

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA ILMIY TADQIQOT INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.16/30.12.2019.K/T.87.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

BUXORO MUHANDISLIK – TEXNOLOGIYA INSTITUTI

KARIMOVA ZILOLA MAHMUDOVNA

**PIROLIZ JARAYONI IKKILAMCHI XOM ASHYOSI ASOSIDA ION
ALMASHINISH SMOLALARI OLIISH TEXNOLOGIYASI VA
QO'LLANILISHI**

02.00.14 – Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

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

Toshkent – 2025 yil

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)

Karimova Zilola Mahmudovna

Piroliz jarayoni ikkilamchi xom ashyosi asosida ion almashinish
smolalari olish texnologiyasi va qo‘llanilishi3

Каримова Зилола Махмудовна

Технология получение ионообменных смол на основе
вторичного сырья процесса пиролиза.....21

Karimova Zilola Makhmudovna

Technology for producing ion exchange resins based on secondary
raw materials from the pyrolysis process41

E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ
List of published works 44

**TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA ILMIY TADQIQOT INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.16/30.12.2019.K/T.87.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

BUXORO MUHANDISLIK – TEXNOLOGIYA INSTITUTI

KARIMOVA ZILOLA MAHMUDOVNA

**PIROLIZ JARAYONI IKKILAMCHI XOM ASHYOSI ASOSIDA ION
ALMASHINISH SMOLALARI OLIH TEXNOLOGIYASI VA
QO'LLANILISHI**

02.00.14 – Organik moddalarva ular asosidagi materiallar texnologiyasi

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

Toshkent–2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.4.PhD/T2776 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Doktorlik dissertatsiyasi Buxoro muhandislik-texnologiya institutida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasiga (www.tktiti.uz) va «Ziyonet» Axborot ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Nurmanov Suvankul Erxanovich
texnika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Karimov Mas'ud Ubaydulla o'g'li
texnika fanlari doktori, katta ilmiy xodim.

Mahkamov Muzaffar Abdugapparovich
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Umumiy va noorganik kimyo instituti

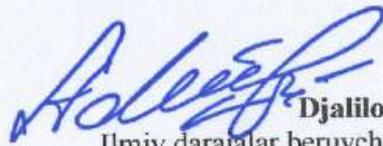
Dissertatsiya himoyasi Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot instituti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.16/30.12.2019.K/T.87.01 raqamli Ilmiy kengashning 2025 yil « 3 » iyun soat 9⁰⁰ daqiqa majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 111116, Toshkent tumani, Ibrat MFY, Sho'robozor. Tel. (+99895) 144-67-83, E-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz).

Dissertatsiya bilan Toshkent kimyo-texnologiya ilmiy tadqiqot institutining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 2025/14 raqami bilan ro'yxatga olingan Manzil: 111116, Toshkent tumani, Ibrat MFY, Sho'robozor. Tel: (+99895) 144-67-83, E-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «_18_» iyun kuni tarqatildi.

(2025 yil «_18_» iyungi 2025/14 raqamli reestr bayonnomasi).




Djalilov A.T.

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi,
k.f.d., prof., akademik



Qiyomov Sh.N.

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash kotibi, t.f.d. (DSc), k.i.x.



Beknazarov H.S.

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi, ilmiy seminar raisi, t.f.d., prof.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiya annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda so‘nggi yillarda quyidagilar ishlab chiqarishning eng asosiy va iqtisodiy samarali usuli sifatida uglevodorodlar pirolizi jarayoni e‘tirof etiladi. Ushbu jarayonda asosiy mahsulot (etilen, propilen, buten-1, vodorod) bilan bir qatorda ikkilamchi mahsulotlar (piroliz distillyati, piroliz moyi va tar-mahsulot) ham hosil bo‘ladi. Shunga ko‘ra ikkilamchi mahsulotlardan olingan materiallardan kimyo sanoati, neft va gazni qayta ishlash korxonalarini, energetika, farmasevtika, qurilish, qishloq xo‘jaligi va boshqa sohalarda ishlatiladigan reagentlar ishlab chiqarish muhim ahamiyat kasb etadi.

Jahonda sanoat oqava suvlarining miqdorini ortishi, ichimlik suv miqdorining kamayib borishi kabi tabiiy va sun‘iy o‘zgarishlar tufayli yangi turdagi kationitlar va ularning xom ashyo bazalarini izlab topish, ular asosida sifati va samaradorligi yuqori bo‘lgan ionitlar sintezi bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada g‘ovaksimon, adsorbsion xossalari, dinamik va statik sigimi yuqori bo‘lgan ionalmashinish xossasiga ega bo‘lgan materiallar olish jarayonini tadqiq qilish, texnologik parametrlarini aniqlash, texnologiyasini yaratishra alohida e‘tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda kimyo sanoatida mahalliy xom ashyolardan samarali foydalangan holda import mahsulotlarni bosqichma-bosqich qisqartirish orqali eksportbop mahsulotlar ishlab chiqish, qayta ishlash natijasida hosil bo‘ladigan ikkilamchi mahsulotlardan to‘g‘ri foydalanish borasida bir qancha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasida «Mavjud imkoniyatlarni to‘liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari salohiyatini yanada rivojlantirish, tashqi bozor va halqaro talablarga javob beradigan standartlarni joriy etish»¹ bo‘yicha muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, mahalliy sanoat ikkilamchi xom ashyolari tarkibini aniqlash, zaruriy birikmalarni ajratish va ular asosida sanoat suvlarini tozalash tizimlarini yaratish, fizik-kimyoviy, ekspluatasion xossalari aniqlash va texnologiyasini ishlab chiqishga qaratilgan tadqiqotlarga alohida ahamiyat e‘tibor qaratilmoqda.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947 sonli “O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha harakatlar strategiyasi” to‘g‘risidagi farmoni, 2018 yil 25 oktabrdagi PQ-3983 sonli “O‘zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari”, 2018 yil 17 yanvardagi PQ-3979 sonli “Mamlakat iqtisodiyoti tarmoqlarining talab yuqori bo‘lgan mahsulot va xom ashyo turlari bilan barqaror ta‘minlash chora-tadbirlari to‘g‘risida” 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” hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya ishi natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-61-son «2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida»gi Farmoni

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining ustivor yo‘nalishlariga bog‘liqligi. Mazkur ilmiy tadqiqot ishi Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. “Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustivor yo‘nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Neft va gazni qayta ishlash, jumladan, piroliz jarayonida hosil bo‘ladigan ikkilamchi mahsulotlarni chuqur qayta ishlash bo‘yicha chet el olimlaridan F.M.Sadigov, A.B.Rakov, S.N.Lakeyev, A.D.Berens, M.A.Lebedevalarning ishlarida piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotlari tarkibini o‘rganish, ular asosida turli mahsulotlar ishlab chiqish bo‘yicha izlanishlar olib borilgan B.U.Imashev va E.V.Geibovalar ko‘p yadroli arenlar asosida superplastifikator ishlab chiqarish texnologiyasini yaratgan. A.B.Rakov, G.N.Gadjiev, Z.Yu.Magerramova, N.I.Gaydarli, I.A.Guseynovlarning ishlarida og‘ir piroliz moyi (tar-mahsulot) tarkibini asosiy qismini tashkil qiladigan ko‘p yadroli aromatik birikmalarni ajratib olish bo‘yicha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilgan.

Mamlakatimizda esa piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotlarini chuqur qayta ishlash, bir va ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlarni ajratib olish bo‘yicha A.T.Jalilov, S.E.Nurmanov, M.Karimov kabi olimlar ilmiy izlanishlar olib borishmoqda. Respublikamiz piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti hisoblangan “tar-mahsulot” tarkibidagi ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlar asosida import o‘rnini bosuvchi, eksportbop kationit ishlab chiqarish texnologiyasini yaratish bo‘yicha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda.

Dissertatsiya ishi mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta‘lim muassasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya ishi Buxoro muhandislik – texnologiya instituti hamda O‘zbekiston Milliy universiteti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining AM-F3-2019081449 “Sanoat ikkilamchi xom ashyosi asosida yangi turdagi kationit olish texnologiyasini ishlab chiqish” (2021 – 2023 yy.) mavzusidagi amaliy loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi Ustyurt gaz-kimyoy majmuasi ikkilamchi mahsuloti hisoblangan “tar-mahsulot” tarkibidagi antratsen gomologlari asosida kuchsiz kislotali kationit sintez qilish, texnologiyasini ishlab chiqish va qo‘llashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Ustyurt gaz kimyoy majmuasi ikkilamchi mahsuloti hisoblangan “tar-mahsulot”ning xossalarini va tarkibini aniqlash, fraksiyalash orqali tarkibiy qismlarga ajratish;

mahsulot tarkibidan antratsen gomologlarini ajratib olish va ularni oksidlash jarayonini amalga oshirish, mos ravishdagi antratsen karbon kislotalarni sintez qilish;

antratsen karbon kislotalarni formaldegid bilan polikondensatsiya jarayonini amalga oshirish orqali polimetilenantratsenkarbon kislotani sintez qilish, uni tuzulishini aniqlash, jarayonga turli omillar ta‘sirini aniqlash va maqbul sharoitini topish;

sintez qilingan polimetilenantratsenkarbon kislotani kuchsiz kislotali kationit sifatida fizik-kimyoviy, ekspluatatsion xossalarini aniqlash va sinovdan o‘tkazish;

sanoat ikkilamchi mahsuloti tarkibidan antratsen gomologlarini ajratib olish va u asosida kuchsiz kislotali polimetilenantratsenkarbon kislotani olish va uni kationit

sifatida qo'llash texnologiyasini ishlab chiqish, jarayonni iqtisodiy samaradorligini aniqlash.

Tadqiqotning obyekti sifatida tar-mahsulot, ko'p yadroli arenlar, antrasen gomologlari, konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar, formalin, kaustik soda, indikatorlar olingan.

Tadqiqotning predmeti fenantren, antrasen va ularning gomologlari, tar-mahsulot, α -antrasen karbon kislota, β -antrasen karbon kislota, di- va poliantrasen karbon kislotalar, chiziqli polimetilenantrasen karbon kislota, fazoviy tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislotalar olish texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqot usullari. Dissertatsiya ishida fraksiyalash, qayta kristallash, oksidlash, polikondensatsiya, ekstraksiya, rektifikatsiya, distillyatsiya usullaridan, analizning fizik-kimyoviy (IQ-spektroskopiya, xromatografiya, mass-spektroskopiya, termogravmetriya, SEM, differensial termik analiz, titrimetrik analiz, gravimetriya) va kolloid-kimyoviy (konduktometrik, stalagmometrik) tahlil usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsuloti hisoblangan tar-mahsulot tarkibidan antrasen gomologlarini ajratib olish va qayta kristallash orqali tozalash usuli ishlab chiqilgan;

uglevodorodlarni pirolizlab olingan antrasen gomologlarini oksidlash orqali antrasen karbon kislotalar sintezi ilmiy jihatdan asoslangan, jarayonga oksidlovchilar tabiati ta'siri aniqlangan;

antrasen gomologlarini HNO_3 va H_2SO_4 ishtirokida oksidlab antrasen karbon kislotalarni olish jarayoni mexanizmi tavsifiya etilgan va texnologik sxemasi ishlab chiqilgan;

antrasen karbon kislotalarni formaldegid bilan polikondensasiya reaksiyasi natijasida chiziqli va fazoviy tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislota sintez qilingan va jarayonning optimal sharoitlari aniqlangan;

tar-mahsulot tarkibidagi antrasen gomologlarini oksidlash orqali sintez qilingan chiziqli tuzilishli polimetilenantrasenkarbon kislota sanoat oqava suvlari namunalarini metall kationlaridan tozalash usuli asoslangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Ustyurt gaz kimyo majmuasi ikkilamchi mahsuloti hisoblangan tar-mahsulot tarkibidan ko'p yadroli arenlar- antrasen gomologlari ajratib olish, tozalash usuli ishlab chiqilgan va texnologik parametrlari aniqlangan;

ajratib olingan antrasen gomologlarini nitrat va sulfat kislota aralashmasida oksidlash orqali olingan antrasen karbon kislotalarni formaldegid bilan polikondensasiyasi natijasida polimetilenantrasenkarbon kislota sintez qilish usuli ishlab chiqilgan;

sintez qilingan tarmoqlangan tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislota kuchsiz kislotali kationit sifatida ekspluatatsion xossalari aniqlangan va sanoat oqava suvlarni tozalashda qo'llash imkoniyati aniqlangan;

polimetilenantrasen karbon kislota ishlab chiqarish texnologiyasi yaratilgan, jarayonning material balansi, iqtisodiy samaradorligi hisoblangan va texnologik reglamentlari ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi olingan birikmalarning tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlilat jumladan: IQ-spektroskopiya, xromatografiya, mass- spektroskopiya, skanerlovchi elektron mikroskopiya va termal tahlil usullari yordamida aniqlanganligi, tajriba natijalarining matematik qayta ishlab, kvant kimyoviy hisoblashlar amalga oshirilganligi, fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini aniqlab sanoat-tajriba sinovlaridan o'tkazilganligi hamda amaliyotga joriy etilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Ustyurt gaz-kimyosida ugevodorodlar pirolizi jarayoni mahsuloti tarkibidan ajratib olingan antrasen gomologlari asosida chiziqli va fazoviy tuzilishga ega polimetilenantrasen karbon kislota sintez qilinganligi va texnologiyasi ishlab chiqilganligi, jarayonlar borishiga turli omillar ta'siri aniqlanganligi va olingan mahsulotlarni sanoat oqava suvlarini tozalashdagi faolligi aniqlanganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati Ustyurt gaz kimyosida ugevodorodlar pirolizi jarayoni ikkilamchi mahsuloti tarkibidan antrasen gomologlarini ajratib olishga u asosida kuchsiz kislotali kationit ishlab chiqarishga va sanoat oqava suvlari namunalarini turli xil metall kationlardan tozalash uchun qo'llashga va jarayonlarning iqtisodiy samarador texnologiyalarini ishlab chiqishga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Ustyurt gaz kimyosida ikkilamchi mahsuloti hisoblangan tar-mahsulot tarkibidan ko'p yadroli arenlarni ajratib olish va ular asosida kuchsiz kislotali kationit sintez qilish bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

tar-maxsulot tarkibidan ajratib olingan antrasen gomologlari asosida fazoviy tuzulishga ega polimetilenantrasen karbon kislota olish usuli "Uz-Kor Gaz Chemical" MChJ QK da amaliyotga joriy etilgan ("Uz-Kor Gaz Chemical" MChJ QKning 2024-yil 12-sentyabrdagi 01-5/12-357-son ma'lumotnomasi). Natijada, mahalliy xom ashyo asosida import o'rnini bosuvchi kationit olish imkonini bergan; sintez qilingan polimetilenantrasen karbon kislota sanoat oqava suvlarini tozalashda kationit sifatida "Uz-Kor Gaz Chemical" MChJda qo'llanilgan ("Uz-Kor Gaz Chemical" MChJ Qkning 2024-yil 12-sentyabrdagi 01-5/12-357-son ma'lumotnomasi). Natijada korxonada foydalaniladigan texnik suvning pH ko'satkichini 9.2 dan 7.5 gacha, umumiy qattiqligini 9.3 dan 0,27 mg-ekv/l gacha, Ca⁺² ionlari miqdorini 5.0 dan 0,27 mg/l gacha kamaytirish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 7 ta, jumladan 3 ta xalqaro, 4 ta respublika ilmiy amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 13 ta ilmiy ish, jumladan 6 ta maqola O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi qoshidagi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiya ishlari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya qilingan ilmiy nashrlarda 4 ta maqola respublika, 2 ta maqola xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 108 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi, maqsad va vazifalar, shuningdek, muammoning o‘rganilganlik darajasi, tadqiqotning respublika fan va texnologiyalarni rivojlantirish yo‘nalishiga muvofiqligi keltirilgan bo‘lib, tadqiqotning ilmiy yangiliklari va amaliy natijalari yoritib berilgan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy etish, chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning hajmi, tuzilishi bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning «**Piroliz jarayoni mahsulotlari, ularni qayta ishlab olinadigan materiallar**» deb nomlangan **birinchi bobida** uglevodorodlar pirolizi jarayonining borish sharoitlari, dastlabki xom ashyo tarkibi, jarayon harorati, ta’sirlashish vaqti, bosim ta’siri, piroliz mahsulotlarining tarkibi va piroliz jarayoni samaradorligi keltirilgan. Piroliz jarayonida sodir bo‘ladigan kimyoviy jarayonlarning turlari (birlamchi va ikkilamchi reaksiyalar) reaksiya mexanizmlari (radikal zanjir mexanizmi), piroliz jarayonida hosil bo‘ladigan ikkilamchi mahsulotlar, pirokondensat tarkibidagi arenlar miqdori, piroliz jarayoni reaktorlari, pirolizda hosil bo‘ladigan mahsulotlar turlari, qayta ishlash usullari, Ustyurt gaz kimyo majmuasiga qarashli “Uz-Kor Gas Chemical” QK MChJ ikkilamchi mahsulotlari tarkibi yoritilgan.

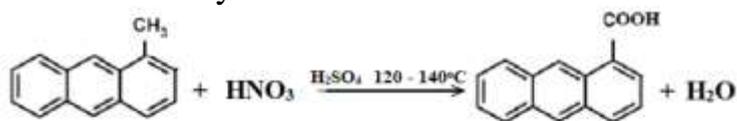
Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsulotlari piroliz moyi va tar-mahsulot tarkibidan naftalin, ko‘p yadroli arenlar ajratib olish, hamda shu asosida turli polikondensatlanish mahsulotlari olish jarayonlari muhokama qilingan. Naftalin asosida turli superplastifikatorlar olish bo‘yicha dunyo tajribasidan misollar keltirilgan. Bugungi kunda keng qo‘llaniladigan superplastifikator ishlab chiqaruvchilar keltirilgan – C-3, SMF, Dofen DF, Kratasol, Superplast, Polyplast, Ferrokrit, Vilakom, Rheobuild 2000 (Rossiya); Agiplast (Rhona, Fransiya); Cormix (Rhodia, Angliya); Chroso fluid (Chroso Industries, AQSh) va kelajakdagi istiqbollari tahlil qilingan.

Adabiyotlar ma‘lumotlari tahlil qilinganda antrasen gomologlari asosida ion almashinish smolalari olish jarayonlari yetarlicha chuqur tahlil qilinmaganligi ma‘lum bo‘ldi.

Dissertatsiyaning «**Ko‘p yadroli aromatik birikmalar, ular asosidagi sintez usullari va xossalarini o‘rganish**» deb nomlangan **ikkinchi bobida** xom-ashyo tarkibi tahlili va ajratish usullari bayon qilingan.

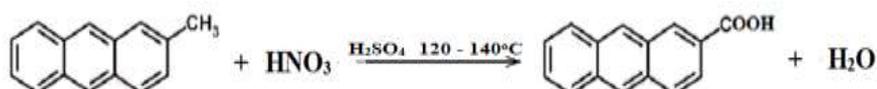
Tar-mahsulot tarkibidan ikkinchi fraksiya sifatida ajratib olinib qayta kristallangan va presslash yo‘li bilan tozalab olingan kristallar tarkibida asosan alkil-antrasenlar borligi aniqlangan. Alkil-antrasenlar aralashmasi 56%li nitrat kislota yordamida sulfat kislota katalizatorligida oksidlanib antrasen karbon kislota sintez qilinadi. Antrasen karbon kislota sintezi uchun uch og‘izli kolbaga

birinchi teskari sovutgich ulandi, magnitli aralastirgich bilan doimiy aralastirib turildi, ikkinchi tomizgich voronka, uchinchi og‘izdan kolbaning tubigacha boradigan termometr ulangan laboratoriya qurilmasi yig‘ildi va sintez amalga oshirildi. Oksidlash jarayonida boradigan asosiy reaksiya tenglamasini quyidagicha tasvirlash mumkin. Aralashmada massa hisobida 1-metil, 2-metil va 9-metilantrasenlar miqdori eng yuqori bo‘lganligi uchun reaksiya tenglamalarini shu moddalar misolida tasvirlaymiz.



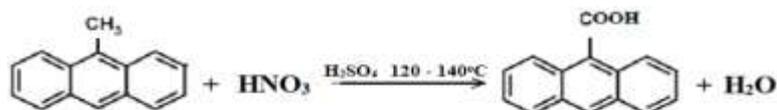
1-metilantrasen

1-antrasen karbon kislota



2-metilantrasen

2-antrasen karbon kislota



9-metilantrasen

9-antrasen karbon kislota

Maydalab olingan 100 gr arenlar aralashmasi kukuni 120°C da qizdirilib, ustiga aralastirib turgan holda konsentrlangan sulfat kislota ($d = 1,84 \text{ g/ml}$, $C\% = 98\%$) va 56% nitrat kislota aralashmasi tomchilatib berildi. Asta-sekinlik bilan kolbadan qo‘ng‘ir rangli gaz ajralib chiqa boshladi. Jarayon 2 soat, qo‘ng‘ir rangli gaz ajralishi tugaguncha olib borildi. Olingan massa sovutilib, avval distillangan suv bilan neytral muhitgacha yuvildi. Keyin aralastirib turgan holda asosli muhit berguncha Na_2CO_3 ning 5 foizli 37 gr eritmasi solindi. Olingan eritmada ortiqcha natriy karbonat distillangan suv bilan yuvib tashlandi. 60-70°C haroratda vakuum bug‘latgichda namlikdan quritildi. Shundan keyin 3 soat davomida ochiq havoda quritildi. Natijada 94,64 gramm antrasen karbon kislotalar aralashmasining natriyli tuzlari olindi, reaksiya unumi 91%.

Olingan mahsulotlarning xossalarini o‘rganish

Olib borilgan ilmiy izlanishlar natijasida sintez qilingan mahsulotlarning tarkibi, tuzilishi, xossalarini o‘rganish, tahlil qilishda xromato-mass spektrometriya, IQ-spektroskopiya, SEM – skanerlovchi elektron mikroskop analizi, element analiz, TG – termogravmetrik analizlardan, namuna mustahkamligini aniqlashda gidravlik pressdan foydalanilgan.

Tar-mahsulot tarkibidan ajratib olingan fraksiyalar xromato-mass spektrlari standart HP-5MS markali kolonkada gaz-suyuq fazada, 0-320°C haroratda “Agilent MSD 5975C-GC7890A” xromatomass spektrometrida tahlil qilindi.

Olingan namunalar MIRacle 10 FTIR bo‘lgan IQ Affinity-1 uchun 4700 - 400 cm^{-1} to‘lqin uzunligida ishlaydigan ZnSe prizma plastinkasiga ega “Shimadzu” firmasi ishlab chiqargan va optik spiral o‘lchami $<0,25 \text{ cm}^{-1}$, IQ spektr diapozona

7000-400 cm^{-1} bo'lgan "Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR" IQ – spektrometrlaridan foydalanildi.

Sintez qilingan kationitning va olingan boshqa namunalarning element tarkibi va mikroskopik rasmlari skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) EVO MA-10 skanerlash elektron mikroskopida (Carl Zeiss, GFR) energiya dispersli rentgen (EDA) mikrotahlili (Oxford Instruments, Angliya) uchun mikroanalitik tizim bilan bog'langan qurilmada tahlil qilindi.

Kuchsiz kislotali kationitning termogravmetrik (TGA) va differensial termik analizlari (DTA) TG 209 F1 qurilmasida amalga oshirildi.

Sintez jarayonida olingan oligomerlarning beton qorishmalarida 7 va 28 sutkalik mustahkamligi GOST 10180-2012 bo'yicha №MIG.1000.06 RU gidravlik press yordamida aniqlandi.

Gaz kondensati pirolizi jarayoni suyuq mahsulotlaridan biri "tar-mahsulot" tarkibidan ajratib olingan fraksiyalar tarkibi xromato-mass spektrlari tahlil qilinganda ularning tarkibida metilantrasenlar borligi aniqlandi. Natijada tar-mahsulotni fraksiyalash orqali metilantrasenlar ajratib olindi va tozalandi.

Metilantrasenni oksidlash natijasida – antrasen karbon kislotalar hosil bo'lishi aniqlandi.

1, 2 va 9-antrasen karbon kislotalarni formaldegid bilan turli nisbatlarda polikondensatlanishi natijasida chiziqli tuzilishga ega polimetilenantrasen karbon kislotalarning natriyli tuzlari sintez qilindi.

Sintez qilingan moddalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish va tahlil qilishda GXMS, IQ-spektrometriya, SEM-EDA, element analizi, TGA-DTA, Gidravlik press qurilmalaridan va usullaridan foydalanildi.

Dissertatsiyaning «**Tar-mahsulot tarkibini o'rganish va kationit sintezi, qo'llanilishi**» deb nomlangan **uchinchi bobida** "Uz-Kor Gas Chemical" MChJ QKsi piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulot xossalari: qovushqoqligi, kokslanishi, namligi, kullik darajasi, qaynash haroratining boshlanishi va element tarkibi aniqlandi. Tar-mahsulot qora rangli hidsiz, shishasimon strukturali mo'rt qattiq modda bo'lib, uning fizikaviy xossalari 1 – jadvalda keltirilgan.

1 – jadval

Tar-mahsulotning fizik doimiylilklari

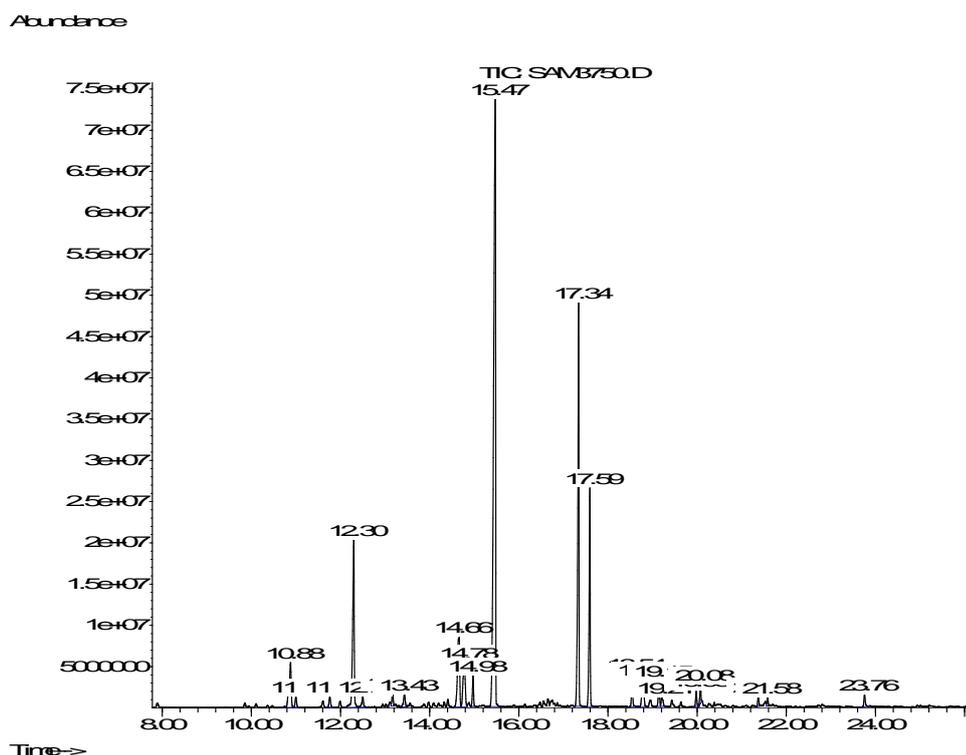
Kattaliklar	Qiymati
qovushqoqligi, 60°C, (mm^2/s)	57
kokslanishi, %	54
namligi, %	0,2
kullik darajasi, %	2,7
qaynash haroratining boshlanishi, °C	270
element tarkibi, % C	93,10
H	6,20
boshqa moddalar	0,7

Tar-mahsulotdan ajratib olingan fraksiya tarkibidan antrasen gomologlarini nitrat kislota bilan oksidlab antrasen karbon kislotalar aralashmasi olindi. Ushbu karbon kislotalar asosida chiziqli va fazoviy tuzulishli polimetilenantrasen karbon

kislotalar sintezi jarayoni optimal sharoitlari aniqlandi. Olingan moddalarning tuzilishi, tarkibi va xossalari IQ spektroskopik, xromato-mass spektrometrik, SEM va TGA-DTA usullardan foydalanib aniqlandi.

Antrasen gomologlari oksidlanishi natijasida 86% unum bilan antrasen karbon kislotalar aralashmasi olindi. Ushbu karbon kislotalar va 37% formalin asosida polimetilantrasen karbon kislota va uning natriyli tuzi (PMAK-1) olish sharoitlari aniqlandi.

Kuchsiz kislotali kationit olish sharoitlari aniqlandi va chiziqli strukturaga ega PMAK hamda fazoviy tuzilishga ega PMAK-1 birikmalari sintez qilindi. Olingan kationitlar oqava suvlar tarkibidagi og‘ir metallarni tozalashda qo‘llanildi.

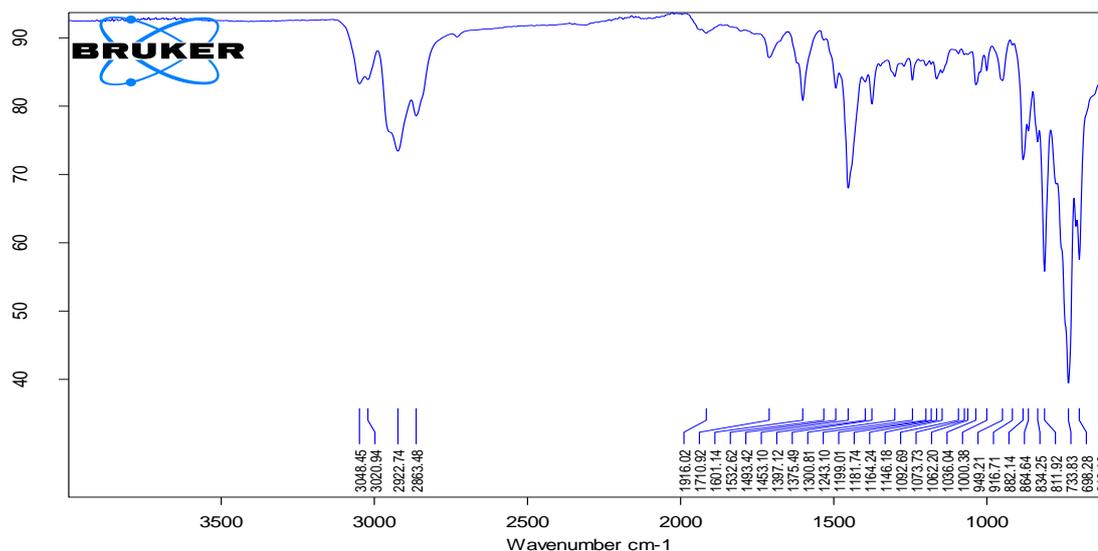


1 – rasm. Tar-mahsulot fraksiyasi GXMS xromatogrammasi

2 – jadval

Tar-mahsulot fraksiyasi kimyoviy tarkibi

Modda nomi	Massa ulushi
Antrasen	
1-metilantrasen	
2-metilantrasen	
9-metilantrasen	
Fenantren	6
1-etilantrasen	
1,8-dimetilantrasen	2,94
boshqa moddalar	1,20



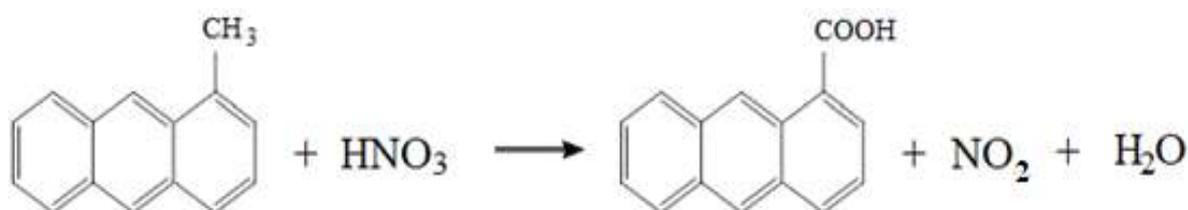
2 – rasm. Antrasen gomologlari IQ spektri

3 – jadval

Antrasen gomologlari IQ spektri tahlili

Tebranish chastotasi, sm^{-1}	Funksional guruh	Tebranish shakli
3048,45	aromatik yadrodagi - C-H	valent tebranish
1710,92	aromatik yadrodagi - CH_3	valent tebranish
1493,42	aromatik yadrodagi C=C	valent tebranish
733,83	aromatik yadro	valent tebranish
3616,19	aromatik yadrodagi - C-H	deformatsion tebranish

Alkilantrasenlarni oksidlash reaksiyasi termodinamik jihatdan boshqariladigan reaksiya bo‘lib, jarayonning reaksiya tenglamasini quyidagicha tasvirlash mumkin.



1-metilantrasen

antrasen 1 – karbon kislota

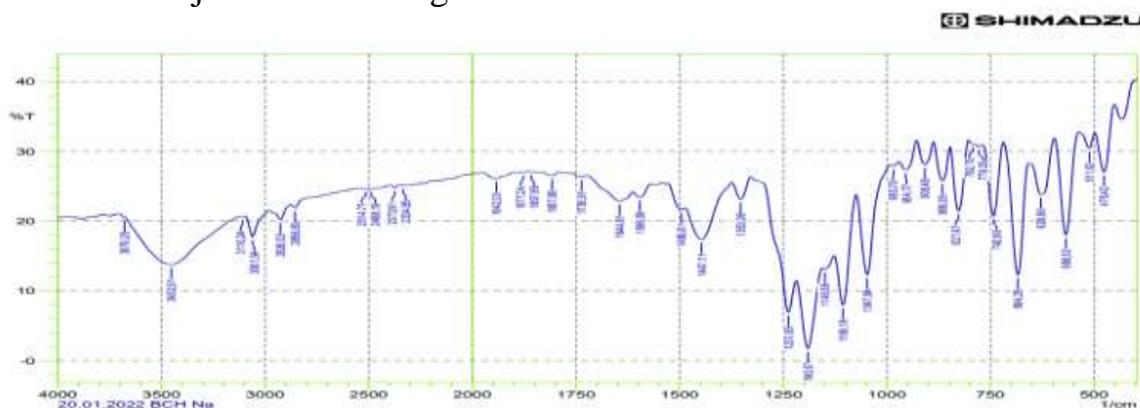
Yuqorida ko‘rsatilgan sxema bo‘yicha barcha izomerlar aralashmasi oksidlanib aralash karbon kislotalar hosil bo‘ladi. Jarayon 120°Cda 2 soat davomida olib boriladi.

Antrasen karbon kislota sintez jarayoni sharoitlari

Modda nomi	Metilantrasen va nitrat kislota mol nisbati	Reaksiya harorati, °C	Reaksiya davomiyligi, soat	Mahsulot unumi, %
Antrasen karbon kislota	1:1,1	100	2	68
			3	76
			4	84
	1:1,1	110	2	69
			3	79
			4	79
	1:1,1	120	2	83
			3	98
			4	99
	1:1,1	130	2	79
			3	98
			4	98

Antrasen karbon kislota sintezining muqobil sharoiti sifatida metilantrasen va 56% nitrat kislota 1:1,1 mol nisbatda, 120°C haroratda, 3 soat davomida unum 98% bo'lgan sharoit qabul qilindi. Jarayon to'rt soat davom ettirilganda unum 1%ga oshganligi kuzatildi ammo energiya va vaqt sarfi ko'payganligi evaziga iqtisodiy samaradorlik pasayishini inobatga olib reaksiya vaqti 3 soat bo'lgan jarayon optimal qilib olindi.

Olingan antrasen karbon kislotaning IQ spektri olindi va tahlil qilindi natijalar 3 – rasm va 5 – jadvalda keltirilgan.



3 – rasm. Antrasen karbon kislota IQ-spektrogrammasi

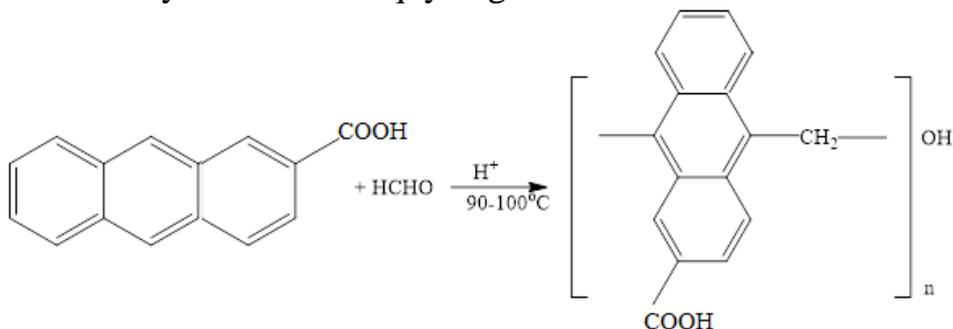
Antrasen karbon kislota IQ-spektri tahlili

Chastotasi, sm^{-1}	Funksional guruh	Tebranish turi
3061,54	aromatik yadrodagi -C-H	valent tebranish
1596,59-1495,81	aromatik yadrodagi C=C	valent tebranish
742,6	aromatik yadro	valent tebranish
1106,18	-COOH	valent tebranish
1190,57	C=O	valent tebranish

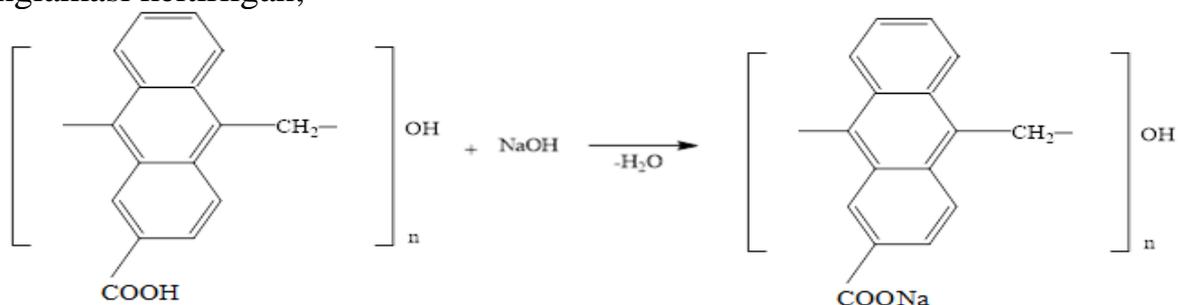
Chiziqli strukturali polimetilenantrasen karbon kislotasi oligomerlari natriyli tuzlari qisman suvda eruvchan bo'lib, yuqori plastifikatorlik xususiyatiga ega sirt faol moddalar qatoriga kiradi. Shunday oligomerlarni sintez jarayoni quyidagi ketma-ketlikda amalga oshirildi.

I. Tar-mahsulot tarkibidan ajratib olingan antrasen gomologlari fraksiyasi (345-360°C) asosan metilantrasenlar aralashmasidan iborat. Olingan metilantrasenlar aralashmasi nitrat kislotasi ishtirokida oksidlandi.

II. Hosil bo'lgan antrasen karbon kislotalar aralashmasi formalin ishtirokida (37%) konsentrlangan sulfat kislotasi katalizatorligida polikondensatsiya jarayonida oligomerlandi. Jarayon sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



III. Olingan oligomer natriy gidroksidning 20% suvdagi eritmasi ishtirokida neytrallandi. Natijada polimetilenantrasen karbon kislotasi natriy tuzining 35-37% suvli eritmasi hosil bo'ldi. Quyida neytrallanish reaksiya tenglamasi keltirilgan;



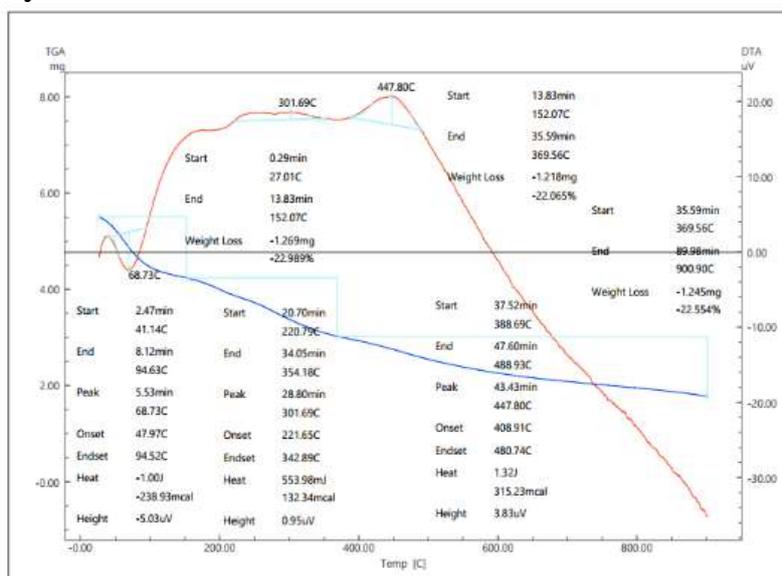
Sintez jarayoni texnologik ko'rsatgichlarini o'zgartirish evaziga hosil bo'ladigan polikondensatning molekular massasini oshirish mumkin.

PMAK-1 polimerning termik barqarorligi termogravmetrik (TGA) usul bilan tahlil qilindi. Tahlil natijalari uch bosqichli massa yo'qotish bilan namuna tuzilishining o'zgarishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Dastlab 27,01-152,07°C – haroratlar oralig'ida 22,989 % gacha, keyingi 152,07-369,56°C – haroratlar oralig'ida 22,065%, 369,56-900,9°C gacha uchinchi oraliqda 22,554% massa kamayishi kuzatilgan. 900°C gacha qizdirilganda 67,608% umumiy massaga nisbatan yo'qotishga uchrashi ko'rsatilgan. Namunaning differensial termik tahlili ikkita ekzotermik va ikkita endotermik effektini namoyon qilmoqda. Ikkita ekzotermik effekt 220,79-354,14°C va 388,69-488,93°C haroratlar oralig'larida kuzatildi, bu effektlar polimer molekulasidagi faol funksional guruhlar orasidagi o'zaro ta'sirlar evaziga hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi.

Kationitning ekspluatatsion xossalarini o'rganish

Antrasen gomologlari asosida olingan fazoviy tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislotani kationit sifatida sinovga tayyorlashda GOST 10896-78 xalqaro

standart bo'yicha ishlar amalga oshirildi. Ushbu standart ionitlar uchun qo'llanilib, ularning fizik-kimyoviy va texnologik xususiyatlarini aniqlash uchun tayyorlash usullarini belgilaydi. Kationitni ishga tayyorlash uchun ishlab chiqarishda qo'llaniladigan organik va mineral aralashmalar, dastlab ishqor so'ngra kislota eritmalari bilan yuviladi.



4 – rasm. PMAK-1 polimerining TG - tremogravmetrik; DT – diffirensial termik tahlil natijalari .

Kationitning solishtirma massasi – uning hajm birligiga to'g'ri keladigan massasi bilan tavsiflanadi (t/m^3 , kg/dm^3 , g/sm^3). Kationitning solishtirma massasi GOST 10898.2-74 bo'yicha aniqlanadi. Solishtirma massa kationit massasining hajmiga bo'lgan munosabatini aniqlashdan iborat.

Yuqoridagi GOST talablariga muvofiq sintez qilingan PMAK-1 kuchsiz kationitning solishtirma massasi aniqlandi (6 – jadval).

6 – jadval

Kationitning solishtirma massasi

No	Kationitlar	Massasi (g)	Hajmi (sm^3)	Solishtirma massasi (g/dm^3)
1	PMAK-1	50	71,4	700
2	KU-2-8	50	67	750

Antrasen gomologlari asosida olingan PMAK-1 kuchsiz kationitining solishtirma massasi KU-2-8 kationiti bilan deyarli bir xil ekanligi aniqlandi.

Kationitning namligi - kationit tarkibidagi suv massasining kationit massasiga nisbati (%) bilan ifodalanadi. Namlikni aniqlash uchun vlagamerdan foydalanildi. Avval kationit kislota bilan, so'ngra distillangan suv yordamida neytral bo'lguncha yuvildi va 24 soat bo'ktirib qo'yildi. Olingan kuchsiz kislotali kationit PMAK-1ning namligi 66% gachaligi aniqlandi. Solishtirish maqsadida KU-2-8 ning namligi aniqlandi, uning qiymati 48-58% gacha.

Kationitning solishtirma hajmi – bo'kkan holatda ion almashinuvchining solishtirma hajmi (V_s) sm^3/g da hisoblanadi. Kationitning solishtirma hajmi GOST 10898.4 - 84 standartiga muvofiq aniqlandi.

Kationitning eng muhim xususiyatlaridan biri ularning suvda va organik erituvchilarda bo'kishidir. Kationitning suvda bo'kish darajasi ionitning xossasi va eritma tarkibiga bog'liq. Kationitning suv bilan ta'sirini aniqlaydigan asosiy xususiyatlariga makromolekulyar zvenoning o'zaro bog'lanish darajasi, ionogen guruhlarning konsentratsiyasi, funksional guruhlarning dissotsiyalanish darajasi va ularning suvni biriktirish qobiliyatlari kiradi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalda keltirilgan (7 – jadval).

7 – jadval

Sintez qilingan PMAK-1 kuchsiz kislotali kationitning solishtirma hajmi

№	Kationitlar	Massasi (g)	Hajmi (dm ³)	Solishtirma massasi (g/dm ³)
1	PMAK-1	15,144	26,2	5,1
2	KU-2-8	15,025	19	2,8

Olingan kationitning solishtirma hajmi $V_s(\text{PMAK-1}) = 5,1 \text{ sm}^3/\text{g}$ solishtirish uchun KU-2-8 ning natriyli formasining solishtirma hajmi $2,8 \text{ sm}^3/\text{gr}$ ga teng.

Kationitning almashinish sig'imini aniqlash. Kationitlarning muhim xususiyatlaridan biri, ionogen guruhlarning konsentratsiyasi yoki almashinish sig'imi hisoblanadi. Kationitlarning almashinish sig'imi quruq holatda massa birligida yoki bo'kgan holatda hajm birligida funksional guruhlar soni orqali aniqlanadi; shunga ko'ra mg-ekv/g yoki mg-ekv/sm³ bilan ifodalangan.

Ionitning statik almashinish sig'imini aniqlash

Kationitlarning statik almashinish sig'imini aniqlash uchun GOST- 20255.1-89 dan foydalanildi. Bu usulda ishchi eritmaning doimiy hajmiga massa birligi yoki ion almashinuvchi hajmi bilan yutilgan ionlar miqdorini aniqlashdan iborat. Kationitni sinovga tayyorlash GOST 10896 ga muvofiq amalga oshirildi.

8 – jadval

PMAK-1 kuchsiz kislotali kationitning umumiy statik almashinish sig'imi

№	Kationit	Massasi (gr)	Namligi (%)	V_s (sm ³ /g)	V1 o'rtacha (sm ³)	V(sm ³)
1	PMAK-1	2,155	66	5,1	17,3	100
2	KU-2-8	2.085	58	2,8	12,2	100

Formula asosida hisoblash natijasida PMAK-1 uchun $P_m = 4,2 \text{ mg-ekv/g}$ ekanligi aniqlandi. Solishtirish uchun KU-2-8 ning $P_m = 4,6-4,8 \text{ mg-ekv/g}$ ga teng.

Kationitning dinamik almashinish sig'imini aniqlash

Kationitlarning dinamik, ya'ni harakatdagi almashinish sig'imini aniqlash uchun GOST- 20255.2-89 dan foydalanildi. Buning uchun ishchi eritmadan kationitga yutilgan ionlar miqdorini kationit orqali o'tgan eritmaning uzluksiz oqimi bilan bo'kgan kationitning hajmi orqali aniqlashdan iborat. Kationitni sinovga tayyorlash GOST 10896 ga muvofiq amalga oshirildi.

9 – jadval

PMAK-1 kuchsiz kislotali kationitning dinamik almashinish sig'imi

№	Kationit	V_i (sm ³)	Namligi (%)	V_f (sm ³)	V_n o'rtacha (sm ³)	DAS (mmol/m ³)
1	PMAK-1	100	66	150	258	472
2	KU-2-8	100	48-58	172	292	500-520

PMAK-1 va KU-2-8 kationitlarning dinamik almashinish sig'imi mos ravishda 472g-ekv/m³ va 500-520 g-ekv/m³ ekanligi aniqlandi.

Dissertatsiyaning «Ko'p yadroli aromatik birikmalar asosida kationit olish texnologiyasi» deb nomlangan to'rtinchi bobida uglevodorodlar pirolizi jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulot fraksiyalari tarkibidan ajratib olingan antrasen gomologlari asosida sintez qilingan chiziqli va fazoviy tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislota amaliyotga joriy qilindi. Chiziqli strukturaga ega polimetilenantrasen karbon kislota natriyli tuzi beton qorishmalari uchun superplastifikator sifatida foydalanildi va ijobiy natijalar olindi.

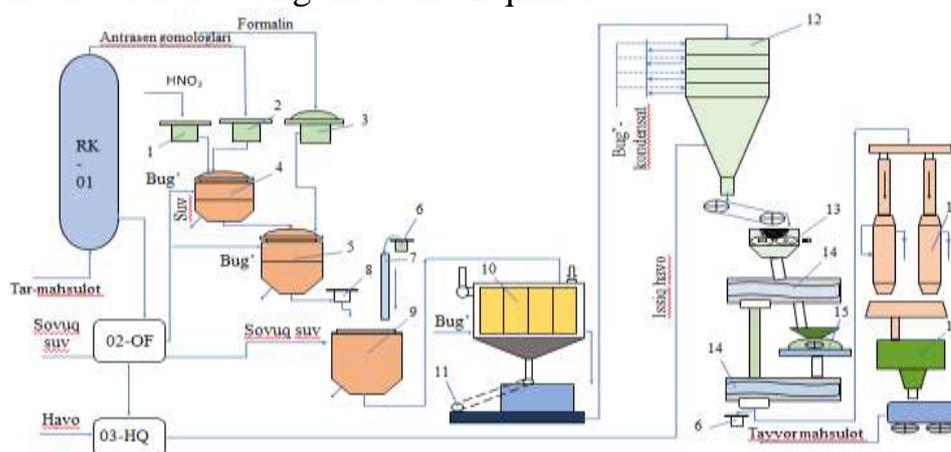
Fazoviy tuzilishli polimetilenantrasen karbon kislota suvda erimasligi va molekulasida faol karboksil guruhi borligi uchun kuchsiz kislotali kationit sifatida texnik suvlarni tarkibidagi qattqlik beruvchi og'ir metallarning kationlaridan tozalash uchun qo'llanildi. Sintez qilingan PMAK-1 kuchsiz kislotali kationit xossalari import qilinadigan kationitlar xossalari bilan solishtirildi. Tajriba natijalari import kationit bilan sintez qilingan kationit xossalari jihatdan o'xshashligi aniqlandi. Sintez qilingan kationit sanoat aylanma suvlari va oqava suvlari tarkibidagi og'ir metallar ionlari asosan kalsiy va magniy ionlaridan tozalashda qo'llashga tavsiya etildi.

Texnologik jarayon uzluksiz bo'lib, quyidagicha tavsiflanadi.

1-bosqich. Ikkilamchi mahsulot tar-mahsulot fraksiyalari tarkibidan antrasen gomologlari rektifikatsion kolonnada ajratib olindi.

2-bosqich. Ajratib olingan antrasen gomologlari sulfat kislota katalizatorligida nitrat kislota bilan oksidlab antrasen karbon kislotalar aralashmasi sintez qilindi.

3-bosqich. Olingan karbon kislota 5-reaktorda formalin bilan polikondensatlandi va oligomer sintez qilindi.



5 – rasm. Tar-mahsulot asosida kuchsiz kislotali kationit ishlab chiqarish texnologik sxemasi.

1 - konsentrlangan nitrat kislota uchun idish; 2 – antrasen gomologlari uchun idish; 3 - formalin uchun idish; 4 – oksidlash reaktori; 5 - oligomer sintezi uchun reaktor; 6 - kukun uchun idish; 7 - varonka; 8 – karbon kislota uchun idish; 9 – sovutgich; 10 - quritish kamerasi; 11 - maydalagich; 12 - kondensasiya uchun qurilma; 13 - rolikli maydalagich; 14 - vibratsion elaklar; 15 - diskli maydalagich; 16 - yuvish kolonnasi; 17 -sentrifuga.

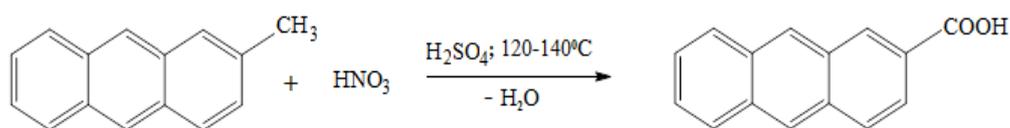
1000 kg polimetilenantrasen karbon kislota ishlab chiqarish uchun sarflanadigan xom ashyo hisoblandi va jarayonning material balansi ishlab chiqildi.

Tar-mahsulot asosida olingan kuchsiz kislotali kationit ishlab chiqarish texnologiyasi uchta liniyadan iborat bo‘lib, texnologiya uzluksiz ishlashga mo‘ljallangan. 6 – rasmda tar-mahsulotdan kuchsiz kislotali kationit ishlab chiqarish texnologik sxemasi keltirilgan.

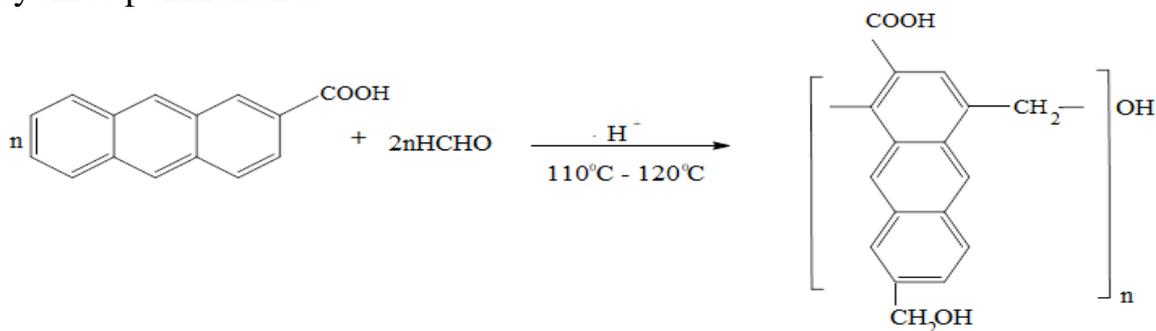
Piroliz jarayoni ikkilamchi mahsuloti tar-mahsulot fraksiyalari tarkibidan olingan antrasen gomologlari asosida olingan kuchsiz kislotali kationit ishlab chiqarish texnologiyasi bir necha bosqichlardan tashkil topgan. Quyida ishlab chiqarish jarayonining texnologik parametrlari va jarayon reaksiya tenglamalari keltirilgan:

1. Tar-mahsulot fraksiyalaridan biri antrasen gomologlari fraksiyasini vakuum distillash orqali 340-360°C harorat oralig‘idagi antrasen gomologlari ajratib olindi.

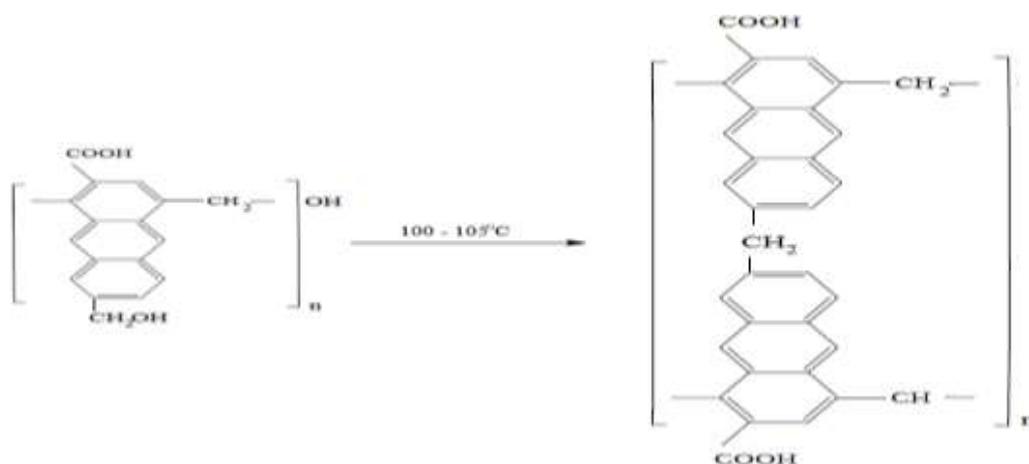
2. Olingan gomologlar aralashmasi konsentrlangan sulfat kislota katalizatorligida 56% nitrat kislota bilan 4 soat davomida oksidlandi va antrasen karbon kislotalar aralashmasi olindi.



3. Antrasen karbon kislota 38% formalin bilan 1;1,5-2 mol nisbatda 110-120°C haroratda, 3-6 soat davomida, 20-40 atm. bosim ostida polikondensatsiya jarayonida polimerlandi.



4. Oligomer sifatida hosil bo‘lgan mahsulot molekulasida metilol guruhlari tutganligi sababli polikondensatlanish jarayonini to‘liq borishi uchun 12 soat davomida 100-105°C haroratda qizdirildi.



XULOSA

1. Tabiiy gaz komponentlari pirolizi ikkilamchi mahsuloti hisoblangan tar-mahsulot tarkibi o'rganilgan, uning tarkibidan antrasen gomologlari ajratib olingan va qayta kristallash orqali tozalangan.
2. Olingan antrasen gomologlari 56% nitrat kislota muhitida konsentrlangan sulfat kislota katalizatorligida oksidlangan va antrasen karbon kislotalar sintez qilingan. Antrasen karbon kislota va formalin asosida polikondensatsiya reaksiyasi natijasida chiziqli va fazoviy tuzilishga ega polimetilenantrasen karbon kislotalar, ularning natriyli tuzlari sintez qilingan, jarayonning texnologik parametrlari aniqlangan.
3. Antrasen karbon kislotalar bilan formaldegidning 1:0,8 mol nisbatda atmosfera bosimida polikondensatlanishida chiziqli tuzilishga ega polimetilenantrasen karbon kislota natriyli tuzi hosil bo'lishi aniqlangan. Sintez qilingan moddalarning tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy analiz usullari yordamida aniqlangan
4. Antrasen karbon kislota bilan formaldegid 1:2 mol nisbatida, 30-40 atm. bosimda, 110-120⁰C haroratda polikondensatlanganda fazoviy tuzilishga ega polimetilenantrasen karbon kislota hosil bo'lishi aniqlangan. Sintez qilingan kuchsiz kislotali kationit sanoat korxonasi aylanma suvlari tarkibidagi og'ir metall ionlarini ajratib olishda qo'llanilgan.
5. Antrasen gomologlari asosida polimetilenantrasen karbon kislota olishning vaqtinchalik texnologik reglamenti ishlab chiqilgan, jarayonning moddiy balansi va iqtisodiy samaradorligi hisoblangan.

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

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАРИМОВА ЗИЛОЛА МАХМУДОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ НА
ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА**

02.00.14 – Технология органических веществ и материалов на их основе

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

Ташкент-2025

Тема докторской диссертации (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером B2023.4.PhD/T4111

Диссертационная работа выполнена в Бухарском инженерно-технологическом институте.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на сайте Ученого совета (www.tktiti.uz) и на Информационно-образовательном портале «Zionet» (www.ziyonet.uz)

Научный руководитель:

Нурманов Суванкул Эрханович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Каримов Масъуд Убайдулла угли
доктор технический наук, старший научный сотрудник

Махкамов Музаффар Абдуганпорович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится 3 июля 2025 г. в «09:00» часов на заседании Ученого совета DSc.16/30.12.2019.К/Т.87.01 при Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии по адресу: 111116, Ташкентский район, СГМ Ибрат, Шурабазар. Тел.: (+99895) 144-67-83, E-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии (зарегистрирована за № 2025/14. Адрес: 111116, Ташкентский район, СГМ Ибрат, Шурабазар. Тел.: (+99895) 144-67-83, E-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz).

Автореферат диссертации разослан « 18 » июня 2025 года.
(протокол рассылки № 2025/14 от « 18 » июня 2025 г.).



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

Ш.Н. Киёмов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н. (DSc), с.н.с.

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В последние годы пиролиз углеводородов признан основным и экономически эффективным методом производства низших олефинов в мире. В этом процессе наряду с основными продуктами (этилен, пропилен, бутен-1, водород) образуются также вторичные продукты (пиролизный дистиллят, пиролизное масло и тар-продукт. Особое внимание уделяется производству реагентов из материалов, получаемых из вторичных продуктов, для использования в химической промышленности, на нефте- и газоперерабатывающих заводах, в энергетике, фармацевтике, строительстве, сельском хозяйстве и других отраслях.

В связи с естественными и искусственными изменениями в мире, такими как увеличение количества промышленных сточных вод, уменьшение количества питьевой воды проводятся научные исследования по поиску новых типов катионитов и их сырьевой базы, а также синтезу на их основе ионообменников высокого качества и эффективности. В связи с этим исследование процесса получения пористых материалов с высокими адсорбционными свойствами, динамической и статической емкостью, механическими свойствами, определение их технологических параметров и создание их технологии имеют большое научное и практическое значение.

В нашей республике проводится ряд научных исследований, направленных на развитие экспортоориентированной продукции в химической промышленности за счет постепенного сокращения импорта при эффективном использовании местного сырья, рациональное использование вторичных продуктов, полученных в результате переработки. В Стратегии развития Узбекистана поставлены важные задачи как «дальнейшее развитие потенциала местной промышленности при полном использовании существующих возможностей, внедрение стандартов, соответствующих внешнему рынку и международным требованиям»². В связи с этим особое внимание уделяется исследованиям, направленным на определение состава местного промышленного вторичного сырья, выделение необходимых соединений и создание на их основе промышленных систем очистки воды, определение их физико-химических, эксплуатационных свойств и разработку технологии.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит реализации задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», № ПП-3979 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», ПП-4992 от

² Указ Президента Республики Узбекистан № УП-61 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и других нормативно-правовых актах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования от приоритетным направлениям развития науки и техники Республики. Данное научно-исследовательская работа выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан VII. «Химические технологии и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Переработка нефти и газа, в том числе глубокая переработка вторичных продуктов, образующихся при пиролизе изучены зарубежными учеными как Ф.М. Садигов, А.Б. Раков, С.Н. Лакеев, А.Д. Беренц, М.А. Лебедева, в трудах которых проведены исследования по изучению состава вторичных продуктов процесса пиролиза и разработке различных изделий на их основе. Б.У. Имашевым и Е.В. Геиловой создана технология получения суперпластификаторов на основе полиядерных аренов. Исследования по выделению полиядерных ароматических соединений, составляющих основную часть состава тяжелого пиролизного масла (тар-продукт), проводились в работах учёных как А.Б. Раков, Г.Н. Гаджиев, З.Ю. Магеррамова, Н.И. Гайдарли, И.А. Гусейнов.

В нашей же стране такими учеными, как А.Т. Джалилов, С.Э. Нурманов и М. Каримов проведены научные исследования по глубокой переработке вторичных продуктов процесса пиролиза и извлечению моно- и полиядерных ароматических углеводородов. Также ведутся научно-исследовательские работы по созданию импортозамещающей, экспортно-ориентированной технологии производства катионита на основе полиядерных ароматических углеводородов, содержащихся в «смоляном продукте», являющемся вторичным продуктом процесса пиролиза.

Связь темы диссертационной работы с планами научно-исследовательских работ вуза, в котором выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках прикладного проекта АМ-ФЗ-2019081449 «Разработка технологии производства нового типа катионита на основе вторичного промышленного сырья» (2021 - 2023 гг.) плана научно-исследовательских работ Бухарского инженерно-технологического института и Национального университета Узбекистана.

Цель исследования заключается в синтезе, разработке технологии и применении слабокислого катионита на основе гомологов антрацена, содержащихся в «смоляном продукте», который считается побочным продуктом Устюртского газохимического комплекса.

Задачи исследования заключаются в следующем:

определение свойств и состава «смоляного продукта» – вторичного продукта Устюртского газохимического комплекса, разделение его на компоненты методом фракционирования;

выделение гомологов антрацена из состава продуктов и их проведение процесса их окисления, синтез соответствующих карбоновых кислот антрацена;

синтез полиметиленаантраценкарбоновой кислоты поликонденсацией антраценкарбоновых кислот с формальдегидом, определение ее структуры, изучение влияния различных факторов на процесс и определение оптимальных условий;

определение и испытание физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированной полиметиленаантраценкарбоновой кислоты как слабокислотного катионита;

разработка технологии выделения гомологов антрацена из отходов промышленности и получения на ее основе слабокислой полиметиленаантраценкарбоновой кислоты и ее использования в качестве катионита, а также определение экономической эффективности процесса.

Объект исследования. В качестве объектов исследования были выбраны смолянистый (тар)-продукт, полиядерные арены, гомологи антрацена, концентрированные азотная и серная кислоты, формалин, каустическая сода, индикаторы.

Предмет исследования. В качестве предмета исследования были взяты фенантрен, антрацен и их гомологи, тар-продукт, α -антраценкарбоновая кислота, β -антраценкарбоновая кислота, ди- и полиантраценкарбоновые кислоты, линейная полиметиленаантраценкарбоновая кислота, пространственно структурированные полиметиленаантраценкарбоновые кислоты.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы фракционирования, перекристаллизации, окисления, поликонденсации, экстракции, ректификации, дистилляции, физико-химические (ИК-спектроскопия, хроматография, масс-спектроскопия, термогравиметрия, СЭМ, дифференциально-термический анализ, титриметрический анализ, гравиметрия) и коллоидно-химические (кондуктометрический, сталагмометрический) методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработан метод очистки гомологов антрацена от смолянистого (тар продукта) – побочного продукта пиролиза углеводородов путем выделения и перекристаллизации;

научно обоснован синтез антраценкарбоновых кислот окислением гомологов антрацена, определено влияние природы окислителей на процесс и показана их роль;

предложен механизм окисления гомологов антрацена в присутствии HNO_3 и H_2SO_4 с получением антраценкарбоновых кислот и разработана технологическая схема;

в результате реакции поликонденсации антраценкарбоновых кислот с формальдегидом синтезированы линейные и пространственно-структурированные полиметиленаантраценкарбоновые кислоты и найдены оптимальные условия процесса;

обоснован метод очистки проб промышленных сточных вод от катионов металлов с использованием синтезированной линейной полиметиленаантраценкарбоновой кислоты.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан способ извлечения и очистки полиядерных аренов – гомологов антрацена из тар- продукта, являющегося вторичным продуктом Устюртского газохимического комплекса, и определены его технологические параметры;

синтезирована полиметиленаантраценкарбоновая кислота поликонденсацией с формальдегидом антраценкарбоновых кислот, полученных окислением изолированных гомологов антрацена в смеси азотной и серной кислот;

определены эксплуатационные свойства синтезированной разветвленной полиметиленаантраценкарбоновой кислоты как слабокислотного катионита, которая использована при очистке промышленных сточных вод;

создана технология производства полиметиленаантраценкарбоновой кислоты, рассчитан материальный баланс и экономическая эффективность процесса, разработан технологический регламент.

Достоверность результатов исследования поясняется тем, что структура полученных соединений определена с использованием современных физико-химических методов анализа, таких как ИК-спектроскопия, хроматография, масс-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термический анализ, определение физических параметров и других методов исследования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, что разработана технология синтеза и получения линейной и пространственно-структурированной полиметиленаантраценкарбоновой кислоты на основе гомологов антрацена, выделенных из продуктов процесса пиролиза углеводородов на Устюртском газохимическом комплексе, определено влияние различных факторов на ход процессов и определена активность полученных продуктов при очистке промышленных сточных вод.

Практическая значимость результатов исследований заключается в выделении гомологов антрацена из побочного продукта процесса пиролиза углеводородов Устюртского газо-химического комплекса, получении на их основе слабокислотных катионитов, использовании их для очистки промышленных сточных вод от различных катионов металлов, а также разработке экономически эффективных технологий процесса.

Внедрение результатов исследований. На основании полученных научных результатов по выделению полиядерных аренов из смоляного продукта, являющегося вторичным продуктом Устюртского газо-химического комплекса, и синтезу слабокислотных катионитов на их основе:

способ получения полиметиленаантраценкарбоновой кислоты с пространственной структурой на основе гомологов антрацена, выделенных из смоляного продукта, внедрен в практику на СП ООО «Uz-Kor Gaz Chemical»

(справка №01-5/12-357 СП ООО «Uz-Kor Gaz Chemical» от 12.09.2024 г.). В результате удалось получить импортозамещающие катиониты на основе местного сырья;

синтезированная полиметиленаантраценкарбоновая кислота использована в качестве катионита при очистке промышленных сточных вод на предприятии ООО «Uz-Kor Gaz Chemical» (справка ООО «Uz-Kor Gaz Chemical» № 01-5/12-357 от 12 сентября 2024 года). В результате удалось снизить pH технической воды, используемой на предприятии, с 9,2 до 7,5, общую жесткость с 9,3 до 0,27 мг-экв/л, а количество ионов Ca^{2+} в ее составе с 5,0 до 0,27 мг/л.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены и обсуждены на 7, в том числе 3 международных и 4 республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 6 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации основные научные результаты диссертации доктора философских наук (PhD) ВАК Республики Узбекистан, опубликована 2 статья в зарубежном журнале.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 109 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении изложены актуальность и востребованность темы диссертации, цели и задачи, а также степень изученности проблемы, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, описаны научная новизна и практические результаты исследования, достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов, приведены сведения о внедрении результатов исследования в практику, опубликованных работах, объеме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Продукты процесса пиролиза, материалы, их вторичной переработки»** представлены условия проведения процесса пиролиза углеводородов, состав исходного сырья, температура процесса, время выдержки, влияние давления, состав продуктов пиролиза, эффективность процесса пиролиза. Освещены типы химических процессов, протекающих при пиролизе (первичные и вторичные реакции), механизмы реакций (радикально-цепной механизм), вторичные продукты, образующиеся при пиролизе, количество аренов в пироконденсате, реакторы процесса пиролиза, виды продуктов, образующихся при пиролизе, методы переработки и состав вторичных продуктов СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» предприятия Устюртского газо-химического комплекса.

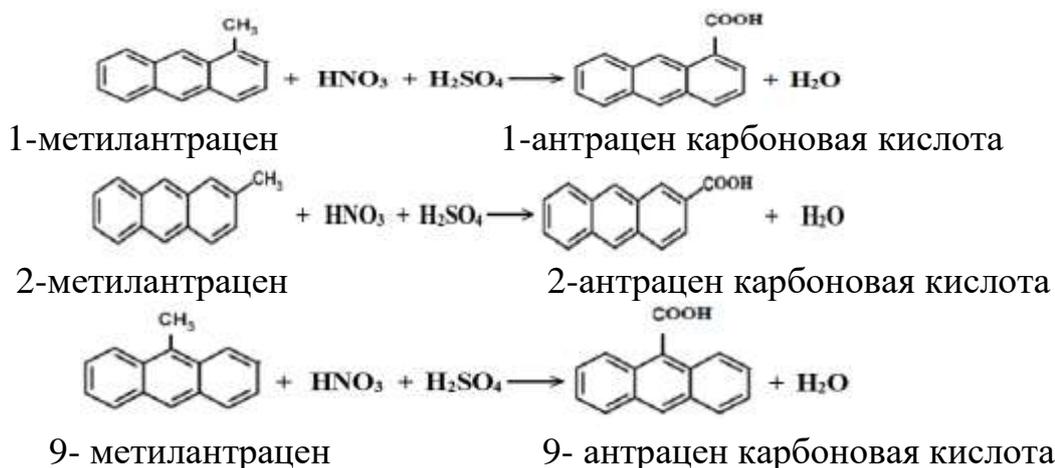
Рассмотрены процессы извлечения нафталина и полиядерных аренов из пиролизной нефти и гудрона, являющихся вторичными продуктами процесса

пиролиза, и получение на этой основе различных продуктов поликонденсации. Приведены примеры из мирового опыта получения различных суперпластификаторов на основе нафталина. Перечислены производители суперпластификаторов, которые сегодня широко применяются: С-3, СМФ, Дофен ДФ, Кратасол, Суперпласт, Полипласт, Феррокрит, Вилаком, Реобилд 2000 (Россия); Agiplast (Rhona, Франция); Cormix (Rhodia, Англия); Chroso fluid (Chroso Industries, США) и проанализированы будущие перспективы.

При анализе литературы стало ясно, что процессы получения ионообменных смол на основе гомологов антрацена изучены недостаточно глубоко.

Во второй главе диссертации под названием «Изучение полиядерных ароматических соединений, методов синтеза на их основе и их свойств» описан анализ состава сырья и методов разделения.

Кристаллы, которые были отделены от смоляного (тар) продукта в качестве второй фракции, перекристаллизовывали и очищали прессованием, содержали в основном алкилантрацены. Антраценкарбоновую кислоту синтезируют окислением смеси алкилантраценов 56%-ной азотной кислотой под действием серной кислоты. Для синтеза антраценкарбоновой кислоты к трехгорлой колбе присоединяли первый обратный холодильник, поддерживали непрерывное перемешивание магнитной мешалкой, присоединяли вторую капельную воронку, присоединяли третий термометр от горловины до дна колбы и проводили синтез. Основное уравнение реакции, происходящей в процессе окисления, можно описать следующим образом. Поскольку массовая доля 1-метил-, 2-метил- и 9-метилантраценов в смеси самая высокая, проиллюстрируем уравнения реакций на примере этих веществ.



100 г измельченного порошка смеси аренов нагревали до 120°C и по каплям добавляли смесь концентрированной серной кислоты ($d = 1,84$ г/мл, $\text{С\%} = 98\%$) и 56% азотной кислоты при перемешивании. Постепенно из колбы начал выделяться коричневый газ. Процесс проводили в течение 2 часов, пока не прекратилось выделение бурого газа. Полученную массу охлаждали и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Затем при перемешивании добавляли 37 граммов 5%-ного раствора Na_2CO_3 до получения щелочной среды. Избыток карбоната натрия из полученного

раствора смывали дистиллированной водой. Высушивали от влаги в вакуум-выпарной установке при температуре 60-70 °С и затем высушивали на открытом воздухе в течение 3 часов, в результате чего получили 94,64 гр смеси натриевых солей антраценкарбоновых кислот, выход реакции составил 91%.

Изучение свойств полученных продуктов

Для определения свойств образца использовали хромато-масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, СЭМ - сканирующий электронный микроскопический анализ, элементный анализ, ТГ - термогравиметрический анализ и гидравлический пресс.

Хромато-масс спектры фракций, выделенных из смолистого продукта, анализировали на стандартной колонке HP-5MS в газожидкостной фазе при температуре 0-320 °С на хромато-масс-спектрометре «*Agilent MSD 5975C- GC7890A*».

Полученные образцы представляли собой MIRacle 10 FTIR IR Affinity-1 с призматической пластиной ZnSe, работающей при 4700–400 см⁻¹, производства Shimadzu и размером оптической спирали <0,25 см⁻¹, ИК-спектр ИК-спектрометры «Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR». с диапазоном 7000-400 см⁻¹.

Элементный состав и микроскопические изображения синтезированного катионита и других полученных образцов регистрировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сканирующего электронного микроскопа EVO MA-10 (Carl Zeiss, GFR) с микроаналитической системой энергодисперсионного рентгеновского (ЭДА) микроанализа (Oxford Instruments, Англия).

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический анализы (ДТА) слабокислотного катионита выполнены на приборе ТГ 209 Ф1.

Прочность 7- и 28-суточных олигомеров, полученных в процессе синтеза в бетонных смесях, определяли на гидравлическом прессе №МИГ.1000.06 РУ по ГОСТ 10180-2012.

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

Хромато-масс-спектры фракций, выделенных из «смола-продукта», одного из жидких продуктов процесса пиролиза газового конденсата, выявили наличие метилантраценов. В результате были выделены и очищены фракционированием смолистых продуктов метилантрацены. Окислением метилантрацена получены антраценкарбоновые кислоты.

В результате поликонденсации 1, 2 и 9-антраценкарбоновых кислот с формальдегидом в различных соотношениях синтезированы натриевые соли полиметилантраценкарбоновых кислот линейного строения.

Для изучения и анализа состава, структуры, физико-химических свойств синтезированных веществ использовались GXMS, ИК-спектрометрия, SEM-EDA, элементный анализ, TGA-DTA, гидравлические прессовые устройства.

В третьей главе диссертации под названием «**Исследование состава тар-продукта, синтез и применение катионита**» определены свойства смоляного продукта – побочного продукта процесса пиролиза СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical»: вязкость, коксуюемость, влажность, зольность, температура начала

кипения, элементный состав. Продукт смолы представляет собой черное, не имеющее запаха, хрупкое твердое вещество со стекловидной структурой, его физические свойства приведены в таблице 1

Таблица 1

Физические константы продукта

Параметры	Значения
Вязкость, 60 °С, (мм ² /с)	57
Коксование, %	54
Влажность, %	0,2
Зольность, %	2,7
Начало температуры кипения, °С	270
Элементный состав, %	
С	93,10
Н	6,20
другие продукты	0,7

Смесь антраценкарбоновых кислот получена окислением гомологов антрацена из фракции, выделенной из смоляного продукта, азотной кислотой. На основе этих карбоновых кислот определены оптимальные условия синтеза линейных и пространственно-структурированных полиметиленаантраценкарбоновых кислот. Структура, состав и свойства полученных веществ определялись методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, СЭМ и ТГА-ДТА.

В результате окисления гомологов антрацена получена смесь антраценкарбоновых кислот с выходом 86%. Определены условия получения полиметиленаантраценкарбоновой кислоты и ее натриевой соли (ПМАК-1) на основе этих карбоновых кислот и 37% формалина.

Определены условия получения слабокислотных катионитов и синтезированы ПМАК с линейной и пространственной структурой. Полученные катиониты использовались для удаления тяжелых металлов из сточных вод.

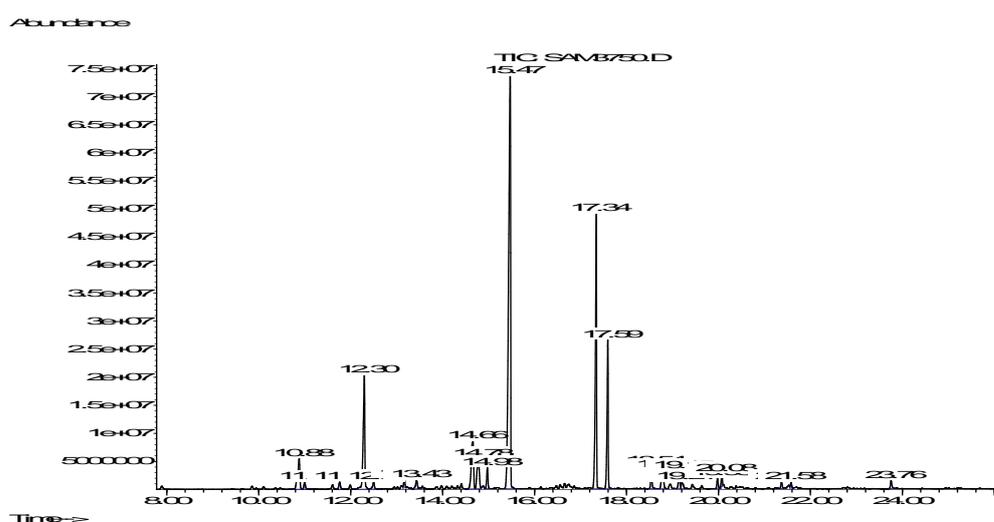


Рисунок 1. Хроматограмма НХМС фракции смолистого тар продукта

Таблица 2

Химический состав фракции смоляного продукта

Название вещества	Массовая доля
Антрацен	
1-метилантрацен	
2-метилантрацен	
9-метилантрацен	
Фенантрен	
1-этилантрацен	
1,8-диметилантрацен	2,94
другие продукты	1,20

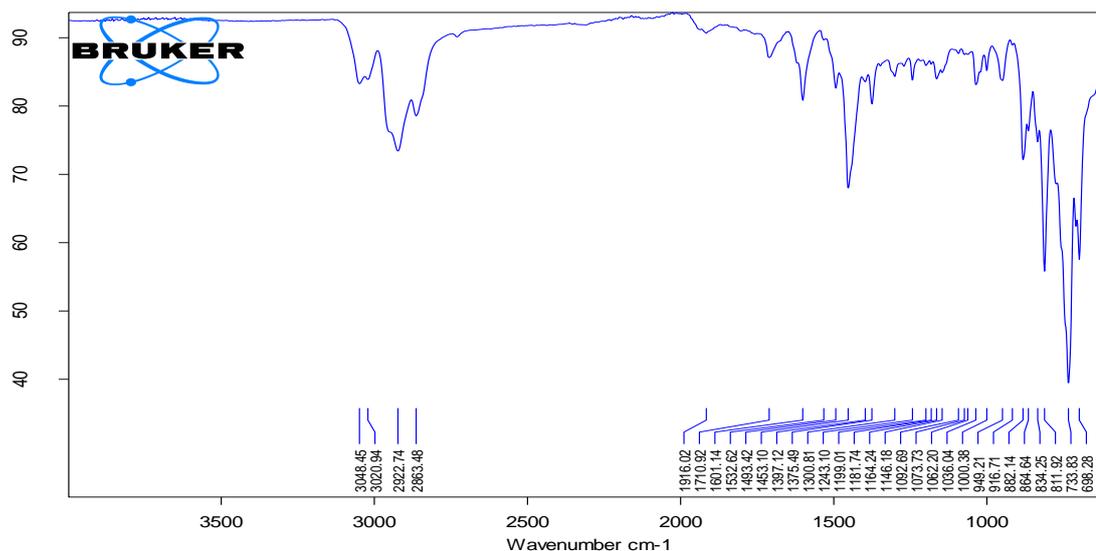


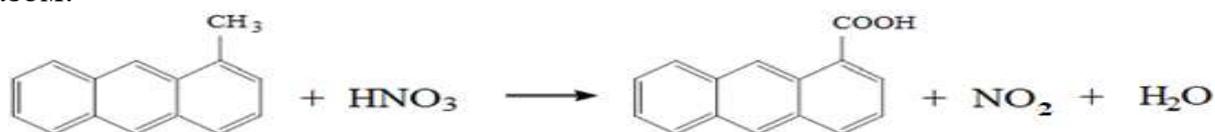
Рисунок 2. ИК-спектральный анализ гомологов антрацена

Таблица 3

Анализ ИК-спектральной гомологов антрацена

Частота колебаний, см ⁻¹	Функциональная группа	Тип колебания
3048,45	в ароматическом ядре -С-Н	валентное колебание
1710,92	в ароматическом ядре -СН ₃	валентное колебание
1493,42	в ароматическом ядре С=С	валентное колебание
733,83	ароматической ядро	валентное колебание
616,19	в ароматическом ядре -С-Н	деформационные колебание

Реакция окисления алкилантраценов является термодинамически контролируемой, и ее уравнение процесса можно описать следующим образом:



1-метилантрацен

антрацен 1 – карбоновая кислота

Согласно схеме, смесь всех изомеров окисляется с образованием смешанных карбоновых кислот. Процесс проводят при 120°C в течение 2 часов.

Таблица 4

Условия процесса синтеза антраценугольной кислоты

Вещество	Мольное соотношение метилантрацена и азотной кислоты	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, час	Выход продукта, %
Антрацен карбоновая кислота	1;1,1	100	2	68
			3	76
			4	84
	1;1,1	110	2	69
			3	79
			4	79
	1;1,1	120	2	83
			3	98
			4	99
	1;1,1	130	2	79
			3	98
			4	98

В качестве альтернативного условия синтеза антраценкарбоновой кислоты были приняты метилантрацен и 56%-ная азотная кислота в соотношении 1:1,1 моль, при температуре 120 °С, с выходом 98% за 3 часа. При продолжительности процесса четыре часов наблюдалось увеличение производительности на 1%, но из-за увеличения энерго- и временных затрат с учетом снижения экономической эффективности оптимальную продолжительность реакции приняли за 3 часа.

Получен и проанализирован ИК-спектр полученной антраценкарбоновой кислоты. Результаты представлены на рис. 3 и в таблице -5.

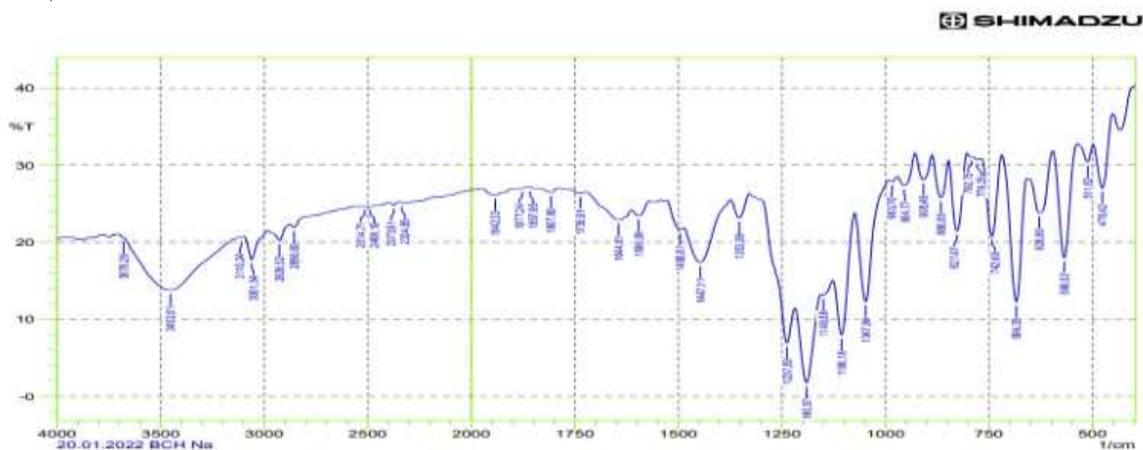


Рисунок 3. ИК-спектр антрацен карбоновой кислоты

Таблица 5

Анализ ИК-спектра антрацен карбоновой кислоты

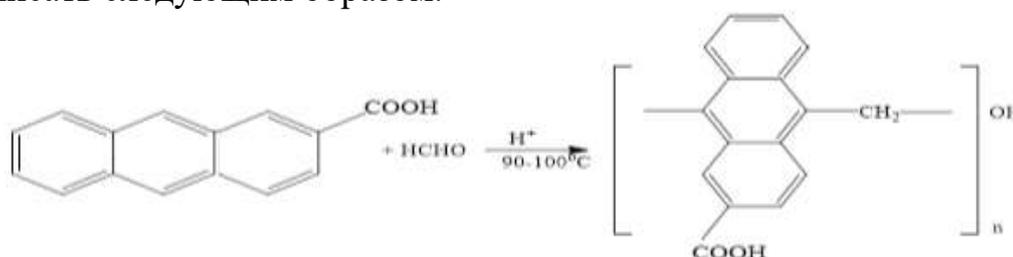
Частота, см ⁻¹	Функциональная группа	Вид колебания
3061,54	в ароматическом ядре -C-H	валентные колебания
1596,59-1495,81	в ароматическом ядре C=C	валентные колебания

742,6	ароматическое ядро	валентные колебания
1106,18	-COOH	валентные колебания
1190,57	C=O	валентные колебания

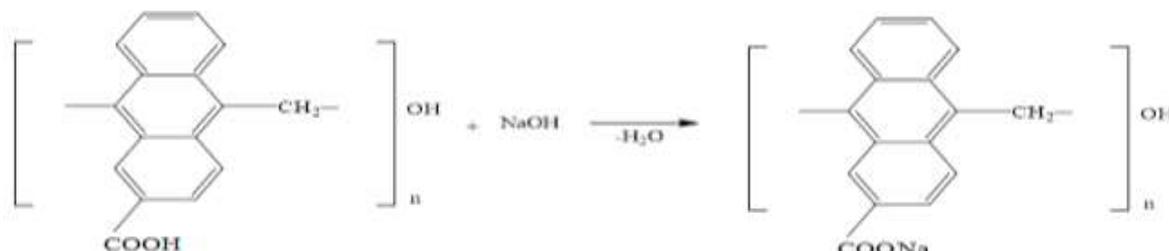
Натриевые соли олигомеров полиметиленаантраценкарбоновых кислот линейного строения частично растворимы в воде и относятся к группе поверхностно-активных веществ с высокими пластифицирующим свойствами. Процесс синтеза таких олигомеров осуществляли в следующей последовательности.

I. Фракция гомологов антрацена (345-360°C), выделенная из состава тар-продукта, состоит преимущественно из смеси метилантраценов. Полученную смесь метилантраценов окисляли в присутствии азотной кислоты.

II. Полученную смесь антраценкарбоновых кислот олигомеризовали в присутствии формалина (37%) в процессе поликонденсации в присутствии в качестве катализатора - концентрированной серной кислоты. Блок-схему можно описать следующим образом.



III. Полученный олигомер нейтрализовали 20% раствором гидроксида натрия. В результате образовался 35-37% водный раствор натриевой соли полиметиленаантраценкарбоновой кислоты. Ниже приведено уравнение реакции нейтрализации:



Увеличить молекулярную массу образующегося поликонденсата можно изменением технологических показателей процесса синтеза.

Термическую стабильность полимера ПМАК-1 анализировали термогравиметрическим (ТГА) методом. Представлены результаты анализа по изменению структуры образца при трехступенчатой потере массы. Первоначально наблюдала потеря массы до 22,989% в диапазоне температур 27,01-152,07°C, 22,065% в следующем диапазоне температур 152,07-369,56°C, 22,554% в третьем диапазоне температур 369,56-900,9°C. Было показано, что при нагревании до 900°C он теряет 67,608% общей массы. Дифференциальный термический анализ образца выявил два экзотермических и два эндотермических эффекта. В интервалах температур 220,79-354,14°C и 388,69-488,93°C наблюдались два экзотермических эффекта, которые объясняются взаимодействиями между активными функциональными группами в молекуле полимера.

Изучение эксплуатационных свойств катионита

Работа проводилась в соответствии с международным стандартом ГОСТ 10896-78 по подготовке к испытаниям пространственно-структурированной полиметиленаантраценкарбоновой кислоты, полученной из гомологов антрацена, в качестве катионита. Настоящий стандарт распространяется на иониты и определяет методы получения для определения их физико-химических и технологических свойств. Органические и минеральные соединения, используемые при производстве катионита, сначала промывают щелочами, а затем растворами кислот.

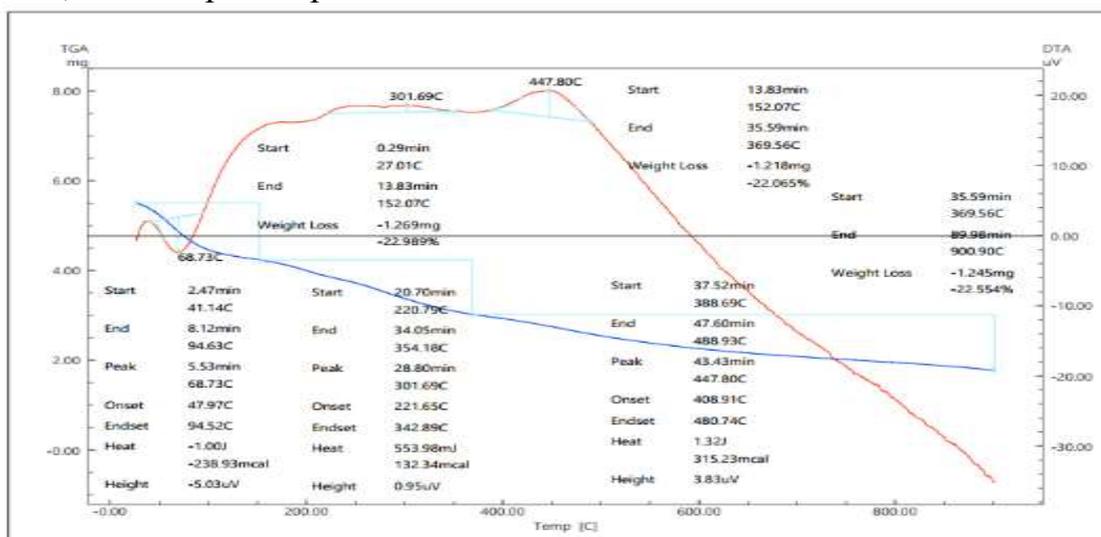


Рисунок 4. ТГ полимера ПМАК-1 - термогравиметрический; ДТ – график результатов дифференциально-термического анализа

Относительная масса катионита характеризуется его массово единицы объема (t/m^3 , $кг/дм^3$, $г/см^3$). Относительную массу катионита определяют по ГОСТ 10898.2-74. Сравнение заключается в определении зависимости массы катионита от его объема.

Определена относительная масса слабого катионита ПМАК-1, синтезированного в соответствии с указанными требованиями ГОСТа (таблица 6).

Таблица 6

Относительная масса катионита

№	Катиониты	Масса (г)	Объем ($дм^3$)	Относительная масса ($г/дм^3$)
1	ПМАК-1	50	71,4	700
2	КУ-2-8	50	67	750

Установлено, что удельная масса слабого катионита ПМАК-1, полученного на основе гомологов антрацена, практически такая же, как у катионита КУ-2-8.

Влажность катионита выражается как отношение массы воды, содержащейся в катионите, к его массе (%). Для определения влажности использовали влагомер. Его промывали сначала кислотой, а затем дистиллированной водой до нейтраль и за реакции и оставляли на 24 часа.

Полученный слабокислотный катионит ПМАК-1 имеет влажность до 66%. С целью сравнения определяли влажность КУ-2-8, которая составляет 48-58%.

Удельный объем катионита – это объем ионита в насыщенном состоянии (V_s), рассчитанный в см³/г и его определяли по ГОСТ 10898.4-84.

Одним из важнейших свойств катионитов является их растворимость в воде и органических растворителях. Степень растворения катионита в воде зависит от его свойств и состава раствора. К основным особенностям, определяющим взаимодействие катионита с водой, относятся степень сшивки макромолекулярного звена, концентрация ионогенных групп, степень диссоциации функциональных групп и их способность связывать воду. Полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Удельный объем синтезированного слабокислотного катионита ПМАК-1

№	Катиониты	масса (г)	объем (дм ³)	Относительная масса (г/дм ³)
1	ПМАК-1	15,144	26,2	5,1
2	КУ-2-8	15,025	19	2,8

Удельный объем полученного катионита V_s (ПМАК-1) = 5,1 см³/г. Для сравнения, удельный объем натриевой формы КУ-2-8 равен 2,8 см³/г.

Определение катионообменной ёмкости. Одним из важных свойств катионитов является концентрация или обменная ёмкость ионогенных групп. Обменная ёмкость катионитов определяется количеством функциональных групп на единицу массы в сухом состоянии или на единицу объема в сухом состоянии; выражается в мг-экв/г или мг-экв/см³ соответственно.

Определение статической обменной ёмкости ионита

Для определения статической обменной ёмкости катионитов использовался ГОСТ-20255.1-89. Данный метод заключается в определении количества ионов, поглощенных единицей массы или объема ионита в постоянном объеме рабочего раствора. Подготовку катионита к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896.

Таблица 8

Суммарная статическая обменная ёмкость слабокислотного катионита ПМАК-1

№	катиониты	масса (гр)	Влажность (%)	V_s (см ³ /г)	V_1 средний (см ³)	V (см ³)
1	ПМАК-1	2,155	66	5,1	17,3	100
2	КУ-2-8	2.085	58	2,8	12,2	100

Расчет по формуле показал, что $P_m = 4,2$ мг-экв/г для ПМАК-1. Для сравнения, P_m КУ-2-8 = 4,6-4,8 мг-экв/г.

Определение динамической обменной ёмкости катионита

Для определения динамической обменной ёмкости катионитов использовали ГОСТ-20255.2-89. Для этого количество ионов, поглощенных из рабочего раствора катионитом, определяют по объему катионита, который

насыщается непрерывным потоком раствора, проходящего через него. Подготовку катионита к испытаниям проводили по ГОСТ 10896.

Таблица 9

Динамическая обменная ёмкость слабокислотного катионита ПМАК-1

№	Катионит	V_i (см ³)	Влажность (%)	V_f (см ³)	$V_{no'rtacha}$ (см ³)	ДАС (ммоль/м ³)
1	ПМАК-1	100	66	150	258	472
2	КУ-2-8	100	48-58	172	292	500-520

Установлено, что динамическая обменная емкость катионитов ПМАК-1 и КУ-2-8 составляет 472 и 500-520 г-экв/м³ соответственно.

В четвертой главе диссертации «**Технология получения катионитов на основе полиядерных ароматических соединений**» описан синтез полиметиленаантраценкарбоновых кислот линейного и пространственного строения на основе гомологов антрацена, выделенных из состава вторичного продукта пиролиза углеводородов и применение их на практике. Натриевая соль полиметиленаантраценкарбоновой кислоты линейного строения была использована в качестве суперпластификатора бетонных смесей и получены положительные результаты.

Поскольку полиметиленаантраценкарбоновая кислота с пространственной структурой нерастворима в воде и имеет в своей молекуле активные карбоксильные группы, ее использовали в качестве слабокислотного катионита для очистки технической воды от катионов тяжелых металлов, придающих жесткость. Проведено сравнение свойств синтезированного слабокислотного катионита ПМАК-1 со свойствами импортных катионитов. Результаты эксперимента показали, что импортный и синтезированный катионит схожи по свойствам. Синтезированный катионит рекомендован к использованию при очистке от ионов тяжелых металлов, главным образом ионов кальция и магния, придающих жесткость воде, в промышленных оборотных и сточных водах.

Технологический процесс является непрерывным, и описывается следующим образом.

Этап 1. Гомологи антрацена выделяли из вторичных смолопродуктовых фракций на ректификационной колонне.

Этап 2. Смесь антраценкарбоновых кислот синтезирована окислением изолированных гомологов антрацена азотной кислотой при катализе серной кислотой. Полученную угольную кислоту поликонденсировали с формалином в реакторе 5 и синтезировали олигомер.

Этап 3. Полученную карбоновую кислоту поликонденсировали с формалином в реакторе 5 и синтезировали олигомер.

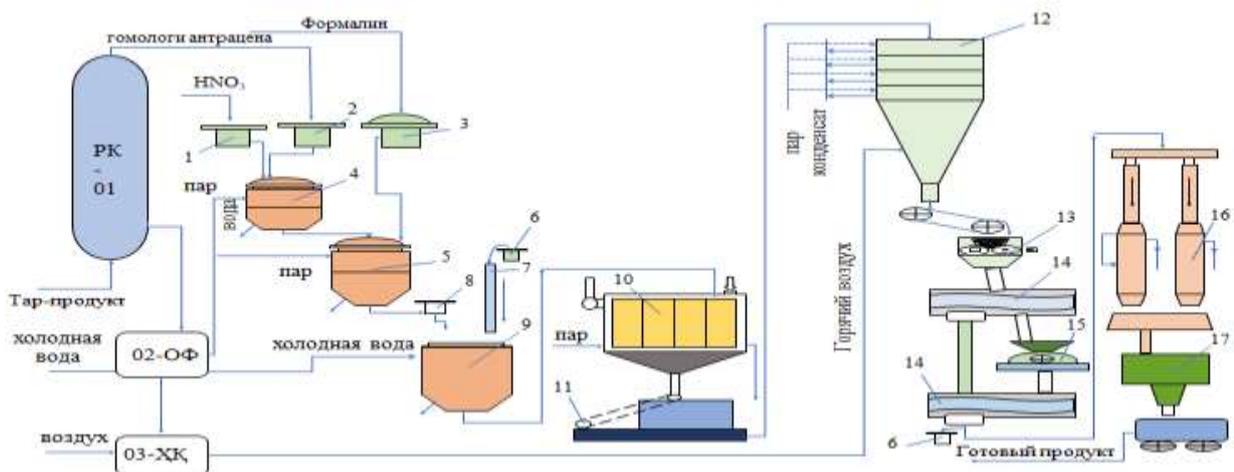


Рисунок 5. Технологическая схема производства слабокислотных катионитов на основе тар-продукта.

1 – ёмкость для концентрированной азотной кислоты; 2 – контейнер для гомологов антрацена; 3 – ёмкость для формалина; 4 – реактор окисления; 5 – реактор синтеза олигомеров; 6 – ёмкость для порошка; 7 – воронка; 8 – ёмкость для карбоновой кислоты; 9 – охладитель; 10 – сушильная камера; 11 – измельчитель; 12 – устройство для конденсации; 13 – роликовый измельчитель; 14 – вибросита; 15 – дисковый измельчитель; 16 – промывочная колонна; 17 – центрифуга.

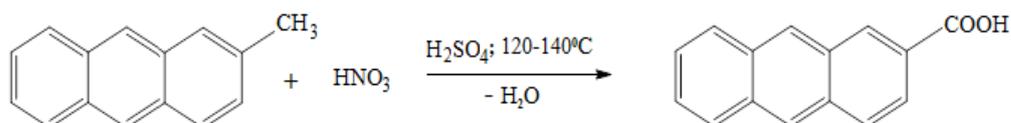
Рассчитано сырье, используемое для производства 1000 кг полиметиленантраценкарбоновой кислоты, и рассчитан материальный баланс процесса.

Технология производства слабокислого катионита, полученного на основе смолопродукта, состоит из трех линий и рассчитана на непрерывную работу. На рис. 6 представлена технологическая схема получения слабокислотного катионита из смолистого продукта.

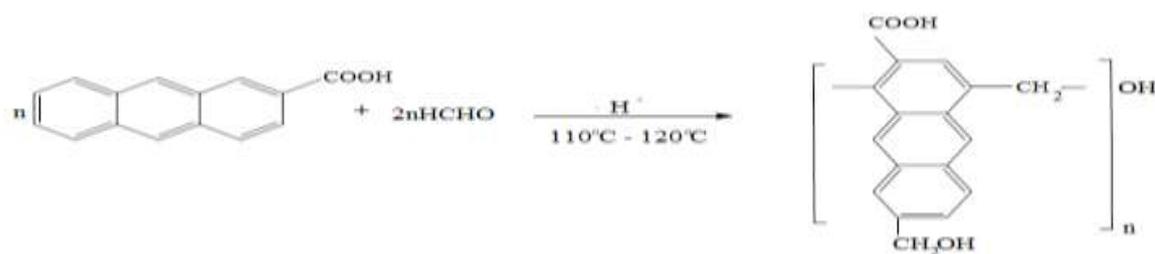
Технология производства слабокислотного катионита, полученного на основе гомологов антрацена, полученных из состава смолосодержащих фракций - вторичного продукта процесса пиролиза, состоит из нескольких стадий. Ниже приведены технологические параметры производственного процесса и уравнения технологических реакций:

1. Гомологи антрацена в интервале температур 340-360°C были выделены вакуумной перегонкой одной из фракций вторичного продукта.

2. Полученную смесь гомологов окисляли 56%-ной азотной кислотой в присутствии катализатора концентрированной серной кислоты в течение 4 часов и получали смесь антраценкарбоновых кислот.



3. Антраценкарбоновая кислота с 38% формалином в мольном соотношении 1:1,5-2 при температуре 110-120 °C в течение 3-6 часов, 20-40 атм. Подвергались поликонденсации под давлением.



Образовавшийся в виде олигомера продукт нагревали в течение 12 часов при температуре 100-105°C для завершения процесса поликонденсации за счет наличия в его молекуле метилольных групп.



ВЫВОДЫ

1. Изучен состав смоляного (тар) продукта, являющегося вторичным продуктом пиролиза компонентов природного газа, из его состава выделены и очищены перекристаллизацией гомологи антрацена.

2. Полученные гомологи антрацена окисляли в среде 56% азотной кислоты при катализе концентрированной серной кислотой и синтезировали антраценкарбоновые кислоты. В результате реакции поликонденсации на основе антраценкарбоновой кислоты и формалина синтезированы линейные и пространственно-структурированные полиметиленаантраценкарбоновые кислоты и их натриевые соли, определены технологические параметры процесса.

3. Установлено, что поликонденсация антраценкарбоновых кислот с формальдегидом в молярном соотношении 1:0,8 при атмосферном давлении приводит к образованию натриевой соли полиметиленаантраценкарбоновой кислоты с линейной структурой. Структура и свойства синтезированных веществ определены с использованием физико-химических методов анализа.

4. Антраценкарбоновая кислота и формальдегид в мольном соотношении 1:2, 30-40 атм. Установлено, что при поликонденсации при температуре 110-120°C под давлением образуется полиметиленаантраценкарбоновая кислота с пространственной структурой. Синтезированный слабокислотный катионит использован для удаления ионов тяжелых металлов из оборотных вод промышленного предприятия.

5. Разработан временный технологический регламент производства полиметиленаантраценкарбоновой кислоты на основе гомологов антрацена, рассчитан материальный баланс и экономическая эффективность процесса.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.16/30.12.2019.K/T.87.01 FOR AWARDING AN
ACADEMIC DEGREE AT THE TASHKENT RESEARCH INSTITUTE OF
CHEMICAL TECHNOLOGY**

BUKHARA ENGINEERING TECHNOLOGICAL INSTITUTE

KARIMOVA ZILOLA MAKHMUDOVNA

**TECHNOLOGY AND APPLICATION OF ION-EXCHANGE RESINS
BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS FROM THE PYROLYSIS
PROCESS**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials based on them

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

Tashkent-2025

The topic of the dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences is registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.4.PhD/T2776.

The dissertation was completed at the Bukhara Engineering Technological institute.
Abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) posted on the web page of the Scientific Council at (www.tktiti.uz) and the information and educational portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific consultant:

Nurmanov Suvankul Erxanovich
doctor of technical sciences, professor

Official opponents:

Karimov Mas'ud Ubaydulla ugli
doctor of technical sciences, Senior Researcher

Mahkamov Muzaffar Abdugapparovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Institute of General and inorganic chemistry

The dissertation defense will take place on "3" July, 2025 at 09:00 at the meeting of the Academic Council DSc.16/30.12.2019.K/T.87.01 at the Tashkent Research Institute of Chemical Technology at the address: 111116, Tashkent district, Ibrat makhalla, Shurabazar. Phone: (+99895) 144-67-83, e-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz).

The dissertation can be found at the Information Resource Center of the Tashkent Research Institute of Chemical Technology (registered under No. 2025/15. Address: 111116, Tashkent district, Ibrat makhalla, Shurabazar. Tel.: (+99895) 144-67-83, E-mail: ooo_tniixt@mail.ru, TKTITI@exat.uz).

Abstract of dissertation is distributed on "18" June 2025
(mailing report № 2025/14, at "18" June 2025).



A.T. Djhalilov
Chairman of the scientific Council
for awarding academic degrees,
doctor of chemical sciences, professor, academic

Sh.N. Kiyomov
Scientific secretary of the Scientific Council
for awarding academic degrees,
doctor of engineering sciences, senior researcher

X.S. Beknazarov
Chairman of the scientific seminar
at the scientific council for awarding academic degrees,
doctor of technical sciences, professor.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The purpose of the research is to synthesize, develop technology and use a weakly acidic cation exchanger based on anthracene homologues contained in the “tar product”, which is considered a by-product of the Ustyurt Gas Chemical Complex.

The tasks of the research are as follows:

determination of the properties and composition of the “tar product” – a secondary product of the Ustyurt Gas Chemical Complex, its separation into components by fractionation;

isolation of anthracene homologues from the composition of the products and their oxidation process, synthesis of the corresponding anthracene carboxylic acids;

synthesis of polymethylenanthracenecarboxylic acid by polycondensation of anthracenecarboxylic acids with formaldehyde, determination of its structure, study of the influence of various factors on the process and determination of optimal conditions;

determination and testing of the physicochemical and operational properties of the synthesized polymethylenanthracenecarboxylic acid as a weakly acidic cation exchanger;

development of a technology for the isolation of anthracene homologues from industrial waste and the production of weakly acidic polymethylenanthracenecarboxylic acid on its basis and its use as a cation exchanger, as well as determination of the economic efficiency of the process.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the isolation of polynuclear arenes from the tar-product, which is a secondary product of the Ustyurt Gas Chemical Complex, and the synthesis of weakly acidic cation exchangers based on them:

a method for producing polymethylenanthracenecarboxylic acid with a spatial structure based on anthracene homologues isolated from a tar product was put into practice at the JV LLC “Uz-Kor Gaz Chemical” (certificate of JV LLC “Uz-Kor Gaz Chemical” No. 01-5 / 12-357 dated 12.09.2024). As a result, it allowed obtaining import-substituting cation exchangers based on local raw materials;

the synthesized polymethylenanthracenecarboxylic acid was used as a cation exchanger in the purification of industrial wastewater at the JV LLC “Uz-Kor Gaz Chemical” (certificate of JV LLC “Uz-Kor Gaz Chemical” No. 01-5/12-357 dated September 12, 2024). As a result, it allowed reducing the pH of the process water used at the enterprise from 9.2 to 7.5, the total hardness from 9.3 to 0.27 mg-eq/l, and the amount of Ca^{2+} ions in its composition from 5.0 to 0.27 mg/l.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction, four chapters, conclusions, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 108 pages.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. Orifjon Kadirov, Zilola Karimova Investigation of the process of obtaining additive for gypsumboard based on polymethylenenaphthalene carboxylic acids. //Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2023. № 4 4-7 (109) апрель P.55-59 p. (02.00.00. № 1)
2. Karimova Z.M., Nurmanov S.E., Kodirov O.Sh. Ko'p yadroli polimetilen aromatik karbon kislota sintezi va tuzilishini o'rganish. //QarDU xabarlarlari 2024, 2(2),/ 110-115 b (01.00.00; elektron jurnal)
3. Каримова З.М., Кодиров О.Ш. Пиролиз жараёни қаттиқ маҳсулоти таркибидаги антрацен асосида антрахинон ишлаб чиқариш. //Илим-фан (электрон журнал) Ўзбекистон миллий ахборот агентлиги 2022, -Тошкент: (05.00.00; (электрон журнал)
4. Қодиров О.Ш., Жўраева Л.Р., Каримова З.М. Углеводородлар пиролиз жараёнида ҳосил бўлган тар продукт кимёвий таркиби ва қўлланилиши. //Фан ва технологиялар тараққиёти № 3/ 2022, 99-104 б.(02.00.00 № 14)
5. Karimova Z.M., Nurmanov S.E., Kodirov O.Sh. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar pirolizi ikkilamchi mahsulotlari asosida olingan ion almashinish smolalarini o'rganish. // Development of science. Volume 1 2024/1, 283-287 p. (02.00.00; elektron jurnal)
6. 1. Karimova Z.M. Study of by-products composition and synthesis of carbon acids // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2024. 12(129). P.16-16 p. (02.00.00. № 1)

II бўлим (II часть; II part)

1. Қодиров О.Ш., Жўраева Л.Р. Каримова З.М.Получение ароматических углеводородов на основе пиролизного масла. // Инновационные подходы к развитию образовательно-производственного кластера в нефтегазовой отрасли материал международной конференции 20 апрель, 2022 г, Ташкент, С.165-167b
2. Қодиров О.Ш, Ҳалимова О.Б., Каримова З.М. Бензол тетракарбон кислота синтези. // Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров. Материалы международной научно-практической конференции Ташкент: 17-18 марта 2023 г. С. 346–349
3. Қодиров О.Ш, Ҳалимова О.Б., Каримова З.М. Нафталин асосида фтал кислота синтези. // Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров. Материалы международной научно-практической конференции Ташкент: 17-18 марта 2023 г. 342–346с
4. Қодиров О.Ш, Ҳалимова О.Б., Каримова З.М. Суюк парафинлари оксидлаш ва себацин кислота синтези. // Орол бўйи худудларида кимё ва кимёвий технология ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари.

Мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари туплами. Нукус-2023. 58-60 б.

5. Қодиров О.Ш, Ҳалимова О.Б., Каримова З.М. Глутар кислота-пиролиз махсулотлари асосида. // Орол бўйи худудларида кимё ва кимёвий технология ривожланишининг ҳозирги замон тенденциялари. Мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари туплами. Нукус-2023. 56-58 б.

6. Қодиров О.Ш, Каримова З.М., Ҳалимова О.Б. Пиролиз мойи адипин кислота синтези хомашёси. // Sifatli ta'lim-taraqqiyot poydevori. Mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferensiya to'plami. Toshkent-2023 aprel 20. 477-479 б.

7. Каримова З.М. Пиролиз жараёнида антрацен асосида антрахинон ишлаб чиқариш. //Ta'lim innovatsiyasi va integratsiyasi veb jurnali 2023. 9-son. 4-to'plam 43-48 б.

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 «Fan va texnologiyalar taraqqiyoti» jurnali tahririyatida tahrir qilindi
Bosishga ruxsat etildi: 18.06.2025 yil.



№ 10-3279

Bichimi: 60x84 ^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 2,75. Adadi 100. Buyurtma: № 99
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.