

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

ФАЙЗУЛЛАЕВ НОРМУРОТ ИБОДУЛЛАЕВИЧ

**МЕТАНДАН ОЛИНГАН МАҲСУЛОТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри– 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич Метандан олинган маҳсулотларнинг технологиясини ишлаб чиқиш	3
Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич Разработка технологии продуктов полученных из метана.....	27
Fayzullayev Normurot Ibodullayevich Technology development for the Products obtained from methane	51
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	73

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

ФАЙЗУЛЛАЕВ НОРМУРОТ ИБОДУЛЛАЕВИЧ

**МЕТАНДАН ОЛИНГАН МАҲСУЛОТЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.14-Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.06.2015/В2015.2.Т478 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб саҳифаси (www.tkti.uz) ва «Ziynet» таълим ахборот тармоғида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Расмий оппонентлар:

Маҳсумов Абдуҳамид Гофурович
кимё фанлари доктори, профессор

Икромов Абдуваҳоб
техника фанлари доктори, профессор

Акбаров Ҳамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги 14.07.2016.Т.08.01 рақамли илмий кенгашнинг 2016 йил “__” _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, Навоий кўч. 32 уй. тел. (998-71) 244-79-20, Факс (998-71) 244-79-17, E-mail: info@mail/uz.

Докторлик диссертацияси билан Тошкент-кимё технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№__ рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, Навоий кўч. 32 уй. тел. (998-71) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2016 йил «__» _____ куни тарқатилди.

(2016 йил _____ даги №__ рақамли реестр баённомаси).

С.М.Туробжонов

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

А.С.Ибодуллаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш илмий котиби, т.ф.д., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев

Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (Докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Ҳозирги вақтда дунё миқёсида табиий газ захиралари 144 трлн.м³ ташкил этади, шундан 1,5-2,0% кимёвий қайта ишланмоқда. Табиий газни қайта ишлаш учун катализаторлар ва янги замон талабларига жавоб берувчи технологик жараёнларни яратиш ҳозирги куннинг долзарб муоммосидир. Ҳозирда дунё бўйича этиленга нисбатан йиллик эҳтиёж 150 млн. тоннани, винилхлоридга бўлган талаб 42 млн. тоннани, винилацетатга нисбатан эса 3.8 млн.тоннани ташкил этади¹.

Республикаимиз мустақилликка эришгандан сўнг метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ҳамда ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнлари учун юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, барқарорлиги юқори, турғун, мустаҳкам, фаол ва нисбатан арзон, коксланишни камайтирадиган катализаторлар яратиш, шу билан бирга каталитик қурилмаларнинг ишчи параметрларини маҳсулотларнинг максимал унуми бўйича оптималлаш, жараёнларнинг технологик параметрларини ва реакторларини моделлаштириш, энергия ва ресурстежамкор, чиқиндисиз технологиялар яратиш борасида кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян натижаларга эришилди.

Бугунги кунда жаҳон миқёсида ацетон, винилацетат, винилхлорид, этилен, суюқ ёқилғи каби моддалар ишлаб чиқаришга, бу борада, жумладан, куйидаги масалаларга эътибор қаратилмоқда: метанни каталитик оксиконденсатлаш, ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш ва ацетиллаш. Бу жараёнларни амалга ошириш учун эффектив технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий ва термодинамик асосларини, идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик моделини яратиш ҳамда жараёнларнинг оптимал технологик параметрларини аниқлаш йўли билан этилен, суюқ ёқилғи, винилхлорид, ацетон, винилацетат олиш жараёнларининг энергия ва ресурстежамкор кам чиқиндили технологияларини яратиш.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сонли «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга қўллаш-ни рағбатлантириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар» ва 2009 йил 11 мартдаги ПҚ-1071-сонли «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури» тўғрисидаги, 2009 йил 12 мартдаги ПҚ-1072-сонли «Ишлаб чиқаришни модернизация қилиш, техникавий ва технологик қайта жиҳозлаш бўйича энг муҳим лойиҳаларни амалга ошириш чора-тадбирлари дастури тўғрисида»ги қарорларида ва бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот

¹ И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М. МИТХТ, 2002, с. 106.

Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Метанни каталитик оксиконденсатлаш ва ароматлаш реакциялари учун катализаторлар яратишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Tokyo National University, Japan Petroleum Institute (Япония), Chicago University (АҚШ), Royal Military College of Canada (Канада), French Petroleum Institute (Франция), Australian Institute of Petroleum (Австралия), Research Institute of Petroleum Processing (Германия), Indian Institute of Petroleum (Ҳиндистон), Россия Фанлар академиясининг ноорганик кимё институти, Россия фанлар академиясининг органик кимё институти, Россия фанлар академиясининг физика институти, И.М. Губкин номидаги нефть ва газ Россия Давлат университети (Россия) илмий-тадқиқот институтларида олиб борилмоқда.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: метанни оксиконденсатлаб этилен олиш технологияси яратилган (И.М. Губкин номи нефть ва газ Россия Давлат университети, Россия фанлар академиясининг Г.К.Боресков номи катализ институтининг Сибир бўлими); этилен ишлаб чиқариш учун янги катализаторлар яратилган (Электрокимё ва органик катализаторлар институти, Қозоғистон); (Texas A&M University, АҚШ); C₂-углеводородларини ишлаб чиқариш технологияси таклиф қилинган (Chemical Engineering Department, Hacettepe University, Ankara-Turkey); этилен олиш технологиясига цеолитли бирикмалар асосида катализаторлар таркиби яратилган (И.М. Губкин номи нефть ва газ университети, РФА қошидаги катализ институти, Россия), (Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, Хитой); NaWMn/SiO₂ таркибли катализатор яратилган (Ланьчжоу Физик-кимё институти, Корея).

Дунёда метандан этилен, суюқ ёқилғи, ацетилендан винилхлорид, ацетон, винилацетат олиш технологияси бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: метанни оксиконденсатлаш ва ароматлаш; ацетиленни гидрохлорлаш; гидратлаш ва ацетиллаш реакциялари учун юқори унумдорликка, селективликка, фаолликка ва барқарорликка эга бўлган катализаторлар яратиш; метандан этилен олиш жараёнини саноатга жорий этиш учун реакторларнинг технологик параметрларини моделлаштириш ва оптималлаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Метанни каталитик оксиконденсатлаб C₂-углеводородлар олиш, катализаторларнинг самарадорлигини оши-

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи:² Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method // Applied Catalysis A: General. 2013. Vol. 452. P. 147-154; Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности окисления этилена в условиях реакции окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 498–505; Xin Y., Song Z., Tan Y.Z., Wang D. The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane. // Catalysis Today. –2008. 131 (1) –р.483-488; Тёмкин О. Н., Абанто-Чавез Х. Й., Хоанг Ким Бонг. «Кинетические модели синтеза винилацетата на цинкацетатных катализаторах нового поколения»//Кинетика и катализ, 2000 г., № 5, т. 41, с. 701-718 ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилди.

риш, этилен ишлаб чиқаришнинг истиқболлари, этилен ишлаб чиқаришни ташкиллаштириш бўйича Х.М. Миначев, М.Ю. Синев, О.В. Крылов, А.Г. Дедов, В.А. Меншиков, А.З. Дорогочинский, М. Guisnet, Т.Н. Бондаренко, М.А. Капустин, А.С. Локтевлар, О.Н. Темкин, Б.А.Трофимов, Р.М. Флид, Л.Б. Фишер, И.Л. Котляревскийлар томонидан илмий изланишлар олиб борилган.

Метанни каталитик ароматлаш ҳамда ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари учун юқори унумдорликка, селективликка ва фаолликка эга бўлган катализаторлар Х.М. Миначев, М.Ю. Синев, О.В. Крылов, А.Г. Дедов, В.А. Меншиков, Y.L. Jongлар томонидан яратилган ва саноатга жорий этилган. Метанни ароматлаш катализаторлари ва технологиялари эса Х.М. Миначев, А.З. Дорогочинский, М. Guisnet, Т.Н. Бондаренко, М.А. Капустин, А.С. Локтевлар томонларидан таклиф этилган ва ишлаб чиқаришга қўлланилган. Ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари О.Н. Темкин, Б.А.Трофимов, Р.М. Флид, Л.Б. Фишер, И.Л. Котляревскийлар томонидан яратилган.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ҳамда ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнлари бўйича юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, барқарорлиги юқори, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, коксланишни камайтирадиган катализаторлар яратиш, шу билан бирга каталитик қурилманинг ишчи параметрларини маҳсулотларнинг максимал унуми бўйича оптималлаш, жараёнларнинг технологик параметрларини ва реакторларни моделлаштириш, энергия ва ресурстежамкор, чиқиндисиз технологиялар яратиш ҳамда саноатга жорий этиш долзарб бўлиб, илмий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишларига боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФТД-31-95 «Органик моддаларни оксиметиллаш каталитик реакцияларини тадқиқ этиш» (1995-1997), мавзусидаги фундаментал лойиҳаси ва ИК-2012-5 «Маҳаллий хом-ашё ва саноат чиқиндилари асосида этилацетат ишлаб чиқариш технологик тизимини жорий этиш» (2013-2014) инновацион лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади: метанни қайта ишлаш учун юқори унумдорлиги ва коксланишни камайтирадиган барқарор катализаторларнинг таркибини ва олиш технологиясини яратиш ҳамда жараёнларнинг технологик параметрларини ва реакторларини моделлаштириш ҳамда оптималлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

юқори фаоллиги, термик барқарорлиги, унумдорлиги, селективлиги ва коксланишни камайтириши билан характерланадиган катализаторларнинг оптимал таркиби ва технологиясини яратиш ҳамда метанни каталитик оксиконденсатлаш ва ароматлаш, ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари маҳсулотларини ишлаб чиқариш кўрсаткичларига катализатор таркибларининг таъсирини ўрганиш;

катализаторларнинг фаолсизланишга нисбатан барқарорлигини текшириш ҳамда кокс ҳосил бўлиш жараёнининг кинетикасини ўрганиш асосида уларни

регенерация қилиш шароитини ва катализаторларнинг физик-кимёвий хоссаларини текшириш ҳамда реакцияларнинг боришини термодинамик асослаш;

яратилган катализаторлар иштирокида жараёнларнинг кинетикасини ўрганиш асосида реакцияларининг кинетик моделларини яратиш ва бориш механизмларини таклиф этиш; кинетик моделлар таҳлили асосида жараёнларни оптималлаштириш ва реакторлар турини танлаш, реакторларнинг математик модели асосида катализатор қатламининг ва заррачаларнинг оптимал ўлчамини аниқлаш;

метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини амалга ошириш учун эффектив технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий ва термодинамик асосларини, идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик моделини яратиш ҳамда жараёнларнинг мақбул технологик параметрларини аниқлаш;

этилен, суюқ ёқилғи, винилхлорид, ацетон, винилацетат олиш учун катализаторлар ва технологиялар яратиш.

Тадқиқотнинг объекти табиий газ, ҳаво, ацетилен, керамзит, бентонит, этилен, ароматик углеводородлар, винилхлорид, хлоропрен, ацетон, ацетальдегид, винилацетат.

Тадқиқотнинг предмети метанни каталитик оксиконденсатлаш ва ароматлаш ҳамда ацетиленни гидратлаш, гидрохлорлаш ва ацетиллаш реакциялари.

Тадқиқот усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий, газ хроматографияси, сканирловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, рентген-фазовий таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

дифференциал реактор шароитида яратилган катализаторлар иштирокида реакцияларнинг кинетик қонуниятлари ва жараёнлар боришининг мақбул шароити аниқланган ҳамда реакцияларнинг бориш механизмлари таклиф этилган ва жараёнларни ифодалайдиган кинетик тенгламалар танланиб, уларнинг адекватлиги асосланган;

метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш, ацетиленни гидратлаш, гидрохлорлаш, ацетиллаш реакцияларининг бориши термодинамик жиҳатдан асосланган;

метанни қайта ишлаш жараёнларининг термодинамик асослари яратилган ҳамда кинетик ва иссиқлик баланс ночизиқли тенгламалари асосида катализаторнинг зич қатламида қурилманинг технологик параметрлари оптималлаштирилган;

ташқи диффузия режимида ишловчи бир поғонали адиабатик қурилмада метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни технологияси ишлаб чиқилган;

метандан C_2 - ва ароматик углеводородлар ҳамда ацетилендан винилхлорид, ацетон ва винилацетат синтези унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори танлаб таъсир этувчи ва ишлаш муддати юқори бўлган катализаторлар таркиби аниқланган ва олиш технологияси ишлаб чиқилган;

этилен, суюқ ёқилғи, ацетон, винилхлорид ва винилацетат синтези технологик параметрлари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари: метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш, ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнлари учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, коксланишни камайтириши билан характерланадиган катализаторлар таркиби ва олиш технологияси ҳамда катализаторларни регенерация қилишнинг диффузион математик модели яратилган;

тадқиқотлар натижасида метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини амалга ошириш учун эффектив технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий ва термодинамик асослари ҳамда идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик модели ишлаб чиқилган.

яратилган катализаторлар иштирокида қайд этилган жараёнлар термодинамик асосланган, реакцияларни ўтказиш реакторлари математик моделлаштирилган ҳамда жараёнларнинг энергия ва ресурстежамкор, кам чиқиндили технологиялари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги, яратилган катализаторларни ва олинган маҳсулотларни таҳлил қилишда рентгенфазали, кинетик, газ хроматографик тадқиқот усулларида қўлланилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги, экспериментал тадқиқотларда стандартлаштирилган методикаларнинг қўлланилиши, назарий ва экспериментал натижаларнинг бир хиллигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш, ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализаторлар яратилганлиги, жараёнларнинг кинетикасини ўрганилганлиги, реакцияларнинг бориш механизмлари ҳамда жараёнларнинг такомиллаштирилган технологик схемалари яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти кинетик ва иссиқлик баланс нозичли тенгламалари асосида катализаторнинг зич қатламида қурилманинг ишчи параметрларини оптималлаштириш, масса ташишнинг физик-кимёвий моделини экспериментал асослаш, физик-кимёвий, таркиб, кимёвий тузилишларнинг ўзаро боғлиқлигини ўрнатиш, жараёнларнинг турли шароитларда ўтишида унумни, конверсияни ва селективликни ҳисоблашга имкон берадиган математик модел яратиш ҳамда ишлаб чиқариш реакторларини моделлаштириш ва кам чиқиндили технологиялар яратишдан иборат. Қайд этилган реакциялар учун танланган катализаторларнинг ҳамда ушбу жараёнларнинг ишлаб чиқаришга жорий этилиши Ўзбекистон Республикасининг этилен, суюқ ёқилғи, ацетон, винилацетат, винилхлоридларга бўлган эҳтиёжининг маҳаллий хомашёлар ҳисобига қондириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен, метанни ароматлаб суюқ ёқилғи, ацетиленни каталитик гидрохлорлаб винилхлорид ва хлоропрен, гидратлаб ацетон,

ацетиллаб винилацетат синтези учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

метанни каталитик оксиконденсатлаш ва ароматлаш ҳамда ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализаторларнинг техник шартлари Давлат реестрига киритилган (Ts-16909155-02:2013; Ts-16909155-03:2013; Ts-16909155-04:2013; Ts-16909155-05:2013). Илмий натижалар махсулотларнинг сифатини ва технологик жараённи назорат қилишга имкон беради;

метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен, метанни ароматлаб суяк ёқилғи, ацетиленни каталитик гидрохлорлаб винилхлорид ва хлоропрен, гидратлаб ацетон, ацетиллаб винилацетат синтези учун танланган катализаторлар «Навоийазот» АЖ ишлаб чиқаришга жорий этилган («Ўзкимёсаноат» нинг 2016 йил 1 ноябрдаги №01/3-3528-сон маълумотномаси). Иқтисодий самара хориждан олиб келинаётган катализаторларни маҳаллийлаштириш, янги моддалар олиш ва технологик жараёнларни оптималлаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари халқаро ва Республика конференцияларида жумладан, Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002, (San Diego, 2001; Chicago, 2001; Orlando, 2002; Boston, 2002; Orleans, 2003; Boston, 2007), USA: ACS Washington. 2002, Abstracts of papers of the American Chemical Society (2003), The 39th IUPAC Congress and 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry (Канада), Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (8-12 сентября 2014 год. г. Суздаль, Россия), Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии неопределённых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» (Санкт-Петербург, 2014), Кимё ва кимёвий технологиянинг долзарб муаммолари (Тошкент, 1995 ва қатор Республика илмий-амалий анжуманларида (Тошкент, 2001, 2008, 2015; Тошкент, 2016) муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 60 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 21 та, жумладан, 14 та республика ва 7 та хорижий журналларда мақола нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 197 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнлари катализаторлари, таркиби ва хоссалари**» деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил ёритилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган ҳамда илмий адабиётлардаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг «**Метанни қайта ишлаш учун катализатор таркибини яратиш ва ингредиентлар физик-кимёвий хоссалари. Жараёнларни амалга ошириш қурилмалари ва реакция маҳсулотлари таҳлили**» деб номланган иккинчи бобида метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ҳамда ацетиленни гидратлаш, гидрохлорлаш, ацетиллаш реакцияларининг кинетик қонуниятларини ўрганишнинг тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш методикаси ёритилган. Катализаторлар синтези бўйича тадқиқотлар берилган. Катализаторларнинг характеристикалари физик-кимёвий усулларда ўрганилган, тадқиқот ишида ишлатилган бентонит ва керамзитни фаоллаштириш усуллари келтирилган. Катализаторни регенерация қилиш усуллари (катализатор заррачаларининг коксланишини регенерация қилиш қонуниятлари диффузион математик модел қўллаб амалга оширилган) ҳамда унинг текстур характеристикалари (1-жадвал ва 2-жадвал) ўрганилган. Катализатор ҳўл усулда ва «золь-гель» технологиялари асосида тайёрланган. Реакция маҳсулотлари унуми ва таркиби газ-суюқлик хроматографияси усулида аниқланган.

1-жадвал

Катализатор намуналарининг текстур характеристикалари

Намуна	C, %	ρ , г/см ³	ρ , м ² /г	ρ , г/см ³	ε	α	V_{Σ}
(ZnO) _x ·(CdO) _y ·(ZrO ₂) _z /керамзит	-	0,875	1,37	2,87	0,361	0,523	0,38
ZnO-18*CdF ₂ -2*Cr ₂ O ₃ -5*Al ₂ O ₃ -75	5,88	0,879	1,49	2,80	0,410	0,468	0,31
(Mn ₂ O ₃) _x ·(Na ₂ MoO ₄) _y ·(ZrO ₂) _z	6,22	0,995	1,63	3,10	0,390	0,474	0,32
(Mn ₂ O ₃) _x ·(ZrO ₂) _y ·(KCl) _z	6,54	0,923	1,46	2,81	0,368	0,480	0,33
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	0,973	1,52	3,09	0,360	0,510	0,32

Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси, ғовакларнинг ҳажми ва уларнинг ўлчам бўйича тақсимланиши-196⁰С да Micromeritics ASAP 2000 приборида азотнинг адсорбцияси ёрдамида ўтказилган. Ҳар бир таҳлил учун 0,25г катализатор ишлатилди. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси ВЕТ методи ёрдамида, ғовакларнинг ўлчам бўйича тақсимланиши ВЈН методи

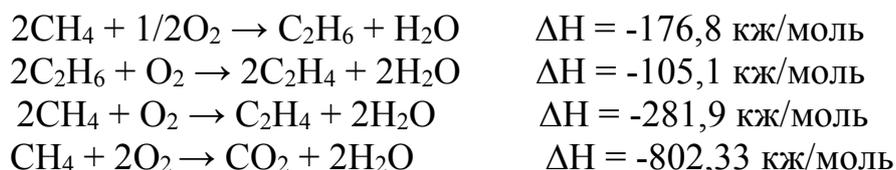
бўйича адсорбиланган азот изотермаларининг соҳаларига асосланиб ҳисобланди. Коксинг тўпланиши дериватографик усул ёрдамида ўрганилди.

2-жадвал

Катализатор намуналари текстурасининг асосий характеристикалари

Намуна	Кокс %	СВЕТ, мг/л	S _t , м ² /г	V _s (P/P ₀ =0,99) см ³ /г	V, см ³ /г	D, нм
(ZnO) _x :(CdO) _y :(ZrO ₂) _z /керамзит	-	2116	189	0,416	0,0073	8,8
ZnO-18, CdF ₂ -2, Cr ₂ O ₃ -5, Al ₂ O ₃ -75	5,88	1715	157	0,375	0,0058	9,6
(Mn ₂ O ₃) _x :(Na ₂ MoO ₄) _y ·(ZrO ₂) _z	6,22	1685	159	0,370	0,0036	9,3
(Mn ₂ O ₃) _x ·(ZrO ₂) _y ·(KCl) _z	6,54	1815	175	0,371	0,0005	8,5
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	1605	157	0,315	0,0011	8,0

Диссертациянинг «Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнларини ўрганиш» деб номланган учинчи бобида жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва кинетик моделлар ишлаб чиқилган. Метанни оксиконденсатлаб этилен олиш бир босқичли жараён бўлиб реакция атмосфера босимида ўтказилади. Метанни оксиконденсатлаш жараёнида қуйидаги реакциялар содир бўлади:



Ушбу жараён этан ҳосил бўлиши билан кечади ва этан катализатор фаол марказида дегидрогенланганда этилен ҳосил бўлади.

3-жадвал

Катализатор таркибининг метанни оксиконденсатлаш реакциясидаги фаоллигига таъсири (T=750⁰C; CH₄:ҳаво=1:2; V=1200 соат⁻¹)

№	Катализатор таркиби	CH ₄ нинг конверсияси, К%		Селективлик, S%
		Умумий	C ₂ H ₄ га	
1	Mn ₂ O ₃	33,5	13,0	35,8
2	Mn ₂ O ₃ *La ₂ O ₃	29,0	7,0	24,1
3	Mn ₂ O ₃ *PbO ₂	36,0	10,0	27,7
4	Mn ₂ O ₃ *KCl	51,0	24,0	47,0
5	Mn ₂ O ₃ *KBr	47,1	16,0	33,9
6	Mn ₂ O ₃ *KJ	38,0	14,0	38,0
7	Mn ₂ O ₃ *KCl*ZrO ₂	52,3	30,9	59,1
8	Mn ₂ O ₃ *KCl*BeO	45,0	21,0	46,6

Метанни оксиконденсатлаш реакцияси қуйидаги параметрлар билан характерланадиган стандарт шароитларда олиб борилди: реакцияни ўтказиш ҳарорати 750⁰C, метан:ҳаво ҳажмий нисбатлари 1:2, ҳажмий тезлик қиймати 1200соат⁻¹. Катализатор таркибига кирувчи компонентларнинг оксиконденсатланиш жараёнидаги фаоллигига таъсирини ўрганиш натижалари 3-жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, марганец оксиди (Mn₂O₃) катализатори таркибига KCl ни киритиш самарали натижа берди. Катализатор

таркибига цирконий (IV) оксиднинг киритилиши унинг фаоллигига ижобий таъсир кўрсатди.

Катализатор таркибига ZrO_2 киритилганда, этилен бўйича унум 24,0% дан 30,9% гача, этилен бўйича селективлик эса 47% дан 59,1% гача ортиши кузатилди. Тадқиқотлар натижасида $(Mn_2O_3)_x \cdot (KCl)_y \cdot (ZrO_2)_z$ таркибли катализатор танланди.

«Золь-гель» технологияси асосида катализаторлар синтез қилиш ишлатиладиган асбоб-ускуналарнинг оддийлиги, тежамкорлиги, экологик хавфсизлиги, таннархи арзонлиги, технологияларнинг мослашувчанлиги каби қатор хусусиятлари билан афзалликларга эга. Шу сабабларга кўра учун бир қатор полифункционал хоссаларга эга бўлган «золь-гель» технологияси асосида тайёрланган $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$ таркибли мақбул нанокатализатор танланди. Метаннинг конверсиясига ва C_2 -углеводородлари бўйича жараённинг селективлигига турли омилларнинг таъсири ўрганилди. Жараённинг ўтиш қонуниятларига реагентлар парциал босимларининг таъсирини ўрганишда бир газнинг парциал босимини ўзгартириб, иккинчисиники ўзгартирмаган ҳолда ушлаб турилди. Чизикли тезлик ўзгармаслиги учун реакцион зонага керакли микдорда тоза аргон газни юборилди. Солиштирма тезликни доимий сақлаш учун катализаторнинг ҳажми тадқиқот шароитига мослаштирилди.

4-жадвал

Реакция унумига метан парциал босимининг турли солиштирма ҳажмий тезлик ва ҳа-роратлардаги таъсирини текшириш натижалари ($P_{\text{умум.}} = 0,1 \text{ МПа}; P_{O_2} = 0,014 \text{ МПа}$), кат: $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$

W, мл/мл.кат.соат	P_{CH_4} , МПа	$\eta(C_{2H_4} \rightarrow C_2H_6)$, %			$\varphi_{C_2H_6}$, мл/мл.кат.соат		
		700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С	700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С
600	0,017	8,8	14,3	20,6	6,7	8,4	10,6
800	0,017	7,6	11,5	17,4	5,6	7,2	8,8
1000	0,017	6,7	9,1	13,5	5,2	6,4	7,6
1200	0,017	5,8	8,5	9,7	4,8	5,8	6,5
600	0,025	18,4	20,8	24,5	7,2	9,5	12,8
800	0,025	15,2	17,6	21,0	6,4	8,2	11,3
1000	0,025	13,0	15,2	18,6	5,6	6,4	10,0
1200	0,025	10,6	12,8	14,4	4,8	5,0	8,1
600	0,033	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,033	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,033	23,4	33,2	42,8	64,3	72,8	81,4
1200	0,033	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

Ҳарорат ва ҳажмий тезликнинг турли қийматларида газ оқими чизикли тезлигини доимий сақлаган ҳолда метан парциал босимининг оксиконденсатланиш жараёнига таъсирини ўрганишдан олинган натижалар 4-жадвалда келтирилган. 4-жадвалдан кўришиб турибдики, солиштирма ҳажмий тезлик ва ҳароратнинг бир хил қийматларида метаннинг парциал босими ортиши билан унинг умумий конверсияси камаяди. Метанни оксиконденсатлаш реакцияси кинетик қонуниятларига кислород парциал босимининг таъсири 700÷800⁰С ва солиштирма ҳажмий тезликнинг 600-1200соат⁻¹ қийматларида ўрганилди. Кислород парциал босимининг қиймати 0,014 МПа дан 0,01 МПа гача

ўзгартирилди. Бу вақтда метаннинг парциал босими доимий (0,033 МПа) сақланди. Олинган натижалар 5-жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўриниб турибдики, кислород парциал босимининг камайиши билан метаннинг умумий конверсияси, шунингдек, этиленнинг ҳосил бўлиш унуми ва селективлиги камаяди. $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2$ нисбатининг ортиши метан ва кислород конверсиясининг пасайишига олиб келади.

5-жадвал

Реакция унумига кислород парциал босимининг турли солиштирма ҳажмий тезлик ва ҳароратлардаги таъсирини текшириш натижалари
($P_{\text{умум.}} = 0,1 \text{ МПа}$; $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,033 \text{ МПа}$); кат: $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

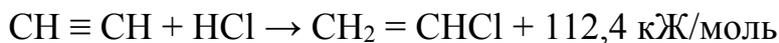
W, мл/мл.кат.соат	P_{O_2} , МПа	$\eta(\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6)$, %			$\varphi_{\text{C}_2\text{H}_4}$, мл/мл.кат.соат		
		700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С	700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С
600	0,010	17,2	20,8	24,6	9,8	12,3	14,5
800	0,010	14,8	18,4	21,2	8,2	10,0	11,3
1000	0,010	10,4	14,0	17,8	6,4	8,5	9,8
1200	0,010	7,7	11,2	15,5	4,9	6,0	7,5
600	0,012	20,5	23,8	27,2	15,0	20,4	24,8
800	0,012	18,2	20,0	24,5	13,2	17,5	19,9
1000	0,012	15,8	17,4	21,1	10,7	14,8	16,2
1200	0,012	13,9	16,2	18,7	8,5	11,2	13,8
600	0,014	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,014	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,014	23,4	33,2	42,8	34,3	72,8	81,4
1200	0,014	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

Реакторга этан, этилен, СО ва CO_2 ларнинг киритилиши маҳсулотларнинг ҳосил бўлишини пасайтириши исботланди. Контакт вақтининг ортиши ва ҳароратнинг кўтарилиши метан ва кислород конверсиясининг ошишига ҳамда этиленга нисбатан селективликнинг камайишига олиб келади.

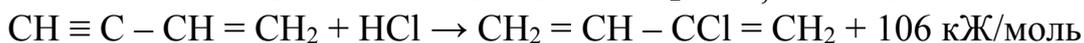
Метанни каталитик ароматлаш. Адабиётлардан маълумки, Мо-сақловчи катализаторлар метанни оксидловчилар иштирокисиз ароматлаш реакциясида юқори каталитик фаолликка эга. Катализаторнинг каталитик фаоллигига ва унумдорлигига фаол компонентлар масса нисбатларининг таъсири ўрганилди ва молибден асосидаги катализаторга цирконий қўшилганда энг юқори натижаларга эришиш мумкинлиги исботланди. Тадқиқотлар натижасида қуйидаги таркибга эга бўлган мақбул катализатор танланди: 5,0%Мо*1,0%Zr*1,0% Zn/бентонит. Табиий газнинг оксидловчи иштирокисиз ароматланиш реакцияси тезлигига, ароматик углеводородлар унумига ва селективлигига ҳамда бошланғич моддалар конверсиясига ҳароратнинг, ҳажмий тезликнинг, контакт вақтининг, катализатор қатлами баландлигининг, катализатор фаол компонентлари масса нисбатларининг таъсири ўрганилди ва натижада реакциянинг қуйидаги мақбул шароити танланди: $T=750^{\circ}\text{C}$, ҳажмий тезлик $V_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1000 \text{ соат}^{-1}$; катализатор қатламининг баландлиги 10см. Аренлар унуми 5,0%Мо*1,0%Zr*1,0%Zn/бентонит таркибли катализатор ишлатилганда $V_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1000 \text{ соат}^{-1}$, $T = 750^{\circ}\text{C}$ бўлганда 40,4 % ни ташкил этади.

Ацетиленни гидрохлорлаш реакцияси. Винилхлорид саноатда поливинилхлорид, шунингдек, турли сополимерлар (винилиден хлорид, винилацетат, акрилонитрил, метилметакрилат ва бошқалар) олишда ишлатилади.

Ацетиленни гидрохлорлаш реакциясини умумий кўринишда қуйидагича ёзиш мумкин:



Винилхлорид синтезида қуйидаги қўшимча реакциялар боради:



6-жадвал

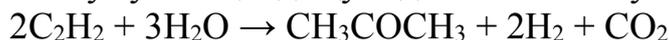
Ацетиленни каталитик гидрохлорлаш реакциясидаги фаоллигига катализатор таркибининг таъсири (T=165 °C; C₂H₂:HCl = 1:1,1; V = 210 соат⁻¹)

№	Катализатор таркиби	C ₂ H ₂ нинг конверсияси, К%		Селективлик, S%
		Умумий	Винилхлоридга	
1	ZnCl ₂	63,5	43,0	67,7
2	(ZnCl ₂) _x ·(CdCl ₂) _y	39,0	17,0	43,6
3	(ZnCl ₂) _x ·(AlCl ₃) _y	36,0	12,0	33,3
4	(ZnCl ₂) _x ·(CuCl) _y	68,5	47,8	69,8
5	(ZnCl ₂) _x ·(FeCl ₂) _y	52,3	31,6	60,0
6	(ZnCl ₂) _x ·(FeCl ₃) _y	77,8	56,0	72,0
7	(ZnCl ₂) _x ·(FeCl ₃) _y ·(CuCl) _z	95,7	82,3	86,0
8	(ZnCl ₂) _x ·(FeCl ₃) _y ·(MgCl ₂) _z	75,0	61,5	81,7
9	(ZnCl ₂) _x ·(FeCl ₃) _y ·(BeCl ₂) _z	71,8	55,6	77,4

Винилхлорид синтези бўйича тадқиқотлар қуйидаги параметрлар билан харак-терланувчи стандарт шароитда ўтказилди: ҳарорат 165⁰C, C₂H₂:HCl ҳажмий нисбатлари 1:1,1; ҳажмий тезлик катталиги V=210 соат⁻¹. Катализатор «золь-гель» технологияси асосида тайёрланди. Катализатор таркибининг ацетиленни каталитик гидрохлорлаш реакциясидаги фаоллигига таъсирини ўрганиш натижалари 6-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан ZnCl₂ асосида яратилган катализатор таркибига FeCl₃ ва CuCl ни киритиш винилхлорид бўйича унумнинг ортишига олиб келиши кўриниб турибди. Тадқиқотлар натижасида (ZnCl₂)_x·(FeCl₃)_y·(CuCl)_z таркибли катализатор танланди.

Ацетиленни каталитик гидратлаш. Ацетиленни ацетонгача каталитик гидратлаш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



Ацетон ҳосил бўлиши қуйидаги ишончли механизм асосида изоҳланади:
 $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}; 2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$
 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2; 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Ацетиленни ацетальдегид ва ацетонгача каталитик гидратлаш реакциялари учун полифункционал катализаторлар танлаш бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Синтез қилинган катализаторлар таркиби ва хоссалари 7-жадвалда берилган. Ацетиленни гидратлаш реакцияси натижасида бир хил шароитда ишлатилаётган катализаторнинг таркиби ва табиатига қараб ацетальдегид ёки

ацетон ҳосил бўлади. Жумладан, таркиби 18 % CdF_2 , 2,0 % AlF_3 , 5% Cr_2O_3 , 75 % Al_2O_3 бўлган кадмий фторидли катализатор иштирокида 360-440 °C да ацетилен: сув=1:3:1:5 нисбатда реакцияга киришганда ацетальдегид ҳосил бўлади. Кадмий-хром-алюминийли катализаторга рух оксиди ёки фторидини қўшиш (№5 катализатор) катализаторнинг танлаб таъсир этувчанлигини таъминлайди ва ацетиленни гидратлаш реакциясини ацетон ҳосил бўлиш томонига йўналтиради.

7-жадвал

Синтез қилинган катализаторларнинг хоссалари ва таркиби

№	Таркиби, масса %	Солиш-тирма сирти, м ² /Г	Регенерация-гача ишлаш вақти, соат	Қутилган маҳсулот унуми, %	
				CH_3CHO	ацетон
1	$\text{ZnO} - 20, \text{AlF}_3 - 3, \text{Al}_2\text{O}_3 - 77$	135	72	10	82
2	$\text{CdF}_2 - 20, \text{Al}_2\text{O}_3 - 80$	186	96	75	5
3	$\text{CdF}_2 - 18, \text{AlF}_3 - 3, \text{Al}_2\text{O}_3 - 79$	210	96	82	3
4	$\text{CdF}_2 - 18, \text{AlF}_3 - 2, \text{Cr}_2\text{O}_3 - 5, \text{Al}_2\text{O}_3 - 75$	225	120	83	1,5
5	$\text{ZnO} - 18, \text{CdF}_2 - 2, \text{Cr}_2\text{O}_3 - 5, \text{Al}_2\text{O}_3 - 75$	165	120	3	86

8-жадвал

Катализатор таркибининг реакция маҳсулотларининг унумига таъсири (T=425 °C; $V_{\text{C}_2\text{H}_2} = 120$ соат⁻¹)

№	Катализатор таркиби Масса %	Ацетилен конверсияси, %	Катализат таркиби, масса жиҳатдан %	
			CH_3CHO	CH_3COCH_3
1	$\text{ZnO}-15.0, \text{Ni}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-80.0$	92.0	8.0	68.6
2	$\text{ZnO}-10.0, \text{Co}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-85.0$	78,6	10,4	65,8
3	$\text{ZnO}-15.0, \text{Fe}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-80.0$	84.0	9.4	76.0
4	$\text{ZnO}-10.0, \text{Ni}_2\text{O}_3-5.0, \text{Fe}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-80.0$	94.8	11.5	86.4
5	$\text{ZnO}-10.0, \text{Co}_2\text{O}_3-5.0, \text{Fe}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-80.0$	80.4	8.0	60.8

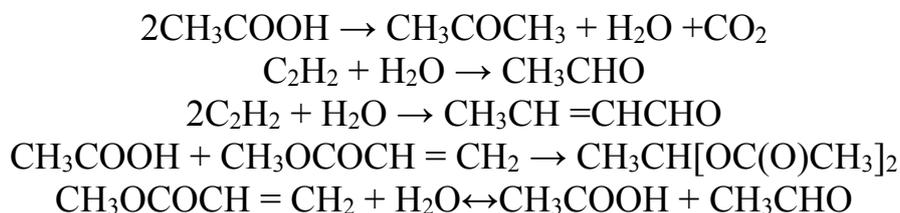
Жараённинг технологик параметрларига ҳарорат, катализатор ўлчами, реактор параметрлари ва катализатор қатлами баландликларининг таъсири ўрганилди. Ацетоннинг ҳосил бўлиш унуми ва селективлиги 425°C гача ортиб боради. Ҳарорат 425°C дан ортганда ҳосил бўлаётган ацетоннинг бошқа моддаларга конверсияси туфайли унинг унуми ва селективлиги камаёди. Кадмий бирикмалари кучли заҳарли (ПДК 0,1 мг/м³) моддалардир. Шунинг учун таркибида кадмий сақламаган бирикмаларнинг каталитик фаоллиги ацетиленни гидратлаш реакцияларида текширилди. 8-жадвалда реакция маҳсулотларининг унумига катализатор фаол компонентларининг таъсири келтирилган.

Жадвалдан кўриниб турибдики, таркибида темир, рух ва никел оксидларини сақловчи №4 катализатор иштирокида ацетоннинг ҳосил бўлиш унуми 86.4 %, ацетиленнинг конверсияси эса 94.8 % ни ташкил этади. Тадқиқотлар натижасида ацетиленни каталитик гидратлаш реакцияси учун қуйидаги мақбул шароит танланди: $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$ моль нисбати=1:2; T=425°C; $V_{\text{C}_2\text{H}_2} = 120$ соат⁻¹; кат: $\text{ZnO}-10.0, \text{Ni}_2\text{O}_3-5.0, \text{Fe}_2\text{O}_3-5.0, \text{Al}_2\text{O}_3-80.0$. Турли температураларда аниқланган кинетик тенглама константалари асосида жараённинг фаолланиш энергияси $E_a = 28,6$ кЖ/мольга тенглиги аниқланди.

Ацетиленни каталитик ацетиллаш. Реакцияни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

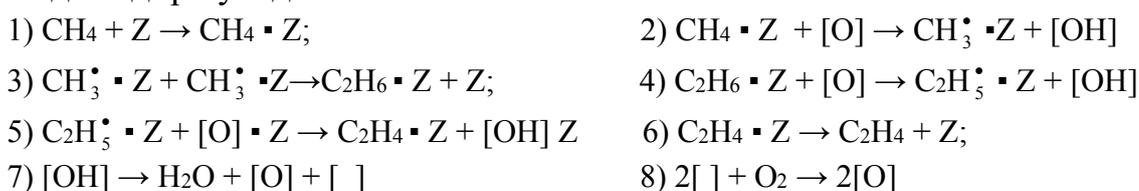


Ацетиленни ацетиллаш реакциясида қуйидаги қўшимча реакциялар ҳам боради:



Ацетилендан вилацетат олиш реакцияси унумига ва жараённинг селективлигига ҳамда бошланғич моддаларнинг конверсиясига ацетилен:сирка кислота моль нисбатларининг таъсири ўрганилганида $\text{ZnO}:\text{CdO}:\text{ZrO}_2/\text{керамзит}$ таркибли катализатор иштирокида энг мақбул шароит: $T=185^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=4:1$, $V_{\text{C}_2\text{H}_2}=280 \text{ соат}^{-1}$ эканлиги аниқланди. Бунда сирка кислотанинг умумий конверсияси 85.4% ни, вилацетатга нисбатан конверсияси 79.8 % ни ташкил этди. Сирка кислотани виниллаш реакцияси унумига ҳароратнинг таъсири $150\text{-}240^\circ\text{C}$ оралиғида ўрганилганда, вилацетатнинг унуми 185°C гача ортиши ва ҳарорат 185°C дан ошганда камайиши аниқланди. Ҳарорат 185°C дан ошганда вилацетатнинг парчаланиши ва қўшимча моддалар ҳосил бўлиши сабабли реакция унуми камайиши кузатилди.

Реакцияларнинг кинетик моделлари: метаннинг каталитик оксиконденсатланиш реакцияси юқори ҳароратларда амалга ошганлиги учун Ленгмюр-Хиншелвуд механизмига мос келувчи кинетик тенглама билан ифодаланиши мумкин. Биз ўтказган тажриба натижаларига кўра, метанни оксиконденсатлаш реакцияси гетероген механизм бўйича ўтади. Этаннинг этилен ҳосил қилиб дегидрогенланиши 700°C дан юқори ҳароратда катализатор сиртидаги фаол марказда содир бўлади:



Тадқиқотлар натижасида метаннинг $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ ва $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ катализаторлари иштирокида дифференциал реактор шароитида оксиконденсатланиш реакциясини қаноатлантирадиган кинетик тенглама:

$$W = \frac{k \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2} \quad (1)$$

таклиф этилди.

Жараённинг $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ катализатори иштирокида фаолланиш энергияси $E_a = 33,8 \text{ кЖ/моль}$, $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ катализатори иштирокида $29,8 \text{ кЖ/моль}$ га тенглиги аниқланди.

Ацетиленни буғ фазада каталитик гидрохлорлаш реакцияси кинетикаси ва механизми: ацетиленни дифференциал реактор шароитида танланган $(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$ таркибли катализатор иштирокида водород хлорид

билан гидрохлорлаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ҳар томонлама ўрганиш жараённинг қуйидаги босқичли механизмини таклиф этишга имкон берди:

1. $C_2H_2 + Z \rightarrow C_2H_2 \cdot Z$; 2. $HCl + Z \rightarrow HCl \cdot Z$;
 3. $C_2H_2Z + C_2H_2Z \rightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH \cdot Z + Z$; 4. $C_2H_2 \cdot Z + HCl \cdot Z \rightarrow C_2H_3Cl \cdot Z + Z$
 5. $CH_2 = CH - C \equiv CH \cdot Z + HCl \cdot Z \rightarrow CH_2 = CH - CCl = CH_2 \cdot Z + Z$
 6. $C_2H_3Cl \cdot Z \rightarrow C_2H_3Cl + Z$; 7. $CH_2 = CH - CCl = CH_2 \cdot Z \rightarrow CH_2 = CH - CCl = CH_2 + Z$
- Z- катализатор фаол маркази.*

Таҷриба натижасида олинган ва адабиётлардаги маълумотларни таҳлил қилиб, аниқланган қонуниятларга қуйидаги кинетик тенглама жавоб бериши аниқланди:

$$W = \frac{k_H \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{HCl}}{1 + b_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_2} + b_{HCl} + P_{HCl}} \quad (2)$$

Жараённинг фаолланиш энергияси 27.8 кЖ/моль га тенглиги исботланди.

Ацетиленни каталитик гидратлаш реакциясининг кинетикаси ва механизми: реакциянинг кинетик қонуниятларини ўрганиш асосида ацетиленни каталитик гидратлаб, ацетон олиш реакциясининг қуйидаги кинетик тенгламаси таклиф этилди:

$$K_p = \frac{P_{C_3H_6O} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{C_2H_2}^2 \cdot P_{H_2O}^3} \quad (3)$$

Жараённинг фаолланиш энергияси $E_a = 28,6$ кЖ/моль га тенглиги аниқланди.

Ацетиленни каталитик ацетиллаш: Ацетиленни ацетиллаш реакциясининг тезлигига бошланғич моддалар парциал босимларининг, ҳажмий тез-лик ва ҳароратнинг таъсирини ўрганиш ҳамда хроматографик таҳлил натижаларига кўра ацетиленни ацетиллаш реакцияси қуйидаги тенгламани қаноатлантиради:

$$W = \frac{k(P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH})}{(1 + b \cdot P_{CH_3COOH})}; \quad (4)$$

Жараённинг ZnO:CdO:ZrO₂/керамзит катализатори иштирокида фаолланиш энергияси $E_a = 29.2$ кЖ/моль га тенглиги аниқланди.

Диссертациянинг «**Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнларини ва реакторларини моделлаштириш ҳамда оптималлаштириш**» деб номланган тўртинчи бобида метандан олинган маҳсулотларнинг каталитик жараёнларини мақбуллаштириш, метан асосида амалга ошадиган каталитик жараёнлар реакторларини, иссиқлик жараёнларини, иссиқлик алмашинувчи қурилмаларни, иссиқлик алмашиниш жараённи, қўзғалмас қатламли катализаторли адиабатик реактордаги катализатор қатламида иссиқлик жараёнларни, метанни каталитик ароматлаш ва оксиконденсатлаш, ацетиленни каталитик гидрохлорлаш, гидратлаш ва ацетиллаш жараёнлари реакторларини моделлаштириш масалалари кўриб чиқилган.

Идеал сиқиб чиқувчи реакторларда реагентлар таркиби ва оқим ҳарорати қурилманинг узунлиги (ёки контакт вақти) бўйича ўзгаради. Шунинг учун

жараённинг математик модели куйидаги материал баланс ва иссиқлик баланси тенгламалар тизими кўринишида ёзилади:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A; \quad \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \quad (5)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{(Q_1 \cdot k \cdot C_A - Q_2 \cdot k_2 \cdot C_B) \cdot RT / p}{C_p} \quad (6)$$

Реакцияларни термодинамик жиҳатдан асослаш жараёнларнинг мақбул шароитини танлаш нуқтаи-назардан муҳимдир. Босим $P < 0,5$ МПа бўлганда мувозанат константаси куйидаги формуладан топилади: $K_p = K_f = e^{-\Delta G/(RT)}$.

Мувозанат константаси бўйича берилган шароитда махсулотнинг максимал (мувозанатдаги) унуми куйидаги формуладан ҳисоблаб топилган:

$$x = \sqrt{K_p / (P + K_p)}$$

Натижаларга кўра температура 427°C дан 527°C гача бўлган ораликда $\Delta G < 0$ бўлганлиги учун ацетиленни гидратлаш жараён ўз-ўзидан амалга ошади. Босим $0,1$ МПа ва температура $427-527^\circ\text{C}$ бўлганда мувозанатдаги максимал унум $98,3\%$ етади.

Метанни оксиконденсатлаш реакцияси термодинамик таҳлили:

Реакцияларнинг иссиқлик эффекти ва Гиббс энергияси ҳисобланган қийматлари 9-жадвалда келтирилган.

9-жадвал

Реакцияларнинг иссиқлик эффектлари ва Гиббс энергияларининг ҳисобланган қийматлари

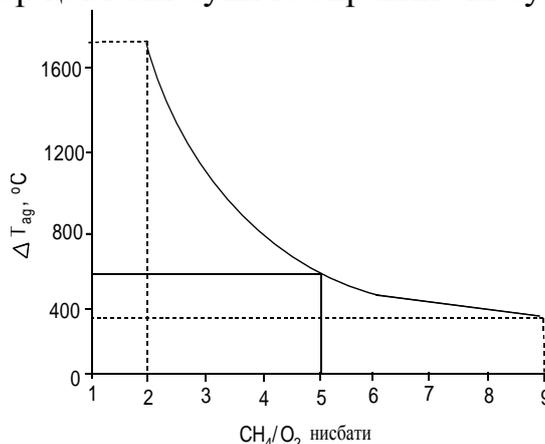
№	Реакциялар	ΔH_{298}^0 ; кЖ/моль	ΔG^0 , кЖ/моль
1	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-176,6	-197,296
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-104,7	-363,242
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-281,314	-280,06
4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,162	-937,574
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-801,724	-1006,544
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1321,716	-1286,186
7	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-518,738	-609,026

Газлар аралашмасини адиабатик қиздириш катталиги реакторнинг муҳим характеристикасидир. Катализатор қатлами иссиқлик баланси асосида метан:кислород нисбатларининг турли қийматлари учун газлар аралашмасини адиабатик қиздириш куйидаги тенглама асосида ҳисобланди:

$$W_{\text{кириш}} \sum (C_{i \text{ кириш}} \cdot H_i^{\text{Т катлам}}) - W_{\text{чикиш}} \sum (C_{i \text{ чикиш}} \cdot H_i^{\text{Т катлам}}) = W_{\text{кириш}} \cdot \int_{T_g^0}^{T_{\text{катлам}}} \sum (C_{i \text{ кириш}} \cdot C_{p,i}^T) dT \quad (8)$$

Ҳисоблаш натижалари куйидаги 1-расмда кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, метаннинг миқдори ортиши билан адиабатик қиздириш пасаяди. Масалан, этиленга нисбатан селективлик метан:кислород=2:1 бўлган мақбул шароитда адиабатик қиздириш 1690°C ни ташкил этади. Метан:кислород нисбати 5 тенг бўлган шароитда адиабатик қиздириш 575°C ташкил этади. Дастлабки газлар аралашмасида метаннинг миқдори 90% бўлганда адиабатик қиздириш 325°C гача камаяди.

Маълумки, адиабатик типдаги реакторлар каталитик жараёнларни амалга ошириш учун жуда кўп ишлатилади, жараёнларнинг селективлиги ҳароратнинг кенг ўзгариши оралиғида кам ўзгаради. Бундай реакторларнинг афзаллиги уларнинг металлсиғимларининг кичик қийматга 2-3 т/м³ (кат) эгаллиги ҳамда реактор яшашнинг осонлиги ҳамда арзонлигидадир. Камчилиги эса реакцияларнинг катта иссиқлик эффеќти билан амалга ошириш ва селективлик катализатор қатлами бўйича бир жинсли бўлмаслигидадир.



1-расм. P=0,1 МПа да дастлабки газда CH₄:O₂ нисбатлари билан адиабатик қиздириш орасидаги боғлиқлик

10-жадвал

5 поғонали адабатик реакторда жараённинг кўрсаткичлари

P, МПа	CH ₄ /O ₂ МОЛЬ	T _{кириш} , °C	T _{чиқиш} , °C	∑τ, сек	K _{O₂} , %	K _{CH₄} , %	Унум	
							C ₂	C ₂ H ₄
0,1	5	800	1000	0,13	95,6	44,8	43,2	40,3

Юқорида таъкидлаб ўтганимиздек метан:кислород нисбати 5 тенг бўлганда, газлар аралашмасини адиабатик қиздириш иссиқлиги 575⁰C ни ташкил этади. Қабул қилинган юқори яқинлашишини ҳисобга олсак, метанни оксиконденсатлаш реакциясини 4-5 поғонали қурилмада амалга ошириш мумкин экан. Ушбу шароитда жараённи амалга ошириш самарали усул ҳисобланади.

Бинар аралашманинг молекуляр диффузия коэффициентини назарий ҳисоблашда қуйидаги тенгламадан фойдаланилди:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \frac{[(M_A + M_B) / M_A \cdot M_B]^{0,5}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (9)$$

Шервуд сони ламинар режим учун $Sh = 0,42 \cdot Sc^{0,2} + 0,57 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$. Sc-Шмидт сони: $Sc = \nu_{арал} / D_m^T$;

Метанни каталитик ароматлаш қурилмасининг ишчи параметрларини мақбуллаштириши: метанни каталитик ароматлаш қурилмасининг ишчи параметрларини мақбуллаштиришда эндотермик генераторлар учун газли қиздириш билан ночизикли иссиқлик баланс тенгламаси тузилди:

$$[(1-x)q_{x_1} + q_1^* \cdot x] \eta^* + C_{III} \cdot t_{III}^* + C_B \cdot t_B^* = q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{III}^L}{r_{III}^0}\right) \cdot x + C_{ПК} \cdot t_{ПК} \cdot x \quad (10)$$

Метан улуши (x) нинг максимал қиймати қуйидаги параметрларга: маҳсулотлар тезлигига, катализатор қатламининг баландлигига ва унинг майдалик

даражасига, қўшимча реакциялар тезлик константаларига, реакторга кираётган реакцияга киришувчи компонентлар нисбатига, катализатор сирти ташқи солиштирма юзасига боғлиқ. Юқоридаги тенгламадан метаннинг улуши қуйидагича ифодаланди:

$$x = \frac{q_{x_2} \cdot \eta^* + C_{ПГ} \cdot t_{ПГ}^* + C_B \cdot t_B^*}{q_{x_1} \cdot \eta^* + C_{ПК} \cdot t_{ПК} + q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{ПГ}^L}{r_{ПГ}^0}\right) - q_{x_1} \cdot \eta^*} \quad (11)$$

Эндотермик генератордан чиқишда иссиқликни (метанни) тежаш қуйидаги ифода билан ҳисобланди:

$$\Delta b = \left(\frac{\eta_k^{макбул} - \eta_k}{\eta_k^{макбул}} \right) \cdot 100 = \frac{|x^{макбул} - x|}{x^{макбул}} \cdot 100 \quad (12)$$

Метанни оксиконденсатлаш реакторини математик моделлаштириш: реакторни моделлаштиришда идеал сиқиб чиқарувчи изотермик реакторнинг модели ишлатилди:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = r_i \text{ ва } y_i(0) = y_i^0$$

Бунда τ - шартли контакт вақти; r_i - i -компонентнинг ҳосил бўлиш тезлиги.

Метан ортиқча олинганда жараёни ўтказишда лимитловчи босқич ташқи сирт юзага кислороднинг диффузиясидир. Заррачанинг юзасида кислороднинг концентрацияси ва парциал босими қуйидаги тенгламадан топилди: $\beta(C_{O_2}^b - C_{O_2}^s) = R_{O_2}^s$; катлам бўйича умумий босимнинг ўзгариши Эрган тенгла-

маси билан ифодаланади: $\frac{\Delta P}{L} = f \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{\rho \cdot U^2}{2}$. Сферик бўлмаган заррачалар учун гидравлик қаршилик коэффициенти қуйидаги формула бўйича аниқланди: $f = \frac{38,4}{Re} + 0,586$; бунда $Re_s = \frac{4u}{v_{арал} \cdot \alpha}$. Автотермик режимда жараёни

ўтказишда реакция кечишида ажралиб чиқувчи барча иссиқлик кирувчи газ оқимини қиздиришга сарфланади. Шунинг учун реакторга кирувчи ва реактордан чиқувчи газларнинг ҳароратлари катализаторнинг иссиқлик баланс (8) тенгламаси орқали боғланган. Жараён кўрсаткичларига масса кўчириш коэффициенти ва бошқа омилларнинг таъсирини ўрганиш натижасида метанни оксиконденсатлаб этилен олиш реакторининг асосий кўрсаткичлари аниқланди. Натижалар 11-жадвалда келтирилган.

Демак, метанни оксиконденсатлаш жараёнини бир поғонали адиабатик реакторда автотермик режимда ташқи диффузия шароитида катализатор заррачаларининг эффектив диаметри 5,0 мм ва газнинг чизиқли тезлиги 0,36 м/сек бўлганда амалга ошириш мумкин. C_2 углеводородларнинг йиғиндиси бўйича катализаторнинг солиштирма унумдорлиги танланган режимда 17280 кг (C_2)/м³·соат (этилен бўйича-16253,5 кг/м³·соат)ни ташкил этади. Бунда катализатор қатламининг қалинлиги 2,0 см бўлади. Демак, қурилманинг этилен бўйича қувват бирлиги 16253,5 минг. кг/йил бўлганда метаннинг солиштирма сарфи 360 нм³/м²·соат ни ташкил этади. Шунини таъкидлаш керакки, метанни оксиконденсатлаш реактори қувватини системада босимни ошириш ҳисобига кўпайтириш мумкин.

11-жадвал

Метанни оксиконденсатлаш (МОК) реакторининг асосий кўрсаткичлари

Кўрсаткич	МОК
Заррачанинг характерли ўлчами, d_p , мм	5,0
Қатлам қалинлиги, h , м/сек	2,0
Газнинг тезлиги, u , м/сек	0,36
Шартли контакт вақти, τ , сек	0,13
Конверсия, X , %	95,6
Тезликнинг макрокинетик константаси, ω , c^{-1}	36,7
Масса алмашиш коэффиценти, β , c^{-1}	44,0
Тезликнинг кинетик константаси, k , c^{-1}	220,0
Константалар нисбати, k / β	5,0
C_2 бўйича солиштирма унумдорлик, $g_{сол}$, т/м ³ ·соат	1,9

12-жадвал

Реакторнинг асосий конструкцион характеристикалари

Реакторнинг асосий характеристикалари	Қийматлари
C_2 (этилен)бўйича қуввати, минг.кг/йил	17280,0(16253,5)
Қурилманинг диаметри, м	7,9
Метаннинг солиштирма сарфи, нм ³ /м ² ·соат	380
Кислороднинг концентрацияси, ҳажмий % ларда	16253,5

Масалан, босим 0,5 МПа гача оширилса, метанни оксиконденсатлаш реакторининг бирлик қуввати тақрибан 33800 минг.кг/йилни ташкил этади. Реакторнинг асосий конструкцион характеристикалари 12-жадвалда келтирилган.

Ацетиленни каталитик гидрохлорлаш жараёни реакторини моделлаштириш: Идеал сиқиб чиқарувчи реакторларда реагентларнинг етиб келиш вақти ҳажм ўзгариши билан борадиган қайтмас биринчи тартибли реакцияларда қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \beta) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \beta x_A \right]$$

Исталган заррачанинг идеал сиқиб чиқарувчи реакторларда бўлиш вақти бир хил ва қурилмада барча реакцион аралашманинг бўлиш вақтининг ҳисобланган қийматига тенг. Биринчи тартибли реакциялар учун материал баланс асосида қуйидаги тенглама таклиф этилди:

$$C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_{an}}{dx} \right) + \int_0^1 C_a \cdot K \cdot \tau \cdot dx = C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dc_{an}}{dx} \right)$$

Таклиф этилган интеграл тенгламанинг тўғрилигини биринчи тартибли реакциялар учун ҳисоблаш натижалари билан маълум таҳлилий ечим бир хиллиги тасдиқлайди. Идеал сиқиб чиқарувчи реакторлар учун реакторга кириш ва чиқишда концентрациялар градиентларининг нисбати тенглиги гипотезаси таҳлилий исботланди. Ацетиленни гидрохлорлаш реакторининг асосий ҳисобланган параметрлари 13-жадвалда келтирилган.

Ацетиленни гидрохлорлаш реакторининг асосий ҳисобланган параметрлари

Параметрларнинг номланиши ва уларнинг ўлчамлиги	Идеал сиқиб чиқарувчи реактор
Реактордан чиқишда охириги нисбий концентрация	0,002
Максимал ҳарорат, °С	189,6
Юқори ҳароратли най узунлиги, м	0,58
Реакцион газнинг ўртача ҳарорати	121,2
Иссиқлик узатиш коэффицентининг ўртача қиймати	33,5
Найда реакцион газларнинг ўртача бўлиш вақти, сек	3,58

Винилацетат синтези жараёнини математик моделлаштириш ва мақбуллаштириш: Катализаторларнинг фаоллиги ва селективлиги каталитик реакциянинг тезлигини ва кечиш сифатини таъминлаб беради. Ацетилен ва сирка кислотадан винилацетатнинг синтези қўзғалмас қатламли катализатор иштирокида идеал сиқиб чиқарувчи найсимон реакторда олиб борилади. Винилацетат ишлаб чиқаришда найсимон реактор ишлашининг асосий параметрлари 14-жадвалда келтирилган.

Винилацетат ишлаб чиқаришда найсимон реактор ишлашининг асосий параметрлари

T, °C	P, МПа	$U_{g-p,mg}$, м/с	Иссиқлик ташувчи	G, минг тонна/йил	D, м	h, м	N, мин дона
170-200	0,1	0,60	Қайноқ сув	50	2,5	6,5	4,7

Катализаторнинг дезактивланишини инобатга олиб ацетилен ва сирка кислотадан винилацетат синтези учун идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик моделини қуйидаги кўринишда тасвирлаш мумкин:

$$\frac{\partial x}{\partial l} = \frac{\Theta(v+1)}{v_{\text{хажмий}}} r(m, V_{\text{хажмий}}, T, x); \quad \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \Theta k_p(T)$$

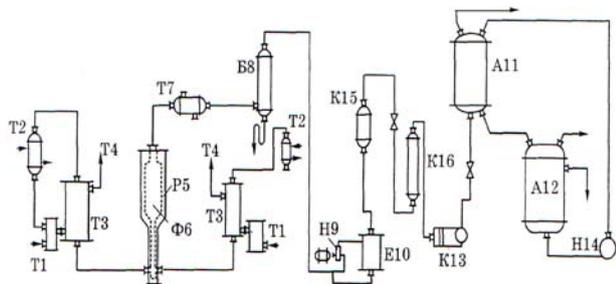
$$\text{Яқинлашиш шароитида: } x(0, t) = 0; \quad t \in [0, t_k]; \quad \Theta(\ell, 0) = \Theta_0; \quad \ell \in [0, \ell_p]$$

Диссертациянинг «**Метанни каталитик ароматлаш, оксиконденсатлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнларининг ва катализаторлар яратишнинг технологиялари**» деб номланган бешинчи бобида метанни оксиконденсатлаб этилен, ацетиленни каталитик гидратлаб ацетон, ацетиленни каталитик гидрохлорлаб винилхлорид ва хлоропрен ҳамда винилхлорид ҳамда катализаторлар олиш ишлаб чиқариш технологиялари ёритилган. Технологик схеманинг асосий элементи реактор бўлиб, ишлаб чиқарилаётган маҳсулотнинг сифати унинг мукамаллигига боғлиқ.

Жараёнларнинг мақбул параметрларини ҳисоблаш ва ўрганиш учун дифференциал реактор шароитида реакцияларнинг кинетикаси ўрганилди ва реакторлар моделлари яратилди ва жараёнлар мақбуллаштирилди ҳамда метанни каталитик ароматлаш, оксиконденсатлаш ва ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш жараёнларининг ва катализаторлар яратишнинг мукамаллаштирилган технологиялари таклиф этилди.

Метанни оксиконденсатлаб этилен ишлаб чиқариш технологияси

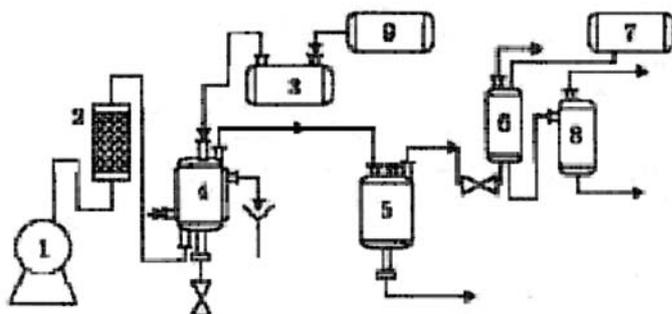
Табий газни оксиконденсатлаб, этилен олишнинг технологик схемаси 2-расмда келтирилган. У икки босқичдан иборат. А. Асосий босқичлар: 1. Табий газни оксиконденсатлаш; 2. Этиленнинг абсорбцияси; 3. Этиленнинг десорбцияси. Б. Ёрдамчи босқичлар: 1. Адсорбент регенерацияси.



T1-Иситгичлар; T2-найсимон кизитгичлар; T3-зиг-загсимон иситгичлар; T4-кизитишгазлари чиқиш найлари; P5-реактор; Ф6-чинни шарлар; T7-найсимон совутгич; Б8-барометрик скруббер; Н9-вакуум-насос; Е10-сув йиггич; А11-абсорбер; А12-десорбер; К13-компрессор; Н14-насос; К15-ацетиленни юттириш колон-каси; К16-СО₂ ни ютиш колонкаси.

2-расм. Табий газ ва хаводан этилен олишнинг технологик схемаси

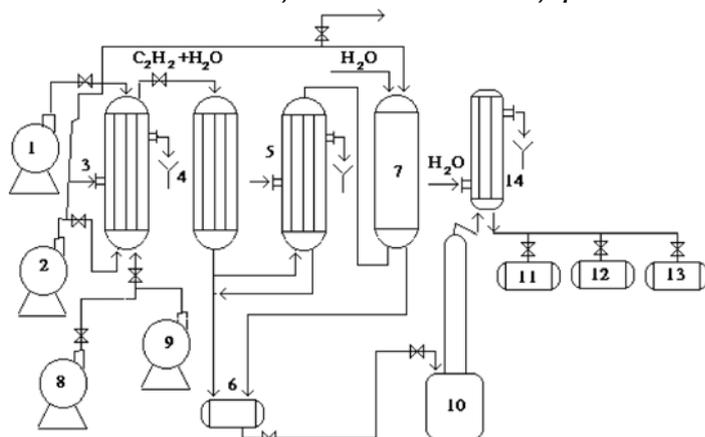
Винилхлорид ва хлоропреннинг биргаликдаги синтези жараёни технологияси (3-расм)



Технологик схема винилхлорид ва хлоропрен олиш йўлларида иборат. 1-ацетилен учун газольдер, 2-иссиклик тўсгич, 3-кальций хлоридли идиш, 4,5-реакторлар, 6-адсорбцион колонка, 7-ишкор эримаси учун идиш, 8-десорбер, 9-хлорид кислота учун идиш

3-расм. Винилхлорид ва хлоропренни биргаликда ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси

Ацетон ишлаб чиқариш технологияси (4-расм)



1-насос; 2-ацетилен манбаи; 3-иссиклик алмаштирувчи қурилма; 4-реактор; 5-иссиклик алмаштирувчи қурилма; 6-катализат учун идиш; 7- абсорбцион қурилма; 8-хаво берувчи қурилма; 9-азот манбаи; 10- ректификацион колонка; 11-ацетальдегид учун идиш; 12-ацетон учун идиш; 13-колдик учун идиш; 14-иссиклик алмаштирувчи қурилма.

4-расм. Ацетон ишлаб чиқариш технологик схемаси

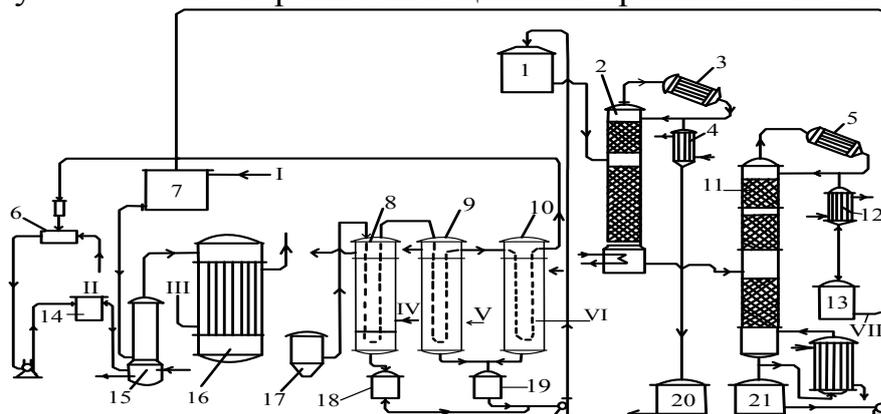
Винилацетат ишлаб чиқариш технологияси (5-расм)

Ацетилен ва сирка кислотадан винилацетат олиш жараёни $(ZnO)_x \cdot (CdO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ катализатори иштирокида амалга ошади. Реакция давомида катализатор фаоллиги камаяди. Бунинг асосий сабаби рух ацетатнинг парчаланиши:



ва катализатор ғовақларида ацетон, ацетальдегид ва реакция қўшимча маҳсулотларининг конденсатланишидир. Катализатор таркибига ZrO_2 нинг кири-

тилиши қўшимча реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлишини камайтиради ва катализатор ғовақларида уларнинг смола ҳосил қилиб конденсатланишининг олдини олади, бу эса катализатор ишлаш вақтининг ортишига олиб келади.



Тизим: I – сирка кислота; II – ацетилен; III – мой; IV – сув; V – туз эритмаси, -15°C ; VI – тузли сув, -40°C ; VII – винилацетат.

1-винилацетат учун идиш; 2,11-ректификацион колонка, 3,5-дефлегматор; 4,8,10,12,18,19-совутгичлар, 6-ацетилен генератори; 7-сирка кислота; 9-тузли эритма; 13,20-ийғич, 14-тозалагич; 15-буғлатгич; 16-реактор; 17-ловушка; 21-сиғим

5-Расм. Буғ фазали усулда ацетилен ва сирка кислотадан винилацетат олишнинг технологик схемаси

Винилацетат реакцияга киришмаган сирка кислотадан ва қўшимча маҳсулотлардан абсорбция усулида (сирка кислота учун адсорбент сифатида реакторнинг буғ газ аралашмали конденсатини ишлатиш мумкин, ёки ташқи адсорбент сифатида ксилол ишлатилади) тозаланади.

ХУЛОСАЛАР

1.Маҳаллий хомашёлардан метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун $[(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z]$ ва $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$; каталитик ароматлаш реакцияси учун $[5,0\% \text{ Mo} * 1,0\% \text{ Zr} * 1,0\% \text{ Zn}/\text{бентонит}]$, ацетиленни каталитик гидрохлорлаш реакцияси учун $[(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z]$, гидратлаш учун реакцияси учун $[(18,0\% \text{ CdF}_2, 2,0\% \text{ AlF}_3, 5,0\% \text{ Cr}_2\text{O}_3, 75,0\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ ва } 10,0\% \text{ ZnO}, 5,0\% \text{ Ni}_2\text{O}_3, 5,0\% \text{ Fe}_2\text{O}_3, 80,0\% \text{ Al}_2\text{O}_3)]$, ацетиллаш реакцияси учун $[(\text{ZnO}:\text{CdO}:\text{ZrO}_2/\text{керамзит})]$ таркибли термик барқарор, юқори фаоллик, селективлик ва унумдорликка эга бўлган, кокс ҳосил бўлишини камайтириши билан характерланадиган мақбул катализаторлар таклиф этилди.

2.Дифференциал реактор шароитида яратилган катализаторлар иштирокида реакцияларнинг кинетик қонуниятлари ва жараёнлар боришининг мақбул шароити аниқланди ҳамда реакцияларнинг бориш механизмлари таклиф этилди ва жараёнларни ифодалайдиган кинетик тенгламалар танланиб, уларнинг адекватлиги асосланди.

3.Метанни қайта ишлаш жараёнлари учун эффектив технология ва қурилмалар билан жиҳозлашнинг физик-кимёвий ва термодинамик асослари яратилди ҳамда кинетик ва иссиқлик баланс нозичли тенгламалари асосида катали-

заторнинг зич қатламида қурилманинг технологик параметрлари оптималлаштирилди.

4.Метанни каталитик оксиконденсатлаш, ароматлаш, ацетиленни гидрохлорлаш, гидратлаш, ацетиллаш реакциялари учун жараёнларнинг турли шароитларда ўтишида унумни, конверсияни ва селективликни ҳисоблашга имкон берадиган идеал сиқиб чиқарувчи реакторнинг математик модели яратилди, жараёнларнинг мақбул технологик параметрлари аниқланди ҳамда ташқи диффузия режимида ишловчи бир поғонали адиабатик қурилмада метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини амалга оширишнинг илмий асоси ишлаб чиқилди.

5.Метанни оксиконденсатлаб этилен, ароматлаб суюқ ёқилғи, ацетиленни гидратлаб ацетон, гидрохлорлаб винилхлорид ва хлоропрен, ацетиллаб винилацетат олиш жараёнлари реакторлари математик моделлаштирилди.

6.Яратилган катализаторлар иштирокида жараёнларнинг кинетикасини ўрганиш асосида реакцияларининг кинетик моделларини танланди ва бориш механизмлари таклиф этилди ҳамда кинетик моделлар таҳлили асосида жараёнлар мақбуллаштирилди ва мақбул реактор тури танланди, реакторнинг математик модели асосида катализатор қатламининг ва заррачаларнинг мақбул ўлчами аниқланди.

7.Метанни оксиконденсатлаб этилен, ацетиленни гидратлаб ацетон, гидрохлорлаб винилхлорид ва хлоропрен, ацетиллаб винилацетат олишнинг такомиллаштирилган ва кам чиқиндили, энергия ва ресурстежамкор технологиялари таклиф этилди.

8.Табиий газдан этилен синтез қилиш учун марганец-калий-цирконий-керамзитли, табиий газдан этилен синтез қилиш учун марганец-молибден-натрий-цирконий-керамзитли, ацетилендан ацетон синтези учун кадмий-хром-фтор-алюминийли, ацетилендан ацетон синтези учун темир-рух-никел-керамзитли, ацетилендан винилацетат синтези учун рух-кадмий-цирконий-керамзитли таркибли катализаторлар таклиф этилди ҳамда уларни ишлаб чиқаришнинг технологик регламентлари тайёрланди ва «Навоийазот» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК 14.07.2016.Т.08.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО –
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

ФАЙЗУЛЛАЕВ НОРМУРОТ ИБОДУЛЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОДУКТОВ
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНА**

**02.00.14- Технология органических веществ и материалов на их основе
(технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Город Ташкент – 2016 год

Тема докторской диссертации зарегистрирована за № 30.06.2015/В2015.2.Т478 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.tkti.uz и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz.

Официальные оппоненты:

Махсумов Абдухамид Гафурович
доктор химических наук, профессор

Икрамов Абдувахоб Икрамович
доктор технических наук, профессор

Акбаров Хамдам Икрамович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

**Узбекский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится на заседании учёного совета 14.07.2016.Т.08.01 при Ташкентском химико-технологическом институте, которое состоится 2016 год “__” _____ час _____ (Адрес: 100011, г.Ташкент, р-н Шайхонтохур, ул Навои д 32 . тел. (998-71) 244-79-20, Факс (998-71) 244-79-17, E-mail: info@mail.uz).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г.Ташкент, Шайхонтахурский район, ул А. Навои 32. Тел. (998-71) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан 2016 йил «__» _____.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2016 год).

С.М.Турабджанов

Председатель научного совета по присуждению
учёной степени доктора наук – д.т.н., профессор

А.С.Ибодуллаев

Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёной степени доктора наук –
д.т.н., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученой степени доктора
наук-д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время запасы природного газа во всём мире составляют 144 трлн.м³, из них 1,5-2,0% подвергаются химической переработке. Разработка катализаторов и технологических процессов, отвечающих современным требованиям, для переработки природного газа является актуальной проблемой сегодняшнего дня. В настоящее время в мировом масштабе потребность в этилене составляет 150 млн. тонн, в винилхлориде 42 млн. тонн, в винилацетате 3.8 млн.тонн¹.

После достижения независимости нашей Республикой уделялось особое внимание разработке катализаторов с высокой эффективностью, селективностью, устойчивостью, стабильностью, прочностью, активностью и относительно дешевых, обладающих низкой коксуемостью для каталитической оксиконденсации, ароматизации метана, а также гидрохлорирования, гидратации и ацетилирования ацетилен, исследованиям по оптимизации каталитических установок для максимального выхода продукта, моделированию технологических процессов и реакторов, разработке энерго- и ресурсосберегающих, безотходных технологий, предприняты широкомасштабные действия и достигнуты определенные результаты.

К сегодняшнему дню с целью выработки в мировом масштабе ацетона, винилацетата, хлорвинила, этилена, жидкого топлива, в том числе придаётся особое внимание решению следующих задач: каталитическая оксиконденсация метана; гидрохлорирование, гидратация и ацетилирование ацетилен. Для осуществления этих процессов необходима разработка физико-химических и термодинамических основ этих процессов, создание математической модели реактора идеального вытеснения, а также разработка энерго- и ресурсосберегающих малоотходных способов получения этилена, жидкого топлива, винилхлорида, ацетона, винилацетата установлением оптимальных технологических параметров процесса.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-916 «О дополнительных мерах по стимулированию внедрения инновационных проектов и технологий в производство» от 15 июля 2008 года и ПП-1071 «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции» от 11 марта 2009 года и № ПП-1072 «О программе мер по реализации важнейших проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению производства» от 12 марта 2009 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в

¹ И.В. Ошанина, Л.Г. Брук, О.Н Темкин. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М. МИТХТ, 2002, с. 106.

соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации².

Научные исследования, направленные на разработку катализаторов для реакций каталитической оксиконденсации и ароматизации метана, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Tokyo National University, Japan Petroleum Institute (Япония), Chicago University (США), Royal Military College of Canada (Канада), French Petroleum Institute (Франция), Australian Institute of Petroleum (Австралия), Research Institute of Petroleum Processing (Германия), Indian Institute of Petroleum (Индия), институт неорганической химии АН РФ, институт органической химии академии наук РФ, институт Физики АН РФ, Российский институт нефти и газа имени И.М.Губкина.

В результате проведенных в мире исследований в области каталитической оксиконденсации и ароматизации метана и гидрохлорированию, гидратации, ацелированию ацетилену получены ряд существенных научных результатов, в том числе: создана технология получения этилена оксиконденсацией метана (Российский университет нефти и газа имени И.М.Губкина) (Сибирское отделение института катализа имени Г.К.Борескова АН РФ); создан новый катализатор для производства этилена (институт электрохимии и органических катализаторов, Казахстан), (Texas A&M University, США); предложена технология производства C_2 -углеводородов (Chemical Engineering Department, Hacettepe University, Ankara-Turkey); установлен состав катализатора на основе цеолитных соединений для получения этилена (Институт нефти и газа им И.М.Губкина, Институт катализа АН РФ), (Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, Китай); Создан катализатор состава $NaWMn/SiO_2$ (Ланьчжоу, Институт Физической химии, Корея).

В мире осуществляется ряд исследований по созданию технологий получения этилена, жидкого топлива из метана и хлорвинила, ацетона и винилацетата из ацетилен, в том числе по главным направлениям: оксиконденсация и ароматизация метана; гидрохлорирование ацетилену; создание катализатора для реакций гидратации и ацелированию с высокой эффективностью, селективностью, активностью и устойчивостью; моделирование и оптимизация технологических параметров реактора для внедрения в промышленность процесса получения этилена из метана.

Степень изученности проблемы. Научные исследования, направленные на получение C_2 -углеводородов каталитической оксиконденсацией метана, повышение эффективности катализатора, оптимизацию процесса производства этилена, организацию производства этилена проводили М.Ю.Синев, О.В.

² **Обзор международных научных исследований по теме диссертации:** Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method // Applied Catalysis A: General. 2013. Vol. 452. P. 147-154; Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности окисления этилена в условиях реакции окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 498–505; Xin Y., Song Z., Tan Y.Z., Wang D. The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane. //Catalysis Today. –2008. 131 (1) –р.483-488; Тёмкин О. Н., Абанто-Чавез Х. Й., Хоанг Ким Бонг. «Кинетические модели синтеза винилацетата на цинкацетатных катализаторах нового поколения» //Кинетика и катализ, 2000 г., № 5, т. 41, с. 701-718 и других источников.

Крылов, А.Г. Дедов, В.А. Меншиков, Х.М. Миначев, А.З. Дорогочинский, М. Guisnet, Т.Н.Бондаренко, М.А.Капустин, А.С.Локтевлар, О.Н.Темкин, Б.А.Трофимов, Р.М. Флид, Л.Б. Фишер, И.Л. Котляревский.

В результате проведенных исследований в области приготовления и технологии катализаторов с высокой эффективностью, селективностью и активностью для каталитической ароматизации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацелилена создали и внедрили в производство Х.М. Миначев, М.Ю. Синева, О.В. Крылов, А.Г. Дедов, В.А. Меншиков, М.Ю. Синева, Y.L. Jong. Катализаторы ароматизации метана и технологии предложили и внедрили в производство Х.М. Миначев, А.З. Дорогочинский, М. Guisnet, Т.Н. Бондаренко, М.А. Капустин, А.С. Локтев, реакции гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацелилена изучали О.Н. Темкин, Б.А.Трофимов, Р.М. Флид, Л.Б. Фишер, И.Л. Котляревский.

Создание катализаторов для оксиконденсации и ароматизации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацелилена с высокой эффективностью, селективностью, высокой устойчивостью, стабильностью, прочностью, дешёвых и активных с низкой коксуемостью является актуальным и современным. В то же время оптимизация каталитических установках с максимальным выходом продуктов, создание энерго- и ресурсберегающих, безотходных технологий и внедрение их в производство является актуальным и имеет научное значение.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения учреждения, где выполняется диссертация. Диссертационные исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и инновационных проектов Ташкентского химико-технологического института ФТД-31-25 «Исследование каталитических реакций оксиметилирования органических веществ» (1995-1997), ИК-2012-5 «Внедрение технологической схемы производства этилацетата из местного сырья и промышленных отходов» (2013-2014).

Целью исследования является установление состава и разработка технологии получения катализатора с высокой эффективностью и низким коксованием для переработки метана, а также моделирование и оптимизация технологических параметров реактора.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

нахождение оптимального состава и создание технологии получения катализатора с высокой активностью, термической стойкостью, эффективностью, селективностью и низкой коксуемостью, а также установление влияния состава катализатора и продуктов реакций на оксиконденсирование и ароматизацию метана, гидрохлорирование, гидратацию ацелирование ацелилена;

исследование устойчивости катализатора относительно его дезактивации и на установление условий регенерации, основе изучения кинетики образования кокса, изучение физико-химических свойств катализатора и термодинамическое обоснование протекающих процессов;

на основе изучения кинетики процессов с участием созданных катализаторов, создать кинетическую модель и предложить механизм процесса; на основе анализа кинетической модели оптимизировать процесс и выбрать тип реактора; на основе математической модели реактора установить толщину слоя катализатора и оптимальные размеры зёрен;

установление оптимальных технологических параметров для каталитической оксиконденсации метана, обеспечение оптимальной технологией и оборудованием разработка физико-химических основ и создание математической модели реактора идеального вытеснения и нахождение оптимальных технологических параметров процесса;

создание катализаторов и технологий для производства этилена, жидкого топлива, винилхлорида, ацетона, винилацетата.

Объектым исследования является природный газ, воздух, ацетилен, керамзит, бентонит, этилен, ароматические углеводороды, винилхлорид, хлоропрен, ацетон, ацетальдегид, винилацетат.

Предмет исследования: каталитическая оксиконденсация и ароматизация метана, а также гидратация, гидрохлорирование и ацетилирование ацетилена.

Методы исследования. В диссертационной работе применены физико-химический анализ, газовая хроматография, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

найлены кинетические закономерности реакции с участием разработанного катализатора в условиях дифференциального реактора и оптимальные условия протекания процессов, предложены механизмы протекания изученных реакций, выбраны кинетические уравнения отображающие процесс и обоснована их адекватность;

термодинамически обосновано протекание реакций каталитической оксиконденсации и ароматизации метана, а также гидратации, гидрохлорирования и ацетилирования ацетилена;

созданы термодинамические основы процесса переработки метана и на основе нелинейных уравнений теплового баланса и кинетики оптимизированы технологические параметры установки с плотным слоем катализатора;

разработана технология процесса каталитической оксиконденсации метана в одноступенчатой адиабатической установке, работающей в режиме внешней диффузии;

найлены условия и состав катализатора с высокой избирательностью и продолжительностью работы, позволяющие повысить выход продукта при синтезе C_2 - и ароматических углеводородов из метана, а также хлорвинила, ацетона и винилацетата из ацетилена, а также разработана технология их получения;

определены технологические параметры синтеза этилена, жидкого топлива, ацетона, хлорвинила и винилацетата.

Практические результаты исследования:

установлен состав и технология получения катализатора нового состава для каталитической оксиконденсации и ароматизации метана и гидрохлори-

рования, гидратации, ацелирования ацелилена, обладающего высокой эффективностью и селективностью, характеризующегося низкой коксированностью, а также создана диффузионная математическая модель регенерации катализатора;

по результату исследований разработаны физико-химические и термодинамические основы проведения процессов каталитической оксиконденсации метана и обеспечение эффективной технологии и оборудования, также разработана математическая модель реактора идеального вытеснения;

на основе разработанных катализаторов указанные процессы термодинамически обоснованы, математически моделированы реакторы для проведения реакций, а также разработаны энерго- и ресурсосберегающие и малоотходные технологии.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования заключается в использовании современных приборов для анализа катализаторов и полученных продуктов рентгенофазовым, кинетическим, газохроматографическими методами, использование стандартных методик для экспериментальных исследований и подтверждается идентичностью теоретических и экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследования определяется получением нового катализатора для оксиконденсации и ароматизации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацелилена, обладающего высокой эффективностью и селективностью; изучении кинетики процессов, механизма течения реакции и создании технологической схемы совершенствования процесса;

Практическая значимость результатов исследования заключается в составлении кинетического и теплового баланса на основе нелинейных уравнений, оптимизации рабочих параметров установки с плотным слоем катализатора, экспериментальное обоснование физико-химической модели массопереноса, изучении взаимосвязи между физико-химическими свойствами, составом и химическим строением; создании математической модели, позволяющей рассчитывать эффективность, конверсию и селективность при различных условиях процесса, а также моделирование производственных реакторов и разработке малоотходных технологий. Внедрение в производство выбранных катализаторов для указанных реакций позволит полностью обеспечить Республику Узбекистан этиленом, жидким топливом, винилацетатом, хлорвинилом, полученными из местного сырья.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов, полученных при разработке катализатора для получения этилена каталитической оксиконденсации этилена, жидкого топлива ароматизацией метана, получения хлорвинила и хлоропрена каталитическим гидрохлорированием ацелилена, ацетона гидратацией и винилацетата-ацелированием:

разработаны и введены в государственный реестр технические условия получения катализатора нового состава с высокой селективностью и эффективностью для оксиконденсации и ароматизации метана, а также гидрохло-

рирования, гидратации и ацелирования ацетилен (Ts-16909155-02:2013; Ts-16909155-03:2013; Ts-16909155-04:2013; Ts-16909155-05:2013). Научное исследование позволяет проверять качество продукции и технологический процесс;

Катализаторы для оксиконденсаций метана и получения этилена, ароматизации и получения жидкого топлива, гидрохлорирования ацетилен и получение хлорвинила и хлоропрена, гидратацией получить ацетон, ацелированием винилацетат внедрены в производство на АО «Навоийазот» (справка от 1 ноября 2016 г. №01/3-3528/U; АО «Uzkimyosanoat»). Экономическая эффективность достигнута за счет замены привозимых из-за границы катализаторов местными, получением новых веществ и оптимизации технологических процессов.

Апробация результатов исследования.

Результаты исследования обсуждались на международных и республиканских конференциях в том числе: Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002, (San Diego, 2001; Chicago, 2001; Orlando, 2002; Boston, 2002; Orleans, 2003; Boston, 2007), USA: ACS Washington. 2002, the 39th IUPAC Congress and 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry (Канада), Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель» синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем (8-12 сентября 2014 год. г. Суздаль, Россия), Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии неперделных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» (Санкт-Петербург, 2014), «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Ташкент, 1995) и ряда Республиканских научно-практических конференциях (Ташкент, 2001, 2008, 2015; Ташкент 2016).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликована 60 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций 21; в том числе 14 в республиканских и 7 в зарубежных журналах.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Общий объём диссертации составляет 197 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость проведенных исследований, цели и задачи исследования, охарактеризованы объект и предмет исследования, показано соответствие работы важным направлениям развития науки и технологии республики, изложены научная новизна и практические результаты, объяснены научное и практическое значение полученных

результатов, приведены сведения о внедрении результатов исследования в производство, числе опубликованных работ и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Состав и свойства катализаторов для оксиконденсации и ароматизации метана, и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацетилена**» подробно изложены результаты проведённых исследований, проведён анализ иностранной и отечественной литературы. Данные объединены и сделаны научно-аналитические выводы, а также на основе данных литературы определены цели, задачи, актуальность и важность диссертационной работы.

Во второй главе диссертации «**Выбор состава катализатора для переработки метана и физико-химические свойства ингредиентов. Оборудование для проведения процесса и анализ продуктов реакции**» освещено оборудование для каталитической оксиконденсации и ароматизации метана, гидратации, гидрохлорирования, ацелирования ацетилена, а также изучение кинетических закономерностей, условия проведения процесса и методика анализа продуктов реакций, приведены результаты по синтезу катализаторов. Характеристики катализаторов изучены физико-химическими методами, изложены методы активации бентонита и керамзита, использованных в работе. Приведены условия регенерации катализатора (регенерация коксования зёрен катализатора проведена с использованием математической модели) и изучены его текстурные характеристики (табл.1. 1 и 2). Катализатор получен мокрым способом на основе «золь-гель» технологии. Выход продуктов реакции и состав определялись методом газожидкостной хроматографии. Удельная поверхность катализатора объём пор и распределение зёрен по размерам устанавливали при 196⁰С на приборе Micromeritics ASAP 2000 адсорбцией азота. Для каждого анализа использовано 0,25 г катализатора. Удельная поверхность катализатора определялась методом ВЕТ, распределение пор по размерам определялась методом ВЖН на основе областей изотермы сорбции азота. Накопление кокса определялось дериватографическим методом.

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов катализатора

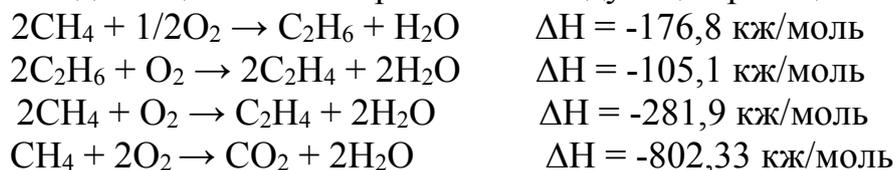
Образец	C, %	ρ , г/см ³	ρ , м ² /г	ρ , г/см ³	ε	α	V_{Σ}
(ZnO) _x :(CdO) _y :(ZrO ₂) _z /керамзит	-	0,875	1,37	2,87	0,361	0,523	0,38
ZnO-18*CdF ₂ -2*Cr ₂ O ₃ -5*Al ₂ O ₃ -75	5,88	0,879	1,49	2,80	0,410	0,468	0,31
(Mn ₂ O ₃) _x :(Na ₂ MoO ₄) _y :(ZrO ₂) _z	6,22	0,995	1,63	3,10	0,390	0,474	0,32
(Mn ₂ O ₃) _x :(ZrO ₂) _y :(KCl) _z	6,54	0,923	1,46	2,81	0,368	0,480	0,33
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	0,973	1,52	3,09	0,360	0,510	0,32

Таблица 2

Основные характеристики текстуры образцов катализатора

Образец	Кокс %	S _{ВЕТ} , мг/л	S _t , м ² /г	V _s (P/P ₀ =0,99) см ³ /г	V, см ³ /г	D, нм
(ZnO) _x :(CdO) _y :(ZrO ₂) _z /керамзит	-	2116	189	0,416	0,0073	8,8
ZnO-18, CdF ₂ -2, Cr ₂ O ₃ -5, Al ₂ O ₃ -75	5,88	1715	157	0,375	0,0058	9,6
(Mn ₂ O ₃) _x :(Na ₂ MoO ₄) _y :(ZrO ₂) _z	6,22	1685	159	0,370	0,0036	9,3
(Mn ₂ O ₃) _x :(ZrO ₂) _y :(KCl) _z	6,54	1815	175	0,371	0,0005	8,5
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	1605	157	0,315	0,0011	8,0

В третьей главе диссертации «Изучение процессов каталитической оксиконденсации, ароматизации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацетилен» изучены кинетические закономерности и предложены кинетические модели. Получение этилена из метана является одноступенчатой реакцией и проводится при атмосферном давлении. В процессе оксиконденсации метана протекают следующие реакции:



Этот процесс протекает через образование этана и при дегидрогенизации этана в активных центрах катализатора образуется этилен.

Реакция оксиконденсации метана проводится в стандартных условиях, характеризующихся следующими параметрами: температура процесса 750⁰С, объёмное отношение метан: воздух=1:2, объёмная скорость 1200час⁻¹. результаты изучения влияния компонентов катализатора на его активность приведены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость активности катализатора от состава при реакции оксиконденсации метана (Т=750⁰С; СН₄:воздух=1:2; V=1200 час⁻¹)

№	Состав катализатора	Конверсия СН ₄ , К%		Селективность, S%
		Общая	По С ₂ Н ₄	
1	Mn ₂ O ₃	33,5	13,0	35,8
2	Mn ₂ O ₃ *La ₂ O ₃	29,0	7,0	24,1
3	Mn ₂ O ₃ *PbO ₂	36,0	10,0	27,7
4	Mn ₂ O ₃ *KCl	51,0	24,0	47,0
5	Mn ₂ O ₃ *KBr	47,1	16,0	33,9
6	Mn ₂ O ₃ *KJ	38,0	14,0	38,0
7	Mn ₂ O ₃ *KCl*ZrO ₂	52,3	30,9	59,1
8	Mn ₂ O ₃ *KCl*BeO	45,0	21,0	46,6

Из таблицы видно, что добавление КСl к катализатору из оксида марганца (Mn₂O₃) даёт положительный результат. Введение в состав катализатора оксида циркония (IV) оказало положительное воздействие на активность катализатора.

При введении ZrO₂ в состав катализатора наблюдается увеличение выхода по этилену с 24,0% до 30,9%, селективности по этилену с 47% до 59,1%. В результате исследований выбран катализатор состава (Mn₂O₃)_x ·(KCl)_y ·(ZrO₂)_z. Синтез катализатора по «золь-гель» технологии обладает целым рядом преимуществ: простота используемого оборудования, экономичность, экологическая безопасность, низкая себестоимость, соответствие технологии. По этим причинам в качестве оптимального был принят катализатор обладающий полифункциональными свойствами состава (Mn₂O₃)_x ·(Na₂MoO₄)_y ·(ZrO₂)_z изготовленный по «золь-гель» технологии. Изучено влияние различных параметров

на конверсию метана и селективность процесса по C₂-углеводородам. При изучении влияния парциальных давлений реагентов на закономерности течения реакции менялось парциальное давление одного газа при постоянстве парциального давлений другого газа. Для постоянства линейной скорости вводилось необходимое количество чистого аргона. Для соблюдения постоянства удельной скорости объем катализатора соответствовал условиям исследования.

Таблица 4

Результаты исследований по изучению влияния парциального давления метана на выход продукта при различных температурах ($P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$;

$P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ МПа}$), кат: $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

W, мл/мл.кат.час	P_{CH_4} , МПа	$\eta(\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4)$, %			$\vartheta_{\text{C}_2\text{H}_4}$, мл/мл.кат.час		
		700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С	700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С
600	0,017	8,8	14,3	20,6	6,7	8,4	10,6
800	0,017	7,6	11,5	17,4	5,6	7,2	8,8
1000	0,017	6,7	9,1	13,5	5,2	6,4	7,6
1200	0,017	5,8	8,5	9,7	4,8	5,8	6,5
600	0,025	18,4	20,8	24,5	7,2	9,5	12,8
800	0,025	15,2	17,6	21,0	6,4	8,2	11,3
1000	0,025	13,0	15,2	18,6	5,6	6,4	10,0
1200	0,025	10,6	12,8	14,4	4,8	5,0	8,1
600	0,033	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,033	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,033	23,4	33,2	42,8	64,3	72,8	81,4
1200	0,033	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

Таблица 5

Результаты исследований по изучению влияния парциального давления кислорода на выход продукта при различных удельных объёмных скоростях и температурах

($P_{\text{общ}} = 0,1 \text{ МПа}$; $P_{\text{CH}_4} = 0,033 \text{ МПа}$); кат: $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

W, мл/мл.кат.час	P_{O_2} , МПа	$\eta(\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4)$, %			$\vartheta_{\text{C}_2\text{H}_4}$, мл/мл.кат.час		
		700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С	700 ⁰ С	750 ⁰ С	800 ⁰ С
600	0,010	17,2	20,8	24,6	9,8	12,3	14,5
800	0,010	14,8	18,4	21,2	8,2	10,0	11,3
1000	0,010	10,4	14,0	17,8	6,4	8,5	9,8
1200	0,010	7,7	11,2	15,5	4,9	6,0	7,5
600	0,012	20,5	23,8	27,2	15,0	20,4	24,8
800	0,012	18,2	20,0	24,5	13,2	17,5	19,9
1000	0,012	15,8	17,4	21,1	10,7	14,8	16,2
1200	0,012	13,9	16,2	18,7	8,5	11,2	13,8
600	0,014	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,014	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,014	23,4	33,2	42,8	34,3	72,8	81,4
1200	0,014	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

Результаты исследований по зависимости оксиконденсации метана от его парциального давления при различных температурах и объёмных скоростях

приведены в таблице 4. Из таблицы видно, что при увеличении парциального давления метана при постоянстве удельной объёмной скорости и температуры общая конверсия метана снижается.

Влияние парциального давления кислорода на кинетические закономерности оксиконденсации метана изучено при $700 \div 800^\circ\text{C}$ и относительной объёмной скорости $600-1200 \text{ час}^{-1}$. Парциальное давление кислорода изменялось с $0,014 \text{ МПа}$ до $0,01 \text{ МПа}$, при этом парциальное давление метана поддерживалось постоянным ($0,033 \text{ МПа}$). Полученные результаты приведены в таблице 5. Из таблицы видно, что с уменьшением парциального давления кислорода уменьшается общая конверсия метана, вместе с тем выход этилена и селективность также снижаются. Снижение соотношения $\text{CН}_4:\text{O}_2$ приводит к снижению конверсии метана и кислорода.

Доказано снижение выхода конечных продуктов при введении в реактор этана, этилена CO и CO_2 . увеличение времени контакта и температуры приводит к возрастанию конверсии метана и кислорода и понижению селективности по этилену.

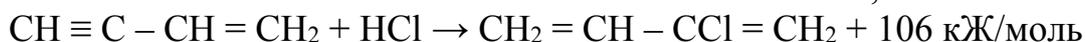
Каталитическая ароматизация метана. Из температуры известно, Мо-содержащие катализаторы обладают высокой каталитической активностью при реакции ароматизации метана без участия окислителей. Изучено влияние соотношения активных компонентов на активность и эффективность катализатора и доказана возможность достижения высокого результата при добавлении циркония в состав катализатора на основе молибдена. В результате исследований выбран катализатор оптимального состава $5,0\% \text{Mo} * 1,0\% \text{Zr} * 1,0\% \text{Zn}$ /бентонит. Изучена зависимость скорости реакции ароматизации метана без окислителя, выхода и селективности ароматических углеводородов, а также конверсии исходных веществ от температуры, объёмной скорости, времени контакта, высоты слоя катализатора, соотношения активных компонентов катализатора и выбраны следующие оптимальные условия реакции: $T=750^\circ\text{C}$, объёмная скорость $V_{\text{CН}_4} = 1000 \text{ час}^{-1}$, высота слоя катализатора 10 см . при использовании катализатора состава $5,0\% \text{Mo} * 1,0\% \text{Zr} * 1,0\% \text{Zn}$ /бентонит при $V_{\text{CН}_4} = 1000 \text{ час}^{-1}$, $T = 750^\circ\text{C}$ выход аренов составляет $40,4\%$.

Реакция гидрохлорирования ацетилен. Хлорвинил используется в промышленности для получения полихлорвинила а также различных сополимеров (хлористого винилидена, винилацетата, акрилонитрила, метилметакрилата и других).

Реакция гидрохлорирования ацетилен в общем виде можно записать как

$$\text{CН} \equiv \text{CН} + \text{HCl} \rightarrow \text{CН}_2 = \text{CНCl} + 112,4 \text{ кЖ/моль}$$

При синтезе хлорвинила протекают следующие побочные реакции:



Исследования по синтезу хлорвинила проводились в следующих стандартных условиях: $T=165^\circ\text{C}$, объёмное соотношение $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl}=1:1,1$ объём-

ная скорость $V=210 \text{ час}^{-1}$. катализатор изготовлен на основе «золь-гель» технологии.

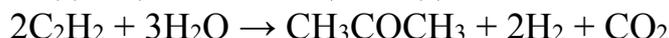
В таблице 6 приведены результаты изучения зависимости активности катализатора гидрохлорирования ацетилена от его состава. Из таблицы видно, что введение FeCl_3 и CuCl в состав катализатора из ZnCl_2 приводит к повышению выхода хлорвинила. В результате исследований выбран катализатор состава $(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$.

Таблица 6
Зависимость активности катализатора гидрохлорирования ацетилена от его состава

($T=165 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl} = 1:1,1$; $V = 210 \text{ час}^{-1}$)

№	Свойства катализатора	Конверсия C_2H_2 , К%		Селективность, S%
		Общая	По винилхлориду	
1	ZnCl_2	63,5	43,0	67,7
2	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{CdCl}_2)_y$	39,0	17,0	43,6
3	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{AlCl}_3)_y$	36,0	12,0	33,3
4	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{CuCl})_y$	68,5	47,8	69,8
5	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_2)_y$	52,3	31,6	60,0
6	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y$	77,8	56,0	72,0
7	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$	95,7	82,3	86,0
8	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{MgCl}_2)_z$	75,0	61,5	81,7
9	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{BeCl}_2)_z$	71,8	55,6	77,4

Каталитическая гидратация ацетилена. Реакцию каталитической гидратации ацетилена до ацетона в общем виде можно записать:



Образование ацетона объясняется следующим установленным механизмом реакции



Проведены исследования по выбору полифункциональных катализаторов для каталитической гидратации ацетилена до ацетальдегида и ацетона.

Состав и свойства синтезированных катализаторов приведены в таблице 7.

Таблица 7

Состав и свойства синтезированных катализаторов

№	Состав, % масс	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Время работы до регенерации, час	Выход ожидаемого продукта, %	
				CH_3CHO	Ацетон
1	$\text{ZnO} - 20, \text{AlF}_3 - 3, \text{Al}_2\text{O}_3 - 77$	135	72	10	82
2	$\text{CdF}_2 - 20, \text{Al}_2\text{O}_3 - 80$	186	96	75	5
3	$\text{CdF}_2 - 18, \text{AlF}_3 - 3, \text{Al}_2\text{O}_3 - 79$	210	96	82	3
4	$\text{CdF}_2 - 18, \text{AlF}_3 - 2, \text{Cr}_2\text{O}_3 - 5, \text{Al}_2\text{O}_3 - 75$	225	120	83	1,5
5	$\text{ZnO} - 18, \text{CdF}_2 - 2, \text{Cr}_2\text{O}_3 - 5, \text{Al}_2\text{O}_3 - 75$	165	120	3	86

В реакции гидратации ацетилена при прав реакции в одинаковых условиях в зависимости состава и природы катализатора образуется ацетальдегид или ацетон . например при составе 18 % CdF_2 , 2,0 % AlF_3 , 5% Cr_2O_3 , 75 % Al_2O_3

на кадмиевом катализаторе при 360-440°C и соотношении $C_2H_2:H_2O = 1:3$ до 1:5 образуется ацетальдегид. При добавлении к кадмий-хром-алюминиевому катализатору оксида или фторида цинка (катализатор №5) обеспечивается избирательное действие катализатора и направляется в сторону образования ацетона.

Изучалось влияние температуры, размеров катализатора, параметров реактора, и высоты слоя катализатора на течение процесса. Выход ацетилена возрастает до температуры 425°C. При дальнейшем повышении температуры вследствие конверсии ацетона в другие вещества его выход и селективность снижаются. Соединения кадмия являются сильными отравляющими веществами (ПДК 0,1 мг/м³). Поэтому исследованы активности катализаторов не содержащих кадмий для гидратации ацетилена. В таблице 8 приведены данные по влиянию активных компоненты катализатора на его активность.

Таблица 8

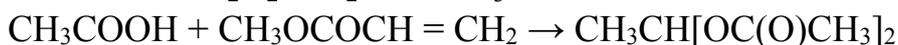
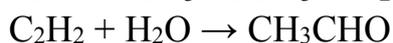
**Зависимость состава катализатора на выход продуктов
($T=425\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V_{C_2H_2} = 120\text{ час}^{-1}$)**

№	Свойства катализатора, % масс	Конверсия ацетилена, %	Состав катализата % масс	
			CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃
1	ZnO-15.0, Ni ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	92.0	8.0	68.6
2	ZnO-10.0, Co ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -85.0	78,6	10,4	65,8
3	ZnO-15.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	84.0	9.4	76.0
4	ZnO-10.0, Ni ₂ O ₃ -5.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	94.8	11.5	86.4
5	ZnO-10.0, Co ₂ O ₃ -5.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	80.4	8.0	60.8

Из таблицы видно, что на катализаторе №4 содержащем оксиды железа, цинка и никеля выход ацетона 86,4%, конверсия ацетилена составляет 94,8%. По результатам исследований выбраны следующие оптимальные условия каталитической гидратации ацетилена: мольное соотношение $C_2H_2:H_2O = 1:2$; $T=425^{\circ}\text{C}$; $V_{C_2H_2} = 120\text{ соат}^{-1}$; кат: ZnO-10.0, Ni₂O₃-5.0, Fe₂O₃-5.0, Al₂O₃-80.0. Из констант кинетических уравнений рассчитанных для разных температур найдена энергия активации реакции $E_a = 28,6\text{ кЖ/моль}$ каталитическое ацетилирование ацетилена. Реакцию можно представить следующим уравнением:



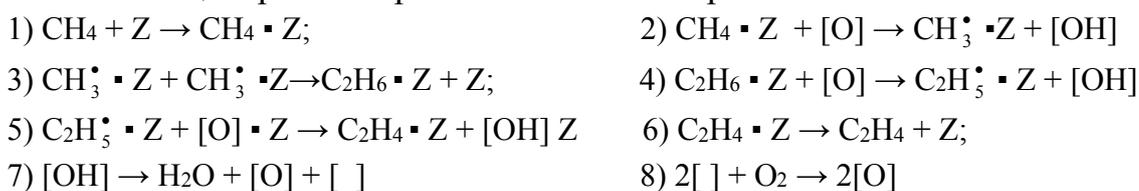
При ацетилировании ацетилена протекают следующие побочные реакции



При изучении зависимости выхода продукта о селективности процесса, а также конверсии исходных веществ от мольных соотношений $C_2H_2:CH_3COOH$ при использовании катализатора состава ZnO:CdO:ZrO₂/керамзит оптимальными оказались $T=185^{\circ}\text{C}$, $C_2H_2:CH_3COOH=4:1$, $V_{C_2H_2}=280\text{ час}^{-1}$. При этом общая конверсия CH_3COOH составляет 85,4%, а по винилацетату 79,8%.

При изучении зависимости выхода продукта при винилировании уксусной кислоты от температуры 150-240⁰С найдено, что выход винилацетата растёт до 185⁰С, а при возрастании температуры выход уменьшается. При температурах выше 185⁰С вследствие разложения винилацетата и образования побочных веществ наблюдается снижение выхода продукта.

Кинетические модели реакций: поскольку реакция каталитической оксиконденсации метана протекает при высоких температурах она может быть описана кинетическими уравнениями, соответствующими механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Согласно результатам наших исследований, реакция оксиконденсации метана протекает по гетерогенному механизму. Дегидрогенизация этана с образованием этилена при температурах выше 700⁰С протекает активных центрах поверхности катализатора:

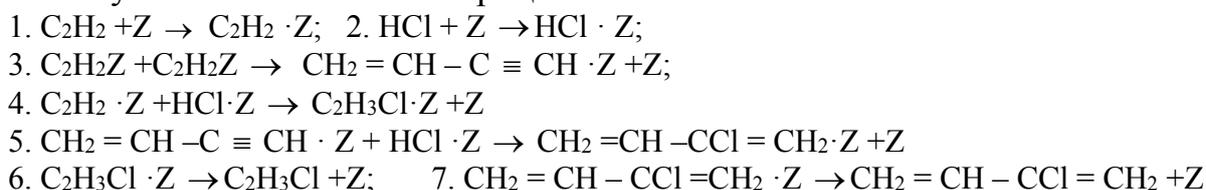


По результатам исследований предложено кинетическое уравнение, удовлетворяющее реакции оксиконденсации метана на катализаторах $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ и $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ в условиях дифференциального реактора:

$$W = \frac{k \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2} \quad (1)$$

Найдено, что энергия активации процесса на катализаторе $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ $E_a = 33,8$ кЖ/моль, а на катализаторе $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ $E_a = 29,8$ кЖ/моль.

Кинетика и механизм парофазного каталитического гидрохлорирования ацетилен: результаты всестороннего изучения кинетических закономерностей гидрохлорирования ацетилен в условиях дифференциального реактора на выбранном катализаторе $(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$ позволили предложить ступенчатый механизм процесса:



Здесь: Z- активный центр катализатора.

Анализ опытных и литературных данных установлено, что закономерностям реакции отвечает следующее кинетические уравнение.

$$W = \frac{k_H \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{HCl}}}{1 + b_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_2} + b_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{HCl}}} \quad (2)$$

Доказано, что энергия активации процесса равна 27.8 кЖ/моль.

Кинетика и механизм реакции каталитической гидратации ацетилен. На основе изучения кинетических закономерностей реакции каталитической

гидратации ацетилена с получением ацетона предложено следующее кинетическое уравнение

$$K_p = \frac{P_{C_3H_6O} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{C_2H_2}^2 \cdot P_{H_2O}^3} \quad (3)$$

Найдена энергия активации реакции $E_a = 28,6$ кЖ/моль.

Каталитическое ацелирование ацетилена. По результатам изучения зависимости скорости реакции ацелирования ацетилена от парциального давления исходных веществ, объёмной скорости и температуры и хроматографический анализ установлено, что реакцию удовлетворяет следующее уравнение:

$$W = \frac{k(P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH})}{(1 + b \cdot P_{CH_3COOH})}; \quad (4)$$

Определена энергия активации реакции на катализаторе ZnO:CdO:ZrO₂/керамзит $E_a = 29.2$ кЖ/моль.

В четвертой главе «**Моделирование и оптимизация процессов каталитической оксиконденсации и ароматизации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацетилена и реакторов**» рассмотрены вопросы оптимизации каталитических процессов, установок теплообмена, адиабатических реакторов с неподвижным слоем катализатором, каталитической ароматизации и оксиконденсации метана, гидрохлорирование, гидратация, ацелирование ацетилена.

В реакторах с идеальным вытеснением состав реагентов и температура потока меняются по длине оборудования (или время контакта). Поэтому математическая модель процесса записывается в виде уравнений материального и теплового баланса:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A; \quad \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \quad (5)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{(Q_1 \cdot k \cdot C_A - Q_2 \cdot k_2 \cdot C_B) \cdot RT / p}{C_p} \quad (6)$$

Термодинамическое обоснование реакций важно с точки зрения выбора оптимальных условий процесса. При $P < 0,5$ МПа константа равновесия находится по формуле $K_p = K_f = e^{-\Delta G / (RT)}$.

Максимальный выход в данных условиях по константе равновесия рассчитывается по формуле

$$x = \sqrt{K_p / (P + K_p)} \quad (7)$$

Исходя из результатов от 427^oC до 527^oC в этом интервале $\Delta G < 0$ процесс гидратации протекает самопроизвольно. При 0,1 МПа и температуре 427-527^oC максимальный выход при равновесии 98,3%.

Термодинамический анализ реакции оксиконденсации метана: рассчитанные значения тепловых эффектов и энергий Гиббса различных реакций приведены в таблице 9.

Значение адиабатического нагрева смеси газов является важной характеристикой реактора. На основе теплового баланса слоя катализатора при различном соотношении метан: кислород адиабатический нагрев смеси газов рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{вх}} \sum (C_{i \text{ вх}} \cdot H_i^{T_{\text{слой}}}) - W_{\text{вых}} \sum (C_{i \text{ вых}} \cdot H_i^{T_{\text{слой}}}) = W_{\text{вх}} \cdot \int_{T_g^0}^{T_{\text{кат.макс}}} \sum (C_{i \text{ вх}} \cdot C_{p,i}^T) dT \quad (8)$$

Результаты расчёта приведены на рис 1.

Таблица 9

Рассчитанные тепловые эффекты и энергии Гиббса различных реакций

№	Реакции	ΔH_{298}^0 ; кЖ/моль	ΔG^0 , кЖ/моль
1	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-176,6	-197,296
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-104,7	-363,242
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-281,314	-280,06
4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,162	-937,574
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-801,724	-1006,544
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1321,716	-1286,186
7	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-518,738	-609,026

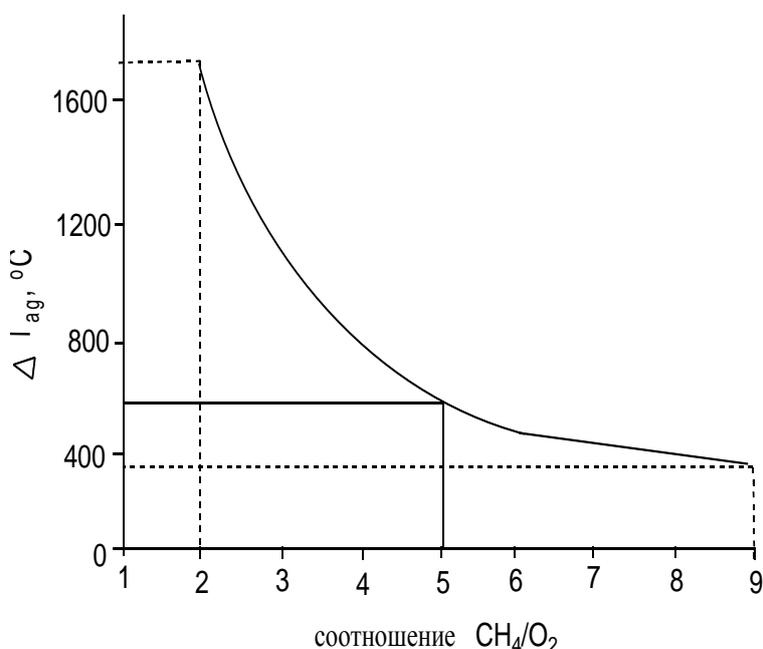


Рис.1. Связь между адиабатическим нагревом и соотношением $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в исходной смеси при $P=0,1$ МПа

Из рисунка видно, что с увеличением количества метана адиабатический нагрев снижается. Например, селективность по этилену при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ оптимальных условиях адиабатический нагрев составляет 690°C . При соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=5$ адиабатический нагрев 575°C . При достижении количества метана 90% адиабатический нагрев снижается до 325°C .

Таблица 10

Показатели процесса в ступенчатом адиабатическом реакторе

P, МПа	CH_4/O_2 моль	$T_{\text{вх}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{вых}}, ^\circ\text{C}$	$\sum \tau, \text{сек}$	$K_{\text{O}_2}, \%$	$K_{\text{CH}_4}, \%$	Выход	
							C_2	C_2H_4
0,1	5	800	1000	0,13	95,6	44,8	43,2	40,3

Известно, что реакторы адиабатического типа широко используются для проведения каталитических процессов, а селективность процессов мало меняется при изменении температуры в широких пределах. Преимущество таких реакторов заключается в низкой металлоёмкости 2-3 т/м³ (кат), дешевизне и простоте конструкции. А недостатками являются протекание реакции с высоким тепловым эффектом и неоднородностью катализатора по всей толщине слоя катализатора. Как было отмечено выше, при соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=5$ адиабатический нагрев газовой смеси составляет 575⁰С. С учётом высокого приближения, оказалось возможным проведение оксиконденсации метана в 4-5 ступенчатой установке. Проведение процесса при этих условиях считается наиболее эффективным.

Для теоретического расчёта коэффициента молекулярной диффузии пользовались уравнением

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \frac{[(M_A + M_B) / M_A \cdot M_B]^{0,5}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (9)$$

Число Шервуда для ламинарного режима $Sh = 0,42 \cdot S_C^{0,2} + 0,57 \cdot Re^{0,5} \cdot S_C^{0,33}$. Число Шмидта: $Sc = v_{\text{смесь}} / D_m^T$;

Оптимизация рабочих параметров оборудования для каталитической ароматизации метана: при оптимизации рабочих параметров оборудования для каталитической ароматизации метана нелинейные уравнения теплового баланса для газового прогревания выведено эндотермического генераторов:

$$[(1-x)q_{x_1} + q_1 \cdot x] \eta^* + C_{III} \cdot t_{III}^* + C_B \cdot t_B^* = q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{III}^L}{r_{III}^0}\right) \cdot x + C_{ПК} \cdot t_{ПК} \cdot x \quad (10)$$

Максимальное значение доли метана (x) зависит от следующих параметров: скорости образования продуктов, высоты слоя катализатора и его измельчённости, констант скоростей побочных реакций, отношению компонентов вносимых в реактор, удельной поверхности катализатора. Для метана рассчитывается по следующему уравнению:

$$x = \frac{q_{x_2} \cdot \eta^* + C_{III} \cdot t_{III}^* + C_B \cdot t_B^*}{q_{x_1} \cdot \eta^* + C_{ПК} \cdot t_{ПК} + q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{III}^L}{r_{III}^0}\right) - q_{x_1} \cdot \eta^*} \quad (11)$$

Экономия тепла (метана) в эндотермическом генераторе рассчитывается по уравнению

$$\Delta b = \left(\frac{\eta_k^{\text{оптимал}} - \eta_k}{\eta_k^{\text{оптимал}}} \right) \cdot 100 = \frac{|x^{\text{оптимал}} - x|}{x^{\text{оптимал}}} \cdot 100 \quad (12)$$

Математическое моделирование реактора оксиконденсации метана: при моделировании реактора использована модель изотермического реактора идеального вытеснения:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = r_i \text{ в } y_i(0) = y_i^0$$

Здесь: τ - условное время контакта; r_i - скорость образования i -того компонента.

При избытке количества метана лимитирующей стадией является диффузия кислорода к поверхности катализатора. Концентрация и парциальное давление кислорода на поверхности зерна найдены по уравнению:

$\beta(C_{O_2}^b - C_{O_2}^s) = R_{O_2}^s$; изменение общего давления по слою рассчитано по уравнению Эргана: $\frac{\Delta P}{L} = f \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{\rho \cdot U^2}{2}$.

Для несферических частиц коэффициент гидравлического сопротивления рассчитали по уравнению $f = \frac{38,4}{Re} + 0,586$ здесь $Re_p = \frac{4u}{v_{смесь} \cdot \alpha}$. В автоматическом режиме всё выделяющееся тепло направляется на обогрев газа подаваемого в реактор. Поэтому температуры подаваемого и выходящего газа связаны между собой уравнением теплового баланса катализатора (8). Для определения зависимости показателей процесса от коэффициента массопереноса и других параметров были установлены основные показатели реактора получения этилена оксиконденсацией метана. Результаты приведены в таблице 11.

Таблица 11

Основные показатели реактора оксиконденсации метана (ОКМ)

Параметры	ОКМ
Характерные размеры частиц, d_p , мм	5,0
Толщина слоя, h , м/сек	2,0
Скорость газа, u , м/сек	0,36
Условное время контакта, τ , сек	0,13
Конверсия, X , %	95,6
Микрокинетическая константа скорости, ω , c^{-1}	36,7
Коэффициент массообмена, β , c^{-1}	44,0
Кинетическая константа скорости, k , c^{-1}	220,0
Отношение констант, k/β	5,0
Относительный выход по C_2 , $g_{сол}$, т/м ³ ·час	1,9

Значит процесс оксиконденсации метана можно проводить в одноступенчатом адиабатическом реакторе, автотермическом режиме при условии внешней диффузии с эффективным диаметром зёрен катализатора 5,0 мм и линейной скорости газа 0,36 м/сек. В выбранном режиме удельная эффективность катализатора по C_2 составляет 17290 (C_2)/м³·час (по этилену - 16253,5 кг/м³·час). При этом толщина слоя катализатора 2,0 см. Значит при единице мощности установки по этилену 16253,5 тысяч кг/год удельный расход метана составит 360 нм³/м²·час.

Следует подчеркнуть, что мощность реактора оксиконденсации метана можно увеличить за счёт увеличения давления в системе. Например, при увеличении давления до 0,5 МПа единичная мощность реактора реакции оксиконденсации составит приблизительно 33800 тыс.кг/год. Основные конструкционные характеристики реактора приведены в таблице 12.

Таблица 12

Основные конструкционные характеристики реактора

Основные характеристики реактора	Значения
Мощность по C_2 (этилен), тыс.кг/год	17280,0(16253,5)
Диаметр установки, м	7,9
Удельный расход метана, нм ³ /м ² ·час	380
Концентрация кислорода, % об	16253,5

Моделирование реактора процесса каталитического гидрохлорирования ацетилена: время доставки реагентов в реактор с идеальным вытеснением в необратимых реакциях 1-го порядка с изменением объема рассчитывается по следующей формуле:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \beta) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \beta x_A \right]$$

Время пребывания любого зерна в реакторе идеального вытеснения одинаково и равно общему времени нахождения реакционной смеси. Для реакций первого порядка на основе материального баланса предложено следующее уравнение.

$$C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_{an}}{dx} \right) + \int_0^1 C_a \cdot K \cdot \tau \cdot dx = C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dc_{an}}{dx} \right)$$

Справедливость предложенного интегрального уравнения доказывает совпадение расчётов для реакций первого порядка и известных аналитических расчётов. Аналитически доказано равенство отношений градиентов концентраций на входе и выходе реактора с идеальным вытеснением (таблица 13)

Таблица 13

Основные расчетные параметры реактора гидрохлорирования ацетилена

Названия параметров и единицы измерения	Реактор идеального вытеснения
Последняя относительная концентрация на выходе	0,002
Максимальная температура, °С	189,6
Длина высокотемпературной трубки, м	0,58
Средняя температура реакционного газа	121,2
Среднее значение коэффициента теплопроводности	33,5
Среднее время нахождения газа в трубке, сек	3,58

Математическое моделирование и оптимизация процесса синтеза винилацетата. Активность и селективность обеспечивают скорость и качество течения реакции. Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты проводится на неподвижном слое катализатора в трубкообразном реакторе с идеальным вытеснением (таблица 14).

Таблица 14

Основные параметры работы трубчатого реактора для производства

винилацетата

T, °С	P, МПа	$U_{g-p.mg}$, м/с	Переносчик тепла	G, тыс. тонн/год	D, м	h, м	N, мин штук
170-200	0,1	0,60	Кипящая вода	50	2,5	6,5	4,7

С учётом дезактивации катализатора идеальную математический модель реактора с идеальным вытеснением для синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты можно представить в следующем виде

$$\frac{\partial x}{\partial l} = \frac{\Theta(v+1)}{v_{объем}} r(m, V_{объем}, T, x); \quad \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \Theta k_p (T)$$

При условии приближения: $x(0, t) = 0; t \in [0, t_k]; \quad \Theta(l, 0) = \Theta_0; l \in [0, l_p]$

В пятой главе диссертации «Технология создания катализаторов и процессов каталитической ароматизации оксиконденсации метана и гидрохлорирования, гидратации, ацелирования ацетилен» освещены технология получения катализаторов для получения этилена оксиконденсацией метана, получения хлорвинила и хлоропрена каталитическим гидрохлорированием ацетилен.

Основным элементом технологической схемы является реактор и качество вырабатываемой продукции зависит от его совершенства.

Для установления оптимальных параметров процесса изучена кинетика реакций в дифференциальном реакторе и созданы модели реакторов и оптимизированы процессы и предложены более совершенные технологии изучаемых процессов и используемых катализаторов.

Технология производства этилена оксиконденсацией метана.

Технологическая схема получения этилена из природного газа и воздуха приведена на рис.2.



Рис. 2. Технологическая схема получения этилена из природного газа и воздуха

Схема состоит из двух стадий:

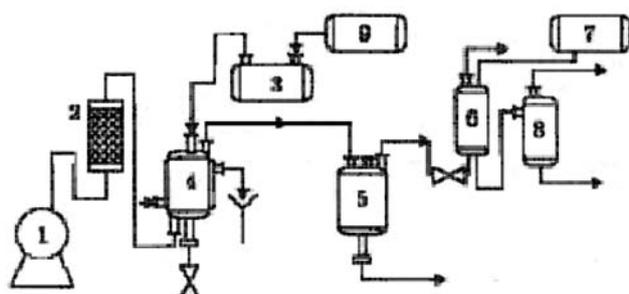
А. Основные стадии:

- 1) оксиконденсация природного газа;
- 2) абсорбция этилена;
- 3) десорбция этилена.

Б. Вспомогательные стадии:

1. Регенерация адсорбента

Технология процесса совместного синтеза хлорвинила и хлоропрена (Рис.3)

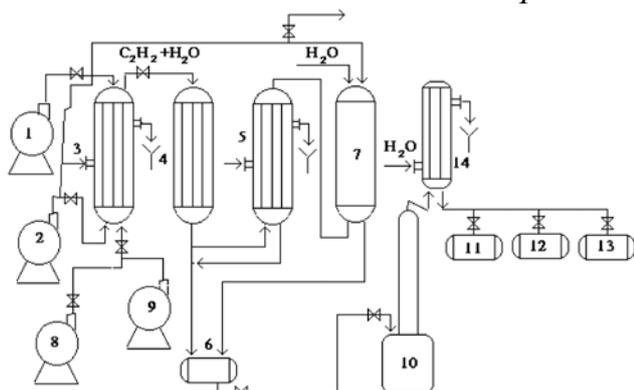


Технологическая схема состоит из линий получения хлорвинила и хлоропрена.

- 1-газольдер для ацетилен, 2-теплотязатель,
- 3-ёмкость с хлоридом кальция 4,5-реакторы,
- 6-адсорбционная колонка, 7-ёмкость для раствора щёлочи, 8-десорбер,
- 9-ёмкость для соляной кислоты.

Рис.3. Технологическая схема совместного производства хлорвинила и хлоропрена

Технология производства ацетона (Рис.4)



- 1-насос; 2-источник ацетилена; 3,5,14-теплообменники;
4-реактор; 6-ёмкость для сбора катализата;
7- абсорбционная установка; 8-воздуховод;
9-источник азота; 10- ректификационная колонка;
11-ёмкость для ацетальдегида; 12-ёмкость для ацетона;
13-ёмкость для остатка.

Рис.4. Технологическая схема производства ацетона

Технология производства винилацетата (Рис.5)

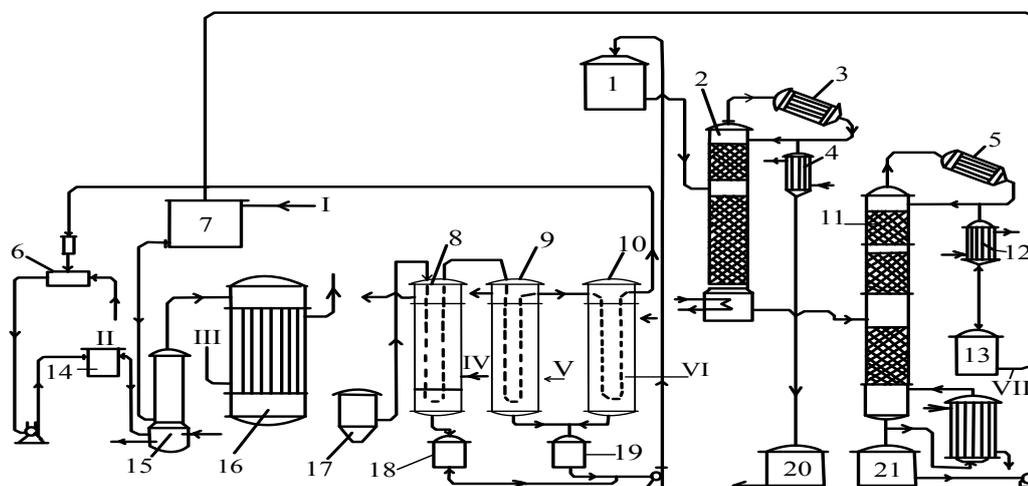


Схема: I – уксусная кислота; II – ацетилен; III –масло; IV – вода; V – раствор соли, - 15⁰С; VI – солёная вода, -40⁰С; VII – винилацетат.

Обозначения: 1-сосуд для винилацетата; 2,11-ректификационные колонны, 3,5-дефлегматор; 4,8,10,12,18,19-охладители, 6-ацетиленовый генератор; 7-уксусная кислота; 9-солёный раствор; 13,20-накопители, 14-очиститель; 15-испаритель; 16-реактор; 17-ловушка; 21-ёмкость

Рис.5. Технологическая схема получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты парофазным методом.

Получение винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты производится на катализаторе $(ZnO)_x \cdot (CdO)_y \cdot (ZrO_2)_z$. В процессе реакции активность катализатора снижается. Основная причина снижения-разложение ацетата цинка и конденсация побочных продуктов (ацетон, ацетальдегид и других) в порах катализатора. Введение ZrO_2 снижает образование побочных продуктов и предупреждает образование смолы при их конденсации в порах катализатора, а это приводит к увеличению времени работы катализатора.



Винилацетат очищается от не вступившей в реакцию уксусной кислоты и примесей методом абсорбции (в качестве адсорбента для уксусной кислоты используется газопаровой конденсат реактора, или в качестве внешнего адсорбента применяется ксилол).

ВЫВОДЫ

1. Предложены катализаторы, обладающие термической устойчивостью, высокой активностью, селективностью и эффективностью, с низкой коксуемостью для различных процессов из местного сырья: для оксиконденсации метана-состав $[(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z]$ и $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$; для каталитической ароматизации [5,0% Mo*1,0% Zr*1,0% Zn/бентонит], для каталитического гидрохлорирования $[(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z]$, [(18,0 % CdF_2 , 2,0 % AlF_3 , 5,0 % Cr_2O_3 , 75,0 % Al_2O_3 и 10,0 % ZnO , 5,0 % Ni_2O_3 , 5,0 % Fe_2O_3 , 80,0 % Al_2O_3)], для реакции ацетилирования $[(\text{ZnO}:\text{CdO}:\text{ZrO}_2/\text{керамзит})]$.

2. Изучены кинетические закономерности указанных реакций на полученных катализаторах в условиях дифференциального реактора, определены оптимальные условия протекания реакций, предложены механизмы изученных реакций, выбраны кинетические уравнения, отображающие процесс и обоснована их адекватность.

3. Подобраны физико-химические и термодинамические основы обеспечения установками и приборами для эффективной технологии переработки метана и на основе нелинейных уравнений кинетического и теплового баланса, оптимизированы технологические параметры процесса на плотном слое катализатора.

4. Создана математическая модель реактора с идеальным вытеснением, позволяющая рассчитать конверсию и селективность процессов и выход продукта при различных условиях протекания реакций оксиконденсации метана, гидрохлорирования ацетилена, а также созданы научные основы проведения реакций в одноступенчатом адиабатическом реакторе в режиме внешней диффузии.

5. Проведено математическое моделирование реакторов процессов получения этилена оксиконденсацией метана и жидких топлив ароматизацией, а также получения ацетона гидратацией, хлорвинила и хлоропрена гидрохлорированием, винилацетата-ацетилированием.

6. Выбраны кинетические модели реакций на основе изучения реакций на созданных катализаторах и предложены механизмы течения реакций, а также на основе анализа кинетических моделей процессы оптимизированы и выбран оптимальный тип реактора; на основе математической модели реактора выбраны оптимальные размеры слоя и зёрен катализатора.

7. Предложены усовершенствованные, малоотходные, энерго- и ресурсосберегающие технологии получения этилена оксиконденсацией метана, ацетона гидратацией ацетилена, хлорвинила и хлоропрена гидрохлорированием и винилацетата ацетилированием ацетилена.

8. Предложены разные катализаторы для получения различных продуктов, изготовлены их технологические регламенты и внедрены в производство в АО «Навоиазот»: для производства этилена из природного газа марганец-калий-цирконий-керамзитовый; для синтеза этилена из природного газа марганец-молибден-натрий-цирконий-керамзитовый; для получения ацетона из ацетиленов кадмий-хром-фтор-алюминиевый; для получения ацетона из ацетиленов железо-цинк-никель-керамзитовый; получения винилацетата из ацетиленов цинк-кадмий-цирконий-керамзитовый катализаторы.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCES 14.07.2016.T.08.01 AT TASHKENT CHEMICO-
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICO-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

FAYZULLAYEV NORMUROT IBODULLAYEVICH

**TECHNOLOGY DEVELOPMENT FOR THE PRODUCTS OBTAINED
FROM METHANE**

**02.00.14- Technology of organic substances and materials on their basis
(technical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent city – 2016

The theme of doctoral dissertation is registered by 30.06.2015/B2015.2.T478 at the Higher Attestation Commission at Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan.

The doctoral dissertation was carried out in Tashkent Chemico-technological Institute.

The abstract of the dissertation are given in three languages (Uzbek, Russian and English), is available on the website of the scientific Council at www.tkti.uz and the website of the Information-Educational Portal «ZIYONET» at www.ziyonet.uz

Official opponents: **Makhsuimov Abdukhamid Gafurovich**
doctor of chemical sciences, professor

Ikramov Abduvaxob Ikramovich
doctor of technical sciences, professor

Akbarov Khamdam Ikramovich
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: **Uzbekistan chemistry-pharmaceutical scientific-research
institute**

Defense of dissertation will be carried at «____» _____ 2016 in «____» houres on the meeting of scientific counsel 14.07.2016.T.08.01 at Tashkent Chemico-technological Institute. (Adress: 100011, Tashkent, district Shaykhontohur, street Navoi 32. Phone: (998-71) 244-79-20, fax: (998-71) 244-79-17, E-mail: info@mail.uz).

Doctor dissertation has been registred in Informational–resource center of Tashkent Chemico-technological Institute under № _____ (100011, Tashkent, district Shaykhontohur, street Navoi 32. Phone: (998-71) 244-79-20).

Abstract of dissertation has been distributed «____» _____ 2016 year.
(Protocol of distribution № _____ from _____ 2016 year.).

S.M.Turobjonov

Deputy chairman of scientific council by conferment of
scientific degree of doctor of sciences, d.t.s. , professor

A.S.Ibodullayev

Scientific secretary of scientific council by conferment of
scientific degree of doctor of sciences, d.t.s., professor

G.R.Rakhmonberdiyev

Chairman of scientific seminar at scientific council by
conferment of scientific degree of doctor of sciences, d.ch.s.,
professor

INTRODUCTION (Annotation of doctoral dissertation)

Actuality and claiming of dissertation theme. At present time the natural gas reserves all over the world is 144 trln.m³, of which 1.5-2.0% exposed to chemical processing. Development of catalysts and technological processes meeting modern requirements for the processing of natural gas is an actual problem of today. At present, on a world scale a demand for ethylene is 150 mln. tons, vinyl chloride - 42 mln. tons, vinyl acetate - 3.8 million tons¹.

After achieving the independence of our republic turned actual development of technologies producing substances, imported from abroad for currency: for example, acetone, vinyl acetate, vinyl chloride, ethylene, liquid fuel. Therefore, special consideration is given to the development of the catalysts with high-efficiency, selectivity, steadiness, stability, strength, active and cheapest having a low cokability for catalytic oxycondensation, aromatizing methane, as well as hydrochlorination, hydration and acetylation of acetylene. At the same time, is conducted a study on the optimization of catalytic systems for maximum yield, modeling technological processes and reactors, the development of energy and resource saving, waste-free technologies.

Today, in order to develop on a world scale acetone, vinyl acetate, vinyl chloride, ethylene, liquid fuel is being paid a particular attention to the solution of the following tasks: catalytic oxycondensation of methane; hydrochlorination, hydration and acetylation of acetylene. Establishing the physicochemical and thermodynamic foundations of an effective technology and providing with equipment, creating a mathematical model of the reactor with the ideal allocation, establishment of optimum technological parameters and development of energy and resource saving technologies for the production of the abovementioned products.

The research of the dissertation in significant level promotes the solution of the tasks, set out in normative legal documents, dedicated to such activities: Orders of the President of the Republic of Uzbekistan dated July 15, 2008 DP-916- «Additional measures to promote the implementation of the innovation projects and technologies in production» and the DP-1071 of March 11, 2009 «The program of measures to intensify the construction of chemical plants and mastering the production of new chemical products », and DP-1072 of March 12, 2009 « On program measures of important projects realization on modernization, technical and technological upgrading of production» and also other normative-legal acts concerning the given activity.

Conformity of research with priority directions of development of science and technologies of the Republic. The given research was completed, according to the priority directions of science and technologies development VII «Chemical technology and nanotechnology».

¹ I.V.Oshanin, L.G.Bruk, O.N.Temkin. Alternative methods of preparation of the products of the main organic synthesis. M. MITKhT, 2002, p.106 (Russian).

Review of foreign scientific researches on the dissertation theme².

Scientific researches directed to the developing the catalysts for reactions of catalytic oxicondensation and aromatization of methane, are carried out in the world's leading centers and institutions of higher education. Such as the Tokyo National University, Japan Petroleum Institute (Japan), Chicago University (USA), Royal Military College of Canada (Canada), French Petroleum Institute (France), Australian Institute of Petroleum (Australia), Research Institute of Petroleum Processing (Germany), Indian Institute of petroleum (India), the Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Russian Federation, Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Russian Federation, the Russian Institute of oil and gas named after M.Gubkin.

As the result carried out in the world significant advances in research on the catalytic policondensation and aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene conducted all over the world. Including were established a technology for producing ethylene by methane oxicondensation (Russian University of Oil and Gas named after Gubkin) (Siberian department of the Institute of Catalysis named after G.K.Boreskov AS RF); created a new catalyst for the production of ethylene (Institute of electrochemistry and organic catalysts, Kazakhstan), (Texas A & M University, USA); proposed a technology of production of C₂-hydrocarbons (Chemical Engineering Department, Hacettepe University (Ankara-Turkey); established the catalyst composition based on zeolite compounds for the production of ethylene (Institute of Oil and Gas named after Gubkin, Institute of Catalysis of the AS RF), (Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong (China), created a catalyst with the composition NaWMn/SiO₂ (Lanzhou Institute of Physical chemistry, Korea).

In the world the researches are carried out in main areas of technology for producing ethylene, liquid fuel from methane and vinyl chloride, acetone and vinyl acetate from acetylene. These directions are: oxicondensation and aromatization of methane; hydrochlorination of acetylene; creating a catalyst for the reactions of hydration and acetylation with high efficiency, selectivity, activity and stability; modeling and optimization of technological parameters of the reactor for introduction in industrial processes for producing ethylene from methane.

Degree of study of the problem. Scientific investigations on the production of C₂ hydrocarbons by catalytic oxicondensation of methane, increase of catalyst efficiency, optimization of the production process of ethylene, organization of ethylene production conducted by Kh.M. Minachev, M.Yu.Sinev, O.V. Krylov, A.G. Dedov, V.A. Menshikov, Y.L. Jong, A.Z. Dorogochinsky, M. Guisnet, T.N. Bondarenko, M.A. Kapustin, A.S. Loktev, O.N. Temkin, B.A.Trofimov,

² Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method // Applied Catalysis A: General. 2013. Vol. 452. P. 147-154; Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синева М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности окисления этилена в условиях реакции окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 498–505; Xin Y., Song Z., Tan Y.Z., Wang D. The directed relation graph method for mechanism reduction in the oxidative coupling of methane.//Catalysis Today. –2008. 131 (1) –p.483-488; Тёмкин О. Н., Абанто-Чавез Х. Й., Хоанг Ким Бонг. «Кинетические модели синтеза винилацетата на цинкацетатных катализаторах нового поколения»//Кинетика и катализ, 2000 г., № 5, т. 41, с. 701-718;

R.M. Flid, L.B. Fisher, I.L. Kotlyarevsky.

As the result catalysts with high efficiency, selectivity and activity for the catalytic aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene have been created and implemented in the production by Kh.M. Minachev, M.Yu. Sinev, O.V. Krylov, A.G. Dedov, V.A. Menshikov, Y.L. Jong. Catalysts for aromatization of methane and technologies have been proposed and implemented in the production by Kh.M. Minachev, A.Z. Dorogochinsky, M. Guisnet, T.N. Bondarenko, M.A. Kapustin, A.S. Loktev. Hydrochlorination reaction, hydration, acetylation of acetylene were studied by O.N. Temkin, B.A. Trofimov, R.M. Flid, L.B. Fisher, I.L. Kotlyarevsky.

Creating catalysts for methane aromatization and oxicondensation and hydrochlorination, hydration, acetylation acetylene with high efficiency, selectivity, high stability, stability, strength, cheap and active low coking is actual and modern. At the same time, the need to optimize the catalytic equipment to maximize the yield of products, creating energy and resource saving, non-waste technologies and their introduction into production are essential and have significant value.

Connection of dissertation theme with researches of high educational institution. Dissertation research was carried out at Tashkent Chemicotechnological Institute under the plan of research works «FTD-31-25», «Study of catalytic reactions of oxymethylation of organic compounds» (1995-1997), based on fundamental project IK 2012-5 «Implementation of technological scheme of ethyl acetate production from local raw materials and industrial wastes» (2013-2014).

The aim of the investigation is to establish the composition and development of the technology for producing a catalyst with high efficiency and low coking processing for processing methane, as well as modeling and optimization of technological parameters of the reactor.

The objects of the research:

finding the optimal composition and development of technology for producing a catalyst with high activity, thermal stability, efficiency, selectivity and low cokability, as well as establishment of the influence of the catalyst composition and reactions products to the oxicondensation and aromatization of methane, hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene;

to study catalyst stability against its deactivation and on the basis of the studying the kinetics of coke formation, to set regeneration conditions, to study the physico-chemical properties of the catalyst and thermodynamic substantiation of the reaction proceeding;

on the basis of studying the kinetics of processes involving created catalysts to create a kinetic model and propose a mechanism of the process; based on the analysis of the kinetic model to optimize the process and select the type of reactor; based on a mathematical model of the reactor to establish the thickness of the catalyst layer and the optimum size of the grains;

establishing the optimal technological parameters for conducting the process of catalytic oxicondensation of methane, providing with optimal technology and equipment of physical and chemical bases, the creation of a mathematical model of a

reactor of ideal exclusion and the establishment of optimal technological parameters of the process;

creating catalysts and technologies for the production of ethylene, the liquid fuel, vinyl chloride, acetone, vinyl acetate.

Objects of the research: natural gas, air, acetylene, keramzit, bentonite, aromatic hydrocarbons, vinyl chloride, chloroprene, acetone, acetaldehyde, vinylacetate.

The subject of the research: catalytic oxicondensation and aromatization of methane, as well as hydration, hydrochlorination and acetylation of acetylene.

Research methods: in the dissertation were used physico-chemical analyses, gas chromatography, scanning electron microscopy, IR-spectroscopy and powder X-ray diffraction analysis.

Scientific novelty of dissertational research is as follows:

studied the kinetic objective laws of reactions with the presence of the catalyst obtained under a differential reactor, found optimum conditions of processes flow, proposed the mechanisms of occurrence of studied reactions, selected kinetic equations presenting the process and tested their adequacy;

it was thermodynamically justified flow of the reactions of catalytic oxicondensation and aromatization of methane, as well as hydration, hydrochlorination and acetylation of acetylene;

created physico-chemical and thermodynamic bases of efficient technology and equipment for processes of processing methane and optimized technological parameters of equipment with a solid catalyst bed; developed the process technology of catalytic oxicondensation of methane in a single-stage adiabatic equipment operating in the mode of external diffusion; established the composition and technology of obtaining a catalyst with a strong selective effect and highly operability for obtaining C₂ and aromatic hydrocarbons from methane and increase the yield of products in the synthesis of vinyl chloride, acetone and vinyl acetate from acetylene.

The technological parameters of the synthesis of ethylene, liquid fuel, acetone, vinyl chloride and vinyl acetate were developed.

Practical results of the research:

established the composition and technology of production of of the catalyst with new composition for the catalytic oxicondensation and aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene having high effectiveness and selectivity, characterizing a low cokablity, as well as created a diffusion mathematical model of the catalyst regeneration;

according to the researches results was developed physico-chemical and thermodynamic bases of processes flow of catalytic oxicondensation of methane and provided with effective technology and equipment, also developed a mathematical model of a reactor of ideal exclusion;

on the basis of the developed catalysts the presented processes were thermodynamically justified, mathematically modeled reactors to carry out reactions, as well as developed energy and resource saving and low-waste technologies.

Reliability of research results. The reliability of the research results include using the modern analytical instruments for the analysis of catalysts and obtained

products by powder XRD, kinetic, gas chromatographic methods, using standard techniques for experimental investigations are confirmed by the identity of the theoretical and experimental results.

Scientific and practical value of results of the research.

The scientific value of the research is to obtain a new catalyst for oxicondensation and aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene having high efficiency and selectivity; to study the kinetics of the processes, the flow mechanism of the reaction and to establish the technological scheme of process improvement;

Practical importance of the research lies in the preparation of the kinetic and thermal balance on the basis of non-linear equations, optimization of operating parameters of the plant with a solid catalyst bed; experimental study of physico-chemical model of mass transfer; examine the relationship between the physico-chemical properties, composition and chemical structure; the creation of a mathematical model allowing to calculate the efficiency, conversion and selectivity for different process conditions, as well as the modeling of industrial reactors and the development of low-waste technologies. Introduction to the production of selected catalysts for these reactions will fully provide the Republic of Uzbekistan with ethylene, liquid fuel, vinyl acetate, vinyl chloride obtained from local raw materials.

Implementation of the research results. Based on the results obtained in the development of a catalyst for production of ethylene by catalytic oxicondensation of ethylene, liquid fuel by aromatization of methane, obtaining vinyl chloride and chloroprene by catalytic hydrochlorination of acetylene, obtaining acetone by hydration and vinyl acetate by acetylation:

Developed and introduced to the state registration technical requirements for obtaining a catalyst of new composition with high selectivity and efficiency for oxicondensation and aromatization of methane, as well as the hydrochlorination, hydration and acetylation of acetylene (Ts-16909155-02: 2013; Ts-16909155-03: 2013; Ts-16909155-04: 2013 ; Ts-16909155-05: 2013), that allows to check the quality of the product and the technological process;

Catalysts for oxicondensation of methane and obtaining ethylene, aromatization and production of liquid fuel, the hydrochlorination of acetylene and obtaining vinyl chloride and chloroprene, obtaining acetone by hydration, vinyl acetate by acetylating were introduced into production at JSC «Navoiyazot» (document, №01/3-3528/U; «Uzkimyosanoat»). The economic efficiency achieved by replacing imported catalysts from abroad with local, by obtaining new materials and technological process optimization.

Approbation of results of investigation.

Results of the research were discussed at the international, including: the All-Russian conference «Actual problems of Analytical Chemistry», Abstracts of papers of the American Chemical Society 2002, (San Diego, 2001; Chicago, 2001; Orlando, 2002; Boston, 2002; New Orleans, 2003; Boston, 2007), USA: ACS Washington. 2002, Abstracts of papers of the American Chemical Society (2003), The 39th IUPAC Congress and 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry (Canada), The Third International Conference of CIS countries «Sol-gel synthesis and investigation

of inorganic compounds, hybrid functional materials and disperse systems» (8-12 September 2014 in Suzdal, Russia), Proceedings of the All-Russian conference with international participation «Modern achievements of chemistry of unsaturated compounds: alkynes, alkenes, arenes and heteroarenes» (St. Petersburg, 2014), «Actual problems of chemistry and chemical technology» (Tashkent, 1995) and a number of Republican scientific-practical conferences (Tashkent, 2001, 2008, 2015, 2016).

Publication of the research results. On the topic of the dissertation 60 scientific articles were published, including in the journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for the publication of basic scientific results of doctoral dissertations 21; including 14 in national and 7 in international journals.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, list of references and notes. The total volume of the dissertation is 197 pages.

MAIN CONTENT OF THE DISSERTATION

In introduction the actuality and necessity of the conducted researches, the aims and objectives of the research were substantiated, the object and subject of research described, the correspondence of the work with important areas of science development and technology of the Republic shown, the scientific novelty and practical results set out, the scientific and practical significance of the obtained results explained, information on the implementation of research results into production, number of published papers and dissertation structure presented.

In the first chapter of dissertation «**Structure and properties of catalysts for oxicondensation and aromatization of methane, and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene**» were in detail expounded results of the carried out investigations, conducted an analysis of foreign and domestic literature. The findings were combined and made scientific-analytical conclusions, as well as on the basis of literature data the aims, objectives, actuality and importance of the dissertation determined.

In the second chapter of dissertation «**The choice of catalyst composition for processing methane and physico-chemical properties of the ingredients. Equipment for conducting the process and the analysis of the reaction products**» highlighted equipment for catalytic oxicondensation and aromatization of methane, hydration, hydrochlorination, acetylation of acetylene, as well as studying the kinetic objective laws, the conditions for conducting the process and methodology of the analysis of the reaction products, presented the results of the synthesis of the catalysts. Characteristics of the catalysts were studied by physico-chemical methods, described methods of activation of bentonite and keramzit used in this work. The conditions for catalyst regeneration (regeneration of coking of catalyst grains carried out using a mathematical model) have been presented and studied its textural characteristics (table 1.1 and 2). The catalyst was prepared by the wet process based on «sol-gel» technology. Yield and composition of the reaction products were

determined by gas-liquid chromatography. The specific surface area of the catalyst, pore volume and size distribution of the grain was set at 196°C on the device Micromeritics ASAP 2000 by nitrogen adsorption. For each analysis used 0.25 g of the catalyst. The specific surface of the catalyst was determined by the BET method, pore size distribution determined by the BJH method on the basis of nitrogen adsorption isotherms areas. The accumulation of coke was determined by derivatography method.

Table 1

Textural characteristics of catalyst samples

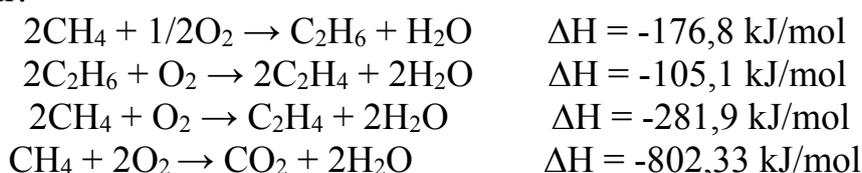
Sample	C, %	ρ , g/cm ³	ρ , m ² /g	ρ , g/cm ³	ε	α	V_{Σ}
(ZnO) _x ·(CdO) _y ·(ZrO ₂) _z /keramzit	-	0,875	1,37	2,87	0,361	0,523	0,38
ZnO-18*CdF ₂ -2*Cr ₂ O ₃ -5*Al ₂ O ₃ -75	5,88	0,879	1,49	2,80	0,410	0,468	0,31
(Mn ₂ O ₃) _x ·(Na ₂ MoO ₄) _y ·(ZrO ₂) _z	6,22	0,995	1,63	3,10	0,390	0,474	0,32
(Mn ₂ O ₃) _x ·(ZrO ₂) _y ·(KCl) _z	6,54	0,923	1,46	2,81	0,368	0,480	0,33
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	0,973	1,52	3,09	0,360	0,510	0,32

Table 2

The main characteristics of the catalyst samples textures

Sample	Coke %	S _{BET} , mg/l	S _t , m ² /g	V _s (P/P ₀ =0,99) cm ³ /g	V, cm ³ /g	D, nm
(ZnO) _x ·(CdO) _y ·(ZrO ₂) _z /keramzit	-	2116	189	0,416	0,0073	8,8
ZnO-18, CdF ₂ -2, Cr ₂ O ₃ -5, Al ₂ O ₃ -75	5,88	1715	157	0,375	0,0058	9,6
(Mn ₂ O ₃) _x ·(Na ₂ MoO ₄) _y ·(ZrO ₂) _z	6,22	1685	159	0,370	0,0036	9,3
(Mn ₂ O ₃) _x ·(ZrO ₂) _y ·(KCl) _z	6,54	1815	175	0,371	0,0005	8,5
5,0 Mo*1,0% ZrO ₂ * 1,0% ZnO	8,46	1605	157	0,315	0,0011	8,0

In the third chapter of dissertation «**Studying the processes of catalytic oxicondensation, aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene**» were studied kinetic objective laws and kinetic model was offered. Preparation of ethylene from methane is a single-stage reaction and carried out at atmospheric pressure. In the process of methane oxicondensation the following reactions occur:



This process occurs through the formation of ethane and in dehydrogenation of ethane in the active centers of the catalyst ethylene is formed.

The reaction oxicondensation of methane is carried out under standard conditions, characterized by the following parameters: temperature of the process 750°C, volumetric ratio of methane: air = 1:2, volumetric rate 1200 hour⁻¹. The results of studying the effect of catalyst components to its activity are shown in table 3. The table shows that the addition of KCl to the catalyst from manganese oxide (Mn₂O₃) gives a positive result. Introduction of zirconium oxide (IV) in the catalyst composition had a positive effect on the catalyst activity.

When ZrO₂ introduced in the catalyst composition is observed an increase of yield on ethylene from 24.0% to 30.9%, the selectivity for ethylene from 47% to 59.1%. As a result of investigations, the catalyst with the composition (Mn₂O₃)_x ·

$(\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ was selected. The synthesis of the catalyst on the «sol-gel» technology has a number of advantages: simplicity of the equipment used, economy, environmental safety, low cost, appropriate technologies.

Table 3

The dependence of the activity of the catalyst on composition in the reaction of methane oxicondensation

($T=750^\circ\text{C}$; $\text{CH}_4:\text{air}=1:2$; $V=1200 \text{ hour}^{-1}$)

№	Composition of the catalyst	Conversion of CH_4 , K%		Selectivity, S%
		In total	on C_2H_4	
1	Mn_2O_3	33,5	13,0	35,8
2	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$	29,0	7,0	24,1
3	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2$	36,0	10,0	27,7
4	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{KCl}$	51,0	24,0	47,0
5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{KBr}$	47,1	16,0	33,9
6	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{KJ}$	38,0	14,0	38,0
7	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{ZrO}_2$	52,3	30,9	59,1
8	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{BeO}$	45,0	21,0	46,6

Table 4

The results of studies on the effect of the partial pressure of methane to the yield of the product at different temperatures ($P_{\text{total}} = 0,1 \text{ MPa}$; $P_{\text{O}_2} = 0,014 \text{ MPa}$),

cat: $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

W, ml/ml.cat.hour	P_{CH_4} , MPa	$\eta(\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4)$, %			$\theta_{\text{C}_2\text{H}_4}$, ml/ml.cat.hour		
		700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
600	0,017	8,8	14,3	20,6	6,7	8,4	10,6
800	0,017	7,6	11,5	17,4	5,6	7,2	8,8
1000	0,017	6,7	9,1	13,5	5,2	6,4	7,6
1200	0,017	5,8	8,5	9,7	4,8	5,8	6,5
600	0,025	18,4	20,8	24,5	7,2	9,5	12,8
800	0,025	15,2	17,6	21,0	6,4	8,2	11,3
1000	0,025	13,0	15,2	18,6	5,6	6,4	10,0
1200	0,025	10,6	12,8	14,4	4,8	5,0	8,1
600	0,033	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,033	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,033	23,4	33,2	42,8	64,3	72,8	81,4
1200	0,033	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

For these reasons, as an optimal was accepted a catalyst having multifunctional properties with composition $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ produced by «sol-gel» technology. The influence of various parameters on methane conversion and selectivity of the process for C_2 hydrocarbons was studied. When studying the effect of the partial pressures of the reactants to the objective laws of the reaction proceeding changed the partial pressure of a gas at a constant of partial pressure of other gas. For constancy of the linear velocity the required amount of pure argon was entered. To comply with the constancy of the specific speed an amount of the catalyst corresponded to the investigation conditions.

Results of research on dependence of methane oxicondensation on its partial pressure at different temperatures and volumetric speeds are given in table 4. The table shows that in the partial pressure of methane at a constant specific volumetric speed and temperature total methane conversion decreases. The effect of oxygen partial pressure on the kinetic objective laws of methane oxicondensation was studied at $700 \div 800^{\circ}\text{C}$ and relative volumetric rate $600\text{-}1200 \text{ hour}^{-1}$. The oxygen partial pressure was varied from 0.01 MPa to 0,014 MPa, the partial pressure of methane was maintained constant (0.033 MPa).

The obtained results are shown in table 5. The table shows that with decreasing oxygen partial pressure decreases the total conversion of methane, at the same time the ethylene yield and selectivity are also reduced. By reducing ratio of $\text{CH}_4:\text{O}_2$ leads to reduction of the conversion of methane and oxygen.

Table 5

The results of studies on the effect of the partial pressure of oxygen to the yield of the product at various specific volumetric speeds and temperatures

$(P_{total} = 0,1 \text{ MPa}; P_{\text{CH}_4} = 0,033 \text{ MPa}); \text{cat: } (\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

W, ml/ml.cat.hour	P_{O_2} , MPa	$\eta(\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4)$, %			$\theta_{\text{C}_2\text{H}_4}$, ml/ml.cat.hour		
		700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
600	0,010	17,2	20,8	24,6	9,8	12,3	14,5
800	0,010	14,8	18,4	21,2	8,2	10,0	11,3
1000	0,010	10,4	14,0	17,8	6,4	8,5	9,8
1200	0,010	7,7	11,2	15,5	4,9	6,0	7,5
600	0,012	20,5	23,8	27,2	15,0	20,4	24,8
800	0,012	18,2	20,0	24,5	13,2	17,5	19,9
1000	0,012	15,8	17,4	21,1	10,7	14,8	16,2
1200	0,012	13,9	16,2	18,7	8,5	11,2	13,8
600	0,014	25,8	27,4	28,6	23,2	34,6	41,8
800	0,014	24,6	30,2	35,8	41,9	54,5	57,8
1000	0,014	23,4	33,2	42,8	34,3	72,8	81,4
1200	0,014	20,8	28,5	39,2	48,8	62,5	75,9

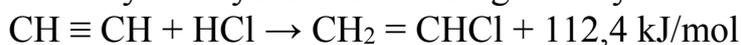
Reduction of the output of the final products, when introduced ethane, ethylene CO and CO_2 into a reactor was proven. Increase of contact time and temperature results in an increase of conversion of methane and oxygen and in a decrease of ethylene selectivity.

Catalytic aromatization of methane. It is known from the literature, Mo-containing catalysts have high catalytic activity in the reaction of aromatization of methane without oxidants. The influence of the ratio of the active components on the activity and effectiveness of the catalyst has been studied and proved possibility to achieve a high result by the addition of zirconium in the catalyst composition based on molybdenum. As a result of studies was chosen optimal catalyst composition 5,0% Mo * 1,0% Zr * 1,0% Zn / bentonite. The dependence of the reaction rate of methane aromatization without oxidant, yield and selectivity of aromatic hydrocarbons, as well as conversion of the starting materials on temperature, volumetric rate, contact time, the height of the catalyst layer, the ratio of active catalyst components was studied and selected the following optimal reaction conditions: $T = 750^{\circ}\text{C}$,

volumetric rate $V_{CH_4} = 1000 \text{ hour}^{-1}$, the catalyst bed height 10cm. When using the catalyst with the composition of 5,0% Mo * 1,0% Zr * 1,0% Zn / bentonite at $V_{CH_4} = 1000 \text{ hour}^{-1}$, $T = 750^\circ\text{C}$ arenes output makes 40.4%.

The reaction of acetylene hydrochlorination. Vinyl chloride is used in industry to produce polyvinyl chloride, as well as various copolymers (vinylidene chloride, vinyl acetate, acrylonitrile, methyl methacrylate and others).

The reaction of acetylene hydrochlorination generally can be written as



In the synthesis of vinyl chloride occur the following side reactions:



Table 6

Dependence of the catalyst activity of acetylene hydrochlorination on its composition ($T=165^\circ\text{C}$; $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl} = 1;1,1$; $V = 210 \text{ hour}^{-1}$)

№	Properties of the catalyst	Conversion of C_2H_2 , K%		Selectivity, S%
		Total	On vinyl chloride	
1	ZnCl_2	63,5	43,0	67,7
2	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{CdCl}_2)_y$	39,0	17,0	43,6
3	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{AlCl}_3)_y$	36,0	12,0	33,3
4	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{CuCl})_y$	68,5	47,8	69,8
5	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_2)_y$	52,3	31,6	60,0
6	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y$	77,8	56,0	72,0
7	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$	95,7	82,3	86,0
8	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{MgCl}_2)_z$	75,0	61,5	81,7
9	$(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{BeCl}_2)_z$	71,8	55,6	77,4

Studies on the synthesis of vinyl chloride was conducted under the following standard conditions: $T = 165^\circ\text{C}$, volumetric ratio of $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl} = 1:1,1$; volumetric speed $V = 210 \text{ hour}^{-1}$. the catalyst was made based on «sol-gel» technology.

Table 6 shows the results of a study dependence of the activity of the catalyst of acetylene hydrochlorination on its composition. It is shown from the table that the introduction of FeCl_3 and CuCl in the composition of the catalyst from ZnCl_2 results in the increase of the yield of vinyl chloride. As results of the studies the catalyst with the composition $(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$ was selected.

Catalytic hydration of acetylene. The reaction of the catalytic hydration of acetylene to acetone in a general form can be written:



Acetone formation is explained by the following established reaction mechanism



Studies on the choice of polyfunctional catalysts for the catalytic hydration of acetylene to acetone and acetaldehyde were carried out.

The composition and properties of the synthesized catalysts are given in table 7. In the hydration reaction of acetylene with rights reaction under the same

conditions depending on the composition and nature of the catalyst is formed acetaldehyde or acetone. For example in the composition of 18 % CdF₂, 2,0 % AlF₃, 5% Cr₂O₃, 75 % Al₂O₃ on cadmium catalyst at 360-440⁰C and a ratio of C₂H₂: H₂O = 1: 3 to 1: 5 is formed acetaldehyde. When added oxide or fluoride of zinc (catalyst №5) to cadmium-chrome-aluminum catalyst selective effect of the catalyst is provided and is directed towards the formation of acetone.

Table 7

The composition and properties of the synthesized catalysts

№	Composition, % mass	Specific surface area, m ² /g	Time to regeneration, hour	Yield of expected product, %	
				CH ₃ CHO	Acetone
1	ZnO – 20, AlF ₃ – 3, Al ₂ O ₃ – 77	135	72	10	82
2	CdF ₂ – 20, Al ₂ O ₃ – 80	186	96	75	5
3	CdF ₂ – 18, AlF ₃ – 3, Al ₂ O ₃ – 79	210	96	82	3
4	CdF ₂ – 18, AlF ₃ – 2, Cr ₂ O ₃ – 5, Al ₂ O ₃ – 75	225	120	83	1,5
5	ZnO – 18, CdF ₂ – 2, Cr ₂ O ₃ – 5, Al ₂ O ₃ – 75	165	120	3	86

The influence of temperature, catalyst size, parameters of the reactor, and the catalyst layer height to the process proceeding was studied. Yield of acetylene increases up to 425 ° C temperature. With further increase in temperature due to the conversion of acetone into other substances the yield and selectivity are reduced. Cadmium compounds are potent toxic substances (MPC of 0.1 mg/m³). Therefore the activity of the catalysts not containing cadmium for the hydration of acetylene was investigated. Table 8 presents data on the effects of the active components of the catalyst on its activity.

Table 8

The dependence of the catalyst composition on the yield of products

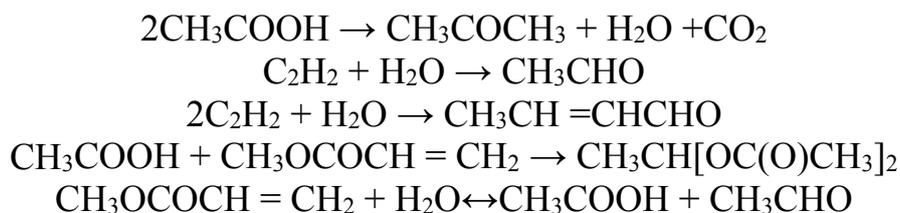
(T=425 °C; V_{C₂H₂} = 120 чac⁻¹)

№	Properties of the catalyst, % mass	conversion of acetylene, %	Composition of catalyzate % mass	
			CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃
1	ZnO-15.0, Ni ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	92.0	8.0	68.6
2	ZnO-10.0, Co ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -85.0	78,6	10,4	65,8
3	ZnO-15.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	84.0	9.4	76.0
4	ZnO-10.0, Ni ₂ O ₃ -5.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	94.8	11.5	86.4
5	ZnO-10.0, Co ₂ O ₃ -5.0, Fe ₂ O ₃ -5.0, Al ₂ O ₃ -80.0	80.4	8.0	60.8

The table shows that the catalyst №4 containing oxides of iron, zinc and nickel the yield of acetone is 86.4%, the conversion of acetylene - 94.8%. According to the research were selected the following optimal conditions for the catalytic hydration of acetylene: the molar ratio of C₂H₂:H₂O = 1:2; T=425⁰C; V_{C₂H₂} = 120 hour⁻¹; cat: ZnO-10.0, Ni₂O₃-5.0, Fe₂O₃-5.0, Al₂O₃-80.0. From the constant of the kinetic equations calculated for different temperatures found activation energy E_a = 28.6 kJ/mol catalytic acetylation of acetylene. The reaction can be represented by the following equation:

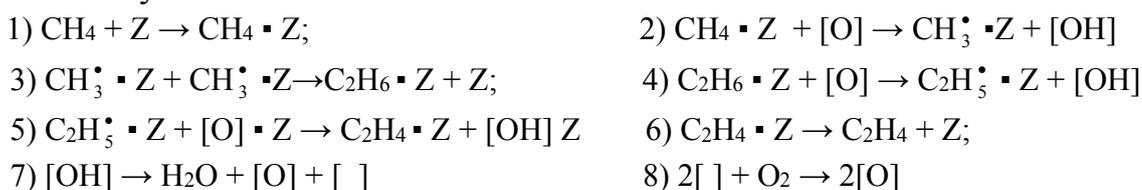


In acetylation of acetylene the following side reactions occur



When studying the dependence of product output on selectivity of the process, and conversion of the starting materials on molar ratios $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$ using the catalyst composition of $\text{ZnO}:\text{CdO}:\text{ZrO}_2/\text{keramzit}$ were the optimal $T=185^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_3\text{COOH}=4:1$, $V_{\text{C}_2\text{H}_2}=280 \text{ hour}^{-1}$. Where in the overall conversion of CH_3COOH is 85.4%, and on vinyl acetate -79.8%. In studying the dependence of the yield of the product during vinylation of acetic acid on the temperature 150-240 $^\circ\text{C}$ found that vinyl acetate output growing to 185 $^\circ\text{C}$ and the yield decreases with increasing temperature. At temperatures above 185 $^\circ\text{C}$ due to decomposition and the formation of vinyl acetate by-products is observed reduction in yield.

Kinetic models of reaction: as a reaction catalyst oksikondensation of methane occurs at high temperatures, it can be described by kinetic equations chemi Langmuir-Hinshelwood mechanism. According to the results of our research, oksikondensation of methane reaction proceeds by a heterogeneous mechanism. The dehydrogenation of ethane to ethylene at temperatures above 700 $^\circ\text{C}$ proceeds active centers of the catalyst surface:

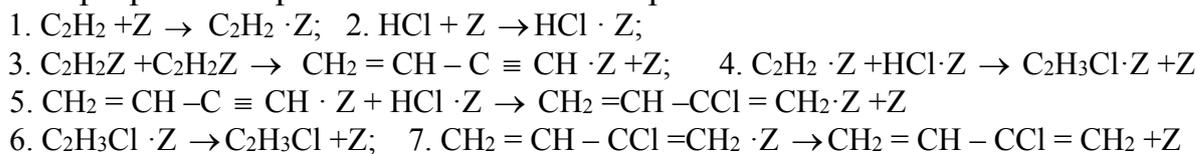


According to the research proposed to the kinetic equation satisfying reaction oksikondensation of methane on catalysts $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ and $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ in the conditions of a differential reactor:

$$W = \frac{k \cdot K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2})^2} \quad (1)$$

It was found that the activation energy of the process on the catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{KCl})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ $E_a=33,8 \text{ kJ/mol}$, and on the catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ $E_a=29.8 \text{ kJ/mol}$.

Kinetics and mechanism of vapor phase of catalytic hydrochlorination of acetylene: the results of a comprehensive study of the kinetics of hydrochlorination of acetylene in a differential reactor at the selected catalyst $(\text{ZnCl}_2)_x \cdot (\text{FeCl}_3)_y \cdot (\text{CuCl})_z$ allowed to propose a stepwise mechanism of the process:



where: Z - active catalyst center.

Analysis of experimental data in the literature and found that the laws of the reaction corresponds to the following kinetic equation.

$$W = \frac{k_H \cdot p_{C_2H_2} \cdot p_{HCl}}{1 + b_{C_2H_2} \cdot p_{C_2H_2} + b_{HCl} + p_{HCl}} \quad (2)$$

It is proved that the activation energy is 27.8 kJ/mol.

Kinetics and mechanism of reactions of acetylene catalytic hydration. On the basis of studying the kinetics of catalytic hydration reaction of acetylene to give acetone proposed the following kinetic equation

$$K_p = \frac{P_{C_3H_6O} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{C_2H_2}^2 \cdot P_{H_2O}^3} \quad (3)$$

Found reaction activation energy $E_a = 28.6$ kJ/mol.

Catalytic acetylation acetylene. The study of dependence of the rate of the acetylation reaction the partial pressure of acetylene starting materials, temperature and volumetric rate and chromatographic analysis revealed that the reaction satisfies the following equation:

$$W = \frac{k(P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH})}{(1 + b \cdot P_{CH_3COOH})}; \quad (4)$$

The activation energy of the reaction on the catalyst ZnO:CdO:ZrO₂/keramzit block $E_a = 29.2$ kJ/mol.

The fourth chapter «**Modeling and Optimization of catalytic oxicondensation and aromatization of methane and hydrochlorination, hydration, acetylation of acetylene reactors**» was examined by optimization of catalytic processes, heat transfer systems, adiabatic reactors with fixed bed catalyst, the catalyst aromatization and oksikondensatsii methane, hydrochlorination, hydration, acetylation acetylene.

In reactors with the ideal displacement reagent composition and flow along the length of the temperature change of equipment (or contact time). Therefore, the mathematical model of the process in the form of written material and heat balance equations:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A; \quad \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B; \quad \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \quad (5)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{(Q_1 \cdot k \cdot C_A - Q_2 \cdot k_2 \cdot C_B) \cdot RT / p}{C_p} \quad (6)$$

Thermodynamic study of reactions important in terms of the selection of optimal process conditions. At $P < 0.5$ MPa the equilibrium constant is given by $K_p = K_f = e^{-\Delta G / (RT)}$.

The maximum yield under these conditions the equilibrium constant calculated by the formula (7):

$$x = \sqrt{K_p / (P + K_p)} \quad (7)$$

Based on the results from 427°C to 527°C in this range $\Delta G < 0$ hydration process occurs spontaneously. At 0.1 MPa and temperature 427-527°C the maximum yield at equilibrium is 98.3%.

Thermodynamic analysis of the reaction of methane oksikondensation: calculated value of thermal effects and Gibbs energies of different reactions are shown in

table 9. Adiabatic heating value of gas mixtures is an important characteristic of the reactor. On the basis of the heat balance of the catalyst bed at various ratios of methane to oxygen adiabatic heating of the gas mixture is calculated by the formula:

$$W_{\text{ex}} \sum (C_{i \text{ ex}} \cdot H_i^{T_{\text{сгор}}}) - W_{\text{ввх}} \sum (C_{i \text{ ввх}} \cdot H_i^{T_{\text{сгор}}}) = W_{\text{вх}} \cdot \int_{T_g^0}^{T_{\text{камера}}} \sum (C_{i \text{ вх}} \cdot C_{p,i}^T) dT \quad (8)$$

Calculation results are shown in Figure 1.

Table 9

The calculated thermal effects and the Gibbs energy of various reactions

№	Reactions	ΔH_{298}^0 ; kJ/mol	ΔG^0 , kJ/mol
1	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-176,6	-197,296
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-104,7	-363,242
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-281,314	-280,06
4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,162	-937,574
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-801,724	-1006,544
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1321,716	-1286,186
7	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-518,738	-609,026

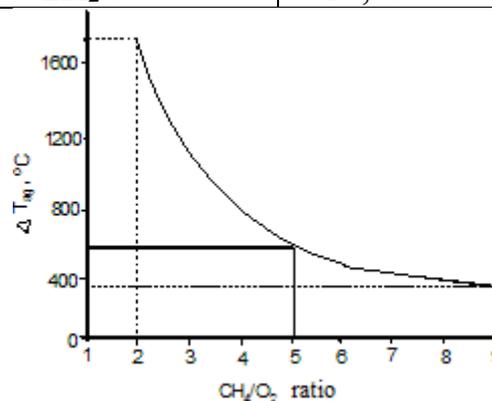


Fig.1. The relationship between adiabatic heating and ratio of CH₄: O₂ in the initial mixture at P = 0.1 MPa.

The figure shows that an increase in the amount of methane adiabatic heating is reduced. For example, ethylene selectivity ratio of CH₄:O₂ = 2: 1, the optimum conditions of adiabatic heating 690⁰C. At the ratio of CH₄:O₂ = 5 adiabatic heating is 575⁰C. Upon reaching 90% of the amount of methane adiabatic heating is reduced to 325⁰C.

Table 10

Indicators of the process in stepwise adiabatic reactor

P,MPa	CH ₄ /O ₂ mol	T _{in} , ⁰ C	T _{ex} , ⁰ C	∑ τ, sec	K _{O₂} , %	K _{CH₄} , %	Yield	
							C ₂	C ₂ H ₄
0,1	5	800	1000	0,13	95,6	44,8	43,2	40,3

It is known that adiabatic type reactors are commonly used for catalytic processes, and processes selectivity varies little with temperature change in a wide range. The advantage of such reactors is the low metal content of 2-3 t/m³ (cat), low cost and ease of construction. A disadvantage is the reaction heat of the high heterogeneity of the catalyst and the entire thickness of the catalyst layer. As noted above, in a ratio of CH₄: O₂ = 5, adiabatic heating of the gas mixture is 575⁰C. Given the high approach, it was possible to conduct oksikondensation methane in the 4-5

step installation. Conducting the process it is considered the most effective under these conditions.

For the theoretical calculation of molecular diffusion coefficient used equation:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \frac{[(M_A + M_B)/M_A \cdot M_B]^{0,5}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (9)$$

Sherwood number for the laminar regime $Sh = 0,42 \cdot S_C^{0,2} + 0,57 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$.

Schmidt Number: $Sc = \nu_{mix}/D_m^T$.

Optimization parameters of the equipment for catalytic aromatization of methane: in optimization of the operating parameters of equipment for catalytic aromatization of methane was derived nonlinear equation of heat balance for gas heating the endothermic generator:

$$[(1-x)q_{x_1} + q_1^* \cdot x] \eta^* + C_{III} \cdot t_{III}^* + C_B \cdot t_B^* = q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{III}^L}{r_{III}^0}\right) \cdot x + C_{III} \cdot t_{III} \cdot x \quad (10)$$

The maximum proportion of methane (x) depends on the following parameters: the rate of product formation, the height of the catalyst bed and crushed, the rate constants of adverse reactions against the components introduced into the reactor, the specific surface area of the catalyst. Methane is calculated by the following equation:

$$x = \frac{q_{x_2} \cdot \eta^* + C_{III} \cdot t_{III}^* + C_B \cdot t_B^*}{q_{x_1} \cdot \eta^* + C_{III} \cdot t_{III} + q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{III}^L}{r_{III}^0}\right) - q_{x_1}^* \cdot \eta^*} \quad (11)$$

heat savings (methane) in the endothermic generator is calculated from the equation

$$\Delta b = \left(\frac{\eta_k^{optimal} - \eta_k}{\eta_k^{optimal}} \right) \cdot 100 = \frac{|x^{optimal} - x|}{x^{optimal}} \cdot 100 \quad (12)$$

Mathematical modeling of the reactor oxicondensation of methane in the simulation model used reactor isothermal plug flow reactor:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = r_i \text{ and } y_i(0) = y_i^0$$

Here: τ - the conditional contact time; r_i - the velocity of the formation of the i -th component.

An excess amount of methane limiting step is the diffusion of oxygen to the catalyst surface. Concentration and partial pressure of oxygen at the grain surfaces were found by the equation: $\beta(C_{O_2}^b - C_{O_2}^s) = R_{O_2}^s$; the total change in pressure on the layer calculated by Ergani equation $\frac{\Delta P}{L} = f \frac{\alpha}{\varepsilon^2} \frac{\rho \cdot U^2}{2}$.

For non-spherical particles of the hydraulic resistance coefficient calculated using the equation $f = \frac{38,4}{Re} + 0,586$, here $Re_s = \frac{4u}{\nu_{mix} \cdot \alpha}$. In automatic mode, all the generated heat is directed to the heating gas fed to the reactor. Therefore, the temperature of the feed gas and effluent interconnected catalyst heat balance equation (8). To determine the parameters of the process of mass transfer coefficient and other parameters have been set the main figures of the reactor for producing ethylene oksikondensation of methane. The results are shown in Table 11. Hence methane oxicondensation process may be conducted in a single stage adiabatic reactor

autothermally provided with external diffusion grains catalyst effective diameter of 5.0 mm and a linear gas velocity of 0.36 m / sec. The selected mode C₂ specific catalyst efficiency is 17290 (C₂) /m³.hour (on ethylene -16253,5 kg/m³.hour). The thickness of the catalyst layer is 2.0 cm. So, if time unit installation capacity of ethylene 16253,5 thousand kg/year relative methane flow is 360 nm³/m².hour. It should be emphasized that the power of the reactor oxicondensation of methane can be increased by increasing the pressure in the system. For example, when the pressure to 0.5 MPa unit power reactor oxicondensation reaction of approximately 33,800 thousand kg / year. The main structural characteristics of the reactor are given in Table 12.

Table 11

The main indicators of the reactor oxicondensation of methane (OCM)

Parameters	OCM
Characteristic particle size, d_p , mm	5,0
Layer thickness, h, m/sec	2,0
gas velocity, u, m/sec	0,36
Conditional contact time, τ , sec	0,13
Conversion X, %	95,6
Microkinetic rate constant, ω , s ⁻¹	36,7
Mass transfer coefficient, β , s ⁻¹	44,0
Kinetic rate constant, k, s ⁻¹	220,0
Ratio of the constants, k / β	5,0
Relative yield on C ₂ , $g_{C_{02}}$, t/m ³ .hour	1,9

Table 12

The main structural characteristics of the reactor

Main characteristics of the reactor	Values
Capacity on C ₂ (ethylene),thous.kg/year	17280,0(16253,5)
Fitting diameter, m	7,9
Specific consumption of methane, nm ³ /m ² .hour	380
Oxygen concentration % rot	16253,5

Simulation process reactor catalytic hydrochlorination of acetylene: the delivery time for the reactants in the reactor by displacement with perfect irreversible reactions in the 1st order with change in volume is calculated by the following formula:

$$\tau = \frac{1}{k} \left[(1 + \beta) \ln \frac{1}{1 - x_A} - \beta x_A \right]$$

The residence time of any grain in a plug flow reactor and identically equal to the total residence time of the reaction mixture. For the reactions of the first order on the basis of material balance suggested the following equation.

$$C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dC_{an}}{dx} \right) + \int_0^1 C_a \cdot K \cdot \tau \cdot dx = C_{an} - \frac{1}{Pe_a} \left(\frac{dc_{an}}{dx} \right)$$

The validity of the proposed integral equation proves coincidence of calculations for the reactions of the first order and well-known analytical calculations (table 13).

Table 13

The main design parameters of the reactor hydrochlorination of acetylene

Names of the parameters and measurement units	Reactor of ideal exclusion
Last relative concentration at the outlet	0,002
Maximum temperature, °C	189,6
Length of high-temperature tube, m	0,58
The average temperature of the reaction gas	121,2
The average value of the coefficient of thermal conductivity	33,5
Average time finding gas in the tube, sec	3,58

Equal relations of concentration gradients at the inlet and outlet of the reactor with ideal exclusion was analytically proved.

Mathematical modeling and optimization of process of synthesis of vinyl acetate. The activity and selectivity provide flow rate and quality of the reaction. Synthesis of vinyl acetate from acetylene and acetic acid is carried out on a fixed bed of catalyst in the tubular reactor with the ideal displacement (table 14).

Table 14

The main parameters of the tubular reactor for the production of vinyl acetate

T, °C	P, MPa	$U_{g.p.mg}$, m/c	Heat carrier	G, thousand tons / year	D, m	h, m	N, min pieces
170-200	0,1	0,60	Boiling water	50	2,5	6,5	4,7

Given the catalyst deactivation ideal mathematical model of the reactor with a plug for the synthesis of vinyl acetate from acetylene and acetic acids can be represented as follows

$$\frac{\partial x}{\partial l} = \frac{\Theta(v+1)}{v_{volume}} r(m, V_{volume}, T, x); \quad \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \Theta k_p (T)$$

Subject approach: $x(0, t) = 0; \quad t \in [0, t_k]; \quad \Theta(l, 0) = \Theta_0; \quad l \in [0, l_p]$

In the fifth chapter of the thesis «**Technology for creating catalysts and catalytic processes flavoring oxicondensation methane and hydrochlorination, hydration, acetylation acetylene**» highlights technology for producing catalysts for the production of ethylene by methane oxicondensation producing vinyl chloride and chloroprene catalytic hydrochlorination of acetylene.

The main element of the technological scheme of a reactor, and the quality of products produced depends on its perfection.

To determine the optimal process parameters to study the kinetics of reactions in the differential reactor and reactor model designed and optimized processes and improved technology offered studied processes and catalysts used ethylene production technology methane oxicondensation.

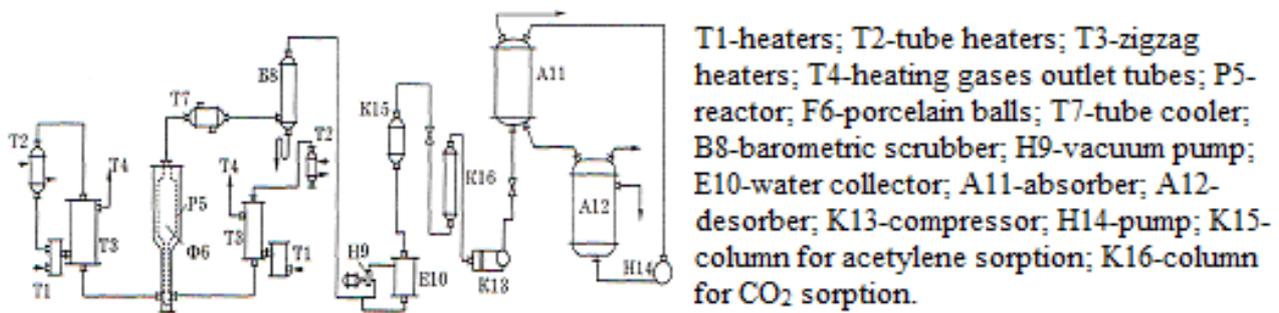


Figure 2. Technological scheme for producing ethylene from natural gas and air.

The technological scheme for producing ethylene from natural gas, and water is shown in Figure 2.

The scheme consists of two stages: *A. The main stages:* 1) oxicondensation of natural gas; 2) ethylene absorption; 3) ethylene desorption.

B. Supporting steps:

1. Regeneration of the adsorbent

Technology of co-synthesis process of vinyl chloride and chloroprene (Figure 3)

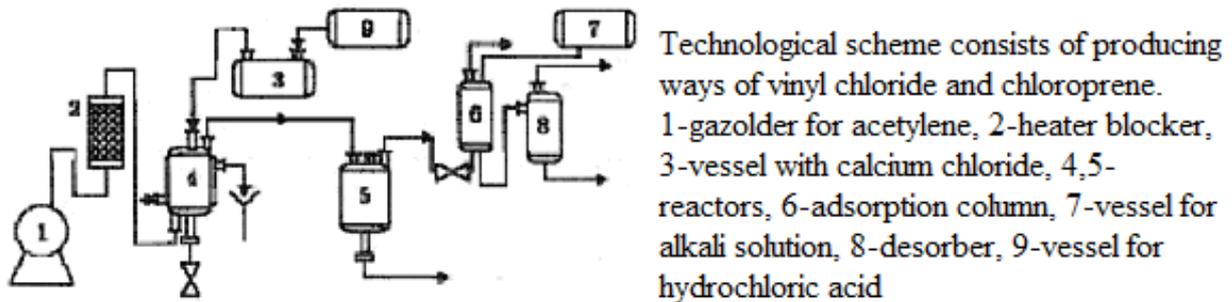


Figure 3. Technological scheme of joint production of vinyl chloride and chloroprene

Technology for acetone production (Figure 4)

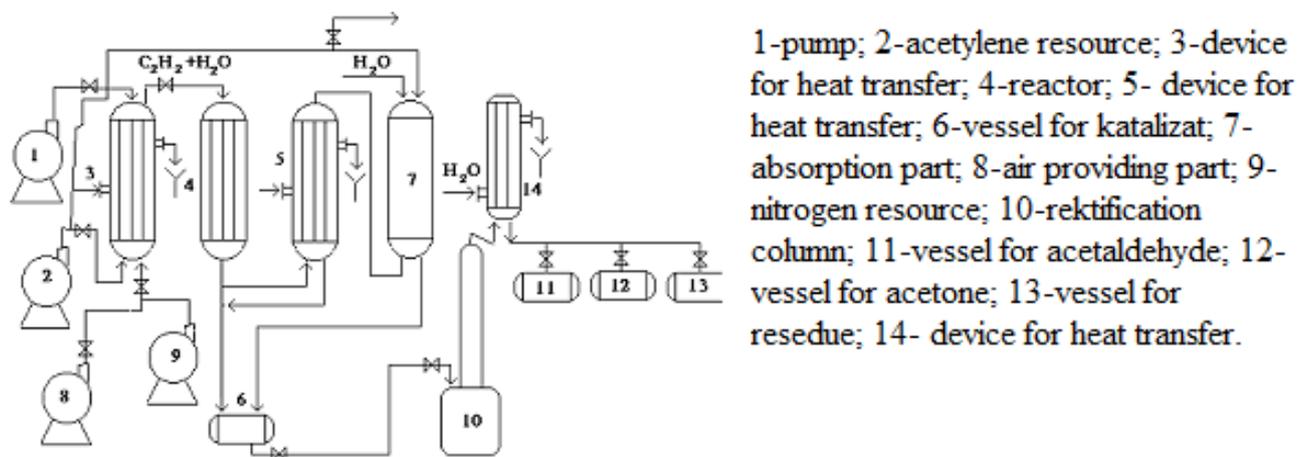
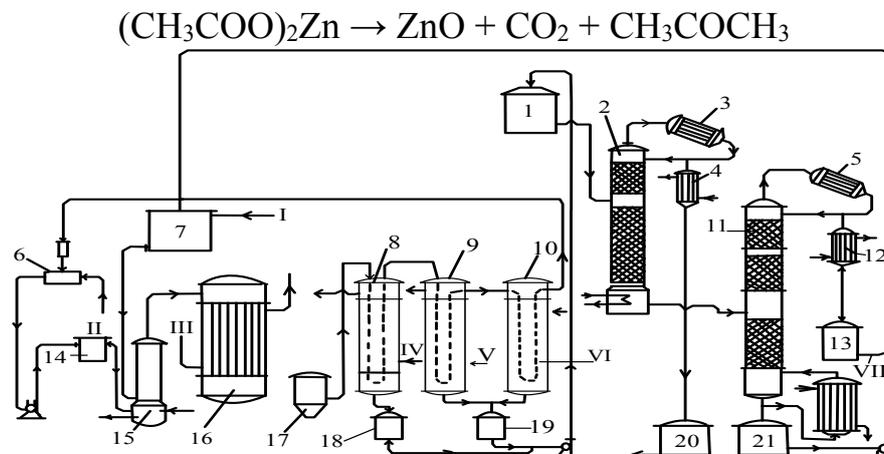


Figure 4. Technological scheme of production of acetone

Technology of production of vinyl acetate (Figure 5)

Preparation of vinyl acetate from acetylene and acetic acid produced on the catalyst $(ZnO)_x \cdot (CdO)_y \cdot (ZrO_2)_z$. During the reaction, the catalyst activity decreases. The main reason for reduction decomposition of zinc acetate and condensation by-

products (acetone, acetaldehyde, etc.) in the catalyst pores. Introduction ZrO_2 reduces the formation of products and forestalls the formation of condensation in the resin in the pores of the catalyst, and this increases the temporal catalyst.



Scheme: I - acetic acid; II - acetylene; III – technical oil; IV - water; V - salt solution, $-15^{\circ}C$; VI - salt water, $-40^{\circ}C$; VII - vinyl acetate.

Legend: 1-vinyl vessel; 2.11-distillation column, 3.5-reflux; 4,8,10,12,18,19-coolers, 6-acetylene generator; 7-acetic acid; 9-salted solution; 13.20-collectors, 14-cleaner; 15-evaporator; 16-Reactor; 17-trap; 21- capacity.

Figure 5. Technological scheme for production of vinyl acetate from acetylene and acetic acid vapor phase method.

Vinyl acetate is purified from unreacted acetic acid and impurities absorption method. (As an adsorbent used for the acetic acid reactor gas-vapor condensate, or xylene is used as an external adsorbent).

CONCLUSIONS

1. It was offered catalysts having thermal stability, high activity, selectivity and efficiency, with a low coking for the various processes of local raw materials: for methane oxicondensation-composition $[(Mn_2O_3)_x \cdot (KCl)_y \cdot (ZrO_2)_z]$ и $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$; for catalytic aromatization [5,0% Mo * 1,0% Zr * 1,0% Zn / bentonite], for catalytic hydrochlorination $[(ZnCl_2)_x \cdot (FeCl_3)_y \cdot (CuCl)_z]$, [(18,0 % CdF_2 , 2,0 % AlF_3 , 5,0 % Cr_2O_3 , 75,0 % Al_2O_3 and 10,0 % ZnO , 5,0 % Ni_2O_3 , 5,0 % Fe_2O_3 , 80,0 % Al_2O_3], for acetylation reaction [(ZnO:CdO:ZrO₂/keramzit)].

2. It was studied the kinetic regularities of the reactions on obtained catalysts in terms of the differential reactor, determined the optimal reaction conditions, offered the mechanisms of the reactions studied, selected kinetic equations that show the process and tested their adequacy.

3. It were selected physico-chemical and thermodynamic bases of maintenance with equipment and instruments for efficient processing technology of processing methane and based on non-linear equations of the kinetic and thermal balance optimized technological parameters of the process on a dense bed of catalyst.

4. It was created a mathematical model of the reactor with ideal exclusion, which allows to calculate the conversion and selectivity of the processes and yield of the product under different reaction conditions of oxicondensation of methane, acetylene, hydrochlorination, as well as established the scientific bases of reactions. a single-stage adiabatic reactor in external diffusion mode.
5. It was conducted mathematical modeling of reactors of the process for producing ethylene by methane oxicondensation and liquid fuels by aromatization, as well as the production of acetone by hydrating, vinyl chloride and chloroprene by hydrochlorination, vinyl acetate by acetylation.
6. It was selected the kinetic model of reactions based on the study of reactions to established catalysts and proposed mechanisms of reaction course, as well as based on the analysis of kinetic models of processes optimized and chosen the best type of reactor; based on a mathematical model of the reactor selected the optimal size of the layer and the catalyst grains.
7. It was offered advanced, low-waste, energy and resource-saving technologies for producing ethylene by methane oxicondensation, acetone by hydration of acetylene, vinyl chloride and chloroprene by hydrochlorination and vinyl acetate by acetylation of acetylene.
8. It were proposed various catalysts for the production of various products, their production schedules made and implemented in the production of JSC “Navoiyazot”, for the production of ethylene from natural gas manganese-potassium- zirconium keramzit; for synthesis of ethylene from natural gas - manganese- molybdenum – sodium- zirconium-keramzit; for the production of acetone from acetylene cadmium-chromium-fluorine- aluminium; for production of acetone from acetylene iron- zinc-nickelkeramzit; for production of vinyl acetate from acetylene zinc- cadmium - zirconium-keramzit catalysts.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publication

I бўлим (I часть; I part)

1. Мурадов К.М., Файзуллаев О.О., Файзуллаев Н.И., Юсупов Д.Ю. Кинетика реакции окислительной конденсации метана на нанесенных оксидных катализаторах.//Узб. хим. журнал. -1998. - N 4. - С. 33-35. (02.00.00, №6)
2. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Эгамбердиев Р. Парофазная каталитическая гидратация ацетилен и его производных // Ўзбекистон кимё журнали. – 2001. -N 1. -С. 34-37. (02.00.00, №6)
3. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Абдурахимова Г.А., Миркомилов Т.М. Макрокинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана.//Ўзбекистон кимё журнали. -2001. -N 3. -С. 38-39. (02.00.00, №6)
4. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Умирзаков Р.Р. Каталитический синтез ацетона прямой гидратацией ацетилен // Ўзбекистон кимё журнали.-2001. - N 5. -С. 68-71. (02.00.00, №6)
5. Файзуллаев Н.И. Ацетиленни буг фазада каталитик ацетиллаш.//ДАН РУз. - 2002. - N 5. -С. 47-50. (02.00.00, №8)
6. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д. Исследование процесса совместного получения винилхлорида и хлоропрена // Ўзбекистон кимё журнали. -2002.-N 6. -С. 46-50. (02.00.00, №6)
7. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Мурадов К.М. Гидрохлорирование ацетилен и его производных // Химия природных соединений (Спец. Выпуск). - 2002. -С. 110-111. (02.00.00, №1)
8. Файзуллаев Н.И., Юсупов Д., Ширинов Х.Ш., Коротоев А.В., Умирзаков Р.Р. Каталитическая парофазная гидратация ацетилен и его производных //Химическая промышленность. -2002. -N 7. -С.1-33. (02.00.00, №21)
9. Мурадов К.М., Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Технология получения этилена реакцией окислительной конденсации метана.//Химическая промышленность. -2003. -Т. 80. -N 6. -С. 269-272. (02.00.00, №21)
10. Файзуллаев Н.И., Мухамадиев Н.К. Газохроматографическое изучение реакции каталитические гидрохлорирование ацетилен //ДАН РУз. -2003. -N1.-С. 85-88. (02.00.00, №8)
11. Файзуллаев Н.И. Хроматографик усулда сирка кислотани виниллаш реакциясини ўрганиш // Ўзбекистон кимё журнали. -2003.-N 4.-21-24 бетлар. (02.00.00, №6)
12. Файзуллаев Н.И., Мурадов К.М. Исследование реакции каталитического парофазного синтеза винилацетата на нанесенном катализаторе.//Химическая промышленность.-2004.-Т. 81.-N3.-С.136-138. (02.00.00, №21)
13. Файзуллаев Н.И. Кинетика и механизм реакции каталитического гидрохлорирования ацетилен // Химическая промышленность. -2004.-Т.81.-N1.-С.49-52. (02.00.00, №21)

14. Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Кинетические закономерности реакции окислительной конденсации метана на нанесенных оксидных катализаторах // Химическая промышленность.-2004.-Т.81.-N.4.-С.204-207. (02.00.00, №21)
15. Turobjonov S.M., Fayzullayev N.I. O'zbekiston tabiiy gazidan etilen olishning istiqbolli usullari // Kimyo va kimyo texnologiyasi.-2014.-N4.-18-26 betlar. (02.00.00; №3)
16. Файзуллаев Н.И., Туробжонов С.М., Мирзахмедов Б.Х. Буғ фазада винил-ацетатнинг каталитик синтези // ТошДТУ хабарлари.-2014.-N 2.-167-175 бетлар. (02.00.00, №11)
17. Файзуллаев Н.И. Ацетиленни каталитик гидратлаш реакциясини мақбуллаштириш // СамДУ илмий ахборотномаси. -2014. -N5. 100-104-бетлар. (02.00.00, №9)
18. Файзуллаев Н.И., Туробжонов С.М. Метан ва нефтнинг йўлдош газларини каталитик ароматлаш // Кимё ва кимё технологияси.-2015.-N2. 3-11 бетлар. (02.00.00; №3)
19. Fayzullayev N.I. Catalytic Oxicondensation of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science.-2015.-V.4.-N2.-P.49-54 (№22. ISRA; IF-1.815).
20. N.I.Fayzullayev, S.M.Turobjonov. Catalytic Aromatization of Methane // International Journal of Chemical and Physical Science Vol. 4, N4, Jul-Aug 2015. 54 (№22. ISRA; IF-1.815).
21. N.I.Fayzullayev, S.M.Turobjonov. Metanni katalitik aromatlash reaksiyasi katalizatorini regeneratsiya qilishning ilmiy-amaliy asosi// Kimyo va kimyo texnologiyasi.-2015.-N3. 51-58 бетлар. (02.00.00; №3)

II бўлим (II часть; II part)

22. N.I.Fayzullaev, R.B.Jumanazarov., S.M.Turabjanov. Heterogeneous Catalytic Synthesis of Vinylchloride by Hydrochlorination of Acetylene // IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, Vol. 2 Issue 9, September 2015.
23. N.I. Fayzullaev. Catalytic Vapor Phase Hydration Acetylene and Its Derivatives // IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, Vol. 2 Issue 7, July 2015.
24. Файзуллаев Н.И., Мурадов К.М., Файзуллаев О.О. Газохроматографическое исследование кинетики реакции окислительной конденсации метана.// «Аналитик кимё ва экология муаммолари» илмий конференция материаллари.- Самарқанд.-2000. Б.92-94.
25. Fayzullaev N. I., Murodov, K. M., Mukhamadiev, N. Q., Nasimova, R. A. Gas chromatographic analysis of products of acetylating of acetylene.//Abstracts of papers of the american chemical society. USA: ACS, 2001. Т. 221. Р. 223.
26. Файзуллаев Н.И. Буғ фазада вирилацетатнинг каталитик синтези.//Кимё ва кимёвий технологиянинг долзарб муаммолари (конференция материаллари). - Тошкент: ТошКТИ, 2002. -Б. 77-79.

27. Файзуллаев Н.И., Умирзаков Р.Р. Ацетоннинг каталитик синтези. // Кимё ва кимёвий технологиянинг долзарб муаммолари (конференция материаллари). - Тошкент: ТошКТИ, 2002. -Б. 68-70.
28. Файзуллаев Н.И., Абдурахимова Г.А., Мухамадиев Н.К., Мурадов К.М. Газохроматографический анализ продуктов каталитического ацетилирования ацетилена.//Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Том.2.-М., 2002.-С. 90-91.
29. Файзуллаев Н.И., Мухамадиев Н.К., Мурадов К.М., Эргашев И.М. Газохроматографическое исследования продуктов каталитического синтеза винилхлорида в жидкой фазе.// Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Том.2.-М., 2002. С. 88-89.
30. Файзуллаев Н.И., Мухамадиев Н.К., Мурадов К.М. Изучение реакции каталитической гидратации ацетилена методом газожидкостной хроматографии.//Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Том. 2. - М., 2002. - С. 93-94.
31. Fayzullaev O. O., Fayzullayev N. I., Muradov K. M. Synthesis of ethylene from methane on piled catalysts.// USA: ACS Washington. 2002. Т.223.-P.25.
32. Fayzullayev N. I. Optimization process of synthesis of acetone from acetylene //Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002. –Т.224. P.279.
33. Fayzullayev N. I., Muradov K. M., Fayzullaev O. O. Catalytic liquid-phase hydrochlorination of acetylene.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002.-Т. 223.-P.25.
34. Fayzullayev N. I., Muradov K. M., Fayzullaev O. O., Umirzakov R. R., Pardaeva S. B. About mechanism of acetone formation from acetylene on polyfunctional catalyst.//Abstracts of papers of the American chemical society. Washington, 2002.-Т. 223.-P.22.
35. Fayzullaev O. O., Muradov K. M., Fayzullayev N. I. Mechanism of reaction of oxidative condensation of methane.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. Washington. 2002.-Т. 223.-P.27.
36. Fayzullayev N. I. Optimization process of gas chromatographic separation products of catalytic synthesis of vinyl chloride.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002.-Т.224.-P.125.
37. Fayzullaev N. I., Mukhamadiev N. Q., Muradov K. M. Identification of products of catalytic synthesis of acetone from acetylene.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. -2002.-Т. 224.-P.125.
38. Fayzullaev N. I., Muradov K. M., Fayzullaev O. O., Umirzakov R. R. Some problems of kinetics of process of steamphase hydration of acetylene.// Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2002.-Т. 223.-P. 22
39. Muradov K. M., Fayzullayev N. I., Zohidov K. A. Investigation of influence of various factors to oxidative condensation of methane in C₂-hydrocarbons // Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2003. -Т. 226. P.258-259.

40. Fayzullayev N. I., Yusupov D. Y., Mukhamadiev N. Q. Catalytic synthesis of acetone from acetylene and water.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2003.-Т. 226.-P.258.
41. Fayzullaev N. Gas chromatographic study of catalytic steam-phase hydration of acetylene.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2003.-Т. 225.-P.112.
42. Fayzullayev N.I., Fayzullaev O.O. One-Phasic Synthesis of Ethylene from methane.//The 39th IUPAC Congress and 86th Conference of The Canadian Society for Chemistry., Abstracts Book., August 10-15, 2003., Ottawa, Canada., OR.12.P039 (185).
43. Fayzullayev N. I., Umirzakov R. R. To obtain acetone by spontaneously hydration of acetylene // Abstracts of papers of the American Chemical Society 2005. – Т. 229. – P. 598.
44. Fayzullayev N. I., Umirzakov R. R., Pardaeva S. B. Study of acetylating reaction of acetylene by gas chromatographic method.//Abstracts of papers of the American Chemical Society. 2005. – Т. 229. -P. 597.
45. Файзуллаев Н.И., Файзуллаев О.О. Метаннинг оксидланишли конденсатланиш реакцияси термодинамик қонуниятлари. // 2-Республика илмий-амалий конференцияси материаллари. - Термиз: ТермДУ, 2005. - Б. 228-231.
46. Fayzullaev N.I., Muhamadiev N.Q., Turabdzhанov S.M., Achilov D.H. Heterogeneous-catalytic synthesis of vinyl acetate from acetylene on the basis of nanocatalysts // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» 8-12 сентября 2014 г. (г. Суздаль, Россия). – 2014. – С.117.
47. Файзуллаев Н.И., Мухамадиев Н.К., Ачилов Д.Х., Саримсокова Н.С. Нанокатализатор для процесса получения C₂-углеводородов из природного газа //Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» 8-12 сентября 2014 г. (г. Суздаль, Россия). – 2014. – С.164.
48. Файзуллаев Н.И., Турабджанов С.М., Мухамадиев Н.К. Синтез ацетона прямой гидратацией ацетилен в присутствии нанокатализаторов //Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» 8-12 сентября 2014 г. (г. Суздаль, Россия). – 2014. – С.164-165.
49. Файзуллаев Н.И., Очиллов Д.Х. Парофазная каталитическая гидратация ацетилен.//Bioorganik kimyo fani muammolari. VIII-Respublika yosh kimyogarlari konferensiyasi materiallari. - Namangan, 2014. - III tom. – 62-64 b.
50. Файзуллаев Н.И. Гетерогенно-каталитический синтез винилацетата из ацетилен //Bioorganik kimyo fani muammolari. VIII-Respublika yosh

- kimyogarlar konferensiyasi materiallari. - Namangan, 2014. - III tom. – 64-65 b.
51. Файзуллаев Н.И., Саримсоқова Н.С. Метан ва йўлдош газлардан суюқ ёқилғиларлишнинг каталитик усули.//Bioorganik kimyo fani muammolari. VIII-Respublika yosh kimyogarlar konferensiyasi materiallari. - Namangan, 2014. - III tom. – 65-66 b.
 52. Мухамадиев Н.Қ., Сайитқулов Ш.М., Файзуллаев Н.И., Кабулов Б.Д., Мурадов Қ., Халилов Қ.Ф. «Золь-Гель» технология усулида сорбентлар ва катализаторлар олиш тажрибасидан.//Материалы Республиканской научно-практической конференции.– Ташкент. 2014. – С. 32-33.
 53. Файзуллаев Н.И., Ачилов Х. Газохроматографическое определение винилхлорида и ацетальдегида.//Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. IV Республика илмий-амалий анжумани илмий мақолалари тўплами (2014 йил 1-3 май). I қисм. Термиз.: ТерДУ, 2014. 310-311 б.
 54. Файзуллаев Н.И. Газохроматографического определения винилацетата в воздухе //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари / IV Республика илмий-амалий анжумани илмий мақолалари тўплами (2014 йил 1-3 май). I қисм. Термиз.: ТерДУ, 2014. 312-313 б.
 55. Ачилов Х.Т., Файзуллаев Н.И. Каталитический синтез ацетона и ацетальдегида прямой гидратацией ацетилена // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов». - Санкт-Петербург, 2014. – С. 183.
 56. Файзуллаев Н.И. Каталитический синтез винилацетата из ацетилена // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов». - Санкт-Петербург, 2014. – С. 182.
 57. Файзуллаев Н.И., Саримсақова Н.С. Каталитический синтез винилхлорида и хлоропрена гидрохлорированием ацетилена // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов». - Санкт-Петербург, 2014. – С. 18.
 58. Н.И.Файзуллаев., Р.Б.Джуманазаров., А.М.Қурбанов., Ш.Б.Рахматов., Саримсақова Н.С., К.М.Муродов. Гетерогенно-каталитический синтез винилхлорида и хлоропрена гидрохлорированием ацетилена // «Кимёвий технология соҳаларининг долзарб муаммолари». Халқаро илмий-амалий конференция. Бухоро, 2015. –С. 6-8
 59. Н.И.Файзуллаев.,Р.Б.Джуманазаров.,К.М.Муродов.,А.М.Қурбанов.,Ш.Б.Рахматов. Каталитический синтез винилацетата в паровой фазе.// «Кимёвий технология соҳаларининг долзарб муаммолари». Халқаро илмий-амалий конференция. Бухоро, 2015. –С. 148-151.
 60. Н.И.Файзуллаев., А.М.Қурбанов., Р.Б.Джуманазаров., К.М.Муродов., Ш.Б.Рахматов. Новый нанокатализатор для синтеза ацетона.// «Кимёвий технология соҳаларининг долзарб муаммолари». Халқаро илмий-амалий конференция. Бухоро, 2015. –С. 373-376

Авторефератнинг ўзбек, рус ва инглиз тиллари мувофиқлаштирилди ва матн таҳрир қилинди.

Бичими 60x84 ^{1/16}. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.

Шартли босма табағи: 3,5. Адади 100. Буюртма № 31.

«ЎзР Фанлар академиясининг Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган. Босмахона манзили: 100170, Тошкент шаҳри., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.