-масс-спектрометрии, термогравиметрии и стандартизированных методов испытаний эксплуатационных свойств.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

доказано, что состав «тар-продукта» отхода ООО "Uz-KorGas Chemical" при вакуумно-фракционном и атмосферном давлении в пределах температур 320-360°C состоит из 38,64% фенантрена и 10,55% антрацена;

обоснована мезосостояния на переходе в термодинамически стабильные 1- и 2-антраценсульфокислоты с десульфированием 1,7-антраценди-сульфокислоты, образующего при реакциях электрофильного сульфирования антрацена с высокой электронной плотностью;

полиметиленаантраценсульфокислота с пространственной структурой получена под давлением с 35% формалином в соотношении 1:2,1 при температуре 110-120°C и давлении 35 атм и доказано, что молекулярная масса макропористого полимера увеличивается с увеличением давления;

термостабильность полиметиленаантраценсульфокислоты с пространственной структурой подтверждена термогравиметрическим анализом;

проведено сравнение эксплуатационных свойств полиметиленаантрацен-сульфокислоты с пространственной структурой при деминерализации технических вод нефтегазовой промышленности с КУ-2-8 и выявлена ее активность в статическом и динамическом режиме;

разработано технология производства сульфокатионита на основе антрацена, выделенного из вторичного «тар-продукта» газо химического комплекса «Uz-Kor Gas Chemical».

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан способ извлечения антрацена из вторичного продукта процесса пиролиза и получения на его основе полиметилена-антраценсульфокислоты;

полиметиленаантраценсульфокислота с пространственной структурой может быть использована в качестве сульфокатионита при опреснении технической воды;

определены технологические параметры производства полиметиленаантраценсульфокислоты с пространственной структурой,

рассчитан материальный баланс, экономическая эффективность и разработан технологический регламент.

Достоверность результатов исследований основана на использовании современных физико-химических методов анализа структуры синтезированных соединений: хромато-масс-спектрологии, ИК-спектрологии, СЭМ (сканирующей электронной микроскопии), термического анализа ТГА/ДТА, определения физических параметров и другие методы исследования. Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований заключается в том, что на основе антрацена, полученного из смоляного продукта, синтезирована полиметиленаантраценсульфокислота с пространственным строением; определены факторы, влияющие на процесс (температуры и давления) и структура продуктов. Определена методика хромато-масс-спектрологии, ИК-спектрологии, СЭМ (сканирующей электронной микроскопии), термостабильность определена методом термического анализа ТГА/ДТА. Практическая значимость результатов исследований заключается в применении синтезированной пространственно-структурированной полиметиленаантраценсульфокислоты в качестве катионита при очистке технической воды.

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов, полученных при синтезе полиметиленаантраценсульфокислоты из антрацена – вторичного продукта процесса пиролиза углеводородов:

на основе предлагаемого способа получение антрацена на основе вторичного продукта процесса пиролиза и синтез на его основе полиметиленаантраценсульфокислоты (Справочник №776/ГК-08 от 8 августа 2023 года АО «Мубаракский ГПЗ»). В результате был получен местный катионит;

полиметиленаантраценсульфокислота с пространственной структурой внедрена в практику в качестве катионита при очистке оборотной воды АО «Мубаракский ГПЗ» (№776/ГК-08 от 8 августа 2023 года Мубаракского ГПЗ). В результате локализован импорт катионитов.

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

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 12 научных работ; в частности, 3 статьи в республиканских и 2 в зарубежных журналах рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основные научные результаты диссертаций доктора PhD.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 107 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во **введении** обоснована актуальность и необходимость исследования, описаны цели и задачи, объекты и предмет исследования, показано соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, описаны научная новизна и практические результаты исследования, показана научная и практическая значимость полученных результатов, представлена информация о внедрении результатов и опубликованных научных работах, структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Синтез продуктов на основе процессов газопереработки и материалов на их основе»**, описаны газоперерабатывающие устройства, способы очистки газовых побочных продуктов, газофракционирующие устройства, условия процесса пиролиза углеводородов - исходный состав сырья, температура, время и давление газирования, состав и эффективность продуктов пиролиза; виды реакций (первичные и вторичные) и механизм (радикально-цепной механизм) их протекания при пиролизе, образование вторичных продуктов пиролиза, т.е. образование ароматических углеводородов; типы реакторов, используемых при пиролизе, а также виды продуктов, получаемых в результате пиролиза, состав вторичных продуктов, образующихся при пиролизе, способы переработки, состав вторичных продуктов Устюртского газохимического комплекса, принадлежащего ООО «Uz-Kor Gas Chemical».

Проанализирована литература о типах ионитов, применении ионитов, способах получения катионитов и их эксплуатационных свойствах.

На основе этих обобщенных данных были сделаны научно-аналитические выводы и на их основе определены цель, задачи, актуальность и важность диссертационной работы.

Во **второй главе** диссертации, названной **«Синтез веществ на основе антрацена»**, приведены использованные реагенты, метод извлечения антрацена из вторичного продукта процесса пиролиза углеводородов, метод синтеза антраценсульфокислот и пространственной полиметиленаантраценсульфокислот на их основе, проведен анализ. представлены физические константы синтезированных веществ.

В **третьей главе** диссертации под названием **«Изучение состава смолистого продукта и синтез катионита»** были рассмотрены состав смолистого продукта и свойства вторичного продукта пиролиза углеводородов Устюртского газохимического комплекса, принадлежащего ООО «Uz-Kor Gas Chemical». Изучены факторы, влияющие на синтез 1-антраценсульфокислоты и антрацендисульфокислот в результате сульфирования антрацена, выделенного из смолистого продукта. Определены оптимальные условия синтеза пространственно структурированной полиметиленаантрацен-сульфокислоты. Структура, состав и свойства синтезированных веществ определены методами ИК-спектроскопии, хромо-масс-спектрометрии, СЭМ и термогравиметрии.

В результате развития нефтегазохимической промышленности в нашей стране увеличивается количество предприятий по производству полимерной

продукции на основе природного газа. Один из них – Устюртский газохимический комплекс, принадлежащий ООО «Uz-Kor Gas Chemical», добывающий на руднике «Сургуль» 3 млн. куб. м³ природного газа и более 115.000 тонн газового конденсата. Природный газ разделяется на метановую, этановую, пропан-бутановую фракции, а в качестве готового продукта метан, этановую, пропан-бутановую фракции пиролизуют отдельно до этилена, пропилена, а затем в результате их полимеризации получают гранулированный полиэтилен и полипропилен. Годовая мощность комплекса составляет 387.000 тонн полиэтилена, 83.000 тонн полипропилена и вторичных продуктов, 102.000 тонн пиролизного дисарила, 8.000 тонн пиролизного масла, 10.000 тонн «гудронных продуктов». Эти второстепенные продукты не перерабатываются на комплексе и используются как дешевое, некачественное топливо, для паровых котлов.

Дегтярный продукт представляет собой вторичный продукт черного цвета без запаха, физико-химические свойства которого приведены в таблице

Таблица 1

Физико-химические свойства смолистого продукта

Характеристики	Значения
Плотность при 20°C, г/см ³	1,84
Температура сжижения, °C	280
Растворимость в бензоле, %	22
Растворимость в толуоле, %	18
Элементный состав, % по массе.	
С	91,3
Н	7,9
другие элементы	0,8

Жидкую фракцию отделяли вакуумным фракционированием смоляного продукта. При температуре выше 380°C получали твердый продукт, оставшийся инертным. 65% смолистого продукта откачивалось в виде жидкой фракции, а 35% не откачивалось. Жидкую фракцию снова фракционировали при нормальном давлении. Температура поднималась на 50°C в минуту. Всего получено 11 различных фракций (табл. 2).

Таблица 2

Состав жидкой фракции полученной в результате вакуумной перегонки тар-продукта.

Параметры процесса	Фракции					
	1	2	3	4	5	6
Температура фракции, °C	80-160	165-200	200-220	220-240	240-260	260-280
Количество фракций, %	5,4	4	5	5,8	6,5	8
Параметры процесса	Фракции					
	7	8	9	10	11	
Температура фракции, °C	280-300	300-320	320-340	340-360	360-380	
Количество фракций, %	7,5	13,8	20,4	16	7,6	

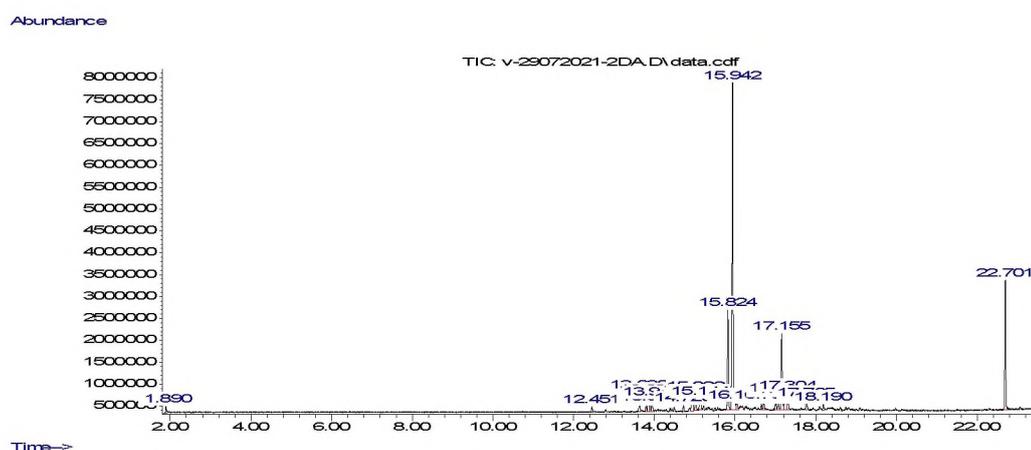


Рисунок 1. Хромато-масс-спектр полученной фракции в диапазоне 320-360°C.

При анализе состава жидкой фракции, полученной из смолистого продукта при 320-360°C, полученного в результате фракционной прогонки при нормальном давлении, была получена следующая информация (табл. 3).

Таблица 3

Фракции, полученные в диапазоне 320-360°C по результатам хромато-масс-спектрологии

№	Название вещества	Время выхода, мин	Содержание компонента, %
1	Диметилбутadiен	1,89	0,86
2	Асенафтъен	12,451	0,65
3	о-Дифенилметан	13,63	2,17
4	6-Метилфенилфлавен	13,795	0,64
5	Дитан	13,853	1,98
6	2,4-Диметоксиацетофенон	13,885	0,7
7	2-Фенилтолуол	13,941	1,38
8	1,2-Дифенилэтилен	14,72	0,77
9	9-Метилфлуорен	14,952	2,86
10	2-Метилфлуорен	15,022	1,86
11	1,1-Дифенилэтен	15,144	1,88
12	Фенантрен	15,824	38,64
13	1,2-Дифенилэтен	15,942	1,44
14	Нафталин	16,044	1,28
15	Антрацен	16,649	10,55
16	4-Метилфенантрен	16,708	1,02
17	3-Метилфенантрен	17,007	1,4
18	2-Метилантрацен	17,066	1,79
19	1-Метилантрацен	17,155	8,69
20	9-Метилантрацен	17,258	2,7
21	Этилантрацен	17,304	2,09
22	1,4-Метаноазулен	17,765	1,37
23	4,5-Диметилен	18,19	0,89
24	1,2-Бензолдикарбоновая кислота	22,701	13,46

Было обнаружено, что фракция, выделенная при 320-360°C, содержит полициклические ароматические углеводороды. В частности, установлено, что 38,64% фенантрена присутствовало в интервале 15,824-15,942 минут и было на 93% сходным с основанием, а 10,55% антрацена присутствовало в интервале 16,649-16748 минут и было на 98% сходным с основанием.

Проанализирован ИК-спектр антрацена, выделенного из антраценовой фракции перекристаллизацией. Спектральный анализ показывает, что валентные и деформационные колебания связи С-Н ароматического ядра проявлялся в областях 3049,15 и 720,79 см⁻¹, валентные колебания, характерные для связи С=С ароматического кольца, - в области 1532,79 см⁻¹, 880,28, а в области см⁻¹ наблюдался сигнал валентных колебаний, характерных для ароматического ядра.

В разделе о влиянии различных факторов на синтез сульфоната антрацена определены факторы, влияющие на процесс сульфирования. Антраценсульфо кислоты – твердые вещества с температурой плавления в определенном интервале, хорошо растворимы в воде, плохо в органических растворителях. В процессе сульфирования антрацена в отличие от галогенирования и нитрования образуются α- и β-антраценсульфо кислоты.

По сравнению с нафталином взаимодействие антрацена с электрофильными реагентами преимущественно переходит в 9-е и 10-е состояния, то есть мезосостояние. Квантово-химические расчеты показывают, что мезосостояния имеют высокую электронную плотность и позволяют протекать реакции электрофильного обмена.

Реакция сначала дает 9-антраценсульфо кислоту в качестве первичного продукта, а затем, благодаря легкости десульфатации образуются ованую 1- и 2-антраценсульфо кислот, которые термодинамически стабильны.

По мере увеличения температуры и продолжительности реакции увеличивается образование смеси 2-сульфо кислоты и дисульфо кислот из 1-сульфо кислоты.

Изучено влияние различных параметров на синтез антраценсульфо кислот. Исходными веществами для продукта реакции 1-антраценсульфо кислоты являются антрацен и серная кислота (93%) а) 1:1, б) 1:1,1, в) 1:1,2, г) 1:1,3, д) 1:1,4 в мольных соотношениях и продолжительности реакции от 2 до 8 часов при 160°C, выходы изменялись следующим образом. Выход 1-антраценсульфо кислоты увеличивается при продолжительности реакции от 2 до 6 часов, а затем снижается. Причиной этого является ресульфирование в процессе, то есть образование дисульфо кислот и влияние процессов гидролиза. По мере увеличения количества концентрированной серной кислоты относительно антрацена выход 1-антраценсульфо кислоты увеличивается.

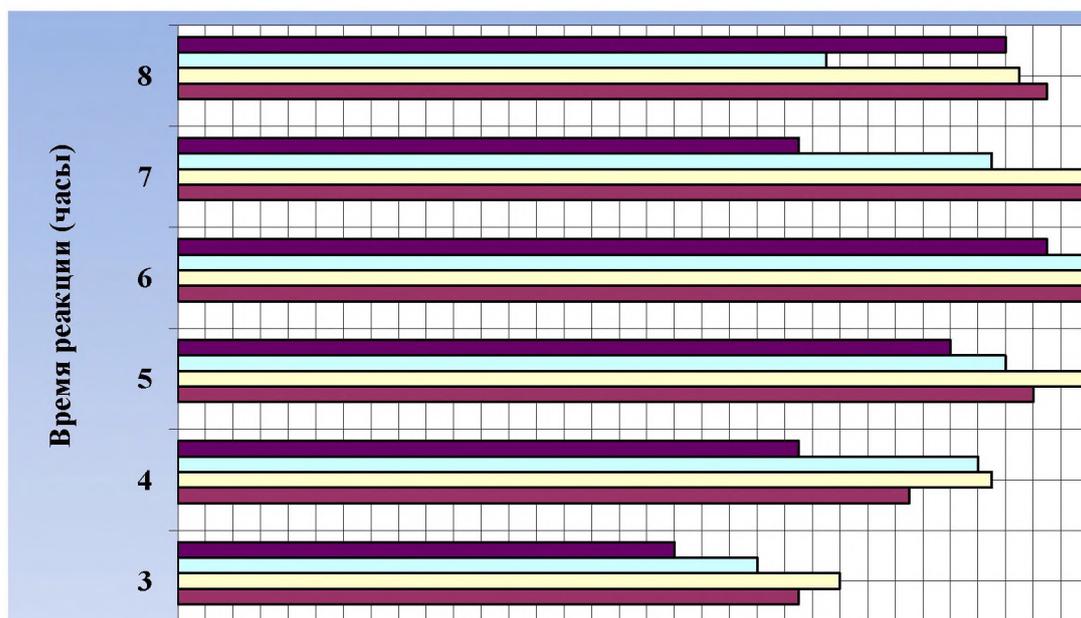
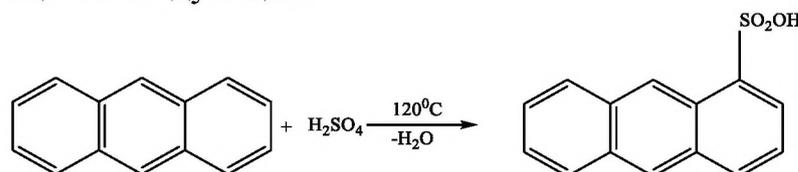


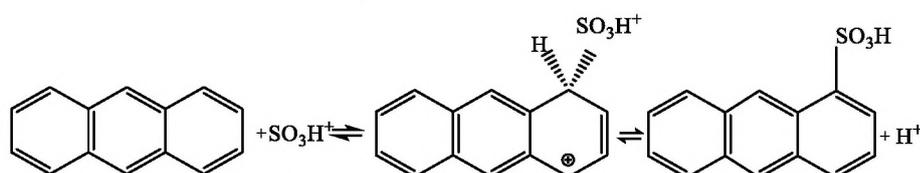
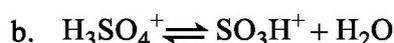
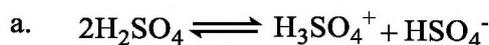
Рисунок 2. Влияние мольного соотношения веществ и продолжительности реакции на выход 1-антраценсульфокислоты

Наилучший выход 82% 1-антраценсульфокислоты получен при мольном соотношении антрацен и сернов кислота 1:1,2 продолжительность реакции 6 часов и температуре 160°C.

Реакция процесса следующая:



Механизм реакции:



Контроль процесса сульфирования определяет завершенность реакции, состав образующихся сульфокислот и концентрацию серной кислоты в промышленности при полной растворимости в воде.

Сульфокислоты — бесцветные, преимущественно кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, гигроскопичные и кислые по природе. Ароматические сульфокислоты представляют собой вещества, подобные минеральным кислотам, и значения их рКа колеблются в том же диапазоне - 5,0, что соответствует значениям рКа сильных минеральных кислот. В разбавленных растворах они диссоциируют практически полностью. Тепловой эффект равен теплоте нейтрализации ароматических сульфокислот - 58,1 кДж/г-экв.

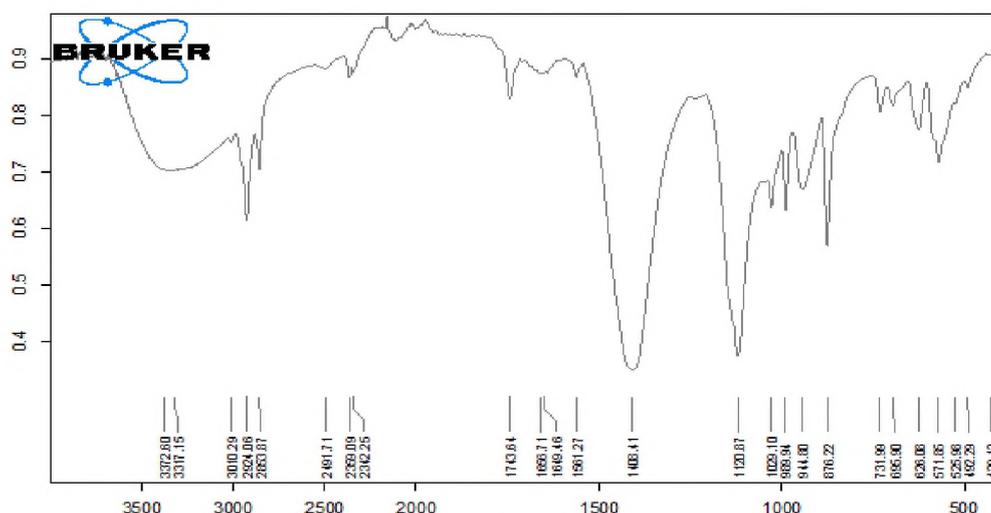


Рисунок 3. ИК-спектр 1-антраценсульфоната натрия.

Таблица 5

Данные ИК-спектрального анализа 1-антраценсульфоната натрия

Частота колебаний, см ⁻¹	Функциональная группа	Форма колебаний
3010,29	-С-Н в ароматическом ядре	валентные
1561,27	С=C в ароматическом ядре	валентные
1656,71	ароматическое ядро	валентные
1120,87	-SO ₃ Na	валентные

Антрацендисульфокислота образуется в присутствии концентрированной серной кислоты при высокой температуре- выше 160 °С. При продолжительности процесса 4-8 часов образуется смесь 1,5- и 1,8-антраценсульфокислот.

В результате реакции были получены 1,5-антраценсульфонат натрия ($\mu=25\%$ и 1,8-антраценсульфонат натрия ($\mu=49\%$).

Синтез пространственно-ориентированной полиметиленаантраценсульфокислоты. Для синтеза полиметиленаантраценсульфокислоты (СОФ-1) проведена поликонденсация 1-антраценсульфокислоты с формалином. Полиметиленаантрацендисульфокислота-СОФ-2 синтезирована в результате поликонденсации антрацендисульфокислот с формалином.

Синтез СОФ-1 был осуществлён следующим образом:

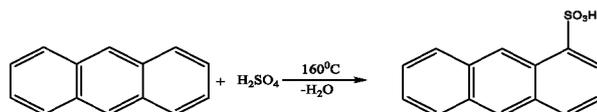
1. антрацен экстрагировали и очищали из фракции с температурой 320-360°С, полученной сначала вакуумной экстракцией, а затем фракционной экстракцией смолистого продукта;

2. затем антрацен сульфировали с концентрированной серной кислотой (мольное соотношение 1:1,5) при 160°С в течение 6 часов, в результате чего получали темно-черную сульфомассу (реакция 1);

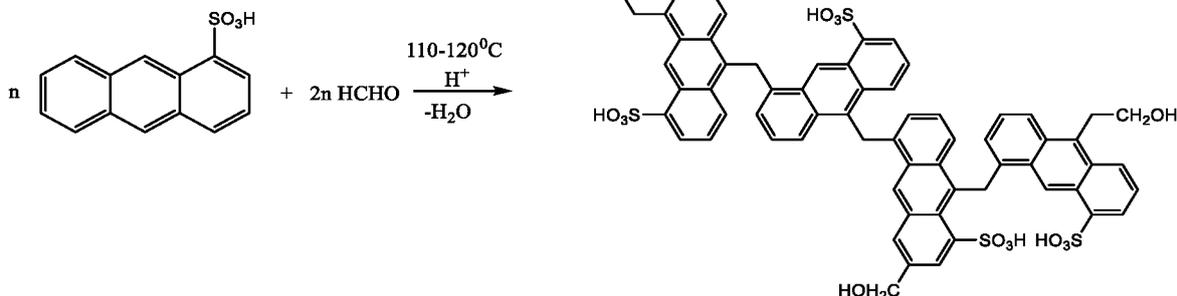
3. полученную сульфомассу помещали в автоклав и проводили поликонденсацию 35% формалином (исходное мольное соотношение антрацена и формальдегида 1:2,1) при температуре 110-120°С и давлении 35 атм (реакция 2);

4. синтезированный поликонденсат охлаждали и нагревали при температуре 95-100°C в течение 18-24 часов для завершения поликонденсации (реакция 3);

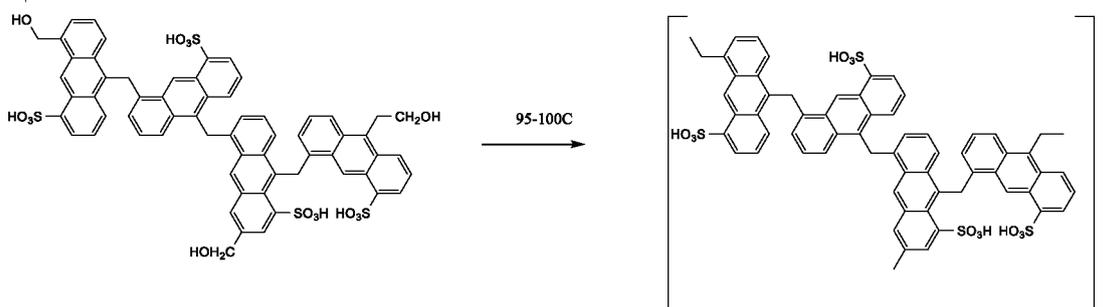
Реакция 1:



Реакция 2:

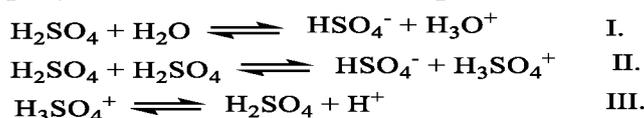


Реакция 3:

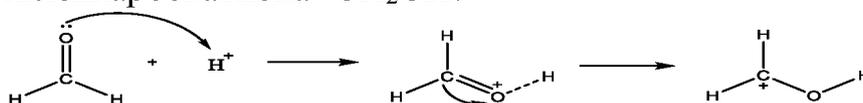


Механизм реакции следующий:

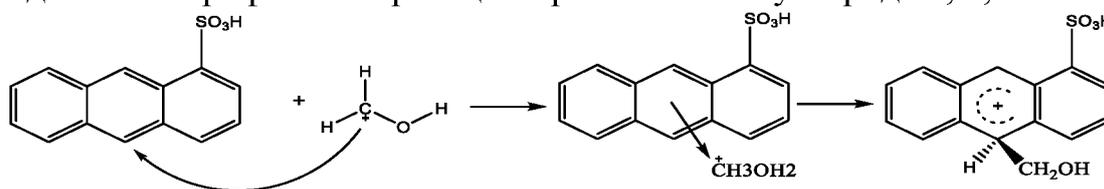
1. H⁺ образуется в результате диссоциации серной кислоты.



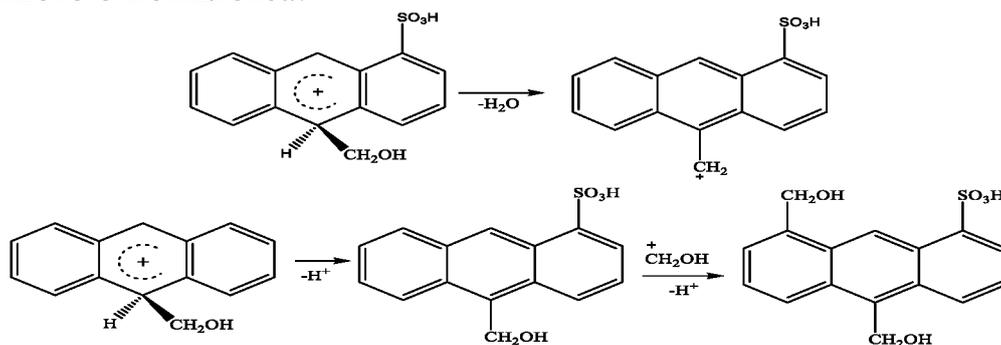
2. Образующийся катион H⁺ присоединяется формальдегиду с образованием гидроксиметиленкарбокатиона ⁺CH₂OH.



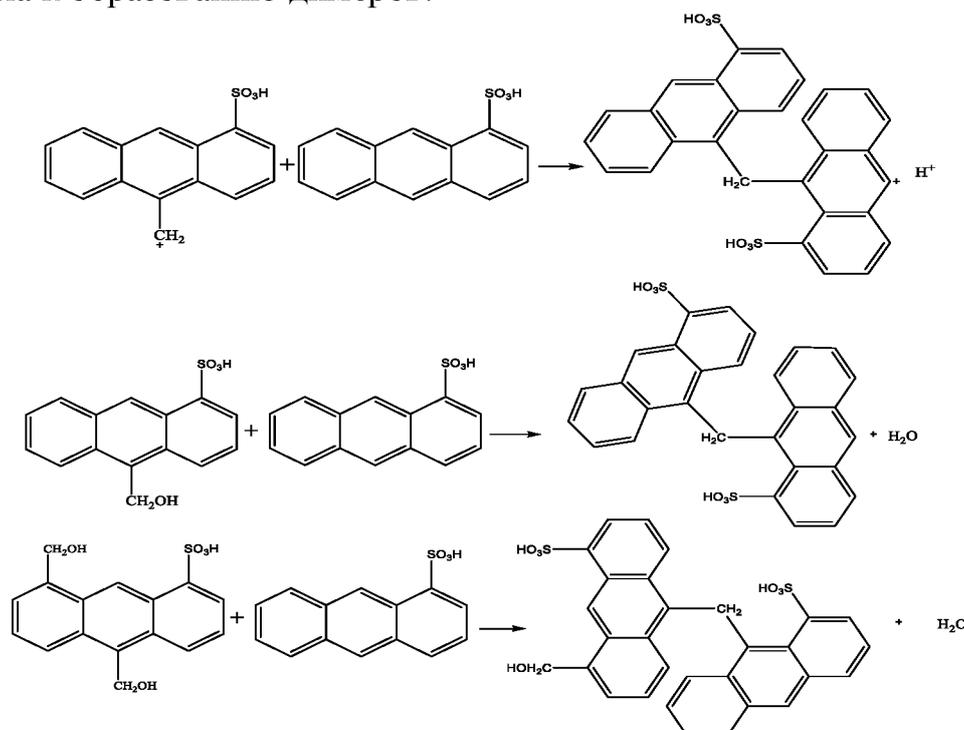
3. Гидроксиметиленкарбокатион взаимодействует с 5-м атомом углерода в 1-антраценсульфоновой кислоте с образованием сначала р-комплекса, а затем s-комплекса. В программе Гаусса было определено, что 5-й атом углерода -0,144, 9-й атом углерода -0,146 и 10-й атом углерода имеют сильный отрицательный заряд -0,229, 6-й и 10-й атом углерода -0,194. Поэтому были проведены электрофильные реакции против атомов углерода 5, 6, 9 и 10.



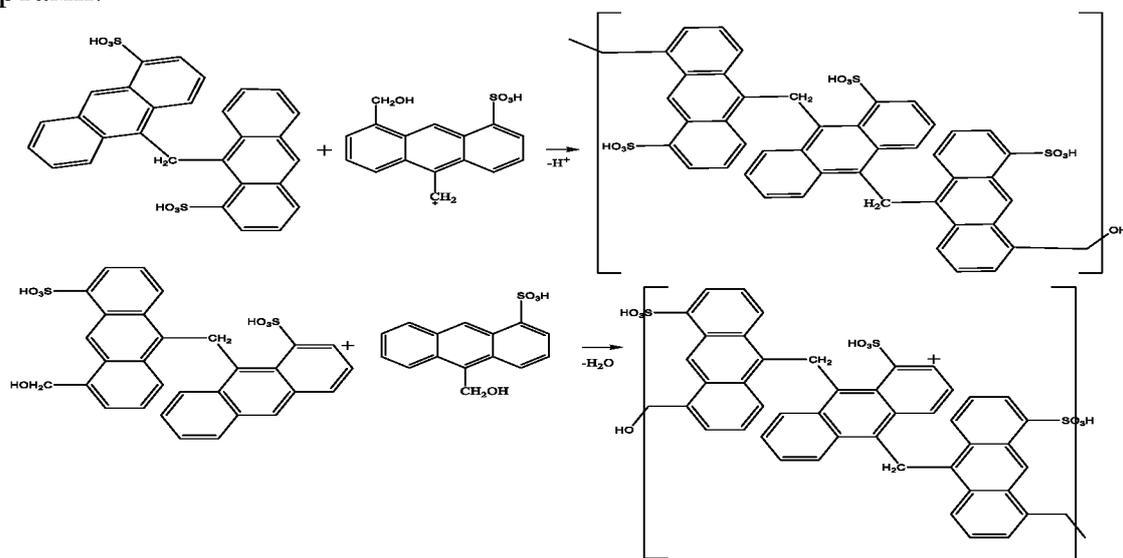
4. Карбокатион и спирт образуются в результате выделения воды или H^+ из полученного σ -комплекса:



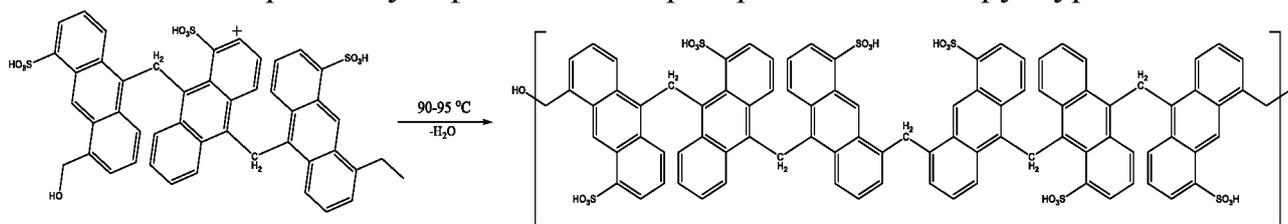
5. Реакция карбокатиона и спирта с 1-антраценсульфоновой кислотой приводит к образованию димеров:



6. Олигомеры образуются при реакции димера с карбокатионами или спиртами:



7. В при нагревании полученных олигомеров при 90-95°C в течение 12 часов в результате их взаимной поликонденсации образуется полиметиленаантрацен-сульфокислота с пространственной структурой:



Изучены эксплуатационные свойства полиметиленаантраценсульфокислоты пространственного строения полученной в результате реакции в зависимости от мольного соотношения исходных веществ, продолжительности процесса поликонденсации и температуры. Для синтеза СОФ-2 были проведены следующие процессы:

1) вторичный продукт процесса пиролиза экстрагировали и очищали фракционным вытеснением под вакуумом, а затем при нормальном давлении;

2) полученный антрацен сульфировали с использованием концентрированной серной кислоты (мольное соотношение 1:2) при 160-165°C в течение 8 часов, получая темную черную сульфомассу;

3) полученную сульфомассу помещали в сосуд под давлением и поликонденсировали 35% формалином (исходное мольное соотношение антрацена и формальдегида составляло 1:2) при температуре 110-120°C и давлении 30-40 атм;

4) синтезированный водонерастворимый твердый поликонденсат промывали, механически измельчали и нагревали при 90-95°C в течение 12 часов для завершения поликонденсации.

Свойства и пространственное строение полиметиленаантрацен-сульфокислоты, полученной в результате реакции, зависят от продолжительности процесса поликонденсации. В процессе поликонденсации повышение давления способствует увеличению молекулярной массы получаемого пространственного полимера.

Проанализированы ИК-спектры СОФ-1 и СОФ-2, синтезированных на основе антрацена, полученного из вторичного продукта процесса пиролиза.

Методом СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) определены морфология поверхности и элементный состав синтезированной СОФ-2.

Результаты СЭМ-анализа СОФ-1 показывают, что она содержит макропоры, а ее элементный состав составляет 67,9% С, 21,2% О и 10,9% S.

Результаты СЭМ-анализа СОФ-2 показали, что имеются макропоры размером от 120 до 650 мкм. Элементный состав СОФ-2: 68,3% С, 18,1% О и 12,7% S.

Термическую стабильность СОФ-2 исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). В термогравиметрическом анализе выделяют три ступени с потерей массы: первая 23,58-205,00°C - до 20,009 %, вторая стадия 205,00-543,72°C - 20,495 % в этом диапазоне, 543,72-801, и

выше до 7°C уменьшилось 15,259%. Было обнаружено, что при нагревании до 800°C образец теряет 55,763% общей массы. Дифференциальная термическая кривая исследуемого вещества представлена одним эндотермическим пиком и одним экзотермическим пиком. Первая эндотермическая реакция протекает при 36,72-115,76°C, что объясняется потерей веществом гигроскопической и кристаллизационной воды. Экзотермический пик наблюдается при 392,71-504,57°C, что обусловлено выделением воды в результате взаимной поликонденсации активных групп вещества -ОН, -SO₂ОН. Разрушение вещества происходит при температуре выше 600°C. Для катионита КУ-2-8 эндотермический пик с поглощением энергии наблюдается при 353-413 К, а его разрушение происходит при 423 К. Таким образом, установлено, что термическая стабильность полученной полиметиленаантраценсульфокислоты на основе антрацена выше импортного катионита КУ-2-8.

В четвертой главе работы под названием «Свойства полиметиленаантраценсульфокислот» изучены и сопоставлены эксплуатационные свойства полиметиленаантраценсульфокислоты как сульфокатионита с пространственной структурой, синтезированного на основе антрацена – вторичного продукта процесса пиролиза углеводородов – с сульфокатионитом КУ-2-8.

Эксплуатационные свойства синтезированной полиметиленаантраценсульфокислоты с пространственной структурой сопоставлены со свойствами импортного сульфокатионита КУ-2-8 (Таблица 6).

Таблица 6

Эксплуатационные свойства синтезированного и импортного сульфокатионитов КУ-2-8

№	Катионит	Удельная масса (г/дм ³)	Влажность (%)	Удельный объем (см ³ /г)	Общая статическая обменная емкость, мг-экв/г	Динамическая обменная емкость, моль/м ³
		ГОСТ 10898.2-74	влажномер ХУ-100MW	ГОСТ 10898.4-84	ГОСТ 20255.1-89	ГОСТ 20255.2-89
1	СОФ-2	715	58	4,2	4,8	512
2	КУ-2-8 (контроль)	750 – 800	48-58	2,8	4,6-4,8	500-520

Из таблицы видно, что синтезированная СОФ-2 близок по статической и динамической обменной ёмкости импортному сульфокатиону КУ-2-8.

Полиметиленаантраценсульфокислота с пространственной структурой применяется при деионизации технической воды в качестве катионита, поскольку она нерастворима в воде и содержит активные сульфогруппы. Свойства синтезированного сульфокатионита СОФ-2 сопоставлены с

экстракционными свойствами импортного сульфокатиона. Установлено, что результаты анализа аналогичны свойствам сульфокатионита – “MARATHON C”, указанного в учете импорта, и рекомендовано использовать его в качестве катионита при технической очистке воды на промышленных предприятиях.

Вязкость синтезированной полиметиленаантраценсульфокислоты линейного строения определяли вискозиметрическим методом.

Молекулярная масса фрагмента цепи между соседними узлами определена по параметрам полиметиленаантраценсульфокислоты с пространственной структурой и установлено, что имеется разветвление после 4-х последовательных звеньев.

В пятой главе работы «Технология производства полиметиленаантраценсульфокислоты» разработана технология синтеза пространственно структурированной полиметиленаантраценсульфокислоты на основе антраценовой фракции, полученной из смолистого продукта. Технологический процесс работает непрерывно и описывается следующим образом (рис. 8).

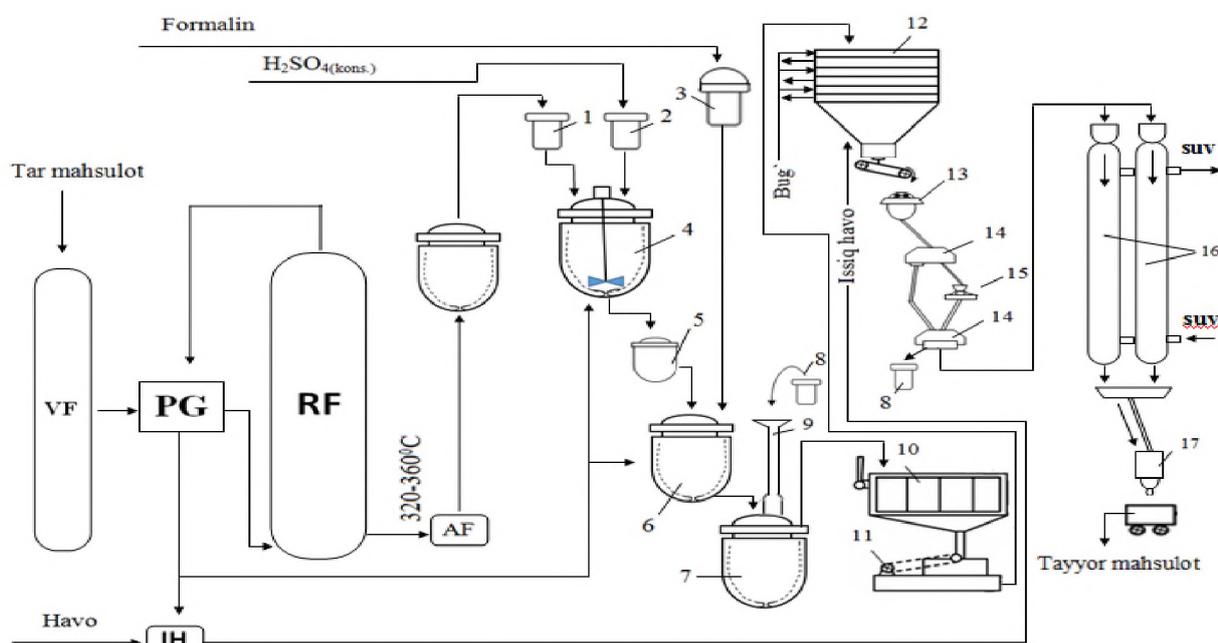


Рисунок 5. Схема процесса сульфокации

Технология производства сульфокатионита на основе вторичного смолистого продукта состоит из трех линий, которые работают непрерывно и характеризуются следующим образом. На рисунке представлена технологическая схема производства сульфокатионита из антраценовой фракции.

Первоначально на линии 1 вторичный продукт фракционируют и очищают в РК для отделения антраценовой фракции от смолистого продукта. Полученную антраценовую фракцию направляют во 2-й мерник. антраценовую фракцию сульфатируют в 4-сульфураторе. Полученный сульфонат поликонденсируют с формалином в реакторе 5 и синтезируют олигомер, который сушат в сушильной камере 10 и измельчают в

измельчителе 11 и затем нагревают в устройстве 12 для завершения поликонденсации. Затем его измельчают в измельчителях 13, 15 и фракционируют с помощью сита 16. Полученный пространственно структурированный сульфокатионит промывают избытком серной кислоты в промывных колоннах 16 и получают готовый продукт центрифугированием 17.

Экономическая эффективность процесса рассчитывали исходя из стоимости оборудования, мощности и размеров устройства. Энергопотребление, оборудование, доставка и монтаж, строительство зданий и сооружений, контроль, затраты на измерительные приборы и стоимость технологического оборудования рассчитывали как дополнительный затрат к стоимости продукции.

Для расчета себестоимости тонны готового катионита брали исходя из себестоимости исходного сырья и рыночной стоимости реагентов. Определены нормы расхода топлива, воды и электроэнергии.

ВЫВОДЫ

1. Анализирован состав вторичного продукта процесса пиролиз углеводородов – “тар-продукт” и выделен антрацен из антраценовой фракции, перегоняющийся при 320-360°C.

2. Сульфированием полученного антрацена синтезированы моно- и ди-антраценсульфоокислоты. При их поликонденсации с формальдегидом при различных мольных соотношениях получены олигомеры и полиметиленаантраценсульфоокислоты, определены технологические параметры процесса и найдены оптимальные условия его проведения.

3. Реакцией антрацендисульфокислоты с формальдегидом при мольном соотношении 1:2 давления 30 атм. температуре 110-120°C синтезированы олигомеры и полиметиленаантраценсульфоокислоты и определены их эксплуатационные свойства в качестве катионита, даны их сравнительные характеристики, показана возможность локализации импортного катионита марки КУ-2 - 8 и Marathon C. Синтезированные катиониты рекомендованы для применения при очистке технических вод в нефте-газовой промышленности.

4. Методами физико-химического анализа изучены структуры и свойства синтезированных соединений, определены термостабильность, обменная емкость катионита.

5. Разработан технологический регламент получения полиметиленаантраценсульфовой кислоты на основе антрацена, рассчитаны материальный баланс и экономическая эффективность процесса.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING ACADEMIC
DEGREES OF DSc.03/30.12.2019.T.04.01 AT THE
TASHKENT CHEMICAL- TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

KHABIEV FARRUKH MARATOVICH

**EXTRACTION OF ANTHRACENE FROM HYDROCARBON GAS
PROCESSING PRODUCTS AND SYNTHESIS OF CATION EXCHANGES
BASED ON IT**

02.00.08 – Oil and gas chemistry and technology

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

Tashkent – 2025

The theme of the dissertation of Doctor Philosophy (PhD) in technical sciences was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the numbers B2022.4.PhD/T3229

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the Scientific Council website (ik.kimyo.nuu.uz) and on the website of "Ziyonet" information and educational portal www.ziyonet.uz.

Supervisor: **Nurmanov Suvonkul Erxanovich**
Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents: **Ikromov Abduvahob**
Doctor of Technical Sciences, Professor

Bukharov Shukhrat Burievich
Doctor of Technical Sciences, Professor

Leading organization: **Jizzakh polytechnic institute**

The defense will take place on « 25 » « 03 » 2025 at 12⁰⁰ o'clock at the meeting of Scientific council on awarding scientific degrees of DSc.03/30.12.2019.T.04.01. at the Tashkent chemical-technological institute (Address: 100011, 32, A.Navoi street. Shaykhantohur district, Tashkent. Uzbekistan. Phone: (+99871) 244-79-20, fax: (+99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz)

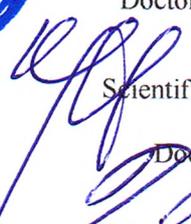
The dissertation has been reviewed at the information resource centre of the Tashkent Chemical-technological Institute (registered № 13). (Address: 100011, 32, A. Navoi street. Shaykhantohur district, Tashkent. Uzbekistan. Phone: (+99871) 244-79-20).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 24 » 02 2025 y.

Protocol at the registr № 67 dated « 24 » 02 2025 y.




S. M. Turobjonov
Chairman of the Scientific Council for the
Award of the Sciences Degrees,
Doctor of Technical Sciences, academician


X.I. Kadirov
Scientific Secretary of the Scientific Council
on Awarding Scientific Degrees
Doctor of Technical Sciences, Professor


G. Rahmonberdiev
Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific council for the Award of Scientific Degrees
Doctor of chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research. The secondary product of the Ustyurt gas-chemical complex is the production of sulfocation production based on anthracene obtained from “tar product”.

The object of the research. Secondary product of the pyrolysis process – tar product, anthracene and the sulfocationite obtained on its basis, ion exchange chromatography-was obtained.

The scientific novelty of the research: The composition of the waste “tar-product” of “Uz-Kor Gas Chemical” LLC was determined, and it was proved that 38,64% phenanthrene and 10,55% anthracene are removed in the temperature limit of 320-360°C under vacuum-fractional and atmospheric pressure;

meso-states are based on the transfer of anthracene with high electron density to thermodynamically stable 1- and 2 - anthracene sulfoacids in the desulfolation of the 1,7-anthracene disulfoacid formed at electrophilic sulfolation reactions;

polymethyleneanthracene sulfoacid with spatial structure was obtained under pressure with 35% formalin in a ratio of 1:2,1 at a temperature of 110-120°C and pressure 35 atm, and it was proved that the molecular mass of the macroporous polymer increases with the increasing pressure;

the thermal stability of polymethyleneanthracenesulfonic acid with spatial structure was proven by thermogravimetric analysis;

the operational properties of polymethyleneanthracene sulfoacid with a spatial structure at the demineralization of technical waters of the oil and gas industry were compared with KU-2-8, and its activity in static and dynamic exchange was determined;

sulfocationite production technology was elaborated on the basis of anthracene extracted from the secondary “tar-product” of the “Uz-KorGas Chemical” complex.

Implementation of research results. On the basis of the scientific results obtained on the development of the technology for obtaining sulfocation on the basis of anthracene isolated from the secondary product of the Ustyurt Gas-Chemical Complex “tar product”: the technology for obtaining anthracene from hydrocarbon gas processing products and synthesizing cations from it was introduced into the practice of the “Mubarak Gas Processing Plant” (Mubarak Gas Processing Plant JSC No. 776/GK-08 dated August 8, 2023 reference). As a result, Ustyurt gas-chemical complex waste processing "tar product" made it possible to produce local polymethyleneanthracene sulfoacid cationite; the technology of obtaining polymethyleneanthracene sulfoacid with a spatial structure and synthesizing cations from it was introduced into the practice of “Mubarak gas processing plant” (reference No. 776/GK-08 of August 8, 2023 of Mubarak gas processing plant JSC). As a result, the enterprise made it possible to clean wastewater and reuse it in technological systems.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of used literature and an appendix. The volume of the dissertation is 107 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; I part)

1. Farruh Habiyev, Suvonqul Nurmanov, Orifjon Qodirov, Abdullaev Jahongir, Jasurbek Mamajonov, Elyor Berdimurodov, Ahmad Hosseini-Bandegharai, Wan Mohd Norsani B. Wan Nik, Nabisab Mujawar Mubarak, Arnold C. Alguno, Khasan Berdimuradov. Cationite synthesis using anthracene extracted from pyrolysis resin byproducts: A sustainable approach for production of efficient metal adsorbent // Scopus Journal ELSEVIER. Desalination and Water Treatment 320 (2024) 100648. –P. 2-12.

2. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э. Синтез полиметиленаантрацен-сульфокислот на основе вторичного продукта пиролиза // Universum: химия и биология. Научный журнал. –Москва, 2023. -№ 6(108). –С. 52-56. (02.00.00. №01).

3. Habiyev F.M., Nurmonov S.E., Qodirov O.SH., Kenjaev A.Q. Study of the composition of the secondary product of the pyrolysis process and the synthesis of polymethylene-anthracenesulphoxicolate. // Texas Journal of Engineering and Technology. Texas. September 2024. –P. 14-27. (02.00.00, №17)

4. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э. Углеводородлар пиролизи иккиламчи маҳсулоти таркиби таҳлили. // O'zbekiston Milliy universiteti xabarlar. – Тошкент, 2022. №3/2. –Б. 468-472. (02.00.00, №12)

5. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э., Қодиров О.Ш. Антрацен асосида сульфокислоталар синтези // “Фан ва технологиялар тараққиёти” Илмий–техникавий журнал. – Бухоро. 2023. №5. –Б. 120-124.(02.00.00, №14)

II бўлим (II часть; II part)

1. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э.; Пиролиз иккиламчи маҳсулоти асосида полиметиленаантрацен сульфокислота синтези. // Innovative developments and research in education “International scientific research conference”. Canada, Ottawa, 23 march 2023 year. –P. 25-30.

2. Habiyev F.M., Nurmonov S.E., Qodirov O.SH., Kenjaev A.Q. Polimetilenantratsensulfokislotaning zichligi, bo'kish parametrlari va qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'lagining molekulyar massasini(Mc) aniqlash // Proceedings of International Conference on Scientific Research in Natural and Social Sciences Hosted online from Toronto, Canada on 5th July, 2024, –P. 44-47.

3. Habiyev F.M., Nurmonov S.E., Qodirov O.SH., Kenjaev A.Q. Uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti asosida sintez qilingan sulfokationit bilan import kationitning xossalari taqqoslash // Proceedings of International Educators Conference, Hosted online from Rome, Italy. Date: 25th June 2024. –P. 99-102.

4. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э., Қодиров О.Ш. Углеводород пиролизи жараёни қаттиқ маҳсулоти таркибини аниқлаш. // ТКТИ «Нефть ва газ соҳасида Таълим-ишлаб чиқариш кластерини ривожлантиришда инноватсион ёндашувлар» Халқаро конференция материаллари. Тошкент 30 апрел 2022 йил, -Б. 68-70.

5. Ҳабиёв Ф.М., Қодиров О.Ш., Нурманов С.Э., Халимова О.Б., Бадриддинова Ф.М. Пиролиз жараёни иккиламчи хом ашёси “Тар-маҳсулот” таркибини аниқлаш. // ТКТИ «Нефть ва газ соҳасида Таълим-ишлаб чиқариш кластерини ривожлантиришда инноватсион ёндашувлар» Халқаро конференция материаллари. Тошкент 30 апрел 2022 йил. –Б. 224-225.

6. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э. ; Антраценсульфокислоталар синтези. // “Кимё технология, кимё ва озик-овқат саноатидаги муаммолар ҳамда уларни бартараф этиш йўллари” мавзусидаги халқаро илмий-амалий анжуман. Наманган 18-19-ноябр 2022 йил. –Б. 278-280.

7. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э., Мирхамитова Д.Х.; Саноат иккиламчи хом ашёси-антраценни сульфолаш. // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси “ШГКМ” МЧЖ “Кимёнинг ривожидида фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” Республика илмий-амалий конференция материаллари. 22-23 сентябрь 2022 й. –Б. 164-165.

8. Ҳабиёв Ф.М., Нурманов С.Э., Қодиров О.Ш. Антраценсульфокислота синтези // Ўзбекистон миллий университетининг 105 йиллигига бағишланган “Аналитик кимёнинг дользарб муаммолари” мавзусидаги халқаро профессор ўқитувчилар ва йош олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент 11-12 май 2023 йил. –Б. 240.

Muallif ilmiy tadqiqot ishini bajarishdagi amaliy yordamlari uchun dotsent O.Sh.Kodirovga samimiy minnatdorchilik bildiradi.

Автор выражает искреннюю благодарность доцент О.Ш.Кодирову за практическую помощь при проведении научных исследований.

Avtoreferat «Kimyo va kimyoviy texnologiya» jurnali tahririyatida tahrirdan o'tkazilib, o'zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o'zaro muvofiqlashtirildi.



№ 10-3279

Bosishga ruxsat etildi: 20.02.2025.
Bichimi: 60x84^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog'i 2,8. Adadi 100. Buyurtma: № 43
Tel: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09
Guvohnoma reestr № 10-3279
«IMPRESS MEDIA» MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko'chasi, 6-uy