

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01
RAQAMLI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

XOLIKOV ABDUMALIK SAYDULLAYEVICH

**IKKILAMCHI XOM ASHYOLAR ASOSIDA TABIIY GAZNI
DESULFURIZATSIYALASH UCHUN ADSORBENTLAR OLIH
TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

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

Toshkent-2026

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Xolikov Abdumalik Saydullayevich

Ikkilamchi xom ashyolar asosida tabiiy gazni desulfurizatsiyalash uchun adsorbentlar olish texnologiyasini ishlab chiqish 3

Холиков Абдумалик Сайдуллаевич

Разработка технологии получения адсорбентов на основе вторичного сырья для десульфуризации природного газа 21

Kholikov Abdumalik Saydullayevich

Development of a technology for producing adsorbents based on secondary raw materials for natural gas desulfurization 39

E'lon qilingan ilmiy ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ

List of published works 43

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY
DARAJALAR BERUVCHI DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 RAQAMLI BIR
MARTALIK ILMIY KENGASH**

TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

XOLIKOV ABDUMALIK SAYDULLAYEVICH

**IKKILAMCHI XOM ASHYOLAR ASOSIDA TABIIY GAZNI
DESULFURIZATSIYALASH UCHUN ADSORBENTLAR OLISH
TEXNOLOGIYASINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi

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

Toshkent -2026

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasining mavzusi O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi huzuridagi Oliy Attestatsiya Komissiyasida B2026.3.PhD/T3574 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Toshkent kimyo-texnologiya institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.ionx.uz) va «Ziyonet» axborot-ta'lim portalida (www.zionet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Eshmetov Rasulbek Jumyazovich
texnika fanlari doktori, katta ilmiy xodim

Rasmiy opponentlar:

Buxorov Shuxrat Bo'riyevich
texnika fanlari doktori, professor

Usmanov Rasul Muratbayevich
texnika fanlari falsafa doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Qo'qon davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 raqamli bir martalik Ilmiy kengashning «25» avgust 2026 yil soat 10⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (+99871) 262-56-60; faks: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Dissertatsiya bilan Umumiy va noorganik kimyo institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (1-raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (+99871) 262-79-90).

Dissertatsiya avtoreferati 2026 yil «11» avgust kuni tarqatildi.
(2026 yil «11» avgustdagi № 12 reestr bayonnomasi)



A.B. Ibragimov
Ilmiy darajalar beruvchi
bir martalik ilmiy
kengash raisi, k.f.d., prof.

B.Z. Adizov
Ilmiy darajalar beruvchi
bir martalik ilmiy
kengash kotibi, t.f.d., prof.

R.R. Maxkamov
Ilmiy daraja beruvchi
bir martalik ilmiy kengash qoshidagi
ilmiy seminar raisi, k.f.d., kat.i.x.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda tabiiy gazni qayta ishlash sanoatining barqaror rivojlanishini ta'minlash, ayniqsa uzoq yillardan buyon ekspluatatsiya qilinayotgan yirik gaz konlaridan olinayotgan tabiiy gaz tarkibidagi merkaptan va oltingugurtli birikmalarni samarali tozalash muammosini bartaraf etish dolzarb ilmiy-amaliy masalalardan biri hisoblanadi. Gaz tarkibida oltingugurtli aralashmalarning yuqori miqdorda bo'lishi nafaqat uning iste'molchilar uchun sifatini pasaytiradi, balki transport jarayonida korroziya xavfini kuchaytirishi, qayta ishlash bosqichlarini murakkablashtirishi va atrof-muhitga zarar yetkazishi bilan tavsiflanadi. Bunday sharoitda tabiiy gazni tozalashning zarur samaradorligini ta'minlaydigan yuqori samarali katalizatorlardan foydalanish alohida ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda ekologik va iqtisodiy talablarni inobatga olgan holda mahalliy xom ashyolardan olinadigan, iqtisodiy jihatdan samarali va turli xil jarayonlarda qo'llanilishi mumkin bo'lgan adsorbentlarni ishlab chiqarish bo'yicha keng qamrovli ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada adsorbentlar ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratishda nafaqat atrof-muhitga zarar yetkazmaydigan, balki energiya va resurs sarfini kamaytiruvchi innovatsion yondashuvlarni joriy etish, shuningdek, ularning yuqori faolligi, uzoq xizmat muddati va qayta tiklanuvchanligini ta'minlash orqali mahsulot sifati va rentabelligini oshirish muhim ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda mahalliy xom ashyolar va ishlab chiqarish chiqindilari asosida tabiiy gazlarni demerkaptanlash uchun samarali adsorbentlar olish bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Xususan, foydalanilgan ZnO asosli katalizatorlardan ekstraksiyalash yo'li bilan qayta ZnO ajratib olish va uni H₂S adsorbiyalash jarayonlarida qayta qo'llash texnologiyalarini ishlab chiqish dolzarb vazifa hisoblanadi. Yangi O'zbekistonni rivojlantirish Strategiyasining uchinchi yo'nalishida, "Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlari ishlab chiqarish hajmini 1,4 baravarga oshirish"¹ vazifalari belgilab berilgan bo'lib. Bu borada, mahalliy xom ashyo asosida yuqori samarali ZnO adsorbentlarini sintez qilish, ularning demerkaptanlash jarayonidagi faolligi, kolloid-kimyoviy xossalari chuqur o'rganish, shuningdek, xom ashyo tarkibi, sintez sharoitlari va yakuniy mahsulot xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlashga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar alohida ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi «Yangi O'zbekistonning 2022-2026 yillarga mo'ljallangan taraqqiyot strategiyasi» to'g'risidagi PF-60-son Farmoni, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2025 yil 30 yanvardagi PF-16-son "O'zbekiston – 2030" strategiyasini "Atrof-muhitni asrash va "Yashil iqtisodiyot" yilida amalga oshirishga oid davlat dasturi» to'g'risidagi, 2024 yil 26 senyabrda PF-149-son "Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish sohalarida ochiqlikni ta'minlash hamda boshqarish tizimini yanada takomillashtirish chora-

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28-yanvardagi PF-60-son «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida» gi Farmoni

tadbirlari” to’g’risidagi Farmonlari hamda mazkur faoliyatga tegishli me’yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiyaning tadqiqot mavzusi doirasida amalga oshirilgan ishlar ma’lum darajada muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yo’nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublikada fan va texnologiyalar rivojlantirishning VII «Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiya» ustuvor yo’nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o’rganilganlik darajasi. Dunyoda tabiiy gazlarni tozalash va xususan, demerkaptanlash adsorbentlarini sintez qilish hamda ulardan samarali foydalanish bo’yicha keng qamrovli ilmiy tadqiqotlar olib borilgan. Xorijiy mamlakatlarda turli oksidli va aralash oksidli katalizatorlar, ularning gaz tarkibidagi merkaptan hamda H_2S ni adsorbiyalashdagi samaradorligi yuzasidan qator izlanishlar mavjud. Mazkur tadqiqot sohasi bo’yicha bir qator xorijiy olimlarning ilmiy ishlari, jumladan: J.A. Pollard, A.G. Heggem, K.F. Gray, H.W. Percins, I.P. Weichert, E.G. Agabalyans, N.N. Kruglitskiy, S.A. Kapustin, N.D. Ryabov va P.P. Dmitriyevlarning ilmiy izlanishlari bag’ishlangan bo’lib, ularda katalizatorlarning tuzilishi, tarkibi va faoliyat muddati bilan ularning samaradorligi o’rtasidagi bog’liqlik chuqur tahlil qilingan.

Respublikamizda samarador adsorbentlar ishlab chiqish borasidagi ilmiy izlanishlar Axmedov K.S., Hamraev S.S., Agzamxodjaev A.A., Aminov S.N., Alimov A.A., Narmetova G.R., Abdurahimov S.A., Axmedov U.K., Xamidov B.N., Yusupov F.M., Eshmetov I.D., Salixanova D.S., Abdikamalova A.B., Jumayeva D.J., Adizov B.Z., Eshmetov R.J., va boshqa bir qancha yetuk olimlarimiz maktablari tamonidan olib borilgan.

Lekin, turli xil tashqi omillar, shuningdek ekologik xavfsiz va samarali tabiiy gazni tozalash xossasini namoyon etuvchi adsorbentlarni ishlab chiqarish muammolarini chuqur o’rganish va ushbu adsorbentlarni amaliyotga tadbiq etish bo’yicha tadqiqotlar yetarlicha rivojlanmagan. Shu sababli, ushbu mavzuni o’rganish ilmiy va amaliy jihatdan dolzarb hisoblanadi va milliy fan taraqqiyoti uchun yangi yo’nalishlarni ochib beradi.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalarini bilan bog’liqligi. Dissertatsiya oliy ta’lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalariga muvofiq Toshkent kimyo-texnologiya institutining «Ayrim O- va N-saqlovchi organik birikmalarni sintezlash uchun katalizatorlar tanlashning ilmiy asoslari» mavzusidagi fundamental loyiha doirasida amalga oshirilgan.

Tadqiqotning maqsadi ikkilamchi xom ashyolar asosida tabiiy gazni desulfurlash uchun adsorbentlar olish texnologiyasini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

chiqindi holatidagi SRT-109 katalizatorining kimyoviy hamda elementar tarkibini o’rganish, uning tarkibidan ZnO ajratib olishning maqbul sharoitlarini (harorat, kislota konsentratsiyasi va ta’sirlashish davomiyligi) aniqlash;

qayta tiklangan ZnO namunalari strukturasini IQ – spektroskopiya, DTA, XRD,

SEM tahlillari asosida o'rganish;

qayta tiklangan ZnO namunalarida azotning adsorbsiya-desorbsiyasi jarayonlarini o'rganish, teksturaviy xususiyatlaridagi farqlarni aniqlash;

sintez qilingan ZnO da H₂S adsorbiyalash samaradorligini o'rganish;

ikkilamchi xom ashyolar asosida tabiiy gazni desulfurlash uchun adsorbentlar olish texnologiyasini ishlab chiqish va texnologiyaning samaradorligini baholash.

Tadqiqotning obyekti sifatida ikkilamchi xom ashyolar va ular asosida olingan rux oksidi adsorbentlari olingan.

Tadqiqotning predmeti rux oksidi asosida olingan adsorbentlarning kolloid-kimyoviy, teksturaviy va adsorbsiya xossalarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini bajarish davomida rux oksidi asosidagi adsorbentlarning fizik-kimyoviy (rentgenofluoressent, termik va elektron-mikroskopik, spektral tahlillar) hamda kolloid-kimyoviy (adsorbsiya) xususiyatlarini aniqlash uchun zamonaviy va an'anaviy usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ZnO asosidagi ikkilamchi xom ashyolarni kislotali ishlov berish jarayoni natijasida 94% gacha qayta tiklanish darajasiga erishilib, bu natija Zn²⁺ ioni migratsiyasi va gidroksokomplekslarning qayta kristallanishi mexanizmlari bilan bog'liqligi aniqlangan;

rentgenogrammalar tahlili natijasida qayta tiklangan ZnO namunalarida 20 = 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5° da yuqori intensiv cho'qqilar qayd etilib, bu vyurtsit tuzilmasining to'liq tiklanganligini bilan asoslangan;

TEM mikrotasvirlari olingan namunalar yuzasida o'rtacha diametri 35–60 nm bo'lgan sferik zarrachalar bir tekis tarqalganligini, DTA tahlilidagi 420–460°C da asosiy endotermik cho'qqilar esa Zn-OH ko'rinishidagi bog'langan suv mavjudligi bilan bog'liqligi isbotlangan;

UCAT-SR-110 adsorbentini tabiiy gazni tozalash jarayonida qo'llash H₂S miqdorini 0,0021 % dan 0,000301 % gacha kamaytirishi, boshlang'ich konsentratsiya 0,0012 % bo'lganda esa uni to'liq bartaraf etib, bu regeneratsiya qilingan ZnO tarkibida gazni vodorod sulfiddan chuqur sorbsion tozalashni ta'minlovchi faol markazlar saqlanib qolishi bilan bog'likligi isbotlangan;

rux saqlovchi ikkilamchi xom ashyodan ZnO-adsorbent olishning texnologik sxemasi ishlab chiqilib, 1 t tayyor mahsulot olish uchun 1600 kg chiqindi, 300 kg HNO₃ va 2000 kg Na₂CO₃ talab etilib, mazkur xomashyoning adsorbentni sanoat miqyosida sintez qilish uchun yaroqliligi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilar iborat:

ishlatilgan rux oksidini qayta ishlash asosida ZnO-adsorbent olish texnologiyasi ishlab chiqilgan;

olingan ZnO-adsorbentlarning tabiiy gazni vodorod sulfidi va boshqa oltingugurtli birikmalardan tozalashda sanoat sharoitida qo'llangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Tadqiqot natijalari bo'yicha ilmiy xulosalar zamonaviy va an'anaviy fizik-kimyoviy hamda analitik usullar yordamida olingan ilmiy ma'lumotlar bilan tasdiqlangan, ilmiy yangiliklarning amaliy natijalari esa laboratoriya va Shurtan neft va gaz qazib chiqarish boshqarmasi, "Uzbekistan GTL"

MChJ kabi ishlab chiqarish korxonalari sharoitida o'tkazilgan sinov dalolatnomalari orqali tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati ishlatilgan rux oksidi ikkilamchi xom ashyolari asosida kislotali qayta ishlash natijasida ZnO-adsorbentlar olish jarayonining asosiy qonuniyatlarini aniqlash, ularning tuzilishi, teksturaviy va adsorbsion xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni belgilash, shuningdek tabiiy gazni oltingugurtli birikmalardan tozalash uchun samarali adsorbentlar yaratish jarayonini maqsadli ravishda amalga oshirishga asos bo'ladigan ilmiy qonuniyatlarni o'rnatish bilan asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati ishlatilgan rux oksidi katalinatorlarini qayta ishlash asosida tabiiy gazni vodorod sulfid va boshqa oltingugurtli birikmalardan tozalash uchun ZnO-adsorbentlar olish texnologiyasini ishlab chiqishda, shuningdek, kimyo va kimyoviy texnologiya sohasida magistrlar va bakalavrlarni tayyorlash uchun o'quv jarayonida qo'llanishda xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Mahalliy xom ashyolardan tabiiy gazlarni oltingugurtli birikmalardan tozalash adsorbentlarini ishlab chiqarish texnologiyasi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

ikkilamchi xomashyolardan tabiiy gazlarni oltingugurtli birikmalardan tozalash adsorbentlarini olish usuli «Uzbekistan GTL» MChJ ning «2025-2027 yillarda amaliyotga joriy etish bo'yicha istiqbolli ishlanmalar ro'yxati»ga kiritilgan («Uzbekistan GTL» MChJ ning 2026 yil 20 fevraldagi 02-61-26-535/E-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, UCAT-SR-110 adsorbentidan foydalanib o'tkazilgan sinovlar asosida gaz tarkibidagi 0,0012% vodorod sulfid miqdorini to'liq tozlash imkonini bergan;

olingan rux oksidi asosidagi adsorbentlarni tabiiy gazlarni oltingugurtli birikmalardan tozalash jarayonlarida qo'llash usuli «Uzbekistan GTL» MChJ ning «2025-2027 yillarda amaliyotga joriy etish bo'yicha istiqbolli ishlanmalar ro'yxati»ga kiritilgan («Uzbekistan GTL» MChJ ning 2026 yil 20 fevraldagi 02-61-26-535/E-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, UCAT-SR-110 adsorbentidan foydalanib o'tkazilgan sinovlar asosida gaz tarkibidagi vodorod sulfid miqdori 0,0021% dan 0,000301% gacha tushurish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Ushbu tadqiqot natijalari 4 ta xalqaro va 3 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 12 ta ilmiy ish chop etilgan. Jumladan, dissertatsiyaning asosiy ilmiy natijalari bo'yicha 4 ta ilmiy maqola, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya Komissiyasi tomonidan chop etishga tavsiya etilgan jurnallarda 3 ta Respublika va 1 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 104 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning **kirish** qismida ishning dolzarbligi va o'tkazilgan tadqiqotning dolzarbligi asoslab berilgan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari yoritilgan, ishning

O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi ko'rsatilgan, tadqiqot natijalarining ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot davomida erishilgan ilmiy va amaliy natijalar, sanoat sinovlari, e'lon qilingan ilmiy ishlar hamda dissertatsiyaning tuzilmasi haqida ma'lumot berilgan.

Dissertatsiyaning **“Adsorbentlarni qayta ishlashning zamonaviy usullari”** deb nomlangan birinchi bobida gaz tarkibidagi oltingugurt birikmalarini ajratib olish texnologiyalarining nazariy asoslari, ularni bartaraf etish yo'llari, zamonaviy katalitik tizimlar va adsorbentlar ishlab chiqishdagi ilmiy yondashuvlar keng tahlil qilingan.

Dunyo va mahalliy olimlarning tadqiqotlari asosida seolit, Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO va ZnO asosidagi nanoadsorbentlarning tuzilishi, sintezi va adsorbsion xossalari tahlil qilinib, ularning ekologik va iqtisodiy afzalliklari ko'rsatib berilgan.

Shuningdek, metal oksidli adsorbentlarning gazlardan oltingugurtli aralashmalarni (H_2S , merkaptanlar) ajratib olishdagi mexanizmlari, sirt faol markazlarning roli va ularning katalitik qayta tiklanish jarayonlari ilmiy asoslangan.

Dissertatsiyaning **“Tadqiqot obyektlari va usullari”** deb nomlangan ikkinchi bobida ilmiy tadqiqot jarayonida tanlab olingan obyektlar, ularning kelib chiqishi hamda o'rganishda qo'llanilgan fizik-kimyoviy va kolloid-kimyoviy tahlil usullari bayon etilgan. Ushbu bobning asosiy maqsadi tadqiqot ishlarining metodologik asoslarini yoritish, qo'llanilgan usullarning ilmiy asoslanganligini ta'minlash va keyingi boblarda keltirilgan eksperimental natijalarning ishonchliligini asoslab berishdan iborat.

Tadqiqot obyekti sifatida UNICAT korxonasida uzoq muddat ekspluatatsiya qilingan va faolligi pasaygan SRT-109 markali rux oksidi asosidagi katalizatorlar hamda ularni qayta ishlash natijasida olingan rux oksidi adsorbent namunalari tanlab olindi. Mazkur katalizatorlar tabiiy gazni vodorod sulfid va merkaptan kabi oltingugurtli birikmalardan tozalash jarayonlarida qo'llanilgan bo'lib, ularning tarkibi va holati ilmiy tadqiqotlar uchun asos sifatida qabul qilindi.

Tadqiqot predmeti sifatida qayta tiklangan rux oksidi asosidagi adsorbentlarning fizik-kimyoviy xossalari, strukturaviy va morfologik tuzilishi, sirt yuzasining holati hamda kolloid-kimyoviy va adsorbsion xususiyatlari belgilandi. Tadqiqot davomida rux oksidi materiallarining tuzilishi va sirt faol markazlarini tavsiflashga alohida e'tibor qaratildi.

Namunalarning kimyoviy va strukturaviy xossalarini o'rganish uchun zamonaviy instrumental tahlil usullaridan foydalanildi. Infraqizil spektroskopiya yordamida adsorbent yuzasidagi funksional guruhlar va kimyoviy bog'lanishlar aniqlandi. Rentgenostruktura tahlili rux oksidi namunalarning fazaviy tarkibi va kristall tuzilishini baholash uchun qo'llanildi. Elektron mikroskopiya usullari yordamida zarrachalarning o'lchami, shakli va morfologik tuzilishi o'rganildi. Termik tahlil metodlari materiallarning termik barqarorligi va fazaviy o'zgarishlarini aniqlashda qo'llanildi.

Adsorbentlarning sirt va tekstura xossalarini aniqlash maqsadida azotning adsorbsion–desorbsion izotermalari olinib, Brunauer–Emmett–Teller usuli asosida nisbiy sirt maydoni, g'ovak hajmi va g'ovak diametrlari hisoblab chiqildi. Ushbu

o'lovlar maxsus avtomatlashtirilgan adsorbsion analizator yordamida amalga oshirildi.

Rux oksidi adsorbentlarining adsorbsion xossalarini o'rganish laboratoriya sharoitida model gaz aralashmalari ishtirokida olib borildi. Tajribalar davomida namunalarning yutilish qobiliyati, adsorbsion jarayon kinetikasi hamda qayta tiklanish imkoniyatlari baholandi. Shuningdek, granulalangan adsorbentlarning mexanik mustahkamligi va yeyilishga chidamliligi maxsus sinov uskunolari yordamida aniqlanib, ularning sanoat sharoitida qo'llanish imkoniyati metodik jihatdan asoslab berildi.

Umuman olganda, ikkinchi bobda bayon etilgan tadqiqot obyektlari va usullari dissertatsiyaning keyingi boblarida keltirilgan eksperimental natijalarni ilmiy jihatdan asoslash, ularning takrorlanuvchanligi va ishonchliligini ta'minlashga xizmat qiladi.

Dissertatsiyaning **“Mahalliy chiqindi asosida adsorbentlar sintez qilish va ularning kolloid-kimyoviy xossalarini o'rganish”** deb nomlangan uchinchi bobda kislotali ishlov berish usuli bilan olingan ZnO adsorbentlarning tarkibi, tuzilishi va sirt xossalari tadqiq qilingan.

Foydalanilgan SRT-109 turidagi katalizatoridan rux oksidini ajratib olish maqsadida kislotali ishlov berish jarayoni qo'llanildi, HNO₃ ning konsentratsiyasi 10-40% oraliqda, 60-240 daqiqa oralig'ida, 65-105 °C haroratlarda jarayon amalga oshirildi.

1-jadval.

Foydalanilgan SRT – 109 adsorbentidan rux oksidli adsorbentining olishning sharoitlari

№	Harorat, °C	Kislota konsentratsiyasi, %	Vahti, daqiqa	Chiqish unumi, %
1	65	10	60	46.3
		20	120	60.4
		30	180	66.9
		40	240	67.2
2	75	10	60	55.7
		20	120	58.6
		30	180	68.7
		40	240	69.4
3	85	10	60	61.5
		20	120	64.4
		30	180	70.1
		40	240	70.5
4	95	10	60	66.9
		20	120	77.4
		30	180	92.2
		40	240	94.0
5	105	10	60	66.5
		20	120	75.9
		30	180	92.2
		40	240	93.3

Ushbu jarayonning mohiyati shundan iboratki, chiqindi tarkibidagi rux oksidi nitrat kislota eritmasida bosqichma-bosqich erib, eruvchan rux nitrat tuzlariga aylanadi. Bu davrda asosiy kimyoviy o'zgarish ZnO ning HNO₃ bilan o'zaro ta'sirga

kirishib, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ eritmasini hosil qilishi bilan bog'liq. Shu bilan birga, harorat va kislotaning konsentratsiyasi ortishi natijasida reaksiyaning kinetik tezligi kuchayadi hamda qo'chimchalardan tozalanish darajasi ortadi.

Jarayon uchta asosiy bosqichni o'z ichiga oladi. Avvalo, kislotaning qattiq fazaga diffuziyanishi sodir bo'ladi — HNO_3 eritmasi katalizator zarralari yuzasiga singadi va ZnO bilan ta'sirlashadi. Shu bosqichda kislota katalizator sirtiga kirib boradi va keyingi kimyoviy o'zgarishlar uchun sharoit yaratadi. Keyingi bosqichda kimyoviy o'zaro ta'sir yuz beradi: rux oksidi nitrat kislotada erib, rux nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) hosil qiladi. Bu jarayon davomida asosiy kimyoviy reaksiyalar amalga oshadi. So'nggi bosqichda eritmaning qattiq fazadan ajralishi ro'y beradi, ya'ni hosil bo'lgan rux nitrat eritmaga o'tadi, qattiq fazada esa katalizatorning boshqa komponentlari qoladi.

Jarayoni 65–105 °C harorat oralig'ida, 10–40% li nitrat kislotasi konsentratsiyalarida va 60–240 daqiqa davomida o'rganildi. Tajribaviy natijalar shuni ko'rsatdiki, harorat ortishi va vaqtning uzayishi bilan rux oksidining chiqish unumi asta-sekin ortib boradi. Xususan, 65 °C da unumi 67,2% dan ortmagan bo'lsa, 95 °C da 180 daqiqa davomida unum 92,2% gacha yetgan. Bu esa jarayon kinetikasi yuqori harorat va yetarli vaqt ta'sirida yanada samarali kechishini bildiradi.

Kislotaning konsentratsiyasi ham muhim omil hisoblanadi. Uning 10% dan 30–40% gacha ortishi eritish jarayonini faollashtiradi, biroq konsentratsiya ortishi 95 °C dan yuqori haroratlarda sezilarli farq bermagan.

Eritmadan ruxni ajratib olishning keyingi bosqichida Na_2CO_3 eritmasi qo'llanildi. Olingan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ to'g'ridan-to'g'ri qizdirish atrof muhit uchun toksiklikka ega azot oksidlarini hosil qilishini oldini olish maqsadida bu to'g'ri yechim sifatida tanlab olindi.

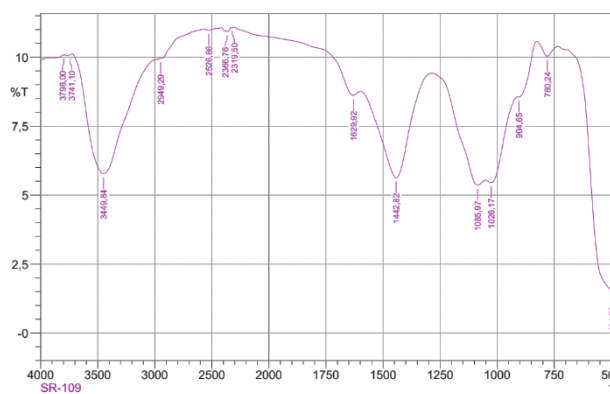
Bu bosqichda eritmadagi rux nitrat ioni Na_2CO_3 bilan reaksiyaga kirishib, rux karbonat hosil qiladi. ZnCO_3 cho'kmaga tushgach, u quritilib, termik parchalanish natijasida rux oksidi hoida olinadi. Natriy karbonat qo'llanilishi eritmadagi ruxni samarali tarzda cho'ktirib olish va uni sof oksid shaklida qayta tiklash imkonini beradi.

O'tkazilgan tajribalarga ko'ra, SRT-109 chiqindisidan rux oksidini ajratib olishning eng maqbul sharoitlari 95 °C harorat, 30% li nitrat kislotasi va 180 daqiqa ishlov berish davomiyligida kuzatildi. Ushbu sharoitda maksimal hosil bo'lish unumi 92.2% ni tashkil etdi.

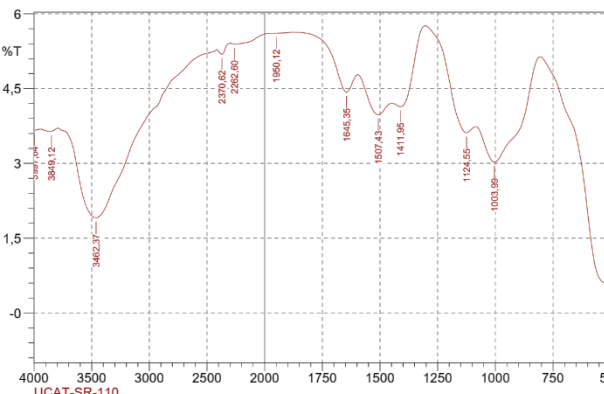
Chiqindidan olingan rux oksidi adsorbentlarning IQ spektrlari tekshirilib, 400–4000 sm^{-1} oralig'idagi yutilish sohalarida o'rganildi (1-rasm).

Bizga ma'lumki IQ-spektrini ikki guruhga bo'lish mumkin: Birinchi, 400–1500 sm^{-1} oralig'i barmoq izlari sohasi deb ataladi va har bir moddaga xos bo'lgan tebranishlarni o'z ichiga oladi, ya'ni moddaning identifikatsiyasi uchun muhimdir, ikkinchi, 1500–4000 sm^{-1} oralig'i – funksional guruhlar sohasi bo'lib, bu yerda funksional guruhlar mavjudligi va ularning kimyoviy o'zgarishlari aks etadi.

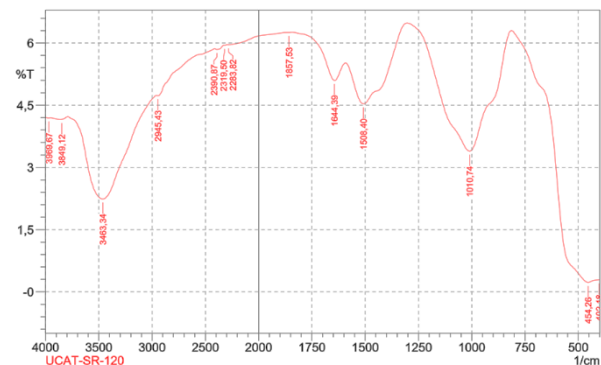
SRT-109 namunasining IQ-spektrida 3449.84 sm^{-1} da keng cho'qqi kuzatilgan. Bu –OH guruhlarining mavjudligini bildiradi. Gidroksil guruhlar o'zaro vodorod bog'lari hosil qilgani sababli cho'qqi keng shaklda namoyon bo'ladi va molekulalararo vodorod bog'lanish mavjudligini ko'rsatadi. 2949.29 sm^{-1} da alifatik C–H valent tebranishlari, 2258.66–2368.76 sm^{-1} oralig'ida esa havodan adsorbsiyalangan CO_2 molekulalaridagi C=O bog'larining simmetrik va assimmetrik valent tebranishlari kuzatilgan.



a)



b)



c)

1-rasm. a) Import SRT-109, b) UCAT-SR-110 va c) UCAT-SR-120 namunalarning IQ-spektri.

1629.92 cm^{-1} da karbonat ionlari yoki karboksilat guruhlarining deformatsion tebranishlari aniqlangan. 1085.97–1026.17 cm^{-1} da Si–O–Si yoki C–O bog‘lanishlariga tegishli tebranishlar, 904.65–780.24 cm^{-1} da metall–O bog‘lanishlariga mos past energiyali tebranishlar qayd etilgan. 494.76–438.82 cm^{-1} da esa Zn–O bog‘lanishlariga tegishli cho‘qqilar mavjud bo‘lib, ZnO kristall panjarasidagi vyurtzit tuzilishiga xos tebranishlarni bildiradi.

UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 namunalari SRT-109 namunasi ishlatilgan variantlaridan kislotali ishlov berish orqali sintez qilingan. Ularning IQ-spektrlarida 3462.37 cm^{-1} da keng cho‘qqilar kuzatilgan bo‘lib, bu –OH guruhlarining mavjudligini bildiradi. Hidroksil guruhlar o‘zaro vodorod bog‘lari hosil qilgani sababli cho‘qqilar keng shaklda namoyon bo‘ladi va molekulararo vodorod bog‘lanish mavjudligini ko‘rsatadi.

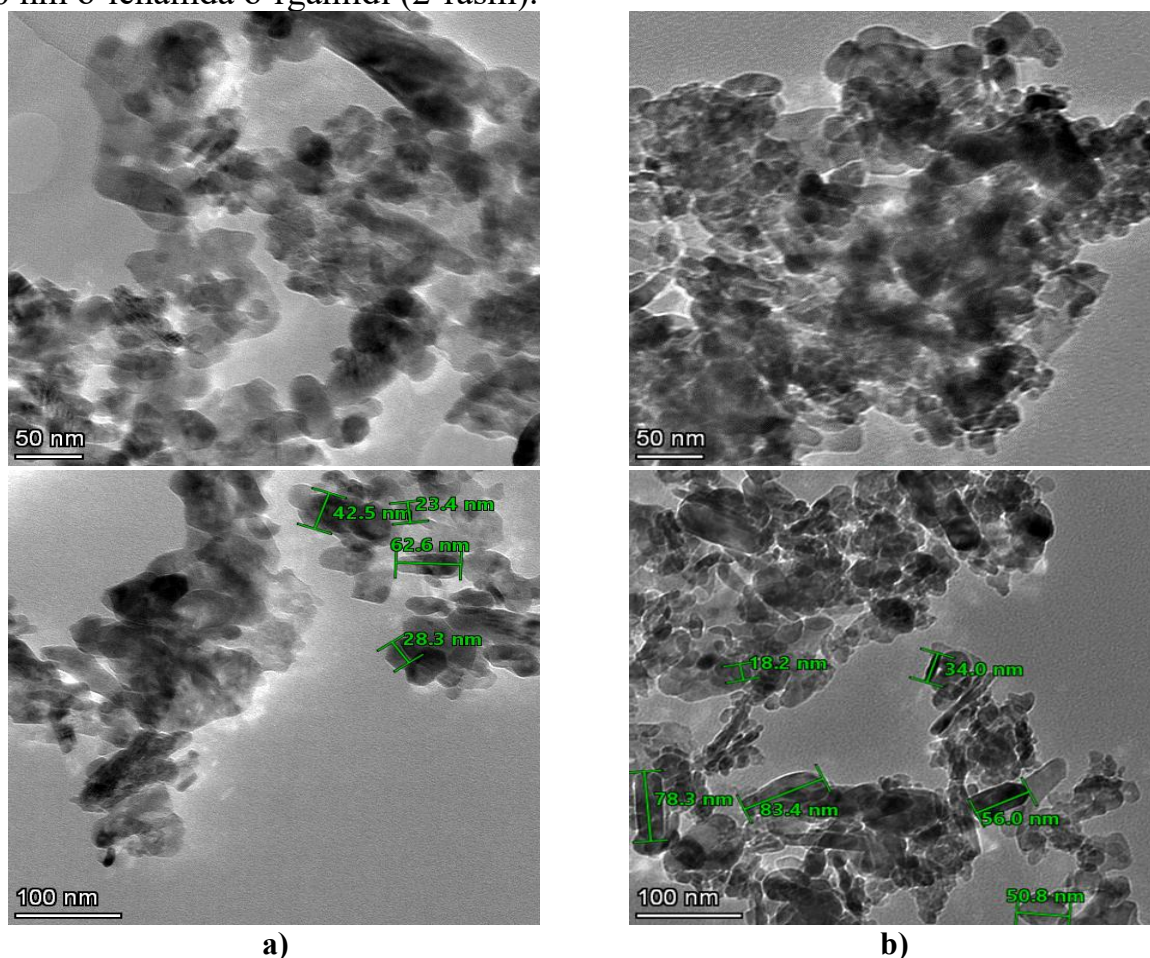
Sintezlab olingan har ikkala namunaning IQ-spektrda 2362.6 cm^{-1} va 2370.62 cm^{-1} da cho‘qqilar aniqlangan bo‘lib, ular havodan adsorbsiyalangan CO_2 molekularidagi C=O bog‘larining valent tebranishlariga mos keladi. 1645.35 cm^{-1} da kuzatilgan cho‘qqilar karbonat ionlari yoki karboksilat guruhlarining deformatsion tebranishlariga to‘g‘ri keladi. Bu spektral belgilar karbonat guruhlarining yoki karboksilatlarining mavjudligini tasdiqlaydi va havodan adsorbsiyalangan CO_2 hisobiga yuzaga kelgan.

1124 cm^{-1} da aniqlangan cho‘qqilar Zn–O yoki Zn–O–Zn bog‘lanishlari tebranishlariga mos keladi, bu esa UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 tarkibida rux oksidi zarrachalarining strukturaviy tuzilishini tasdiqlaydi. 443 cm^{-1} da kuchli cho‘qqilar kuzatilgan bo‘lib, bu ZnO kristall panjarasidagi vyurtzit tuzilishidagi Zn–O bog‘lanishlariga mos keladi. Bu cho‘qqilar ZnO ning kristallik holati va tuzilishiga xosdir.

Qayta tiklangan rux oksidlarining (UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120) IQ-spektrlari dastlabki import material — SRT-109 namunasi spektriga juda yaqin bo‘lib, asosiy cho‘qqilar bir-biriga mos keladi. Har ikkala qayta sintez qilingan namunalarda cho‘qqilarning joylashuvi bo‘yicha faqat kichik farqlar kuzatiladi. Bu farqlar kislotali ishlov berish jarayonidan keyin yuzaga kelgan kristallik darajasidagi yoki zarracha o‘lchamlaridagi ozgina tafovutlar bilan izohlanadi. Shunday qilib, UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 namunalarining spektral xususiyatlari SRT-109 namunasi bilan yuqori darajada o‘xshash bo‘lib, ular dastlabki import materialning strukturaviy va funksional belgilari qayta tiklanganligini ko‘rsatadi.

Sintez qilingan yangi turdagi adsorbent materialning morfologik va tarkibiy xususiyatlarini chuqur o‘rganish maqsadida yuqori aniqlikdagi Transmission elektron mikroskopiya - TEM tahlillari amalga oshirildi. Bunda Thermo Scientific Talos F200i (S)TEM qurilmasidan foydalanildi.

TEM tahlillari natijasida ayniqsa rux oksidi asosidagi adsorbent namunalarining yuzasi morfologiyasi, ularning g‘ovakliligi hamda sirt faol markazlarining tuzilishi bo‘yicha muhim ma‘lumotlar olindi. Shuningdek, tahlillar mineral qo‘shimchalarning zarralar bo‘yicha taqsimlanishi va ularning adsorbent matritsasiga integratsiyalashgan holatini aniqlash imkonini berdi. Shu asnoda, namunalarning tuzilishi va g‘ovaklik tabiati TEM tasvirlari yordamida, 50, 100 va 500 nm o‘lchamda o‘rganildi (2-rasm).



2-rasm. a) UCAT-SR-110 va b) UCAT-SR-120 namunalarining mikrotasvirlari.

UCAT-SR-120 namunasining 2-rasmdagi TEM tasvirlari ham o‘ziga xos morfologik jihatlarni namoyon etadi. UCAT-SR-110 namunasiga nisbatan, bu

namunaning zarralar tuzilishida ma'lum farqlar kuzatiladi. Tasvirlardan ko'rinadiki, zarralar shakli biroz g'alatiroq bo'lib, sharsimon va ovalsimon shakllar hukmronlik qiladi, ammo ularning chegaralari ba'zi joylarda aniqroq, ba'zi joylarda esa tarqoq ko'rinadi. Bu turli xil kristallanish darajalari yoki mineral qo'shimchalarning ta'siri natijasida bo'lishi mumkin.

Zarralarning o'lchami va ularning agregatlanish darajasi UCAT-SR-110 namunasiga qiyoslaganda sal farq qilishi mumkin, bu esa ularning sintez parametrlaridagi farq bilan izohlanishi kerak. Shunga qaramay, zarralar orasidagi bo'shliqlar va g'ovakli tuzilish saqlanib qolgan, hatto ba'zi hollarda yanada rivojlangan ko'rinadi. Bu xususiyat, shuningdek, mineral qo'shimchalar matritsa ichida qanday integratsiyalashganligi va ularning zarracha chegaralarida taqsimlanishi haqida qimmatli ma'lumot beradi.

Ikkala namuna ham UCAT-SR-110, ham UCAT-SR-120 – TEM tahlillari orqali ularning muhim morfologik afzalliklariga ega ekanligi aniqlandi. Ularning yaxshi shakllangan kristallsimon/yarim kristallsimon tabiati, yuqori dispersligi va rivojlangan g'ovakli tuzilishi, ushbu materiallarni samarali adsorbentlar sifatida ishlatish uchun ideal xususiyatlardir. Kuzatilgan strukturaviy tafovutlar (shakl, kristallanish darajasi) ularning sintez jarayonidagi sharoitlar (masalan, harorat, bosim, qo'shimchalar miqdori) bilan bog'liq bo'lib, bu farqlar ularning kimyoviy barqarorligi va turli xil moddalarni adsorbsiya qilish qobiliyatiga ta'sir ko'rsatishi mumkin. Ushbu batafsil morfologik tahlil, ushbu adsorbentlarning keyingi adsorbsion xususiyatlarini va mexanizmlarini tushunish uchun mustahkam asos bo'lib xizmat qiladi.

EDS tahlili natijalari asosida ruh oksidi namunalarning tarkibidagi har bir elementning massa ulishi 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval.

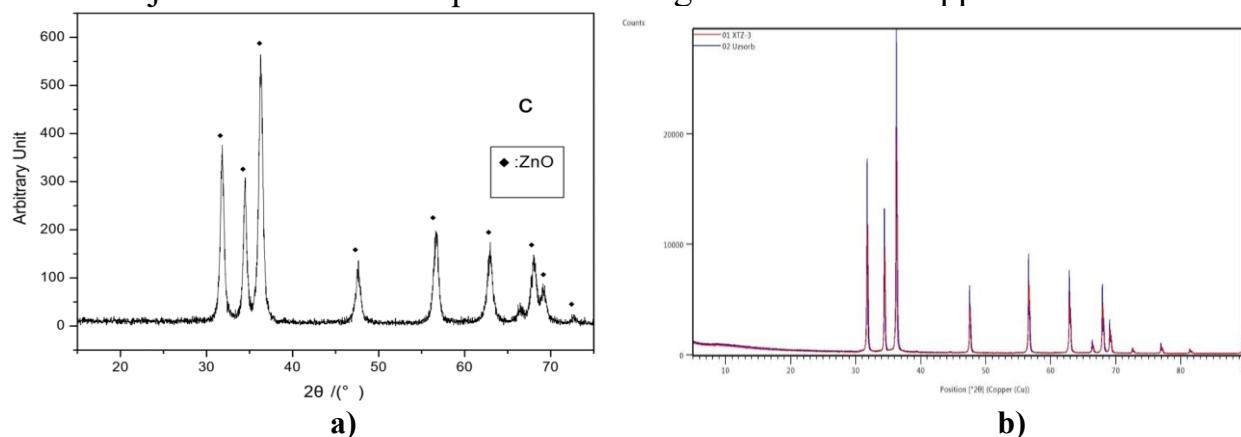
Namunalarning element tarkibi

Namuna	Element tarkibi, %								
	Zn	O	Cu	Al	Si	Ca	Mg	S	Boshqa
Import — SRT-109	59,90	17,79	2.01	0,33	1,74	0,51	3,47	11,83	2,42
UCAT-SR-110	78,56	18,71	1,01	0,22	1,13	0,17	-	0,09	0,11
UCAT-SR-200	82,32	15,68	-	0,24	0,76	0,36	0,03	0,08	0,53

EDS tahlili natijalari ko'rsatishicha, UCAT-SR-110 namunasi tarkibida ruxning massa ulushi 78,56% ni tashkil etib, kislorodniki 18,71% bo'lgan. Bunda qo'shimcha aralashmalar sifatida 1,01% mis, 1,13% kremniy, 0,22% alyuminiy, 0,17% kalsiy va juda kam miqdorda (0,09–0,11%) oltingugurt hamda boshqa elementlar aniqlangan. UCAT-SR-200 namunasida esa rux ulushi 82,32 % gacha oshgan, kislorod esa 15,68% gacha kamaygan. Bu namunada mis umuman uchramagan bo'lsa, kremniy (0,76%), alyuminiy (0,24%), kalsiy (0,36%), magniy (0,03%) va juda oz miqdorda sulfat (0,08%) hamda boshqa elementlar (0,53%) mavjud. Umumiy taqqoslash shuni ko'rsatadiki, UCAT-SR-200 namunasi UCAT-

SR-110 ga nisbatan tozaroq bo'lib, unda asosiy komponent sifatida rux oksidi ustunlik qiladi. Misning yo'qligi va boshqa aralashmalarning kamayishi uni amaliy qo'llanmalar uchun istiqbolliroq qiladi, chunki yuqori tozalik materialning elektr, adsorbsion va katalitik xossalarini yanada barqarorlashtiradi.

Mazkur tadqiqotda turli sharoitlarda tayyorlangan ikki xil ZnO namunasi UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 o'rganildi. XRD tahlili orqali ushbu namunalar tarkibida ZnO ning kristall fazasi, ularning kristallit o'lchamlari hamda kristallik darajasidagi farqlar aniqlash maqsad qilingan. Quyida har bir namunaga tegishli XRD natijalari alohida tahlil qilinadi va so'ngra ular o'zaro taqqoslanadi.



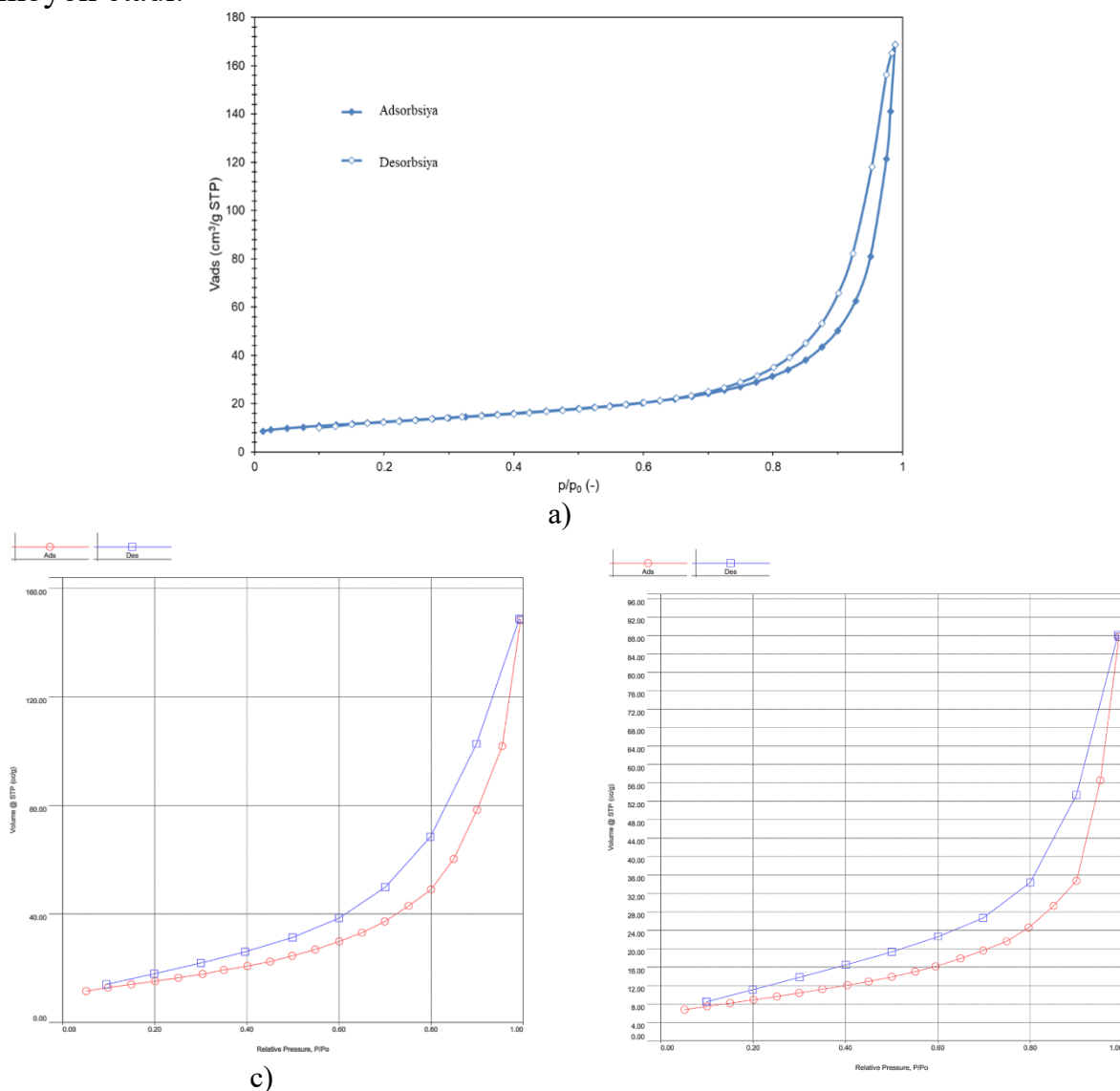
3-rasm. a) UCAT-SR-120 va b) import SRT-109 adsorbent namunalarining rentgenogrammasi.

UCAT-SR-110 namunasi uchun olingan rentgenogrammasida (3-rasm) aniq va keskin cho'qqilar kuzatildi, bu esa namunadagi ZnO kristall tuzilmasining yaxshi rivojlanganligini ko'rsatadi. Asosiy difraksiya cho'qqilari taxminan $2\theta = 31.8^\circ$, 34.4° , 36.3° , 47.6° burchaklarda joylashgan bo'lib, ular mos ravishda ZnO ning geksagonal vyurtzit fazasiga xos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) va (112) tekisliklariga to'g'ri keladi. Cho'qqilarning yuqori intensivligi va torligi materialning yuqori kristallik darajasini bildiradi. Eng yuqori intensivlikka ega cho'qqi 36.3° atrofida joylashgan bo'lib, u (101) tekisligiga to'g'ri keladi — bu ZnO ning vyurtzit tuzilmasida eng xarakterli refleksiya hisoblanadi. XRD spektrida boshqa fazalar yoki amorf strukturalar belgisi kuzatilmagan, bu esa namunada sof ZnO hosil bo'lganini tasdiqlaydi.

SRT-109 va UCAT-SR-120 namunalarining rentgenogrammalari bir grafikda tahlil qilindi. SRT-109 import katalizatori bo'lib, mazkur tadqiqotda uning chiqindisidan foydalanilib qolgan ikki UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 namunalar tayyorlangan. Rentgenogramma ko'ra, har ikkala namunada ham difraksiya cho'qqilari bir xil 2θ burchaklarda joylashgan, bu ularning strukturasi bir xil, ya'ni geksagonal vyurtzit ZnO ekanini ko'rsatadi. Shunga qaramay, cho'qqilar intensivligi va kengligidagi farqlar namunalar orasida kristallik darajasi va zarracha o'lchamidagi tafovutlarni bildiradi.

SRT-109 namunasida cho'qqilar yuqori intensivlikka va tor shaklga ega bo'lib, bu katta kristallitik o'lchamlari va yaxshi kristallanishni bildiradi. UCAT-SR-120 namunasida esa cho'qqilar nisbatan past intensivlikka va kengroq shaklga ega, bu unda kristallitliklar kichikroq yoki panjara deformatsiyasi hamda nuqsonlar mavjudligini ko'rsatadi.

Uchala namunada ham ZnO ning geksagonal vyurtzit fazasi hosil bo'lgan bo'lib, hech qanday aralashma yoki ikkilamchi faza aniqlanmagan. Biroq, cho'qqilarning intensivligi va aniqligidagi farqlar kristallik darajasidagi o'zgarishlarni yaqqol ko'rsatadi. UCAT-SR-110 namunasi yuqori kristallik va sof fazaga ega ekani bilan ajralib turadi. SRT-109 namunasi ham yuqori kristallik darajasiga ega bo'lsa-da, UCAT-SR-120 namunasi nisbatan past kristallik darajasini namoyon etadi.



4-rasm. Namunalarda N₂ adsorbsiya va desorbsiya izotermalari: a) Import SRT-109; b) UCAT-SR-110; c) UCAT-SR-120

Import SRT-109 (a), UCAT-SR-110 (b) va UCAT-SR-120 (c) namunalari uchun azot adsorbsiya/desorbsiya izotermalari ularning g'ovak tuzilishidagi sezilarli farqlar 4-rasm da keltirilgan. Izotermalarning shakli va ularning nisbiy bosimga bog'liqligi, shuningdek, paydo bo'ladigan gisterezis halqalari, materialning asosan qanday turdagi g'ovaklar (mikro yoki mezo) bilan tavsiflanishiga asosiy dalil hisoblanadi. Izotermalarning boshlang'ich qismidagi keskin ko'tarilish (past P/P₀ da) mikrog'ovaklarning mavjudligiga, o'rta va yuqori bosimlarda kuzatiladigan egilishlar va halqalar esa mezog'ovaklarning mavjudligiga ishora qiladi.

Rux oksidi nanozarrachalarining tekstur xossalari

Tekstur parametri nomi	Import SR-109	UCAT-SR-110	UCAT-SR-120
$^1S, m^2/g$	44	42,15	23,0025
$^2S, m^2/g$	202,08	174,03	91,6162
$\Sigma V, cm^3/g$	0.260	0.159206	0.082116
$V_a, cm^3/g$	0.002	0,000109	-
$V_b, cm^3/g$	0,258	0,159097	0.082116
$R, \text{\AA}$	40	32,5295	25,6585
G'ovaklarning o'rtacha diametri, $\text{\AA}$	16,243	14,419	14,446

UCAT-SR-110, UCAT-SR-120 va Import SRT-109 namunalari o'rtasidagi teksturaviy farqlarni aniqlash va o'rganish uchun 3-jadvalda keltirilgan.

UCAT-SR-110 namunasi UCAT-SR-120 ga nisbatan ancha yuqori solishtirma nisbiy yuzasi bilan tavsiflanadi (BET bo'yicha mos ravishda 42,15 va 23,00 m^2/g ; Langmuir bo'yicha 174,03 va 91,62 m^2/g) hamda umumiy g'ovaklar hajmi bo'yicha ham ustunlikka ega (0,159 va 0,082 sm^3/g).

Import SRT-109 katalizatori esa BET sirt maydoni bo'yicha 44 m^2/g qiymatni namoyon etib, UCAT-SR-110 ga juda yaqin, biroq UCAT-SR-120 dan sezilarli darajada yuqori ko'rsatkichga ega. Shu bilan birga, Import SRT-109 ning umumiy g'ovaklar hajmi 0,260 sm^3/g bo'lib, bu qiymat har ikkala mahalliy namunadan ancha yuqori ekanini ko'rsatadi.

Mikrog'ovaklar hajmi UCAT-SR-110 (0,000109 sm^3/g) va Import SR-109 (0,002 sm^3/g) namunalari uchun aniqlangan bo'lsa, UCAT-SR-120 da bu ko'rsatkich juda kichik yoki aniqlanmagan. Bu holat UCAT-SR-110 va ayniqsa Import SRT-109 namunalari mikrog'ovakli tuzilma nisbatan yaxshiroq rivojlanganidan dalolat beradi, biroq mikrog'ovaklarning umumiy g'ovaklikdagi ulushi barcha holatlarda kichikligicha qoladi. ZnO asosidagi strukturalarda esa kristall panjaraning zichligi va donachalararo bog'lanishlar mikrog'ovaklarning shakllanishini cheklab, ko'proq mezog'ovak va makrog'ovaklarning rivojlanishiga olib keladi; shu sababli aniqlangan g'ovakliklar ZnO ning morfologiyasi va sintez sharoitlari bilan bevosita bog'liqdir.

Mezog'ovaklar hajmi UCAT-SR-110 (0,159097 sm^3/g) va Import SRT-109 (0,258 sm^3/g) namunalari uchun asosiy ulushni tashkil etib, ularning strukturasida mezog'ovaklarning ustunligini tasdiqlaydi; xususan, Import SR-109 da tashqi (mezo) sirt maydoni 40 m^2/g ni tashkil etadi.

Umuman olganda, Import SRT-109 katalizatorining teksturaviy xossalari etalon sifatida qabul qilinib, undan foydalanishdan keyin hosil bo'lgan chiqindidan kislotali ishlov berish orqali olingan UCAT-SR-110 va UCAT-SR-120 namunalari bilan solishtirma tahlil qilindi. Natijalar shuni ko'rsatadiki, UCAT-SR-110 namunasi solishtirma sirt yuzasi va g'ovak tuzilishining rivojlanganligi bo'yicha toza Import SRT-109 katalizatoriga nisbatan ancha yaqin bo'lib, UCAT-SR-120 namunasi esa ushbu ko'rsatkichlar bo'yicha nisbatan past qiymatlar bilan tavsiflanadi. Bu holat kislotali ishlov berish jarayonida g'ovak tuzilishining qayta shakllanish darajasi ishlov berish sharoitlariga kuchli bog'liqligini ko'rsatadi.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, batafsil o'lchangan tekstura parametrlari shuni ko'rsatadiki, UCAT-SR-110 namunasi UCAT-SR-120 ga qaraganda yuqori solishtirma yuzasi va umumiy g'ovaklar hajmi tufayli potentsial adsorbent sifatida ancha istiqbolli hisoblanadi. G'ovak tuzilishidagi bu farqlar, eng muhimi, ularning

tayyorlanish texnologiyasidagi tafovutlar bilan bog'liq. Shuning uchun, maqsadli adsorbentlar yaratish uchun tayyorlash parametrlarini (harorat, aktivator turi va miqdori, vaqt va boshqalar) diqqat bilan optimallashtirish zarur. Ushbu tadqiqot materialshunoslik va adsorbentlar sohasida yangi, yuqori samarali materiallarni ishlab chiqishga yo'l ko'rsatadi va kelajakdagi ilmiy va amaliy ishlar uchun asos bo'lib xizmat qiladi.

“Tabiiy gazlarni oltingugurt birikmalaridan tozlash uchun adsorbentlar ishlab chiqarish texnologiyasi” deb nomlangan to'rtinchi bobda qayta tiklangan ZnO adsorbentlarining merkaptan va H₂S ni adsorbsiyalashdagi samaradorligi tadqiq qilingan.

Olingan natijalarga asoslangan holda tarkibida ZnO mavjud bo'lgan UCAT-SR-120 namunasining demerkaptanlash jarayoni amalga oshirildi.

4 – jadval

UCAT-SR-120 namunasining Sho'rtan neft va gazni qazib chiqarish boshqarmasining SKS-1 olingan gaz tarkibidagi H₂S tozalash natijalari

Gazning nomi	Dastlabki ulushi	Adsorbsiya jarayonidan keying ulushi
Vodorod sulfid (H ₂ S)	0,0021	0,000301
Ishlab chiqarilayotgan gazning fizik-kimyoviy xossalari		
Gazning xossalari	Ko'rsatkichlari	
C ₅ +yuqori molyar ulushi, %	0,491	
C ₅ +yuqori massaviy konsentratsiyasi, g/m ³	16,97	
760 mm Hg va 20 °C haroratdagi zichligi, kg/m ³	0,765	
C ₃ – C ₄ molyar ulushi, %	1,483	
C ₃ – C ₄ massaviy konsentratsiyasi, g/m ³	26,81	

Olib borilgan natijalardan ko'rishimiz mumkinki UCAT-SR-120 adsorbenti yordamida adsorbsion jarayoni olib borilgandan keyin gaz tarkibida vodorod sulfid – 0,000301 % gacha tozalaganligini ko'rishimiz mumkin.

Quyidagi 5-jadvalda qazib chiqarilayotgan gazning tarkibidagi moddalarning molyar ulushi keltirilgan. Bundan ko'rishimiz mumkinki vodorod sulfid miqdori 0,0012 ulushni tashkil etmoqda, vodorod sulfid tozalash uchun esa tajribalar natijasida sintez qilib olingan tarkibida ZnO mavjud bo'lgan UCAT-SR-110 namunasining demerkaptanlashdan oldingi natijalari.

5 – jadval

Sho'rtan neft va gazni qazib chiqarish boshqarmasining SKS-1 olingan tabiiy gaz adsorbsion tozalashdan keyingi fizik-kimyoviy xossalari

Gazning xossalari	Ko'rsatkichlar
Gaz komponentlarining molyar ulushi, %	CH ₄
	94,0338
	C ₂ H ₆
	3,565
	C ₃ H ₈
	0,832
	izo-C ₄ H ₁₀
	0,224
	n- C ₄ H ₁₀
	0,291
	izo-C ₅ H ₁₂
	0,103
	n-C ₅ H ₁₂
	0,088
	C ₆ H ₁₄ +yuqori
	0,318
	N ₂
	0,542
	CO ₂
	0,002
	H ₂ S
	0,0012
	Jami:
	100

C ₅ +yuqori molyar ulushi, %	0,509
C ₅ +yuqori massaviy konsentratsiyasi, g/m ³	17,08
760 mm Hg va 20 °C haroratdagi zichligi, kg/m ³	0,742
C ₃ – C ₄ molyar ulushi, %	1,347
C ₃ – C ₄ massaviy konsentratsiyasi, g/m ³	27,658

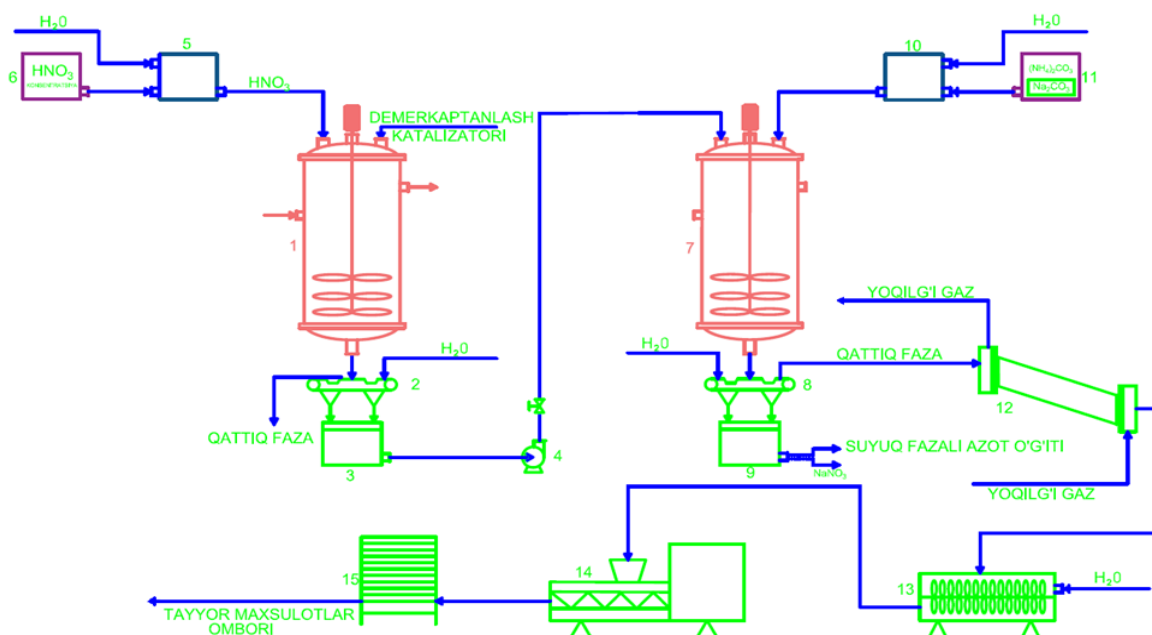
UCAT-SR-110 adsorbenti yordamida adsorbsion jarayoni olib borilgandan keyin gaz takribida metan – 94,0338%, etan – 3,565%, propan – 0,832, butanlar – 0,415%, suyuq uglevodorodlar 0,509%, azot – 0,542%, vodorod sulfid – 0 %, uglerod dioksidi – 0,002% tashkil etdi. Ushbu ko'rsatkichlar bo'yicha ushbu toza gaz sanoatning adsorbsiya qurilmalaridan chiquvchi gazlarga qo'yilgan talablarga to'la javob beradi.

Shunday qilib, UCAT-SR-120 namunasi yuqori adsorbsion faollikni namoyon etgan bo'lib, bu uning sirt morfologiyasi, mezog'ovaklik darajasi va faol Zn²⁺ markazlarning ko'pligi bilan izohlanadi. UCAT-SR-110 namunasi esa nisbatan zichroq tuzilishga ega bo'lib, diffuziya cheklanishi tufayli adsorbsion jarayon sustroq kechgan.

Olingan ma'lumotlar asosida shuni xulosa qilish mumkin: merkaptanlarni adsorbsiyalash samaradorligi ZnO asosidagi adsorbentlarning strukturaviy tartiblanish darajasi, sirt maydoni va faol markazlarning taqsimotiga bevosita bog'liq. Shunday qilib, UCAT-SR-120 namunasi tabiiy gazlarni demerkaptanlash jarayonida yuqori samarali, barqaror va regeneratsiyaga yaroqli adsorbent sifatida tavsiya etiladi.

Tadqiqotlar davomida qayta tiklangan ZnO adsorbentlarining fizik-kimyoviy va adsorbsion xossalari o'rganilib, ularning tabiiy gazlarni oltingugurtli birikmalardan tozalash jarayonlarida qo'llash imkoniyati ilmiy jihatdan asoslab berildi. Shu asosda, laboratoriya miqyosida sinovdan o'tkazilgan jarayonlarni sanoat sharoitiga moslashtirish va texnologik jihatdan tartibga solish zarurati yuzaga keladi.

Texnologik sxemani ishlab chiqishda xomashyo manbalarining mavjudligi, jarayon bosqichlarining ketma-ketligi, energiya va reaktivlar sarfi, chiqindilarni kamaytirish hamda ekologik xavfsizlik talablari inobatga olindi.



5-rasm. Texnologik sxema: 1-reaktor; 2,3-filtr; 3,5,6,9,10,11-sig'imlar; 4-nasos; 7-reaktor; 12-qizdiruvchi barabanli pech; 13-aralashma; 14-ekstruder; 15-qurutish shkafi

Yuqoridagi sxemaga muvofiq, Xorijiy Unicat SRT-109 markali ishlatilgan katalizatori reaktorga kiradi (1-qurilma), bu yerda 30% nitrat kislota beriladi. Parchalanish mahsulotlari filtrga beriladi (2-qurilma). Qattiq fazali xom ashyo chiqariladi va suyuq faza rux nitrat eritmalari cho'kindi reaktoriga kiradi (7-qurilma), bu yerda ammoniy karbonat eritmasi beriladi, keyin ammoniylashgan suspenziya filtrga kiradi (8-qurilma), suyuq va qattiq fazaga bo'linadi. Qattiq faza suv bilan yuviladi va qizdiruvchi barabanli pechiga beriladi (12-qurilma). So'ngra qattiq faza aralashtirgichga beriladi, (13-qurilma), hosil bo'lgan massa ekstruderga kiradi (14-qurilma) va keyin quritish shkafiga (15-qurilma). Suyuq faza va yuvish suvlari birgalikda suyuq azotli o'g'itlarni ishlab chiqarish uchun xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

XULOSALAR

1. Foydalanilgan ZnO asosidagi katalizatorlarni kislota bilan ishlov berish orqali qayta tiklash jarayonining optimal texnologik sharoitlari aniqlanib, 94% gacha tiklanish darajasiga erishildi. Optimal natijalar 94 °C, yuvish davomiyligi 180 minutda kuzatildi. Bu sharoitda ZnO kristallarining qayta hosil bo'lishi to'liq amalga oshganini XRD difraktogrammadagi $2\theta = 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,3^\circ$ intensiv cho'qqilar tasdiqladi.

2. Qayta tiklangan ZnO namunalarining infraqizil spektrlari 430–470 cm^{-1} oralig'ida Zn–O bog'lanish tebranishlari qayta paydo bo'lganini, 1620 cm^{-1} atrofida esa adsorblangan suv molekulalarining deformatsion tebranishi mavjudligini ko'rsatdi. Bu natijalar ZnO kristall panjarasining qayta tiklanishi va yuzasida gidroksil guruhlarining hosil bo'lishi bilan izohlanadi.

3. Transmission elektron mikroskopiya tahlillari asosida qayta tiklangan ZnO zarrachalari nanoo'lchamli 22–34 nm diapazonda ekanligi aniqlandi. Zarrachalarning shakli asosan sferik bo'lib, bu ularning yuqori sirt faolligini va adsorbsiya markazlarining ko'pligini ta'minlaydi.

4. BET tahlili asosida ZnO adsorbentlarining o'rtacha nisbiy yuzasi 23–42,15 m^2/g , umumiy g'ovak hajmi 0,18–0,26 cm^3/g , o'rtacha g'ovak diametri esa 4,8–7,2 nm oralig'ida ekanligi aniqlanib, mikro va mezog'ovaklar kombinatsiyasi adsorbsiya samaradorligini oshirishda muhim rol o'ynashi isbotlandi.

5. Merkaptanlar va vodorod sulfidini adsorbsiya qilish jarayonlari o'rganilib, reaksiya tezligi harorat ortishi bilan logarifmik qonuniyatda oshishi aniqlandi. 0,15% merkaptan konsentratsiyasida, 80 K harorat va 1 atm bosimda maksimal adsorbsion sig'im 1,46 mmol/g ga teng bo'ldi. Adsorbsion faollikning ortishi sirt faol markazlarning to'yinganlik darajasi va gidrofil fragmentlarning o'zaro ta'siri bilan bog'liq ekanini ko'rsatildi.

6. Mahalliy chiqindilardan olingan ZnO asosidagi katalizatorlarni tabiiy gazni demerkaptanlash jarayonida qo'llash orqali gaz tarkibidagi umumiy oltingugurt miqdori 0,42% dan 0,05% gacha kamaytirildi. Bu esa amaldagi import katalizatorlarga nisbatan yaqin samaradorlikni namoyon etdi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ХОЛИКОВ АБДУМАЛИК САИДУЛЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент -2026

Тема диссертации доктора (PhD) философии по техническим наукам зарегистрирована под в Высшей аттестационной комиссии при Академии наук Республики Узбекистан под номером B2026.3.PhD/T3574.

Диссертация выполнена в Ташкентский химико-технологический институт.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на веб-сайте Научного совета (www.ionx.uz) и на информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.zionet.uz).

Научный руководитель:

Эшметов Расулбек Жумязович
доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Бухоров Шухрат Буриевич
доктор технических наук, профессор

Усманов Расул Муратбаевич
доктор философии по техническим наукам, доцент

Ведущая организация :

Кокандский государственный университет

Защита состоится «25» августа 2026 г. в «10:00» часов на заседании разового Научного совета DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanrux@mail.ru.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 2 которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «11» август 2026 года.
(Реестр за № 12 от «11» август 2026 года).



Ибрагимов А.Б.

Председатель разового научного совета
по присуждению
ученой степени, д.х.н., проф.

Адизов Б.З.

Ученый секретарь разового научного совета
по присуждению
ученой степени, д.т.н., проф.

Махкамов Р.Р.

Председатель научного семинара при разовом научном совете
по присуждению ученой степени, д.х.н., с.н.с.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора (PhD) философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире в настоящее время обеспечение устойчивого развития промышленности по переработке природного газа, особенно решение проблемы эффективной очистки сырого газа, добываемого на крупных газовых месторождениях, эксплуатируемых на протяжении многих лет, от меркаптанов и сернистых соединений, является одной из актуальных научно-практических задач. Высокое содержание сернистых примесей в составе газа не только снижает его качество для потребителей, но и характеризуется повышением риска коррозии в процессе транспортировки, усложнением стадий переработки и нанесением ущерба окружающей среде. В таких условиях особое значение приобретает использование высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих необходимую эффективность очистки природного газа.

В мире ведутся широкомасштабные научные исследования по разработке экономически эффективных адсорбентов, получаемых из биоосновного или местного сырья с учетом экологических и экономических требований, пригодных для применения в различных процессах. В данном направлении важное значение имеет внедрение инновационных подходов к созданию технологий производства адсорбентов, которые не только не наносят вред окружающей среде, но и снижают затраты энергии и ресурсов, а также повышение качества продукции и рентабельности за счет обеспечения их высокой активности, длительного срока службы и регенерируемости.

В нашей Республике проводятся научные исследования по получению эффективных адсорбентов для демеркаптанизации природного газа на основе местного сырья и производственных отходов. В частности, актуальной задачей является разработка технологий повторного выделения ZnO из использованных катализаторов на основе ZnO методом экстракции и его повторного применения в процессах адсорбции H₂S. В третьем направлении Стратегии развития Нового Узбекистана определены задачи «Продолжения промышленной политики, направленной на обеспечение устойчивости национальной экономики и увеличение доли промышленности в валовом внутреннем продукте, а также увеличение объема производства промышленной продукции в 1,4 раза»¹. В этой связи особое значение приобретают научные исследования, направленные на синтез высокоэффективных адсорбентов ZnO на основе местного сырья, глубокое изучение их активности в процессе демеркаптанизации, коллоидно-химических свойств, а также установление взаимосвязи между составом сырья, условиями синтеза и свойствами конечного продукта.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, установленных Указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы», Указом Президента Республики Узбекистан от 30 января 2025 года № ПФ-16 «О Государственной программе по реализации стратегии “Узбекистан – 2030” в Год охраны окружающей среды и “зеленой экономики”», Указом Президента Республики Узбекистан от 26 сентября 2024 года № ПФ-

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» от 28 января 2022 года.

149 «О мерах по обеспечению открытости и дальнейшему совершенствованию системы управления в сферах экологии и охраны окружающей среды», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Настоящее исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология»

Степень изученности проблемы. В мире проведены широкомасштабные научные исследования по очистке природного газа и, в частности, по синтезу адсорбентов демеркаптанизации и их эффективному применению. В зарубежных странах имеется ряд исследований, посвященных различным оксидным и смешаннооксидным катализаторам, а также их эффективности при адсорбции меркаптанов и H_2S из состава газа. Данному направлению посвящены научные труды ряда зарубежных ученых, в частности: J.A. Pollard, A.G. Heggem, K.F. Gray, H.W. Percins, I.P. Weichert, E.G. Agabalyans, N.N. Kruglitskiy, S.A. Kapustin, N.D. Ryabov и P.P. Dmitriyev, в которых глубоко проанализирована взаимосвязь между структурой, составом, сроком службы катализаторов и их эффективностью.

В нашей Республике научные исследования по разработке эффективных адсорбентов ведутся научными школами К.С. Ахмедова, С.С. Хамраева, А.А. Агзамходжаева, С.Н. Аминова, А.А. Алимова, Г.Р. Нарметовой, С.А. Абдурахимова, У.К. Ахмедова, Б.Н. Хамидова, Ф.М. Юсупова, И.Д. Эшметова, Д.С. Салихановой, А.Б. Абдикамаловой, Д.Ж. Жумаевой, Б.З. Адизова, Р.Ж. Эшметова и рядом других ведущих ученых.

Однако исследования по глубокому изучению проблем производства экологически безопасных и эффективных адсорбентов, проявляющих высокие свойства очистки природного газа, а также по внедрению этих материалов в практику, развиты недостаточно. В связи с этим изучение данной темы является актуальным в научном и практическом отношении и открывает новые направления для развития национальной науки.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами высшего образовательного учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения в рамках фундаментального научного проекта Ташкентского химико-технологического института «Научные основы выбора катализаторов для синтеза отдельных кислород- и азотсодержащих органических соединений».

Целью исследования является разработка технологии получения адсорбентов на основе вторичного сырья для десульфуризации природного газа.

Задачи исследования:

изучение химического и элементного состава отходного катализатора SRT-109, определение оптимальных условий выделения ZnO из его состава (температура, концентрация кислоты и продолжительность взаимодействия);

изучение структуры восстановленных образцов ZnO на основе ИК-спектрального, ДТА, XRD, SEM анализов;

исследование процессов адсорбции-десорбции азота на восстановленных образцах ZnO , определение различий их текстурных характеристик;

изучение эффективности адсорбции H_2S на синтезированном ZnO ;

разработка технологии получения адсорбентов на основе вторичного сырья для десульфуризации природного газа и оценка эффективности технологии.

Объектами исследования выбраны вторичные сырьевые материалы и полученные на их основе адсорбенты оксида цинка.

Предметом исследования заключается в изучении коллоидно-химических, текстурных и адсорбционных свойств адсорбентов на основе оксида цинка.

Методы исследования. В ходе выполнения диссертационной работы использованы современные и традиционные методы для определения физико-химических (рентгенофлуоресцентный, термический, электронно-микроскопический, спектральный анализы) и коллоидно-химических (адсорбционных) свойств адсорбентов на основе оксида цинка.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлено, что в результате процесса кислотной обработки вторичного сырья на основе ZnO достигается степень извлечения до 94%, что обусловлено механизмами миграции ионов Zn^{2+} и перекристаллизации гидроксокомплексов;

обосновано в результате анализа рентгенограмм, что в образцах ZnO отмечаются высокоинтенсивные пики 2θ 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, что обусловлено полным восстановлением структуры вюрцита;

доказано равномерные распределения сферических частиц со средним диаметром 35-60 нм на поверхности образцов по микрофотографиям ПЭМ и, что основные эндотермические пики при 420–460°C в ДТА обусловлены наличием связанной воды в виде Zn-OH;

доказано, что применение адсорбента UCAT-SR-110 в процессе очистки природного газа снижает содержание H_2S с 0,0021% до 0,000301%, полностью устраняя его при начальной концентрации 0,0012%, что связано сохранением активных центров в регенерированном ZnO, обеспечивающие глубокую сорбционную очистку газа от сероводорода;

разработана технологическая схема получения ZnO-адсорбента из вторичного цинкосодержащего сырья, и для получения 1 т готовой продукции требуется 1600 кг отходов, 300 кг HNO_3 и 2000 кг Na_2CO_3 , что доказывает пригодность данного сырья для синтеза адсорбента в промышленных масштабах.

Практические результаты исследования следующие:

разработана технология получения ZnO-адсорбента на основе переработки использованного оксида цинка;

полученные ZnO-адсорбенты применены в промышленных условиях для очистки природного газа от сероводорода и других сернистых соединений.

Достоверность результатов исследования. Научные выводы по результатам исследования подтверждены научными данными, полученными с использованием современных и традиционных физико-химических и аналитических методов, а практические результаты научной новизны подтверждены актами испытаний, проведенных в лаборатории и на производственных предприятиях Шуртанское нефтегазодобывающее управление и ООО «Uzbekistan GTL».

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обосновывается установлением основных закономерностей процесса получения ZnO-адсорбентов путем кислотной переработки использованного вторичного сырья оксида цинка, определением взаимосвязи между их структурой, текстурными и

адсорбционными свойствами, а также установлением научных закономерностей, являющихся основой для целенаправленного создания эффективных адсорбентов для очистки природного газа от сернистых соединений.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке технологии получения ZnO-адсорбентов на основе переработки использованных катализаторов оксида цинка для очистки природного газа от сероводорода и других сернистых соединений, а также в использовании результатов в учебном процессе при подготовке магистров и бакалавров в области химии и химической технологии.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по технологии производства адсорбентов из местного сырья для очистки природного газа от сернистых соединений:

способ получения адсорбентов из вторичного сырья для очистки природного газа от сернистых соединений включён в «перечень перспективных разработок для внедрения в практику на 2025–2027 годы» на ООО «Uzbekistan GTL» (справка ООО «Uzbekistan GTL» от 20 февраля 2026 года № 02-61-26-535/E). В результате испытаний с использованием адсорбента UCAT-SR-110 обеспечена возможность полного удаления 0,0012% сероводорода из состава газа;

способ применения адсорбентов на основе оксида цинка в процессах очистки природного газа от сернистых соединений включён в «перечень перспективных разработок для внедрения в практику на 2025–2027 годы» на ООО «Uzbekistan GTL» (справка ООО «Uzbekistan GTL» от 20 февраля 2026 года № 02-61-26-535/E). В результате испытаний с использованием адсорбента UCAT-SR-110 обеспечена возможность снижения содержания сероводорода в составе газа с 0,0021 до 0,000301%.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждены на 4 международных и 3 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 11 научных работ. В частности, по основным научным результатам диссертации опубликовано 4 научные статьи, из них 3 - в республиканских журналах и 1 - в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 104 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснована актуальность работы и проведённого исследования, освещены цель и задачи исследования, показано соответствие работы приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан, раскрыты научная новизна и практическая значимость результатов исследования, приведены сведения о достигнутых научных и практических результатах, промышленных испытаниях, опубликованных научных работах, а также о структуре диссертации.

В первой главе диссертации, озаглавленной «Современные методы переработки адсорбентов», широко проанализированы теоретические основы

технологий удаления сернистых соединений из состава газа, пути их устранения, современные каталитические системы и научные подходы к разработке адсорбентов.

На основе исследований зарубежных и отечественных учёных проанализированы структура, синтез и адсорбционные свойства нанoadсорбентов на основе цеолитов, Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO и ZnO , а также показаны их экологические и экономические преимущества.

Кроме того, научно обоснованы механизмы удаления сернистых примесей (H_2S , меркаптаны) из газов с использованием металлоксидных адсорбентов, роль поверхностно-активных центров и процессы их каталитической регенерации.

Во второй главе диссертации, озаглавленной **«Объекты и методы исследования»**, изложены объекты, отобранные в процессе научного исследования, их происхождение, а также физико-химические и коллоидно-химические методы анализа, применённые при их изучении. Основной целью данной главы является освещение методологических основ исследования, обеспечение научной обоснованности применённых методов и подтверждение достоверности экспериментальных результатов, приведённых в последующих главах.

В качестве объекта исследования были выбраны длительно эксплуатировавшиеся на предприятии UNICAT и утратившие активность катализаторы марки SRT-109 на основе оксида цинка, а также образцы адсорбентов оксида цинка, полученные в результате их переработки. Указанные катализаторы применялись в процессах очистки природного газа от сернистых соединений, таких как сероводород и меркаптаны, а их состав и состояние были приняты в качестве основы для научных исследований.

Предметом исследования определены физико-химические свойства восстановленных адсорбентов на основе оксида цинка, их структурное и морфологическое строение, состояние поверхности, а также коллоидно-химические и адсорбционные характеристики. В ходе исследования особое внимание было уделено характеристике структуры материалов оксида цинка и их поверхностно-активных центров.

Для изучения химических и структурных свойств образцов использованы современные инструментальные методы анализа. С помощью инфракрасной спектроскопии определены функциональные группы и химические связи на поверхности адсорбента. Рентгеноструктурный анализ применялся для оценки фазового состава и кристаллической структуры образцов оксида цинка. С использованием методов электронной микроскопии исследованы размер частиц, форма и морфологическое строение. Методы термического анализа применялись для определения термической стабильности материалов и фазовых превращений. Для определения поверхностных и текстурных свойств адсорбентов были получены адсорбционно-десорбционные изотермы азота, а на основе метода Брунауэра–Эмметта–Теллера рассчитаны удельная поверхность, объём пор и диаметры пор. Данные измерения выполнены с использованием специального автоматизированного адсорбционного анализатора.

Изучение адсорбционных свойств адсорбентов оксида цинка проводилось в лабораторных условиях с участием модельных газовых смесей. В ходе

экспериментов оценивались поглотительная способность образцов, кинетика адсорбционного процесса, а также возможности регенерации. Кроме того, механическая прочность гранулированных адсорбентов и их устойчивость к истиранию определялись с использованием специального испытательного оборудования, что позволило методически обосновать возможность их применения в промышленных условиях.

В целом объекты и методы исследования, изложенные во второй главе, служат научному обоснованию экспериментальных результатов, приведённых в последующих главах диссертации, а также обеспечению их воспроизводимости и достоверности.

В третьей главе диссертации, озаглавленной «Синтез адсорбентов на основе местных отходов и исследование их коллоидно-химических свойств», исследованы состав, структура и поверхностные свойства ZnO-адсорбентов, полученных методом кислотной обработки.

С целью выделения оксида цинка из использованного катализатора типа SR-109 был применён процесс кислотной обработки. Процесс осуществлялся при концентрации HNO_3 в интервале 10–40 %, продолжительности 60–240 минут и температуре 65–105 °С. Сущность данного процесса заключается в том, что оксид цинка, содержащийся в отходах, постепенно растворяется в растворе азотной кислоты и превращается в растворимые соли нитрата цинка. Основное химическое превращение связано с взаимодействием ZnO с HNO_3 с образованием раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Одновременно с увеличением температуры и концентрации кислоты возрастает кинетическая скорость реакции, а также степень очистки от примесей.

Таблица 1.

Условия получения цинкоксидного адсорбента из отработанного адсорбента SRT-109

Нет.	Температура, °С	Концентрация кислоты, %	Время, мин	Выход готовой продукции, %
1	65	10	60	46.3
		20	120	60.4
		30	180	66.9
		40	240	67.2
2	75	10	60	55.7
		20	120	58.6
		30	180	68.7
		40	240	69.4
3	85	10	60	61.5
		20	120	64.4
		30	180	70.1
		40	240	70.5
4	95	10	60	66.9
		20	120	77.4
		30	180	92.2
		40	240	94.0
5	105	10	60	66.5
		20	120	75.9
		30	180	92.2
		40	240	93.3

Процесс включает три основных этапа. Прежде всего происходит диффузия кислоты в твёрдую фазу раствор HNO_3 проникает на поверхность частиц катализатора и взаимодействует с ZnO . На данном этапе кислота внедряется в поверхность катализатора и создаёт условия для последующих химических превращений. На следующем этапе происходит химическое взаимодействие: оксид цинка растворяется в азотной кислоте с образованием нитрата цинка. В ходе данного процесса протекают основные химические реакции. На заключительном этапе происходит отделение раствора от твёрдой фазы, то есть образовавшийся нитрат цинка переходит в раствор, тогда как в твёрдой фазе остаются другие компоненты катализатора.

Процесс изучался в интервале температур 65–105 °С, при концентрации азотной кислоты 10–40% и продолжительности 60–240 минут. Экспериментальные результаты показали, что с повышением температуры и увеличением времени выход оксида цинка постепенно возрастает. В частности, при 65 °С выход не превышал 67,2%, тогда как при 95 °С в течение 180 минут он достигал 92,2%. Это свидетельствует о том, что кинетика процесса протекает более эффективно при повышенной температуре и достаточной продолжительности воздействия.

Концентрация кислоты также является важным фактором. Её увеличение с 10% до 30–40% активизирует процесс растворения, однако дальнейшее повышение концентрации при температурах выше 95 °С не давало существенного эффекта. На следующем этапе выделения цинка из раствора применялся раствор Na_2CO_3 . Данный подход был выбран как рациональное решение с целью предотвращения образования токсичных для окружающей среды оксидов азота при непосредственном нагревании полученного $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. На этом этапе ионы нитрата цинка в растворе вступают в реакцию с Na_2CO_3 с образованием карбоната цинка. После выпадения ZnCO_3 в осадок его высушивали и в результате термического разложения получали оксид цинка (ZnO). Использование карбоната натрия обеспечивает эффективное осаждение цинка из раствора и его восстановление в виде чистого оксида.

Согласно проведённым экспериментам, наиболее оптимальные условия выделения оксида цинка из отхода SRT-109 наблюдались при температуре 95 °С, использовании 30 %-ной азотной кислоты и продолжительности обработки 180 минут. В этих условиях максимальный выход продукта составил 92,2%.

ИК-спектры адсорбентов оксида цинка, полученных из отходов, были исследованы в областях поглощения в диапазоне 400–4000 см^{-1} (Рисунок 1.).

Как известно, ИК-спектр можно разделить на две группы: первая — область 400–1500 см^{-1} , называемая областью «отпечатков пальцев», включает колебания, характерные для каждого вещества, то есть имеет важное значение для идентификации вещества; вторая — область 1500–4000 см^{-1} , являющаяся областью функциональных групп, где отражается наличие функциональных групп и их химические изменения.

В ИК-спектре образца SRT-109 наблюдался широкий пик при 3449,84 см^{-1} . Это свидетельствует о наличии –ОН (гидроксильных) групп. Поскольку гидроксильные группы образуют между собой водородные связи, пик проявляется в широкой форме и указывает на наличие межмолекулярного водородного связывания. При 2949,29 см^{-1} наблюдались валентные колебания алифатических связей С–Н, а в диапазоне 2258,66–2368,76 см^{-1} —

симметричные и асимметричные валентные колебания связей C=O в молекулах CO₂, адсорбированных из воздуха.

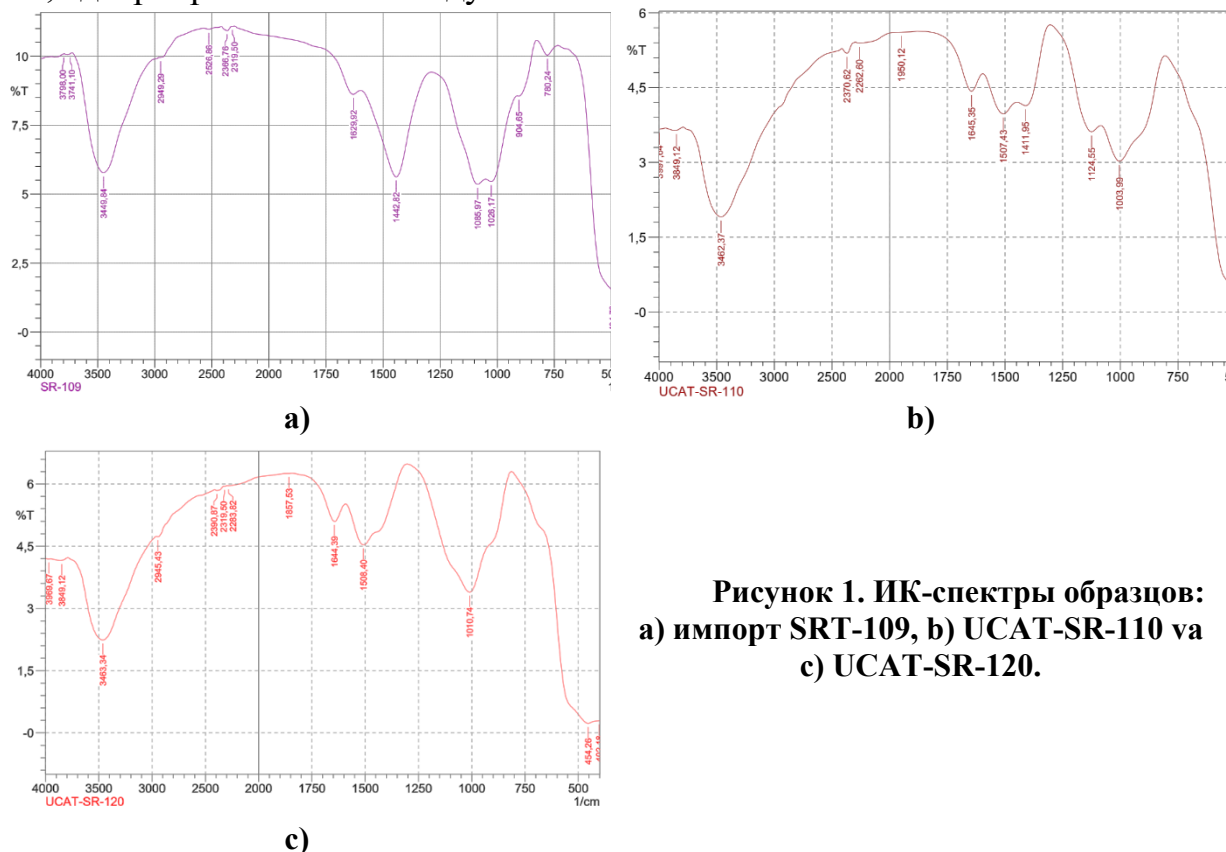


Рисунок 1. ИК-спектры образцов:
а) импорт SRT-109, б) UCAT-SR-110 ва
в) UCAT-SR-120.

При 1629,92 см⁻¹ выявлены деформационные колебания карбонат-ионов или карбоксилатных групп. В области 1085,97–1026,17 см⁻¹ зафиксированы колебания, относящиеся к связям Si–O–Si или C–O, а в диапазоне 904,65–780,24 см⁻¹ низкоэнергетические колебания, соответствующие связям металл–O. При 494,76–438,82 см⁻¹ присутствуют пики, относящиеся к связям Zn–O, что указывает на колебания, характерные для структуры вюрцита в кристаллической решётке ZnO. Образцы UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120 были синтезированы методом кислотной обработки использованного образца SR-109. В их ИК-спектрах наблюдались широкие пики при 3462,37 см⁻¹, что свидетельствует о наличии –ОН групп. Поскольку гидроксильные группы образуют между собой водородные связи, пики имеют широкую форму и указывают на наличие межмолекулярного водородного связывания.

В ИК-спектрах обоих синтезированных образцов выявлены пики при 2362,6 см⁻¹ и 2370,62 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей C=O в молекулах CO₂, адсорбированных из воздуха. Пики, наблюдаемые при 1645,35 см⁻¹, соответствуют деформационным колебаниям карбонат-ионов или карбоксилатных групп. Эти спектральные признаки подтверждают наличие карбонатных групп или карбоксилатов и обусловлены адсорбцией CO₂ из воздуха. Пики, выявленные при 1124 см⁻¹, соответствуют колебаниям связей Zn–O или Zn–O–Zn, что подтверждает структурное строение частиц оксида цинка в составе UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120. При 443 см⁻¹ наблюдались интенсивные пики, соответствующие связям Zn–O в структуре вюрцита кристаллической решётки ZnO. Эти пики характерны для кристаллического состояния и структуры ZnO.

ИК-спектры восстановленных оксидов цинка (UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120) весьма близки к спектру исходного импортного материала образца SRT-109, при этом основные пики совпадают. В обоих повторно синтезированных образцах наблюдаются лишь незначительные различия в расположении пиков. Эти различия объясняются небольшими изменениями степени кристалличности или размеров частиц, возникшими после процесса кислотной обработки. Таким образом, спектральные характеристики образцов UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120 в высокой степени сходны с образцом SRT-109, что свидетельствует о восстановлении структурных и функциональных признаков исходного импортного материала.

По результатам ТЕМ-анализа были получены важные сведения, особенно о морфологии поверхности образцов адсорбентов на основе оксида цинка, их пористости, а также о строении поверхностно-активных центров. Кроме того, анализы позволили определить распределение минеральных добавок по частицам и степень их интеграции в матрицу адсорбента. В связи с этим структура образцов и природа их пористости были исследованы с помощью ТЕМ-изображений при масштабах 50, 100 и 500 нм (рисунок 2).

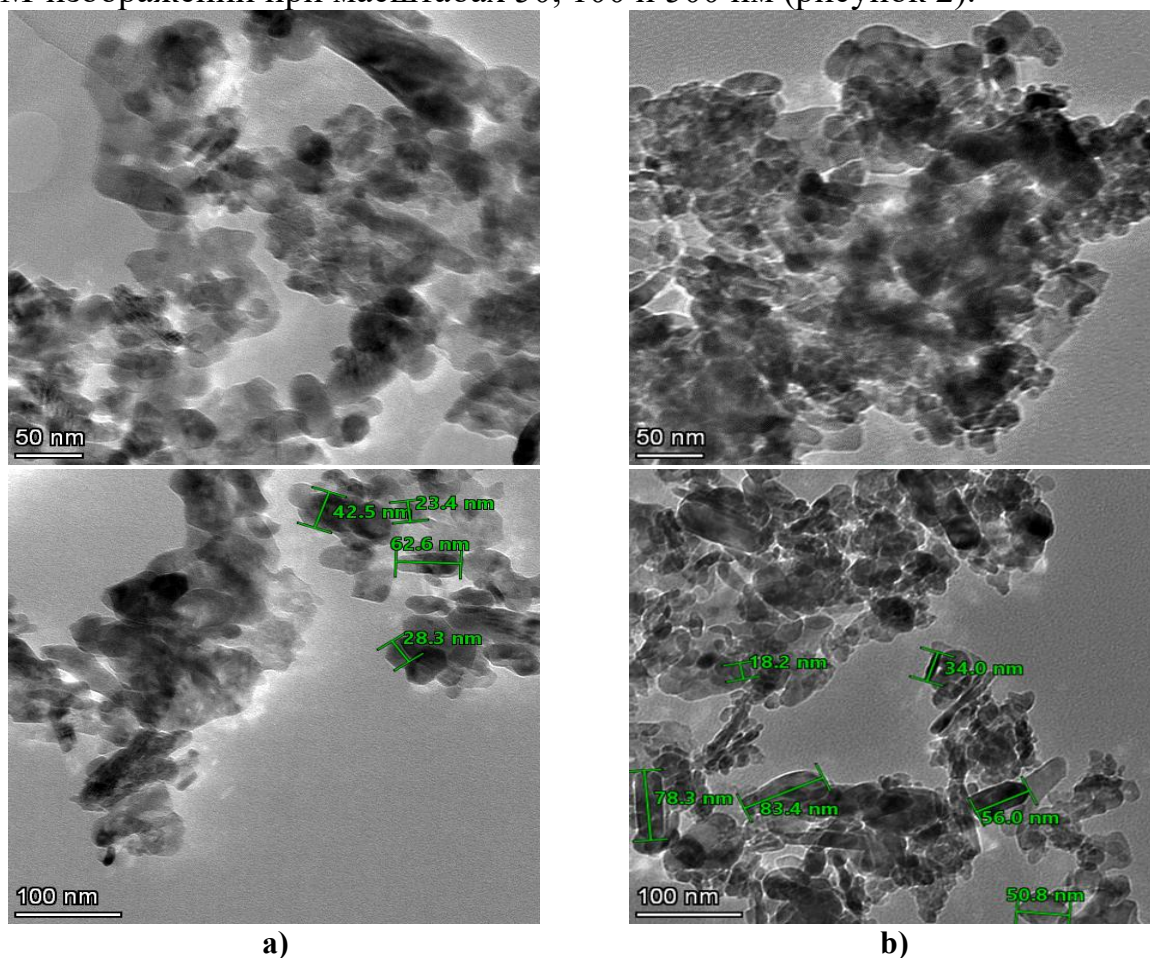


Рисунок 2. Микрофотография образца UCAT-SR-110.

ТЕМ-изображения образца UCAT-SR-120, представленные на рисунке 2, также демонстрируют характерные морфологические особенности. По сравнению с образцом UCAT-SR-110 в структуре частиц данного образца наблюдаются определённые различия. Из изображений видно, что форма частиц несколько более неоднородна, при этом преобладают сферические и овальные формы, однако их границы в одних участках выражены более чётко,

а в других более диффузно. Это может быть обусловлено различной степенью кристаллизации либо влиянием минеральных добавок.

Размер частиц и степень их агрегации по сравнению с образцом UCAT-SR-110 могут несколько отличаться, что следует объяснять различиями в параметрах синтеза. Несмотря на это, межчастичные пустоты и пористая структура сохраняются, а в некоторых случаях выглядят даже более развитыми. Данная особенность также даёт ценную информацию о характере интеграции минеральных добавок в матрицу и их распределении на границах частиц.

Для обоих образцов как UCAT-SR-110, так и UCAT-SR-120 — по результатам ТЕМ-анализа установлено наличие важных морфологических преимуществ. Их хорошо сформированная кристаллическая/полукристаллическая природа, высокая дисперсность и развитая пористая структура являются идеальными характеристиками для использования данных материалов в качестве эффективных адсорбентов. Наблюдаемые структурные различия (форма, степень кристалличности) связаны с условиями синтеза (например, температурой, давлением, количеством добавок), и эти различия могут оказывать влияние на их химическую стабильность и способность к адсорбции различных веществ. Данный детальный морфологический анализ служит надёжной основой для дальнейшего понимания адсорбционных свойств и механизмов действия данных адсорбентов.

На основании результатов EDS-анализа массовая доля каждого элемента в составе образцов оксида цинка приведена в таблице 2.

Таблица 2.

Элементный состав образцов

Образец	Элементный состав, %								
	Zn	O	Cu	Al	Si	Ca	Mg	S	Другой
SRT-109	59,90	17,79	2.01	0,33	1,74	0,51	3,47	11,83	2,42
UCAT-SR-110	78.56	18.71	1.01	0,22	1.13	0,17	-	0,09	0,11
UCAT-SR-200	82.32	15.68	-	0,24	0,76	0,36	0,03	0,08	0,53

Результаты EDS-анализа показали, что в составе образца UCAT-SR-110 массовая доля цинка составляет 78,56%, а кислорода 18,71%. В качестве дополнительных примесей выявлены 1,01% меди, 1,13% кремния, 0,22% алюминия, 0,17% кальция, а также очень незначительные количества (0,09–0,11%) серы и других элементов. В образце UCAT-SR-200 массовая доля цинка увеличилась до 82,32%, тогда как содержание кислорода снизилось до 15,68 %. В данном образце медь полностью отсутствовала, при этом присутствовали кремний (0,76%), алюминий (0,24%), кальций (0,36%), магний (0,03%), а также крайне малые количества сульфатов (0,08%) и других элементов (0,53%).

Общее сравнение показывает, что образец UCAT-SR-200 является более чистым по сравнению с UCAT-SR-110, поскольку в нём в качестве основного компонента преобладает оксид цинка. Отсутствие меди и снижение содержания других примесей делают его более перспективным для практического применения, так как высокая степень чистоты способствует

повышению стабильности электрических, адсорбционных и каталитических свойств материала. В данном исследовании были изучены два типа образцов ZnO, полученных в различных условиях, UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120. С помощью XRD-анализа ставилась цель определить наличие кристаллической фазы ZnO в составе данных образцов, размеры их кристаллитов, а также различия в степени кристалличности. Ниже результаты XRD-анализа каждого образца рассматриваются отдельно, после чего проводится их сравнительная оценка.

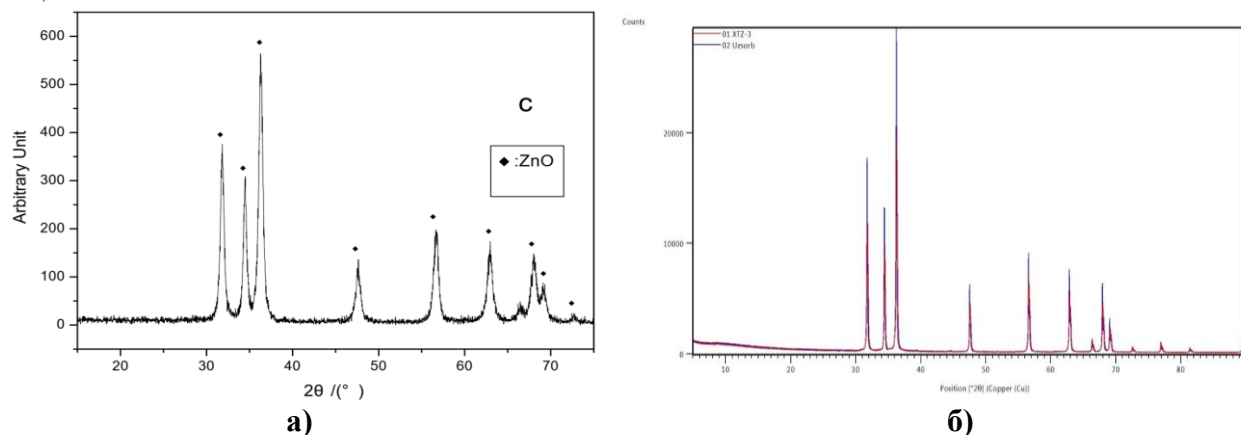


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов адсорбентов UCAT-SR-120 и импортного SR-109.

На рентгенограмме, полученной для образца UCAT-SR-110 (Рисунок 3.5), наблюдаются чёткие и интенсивные пики, что свидетельствует о хорошо развитой кристаллической структуре ZnO в образце. Основные дифракционные пики расположены при углах $2\theta \approx 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,6^\circ$, что соответствует плоскостям (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) и (112), характерным для гексагональной фазы вюрцита ZnO. Высокая интенсивность и узость пиков указывают на высокую степень кристалличности материала. Наиболее интенсивный пик расположен в области около $36,3^\circ$ и соответствует плоскости (101), которая является наиболее характерной рефлексией для структуры вюрцита ZnO. В XRD-спектре не обнаружено признаков других фаз или аморфных структур, что подтверждает образование чистого ZnO в образце.

Рентгенограммы образцов SRT-109 и UCAT-SR-120 были проанализированы на одном графике. Образец SRT-109 является импортным катализатором, при этом в данном исследовании на основе его отработанного материала были получены два образца — UCAT-SR-110 и UCAT-SR-120. Согласно рентгенограмме, у обоих образцов дифракционные пики расположены при одинаковых значениях угла 2θ , что свидетельствует об их идентичной структуре, а именно гексагональной вюрцитной фазе ZnO. Вместе с тем различия в интенсивности и ширине пиков указывают на различия в степени кристалличности и размерах кристаллитов.

Азотные адсорбционно-десорбционные изотермы для образцов Import SR-109 (а), UCAT-SR-110 (б) и UCAT-SR-120 (в), представленные на рисунке 4, свидетельствуют о существенных различиях в их пористой структуре. Форма изотерм и их зависимость от относительного давления, а также возникающие петли гистерезиса являются основными признаками, характеризующими преобладающий тип пор материала (микро- или

мезопоры). Резкий подъём начального участка изотерм (при низких значениях P/P_0) указывает на наличие микропор, тогда как изгибы и петли, наблюдаемые при средних и высоких давлениях, свидетельствуют о присутствии мезопор.

Образец UCAT-SR-110 имеет значительно большую удельную площадь поверхности (БЭТ 42,15 м²/г против 23,00 м²/г; Ленгмюр 174,03 м²/г против 91,62 м²/г) и общий объём пор (0,159 см³/г против 0,082 см³/г), чем UCAT-SR-120. Это различие может быть обусловлено такими факторами, как температура, давление, используемое сырьё или метод активации при изготовлении двух образцов.

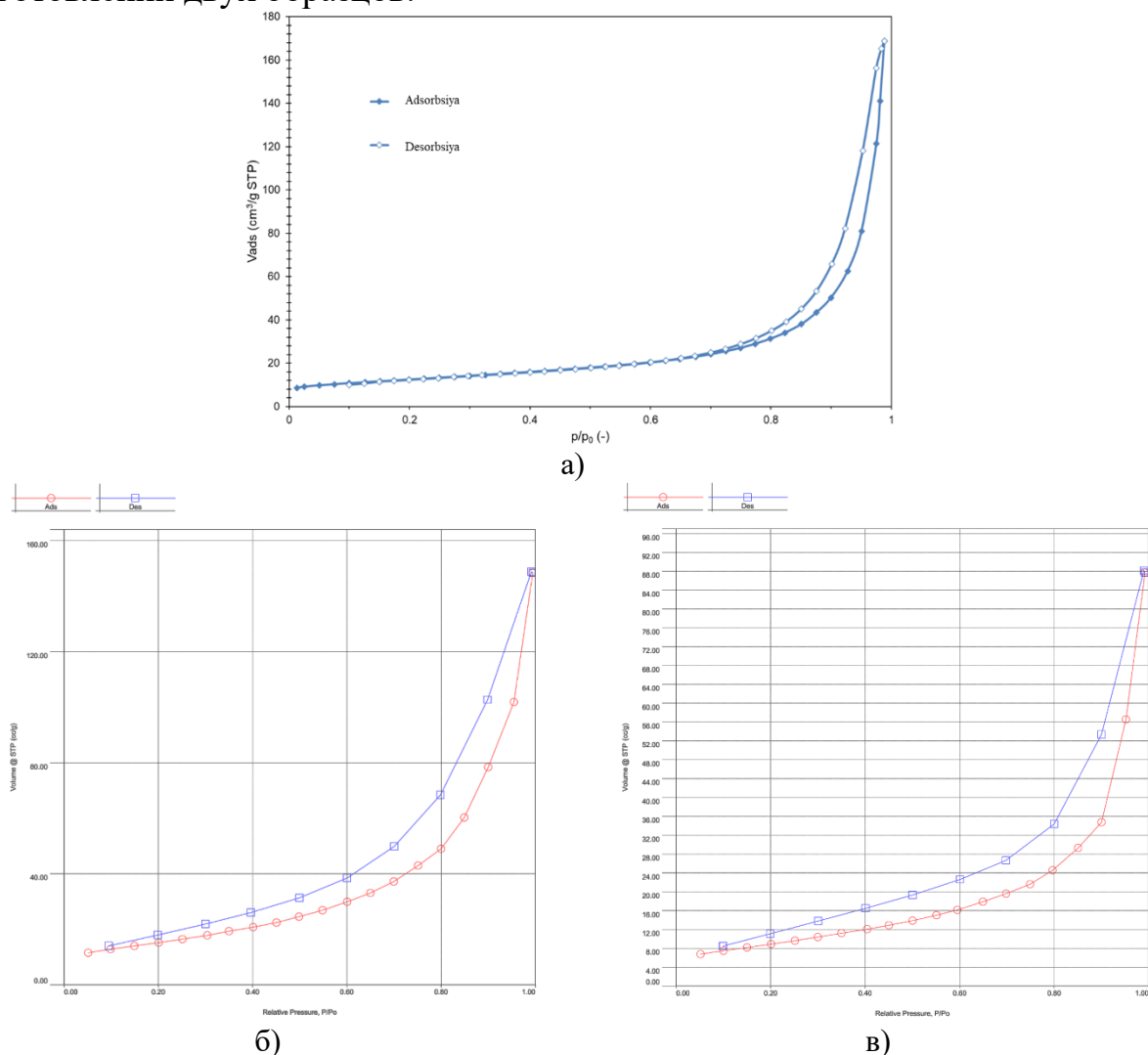


Рисунок 3. Изотермы адсорбции и десорбции N₂ в образцах: импортного SRT-109 (а), UCAT-SR-110 (б), UCAT-SR-120 (в).

Таблица 3.

Текстурные свойства наночастиц оксида цинка

Текстурные свойства	импортного SRT-109	UCAT-SR-110	UCAT-SR-120
1S , м ² /г	44	42,15	23,0025
2S , м ² /г	202,08	174,03	91,6162
ΣV , см ³ /г	0.260	0.159206	0.082116
V_a , см ³ /г	0.002	0,000109	-
V_b , см ³ /г	0,258	0,159097	0.082116
R , Å	40	32,5295	25,6585
Median pore width, Å	16,243	14,419	14,446

Объём микропор (V_a) определён для UCAT-SR-110 ($0,000109 \text{ см}^3/\text{г}$), тогда как для UCAT-SR-120 этот показатель неясен или очень мал. Это указывает на несколько более развитую структуру микропор UCAT-SR-110, хотя этот объём также невелик по абсолютной величине. Объём мезопор (V_b) приведён только для UCAT-SR-110 ($0,021532 \text{ см}^3/\text{г}$), что указывает на значительный вклад мезопор в его структуру.

Такие параметры, как средний радиус пор (R) и медианная ширина пор, имеют близкие значения для обоих образцов (например, медианная ширина $\sim 14,4 \text{ \AA}$), что означает, что базовая структура пор схожа, но общее количество и размер пор существенно различаются.

В заключение можно сказать, что детальные измерения текстурных параметров показывают, что образец UCAT-SR-110 более перспективен в качестве потенциального адсорбента благодаря более высокой удельной поверхности и общему объёму пор, чем UCAT-SR-120. Эти различия в структуре пор, прежде всего, связаны с различиями в технологии их приготовления. Поэтому для создания целевых адсорбентов необходима тщательная оптимизация параметров приготовления (температура, тип и количество активатора, время и т.д.). Данное исследование открывает путь к разработке новых высокоэффективных материалов в области материаловедения и адсорбентов и служит основой для будущих научных и практических работ.

В четвертой главе «Технология производства катализаторов демеркаптанизации природного газа» исследована эффективность регенерированных адсорбентов ZnO при адсорбции меркаптана и H_2S .

На основании полученных результатов проведен процесс демеркаптации образца UCAT-SR-120, содержащего ZnO .

Таблица 4.

Очистка с образцом UCAT-SR-120 газа от H_2S , полученного на скважине DKC-1 Шуртанского нефтегазодобывающего управления

Название газа	Первоначальная доля	Процент после процесса адсорбции
Сероводород (H_2S)	0,0021	0,000301
Физико-химические свойства добываемого газа		
Свойства газа		Индикаторы
C_{5+} высокий молярная доля, %		0,491
C_{5+} высокая массовая концентрация, $\text{г}/\text{м}^3$		16.97
Плотность при 760 мм рт. ст. и 20°C , $\text{кг}/\text{м}^3$		0,765
$\text{C}_3 - \text{C}_4$, %		1,483
Массовая концентрация $\text{C}_3 - \text{C}_4$, $\text{г}/\text{м}^3$		26.81

Из полученных результатов видно, что после процесса адсорбции с использованием адсорбента UCAT-SR-120 сероводород в газе был очищен примерно до 0,000301%.

Молярная доля компонентов в извлеченном газе представлена в таблице 1. Из неё видно, что содержание сероводорода составляет 0,0012 частей на миллион, а также результаты анализа образца UCAT-SR-110, содержащего ZnO , синтезированного в результате экспериментов по очистке сероводорода перед демеркаптанизацией.

После адсорбции на адсорбенте UCAT-SR-110 в газе обнаружено около 94,0338% метана, 3,565% этана, 0,832% пропана, 0,415% бутана, 0,509% жидких углеводородов, 0,542% азота, 0% сероводорода и 0,002% диоксида углерода. По этим показателям очищенный газ полностью соответствует требованиям, предъявляемым к газам, выбрасываемым промышленными адсорбционными установками.

Результаты проведенного эксперимента-испытания показали высокие результаты для адсорбента UCAT-SR-110. Предложенную в НИР технологическую схему получения адсорбентов рекомендуется внедрить на отечественных газоперерабатывающих заводах.

Таблица 5.

Физико-химические свойства сырья, полученного на ДКС-1 Шуртанского НГДУ после газопоглощающей очистки

Свойства газа		Индикаторы
Молярная доля компонентов газа, %	CH ₄	94,0338
	C ₂ H ₆	3,565
	C ₃ H ₈	0,8 32
	изо-C ₄ H ₁₀	0,224
	н - C ₄ H ₁₀	0,291
	изо-C ₅ H ₁₂	0,10 3
	нC ₅ H ₁₂	0,088
	C ₆ H ₁₄ +высокий	0,318
	N ₂	0,542
	CO ₂	0,002
	H ₂ S	0,0012
Общий:		100
C ₅ +высокий молярная доля, %		0,509
C ₅ + высокая массовая концентрация, г/м ³		17,08
Плотность при 760 мм рт. ст. и 20 °С, кг/м ³		0,742
C ₃ – C ₄ , %		1,347
C ₃ – C ₄ , г/м ³		27,658

После проведения процесса адсорбции с использованием адсорбента UCAT-SR-110 состав очищенного природного газа составил: метан – 94,0338%, этан – 3,565%, пропан – 0,832%, бутаны – 0,415%, жидкие углеводороды – 0,509%, азот – 0,542%, сероводород – 0%, диоксид углерода – 0,002%. Полученные показатели свидетельствуют о том, что очищенный газ полностью соответствует требованиям, предъявляемым к газам, выходящим из промышленных адсорбционных установок.

Таким образом, образец UCAT-SR-120 продемонстрировал более высокую адсорбционную активность, что обусловлено морфологией его поверхности, высокой степенью мезопористости и большим количеством активных центров Zn²⁺. Образец UCAT-SR-110, напротив, характеризуется относительно более плотной структурой, вследствие чего процесс адсорбции протекает менее эффективно из-за диффузионных ограничений.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что эффективность адсорбции меркаптанов находится в прямой зависимости от степени структурной упорядоченности, площади поверхности и характера распределения активных центров адсорбентов на основе оксида цинка. В связи

с этим образец UCAT-SR-120 рекомендуется в качестве высокоэффективного, стабильного и пригодного к регенерации адсорбента для процессов демеркаптанзации природного газа.

В ходе исследования были изучены физико-химические и адсорбционные свойства регенерированных ZnO-содержащих адсорбентов, а также научно обоснована возможность их применения для очистки природного газа от серосодержащих соединений. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности адаптации процессов, апробированных в лабораторных условиях, к промышленному масштабу и необходимости их технологической оптимизации.

При разработке технологической схемы были учтены доступность источников сырья, последовательность стадий технологического процесса, расход энергии и химических реагентов, необходимость минимизации образования отходов, а также соблюдение требований экологической безопасности.

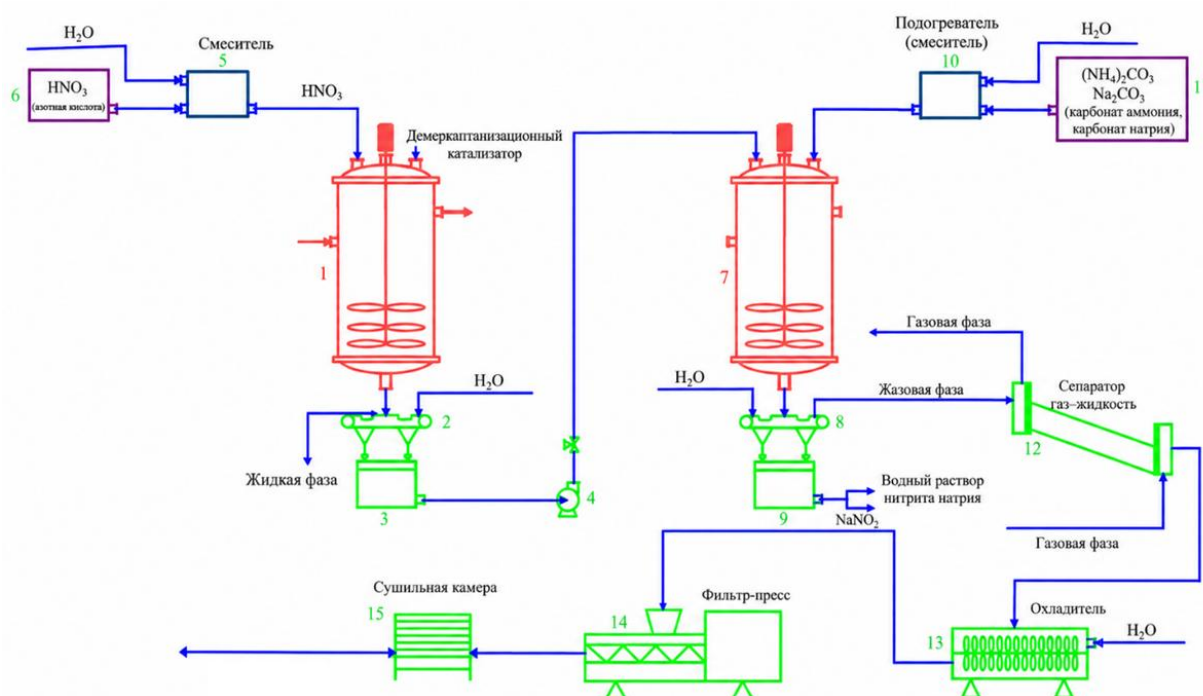


Рисунок 5. Технологическая схема.

Согласно вышеприведенной схеме отработанный катализатор зарубежного производства марки Unicat SRT 109 поступает в реактор (поз. 1), куда подается 30% азотная кислота. Продукты разложения поступают на фильтр (поз. 2). Твердая фаза сырья отводится, а жидкая фаза поступает в реактор осаждения раствора нитрата цинка (поз. 7), куда подается раствор карбоната аммония, затем аммонизированная суспензия поступает на фильтр (поз. 8), где разделяется на жидкую и твердую фазы. Твердая фаза промывается водой и подается в нагревательную барабанную печь (поз. 12). Далее твердая фаза подается в смеситель (поз. 13), полученная масса поступает в экструдер (поз. 14) и далее в сушильный шкаф (поз. 15). Жидкая фаза и промывные воды совместно служат сырьем для производства жидких азотных удобрений.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные технологические условия процесса регенерации использованных катализаторов на основе ZnO методом кислотной обработки, при которых степень восстановления достигла до 94%. Наилучшие результаты наблюдались при температуре 95 °С и продолжительности промывки 180 минут. В указанных условиях полное восстановление кристаллической структуры ZnO подтверждается интенсивными пиками на рентгеновской дифрактограмме $2\theta = 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,3^\circ$.

2. Инфракрасные спектры регенерированных образцов ZnO показали повторное появление колебаний связей Zn–O в диапазоне 430–470 см^{-1} , а также наличие деформационных колебаний адсорбированных молекул воды вблизи 1620 см^{-1} . Полученные результаты объясняются восстановлением кристаллической решётки ZnO и образованием гидроксильных групп на поверхности материала.

3. На основании анализа методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что регенерированные частицы ZnO имеют наноразмерный диапазон 22–34 нм. Частицы преимущественно обладают сферической формой, что обеспечивает высокую поверхностную активность и наличие большого числа адсорбционных центров.

4. По данным ВЕТ-анализа установлено, что средняя удельная поверхность адсорбентов ZnO составляет 23–42,15 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объём пор — 0,18–0,26 $\text{см}^3/\text{г}$, а средний диаметр пор находится в диапазоне 4,8–7,2 нм. Доказано, что сочетание микро- и мезопор играет важную роль в повышении эффективности адсорбции.

5. Были исследованы процессы адсорбции меркаптанов и сероводорода, при этом установлено, что скорость реакции возрастает с повышением температуры по логарифмической зависимости. При концентрации меркаптанов 0,15%, температуре 80 °С и давлении 1 атм максимальная адсорбционная ёмкость достигала 1,46 ммоль/г. Показано, что увеличение адсорбционной активности связано со степенью насыщения поверхностных активных центров и взаимодействием гидрофильных фрагментов.

6. Применение катализаторов на основе ZnO, полученных из местных отходов, в процессе демеркаптанизации природного газа позволило снизить общее содержание серы в газе с 0,42% до 0,05%. Полученные результаты демонстрируют эффективность, сопоставимую с используемыми в настоящее время импортными катализаторами.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC
DEGREES DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 AT INSTITUTE OF GENERAL
AND INORGANIC CHEMISTRY**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

KHOLIKOV ABDUMALIK

**DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR PRODUCING
ADSORBENTS BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS FOR
NATURAL GAS DESULFURIZATION**

02.00.11 - Colloid and membrane chemistry

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

Tashkent - 2026

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation in technical sciences has been registered with the Higher Attestation Commission under the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan under the number B2026.3.PhD/T3574.

Dissertation work completed at the Tashkent chemical-technological institute.

Abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) posted on the web site of «ZiyoNet» to the address www.ziynet.uz.

Academic Supervisor:

Eshmetov Rasulbek

Doctor of Technical Sciences, senior researcher

Official opponents:

Bukhorov Shukhrat

Doctor of technical sciences, professor

Usmanov Rasul

Doctor of philosophy in technical sciences,
associate professor

Leading organization:

Kokand state university

The defense will take place on «25th» 2026 at 10:00 o'clock at the meeting of one-time scientific Council DSc.05/2025.27.12.K/T.19.01 at General and Inorganic Chemistry Institute (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek district, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel.: (+99 871) 262-56-60, fax: (+99 871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the General and Inorganic Chemistry, (is registered under №2). Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulug'bek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90).

Abstract of dissertation sent out on «11» august 2026 y.
(mailing report №2 from «11» august 2026 y.)



A.B. Ibragimov

Chairman of the one-time Scientific council
on awarding the degrees, doctor
of chemical sciences, professor

B.Z. Adizov

Scientific secretary of the one-time scientific council
awarding of scientific degrees, doctor of technical,
sciences, professor.

B.R. Mahkamov

Chairman of scientific seminar at one time scientific council
on awarding of scientific degrees, doctor of technical
sciences, senior research fellow.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work: to recover ZnO by extraction from used ZnO catalysts and determine the possibilities of using it to adsorb mercaptans in natural gas.

The object of the research work: the waste of the SRT-109 zinc oxide catalyst of the UNICAT enterprise and the zinc oxide adsorbents obtained on their basis.

The scientific novelty of the dissertation research consists is as follows:

it has been established that acid treatment of secondary ZnO-containing raw materials provides a regeneration degree of up to 94%, and this result has been attributed to the migration of Zn^{2+} ions and the recrystallization mechanism of hydroxo-complexes;

it has been established that X-ray diffraction analysis of the regenerated ZnO samples recorded high-intensity diffraction peaks at $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° , 36.2° , and 47.5° , confirming the complete restoration of the wurtzite crystal structure;

it has been demonstrated that TEM micrographs revealed a uniform distribution of spherical particles with an average diameter of 35–60 nm on the sample surface, while the main endothermic peak observed at 420–460 °C in the DTA curves was associated with the presence of bound water in the Zn–OH structure;

it has been demonstrated that the application of the UCAT-SR-110 adsorbent in the natural gas purification process reduced the H_2S concentration from 0.0021% to 0.000301%, while complete removal was achieved at an initial concentration of 0.0012%. This behavior has been attributed to the preservation of active adsorption sites in the regenerated ZnO, which ensure deep sorption purification of natural gas from hydrogen sulfide;

a technological scheme has been developed for the production of a ZnO adsorbent from zinc-containing secondary raw materials. The process requires 1600 kg of waste material, 300 kg of HNO_3 , and 2000 kg of Na_2CO_3 to produce 1 ton of the final product, thereby demonstrating the suitability of this raw material for the industrial-scale synthesis of ZnO adsorbents.

Implementation of research results. Based on scientific results on the production of inhibiting agents to prevent the swelling of clay shales:

the method for obtaining demercaptanization catalysts for natural gas from local raw materials has been included «Included in the List of Promising Developments for Practical Implementation for 2025–2027 of Uzbekistan GTL LLC (Reference 02-61-26-535/E, dated 20 February 2026, issued by Uzbekistan GTL LLC). As a result, according to tests carried out using the UCAT-SR-110 adsorbent, the technology ensured the complete removal of 0.0012% hydrogen sulfide from the gas composition;

the method for applying zinc-oxide-based adsorbents obtained from local sources in gas demercaptanization processes has been included «Included in the List of Promising Developments for Practical Implementation for 2025–2027 of Uzbekistan GTL LLC (Reference 02-61-26-535/E, dated 20 February 2026, issued by Uzbekistan GTL LLC). As a result, according to tests conducted using the

UCAT-SR-110 adsorbent, the hydrogen sulfide content in the gas was reduced from 0.0021% to 0.000301%.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis is 104 pages.

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

I bo'lim (I част; part I)

1. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Xandamov D.A., Ochilov G'.M. Oltingugurt birikmalarni yutuvchi adsorbentlar olish fizik-kimyoviy tahlillari // Qo'qon DPI. Ilmiy xabarlar. №4/2023 59-62 b. (O'zR OAK Rayosatining 31.03.2021 dagi №01-07/1368 qarori) <https://doi.org/10.5281/zenodo.21455654>
2. Kholikov A.S., Muratov M.M., Eshmetov R.J. Seytnazarova O.M. Physicochemical analysis of adsorbent synthesized on the basis of local raw materials // Science and Education in Karakalpakstan. 2025 №1/1, 39-43-b. (02.00.00., №16) <https://doi.org/10.5281/zenodo.21340042>
3. Холиков А.С., Муратов М.М., Эшметов Р.Ж. Извлечение наночастиц оксида цинка из использованного катализатора и исследование их состава // Universum: химия и биология. научн. журн. 2025. 3(129). 14-18 с. (02.00.00. №1) <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/19476>
4. Kholikov A.S., Eshmetov R.J., Muratov M.M. Generalization of the horvath-kawazoe method and comparative analysis of micro/mesoporous material // Development of science, 2025 №2/9 420-428 p. (O'zR OAK Rayosatining 13.02.2025 dagi №01-06/468/4 qarori) <https://www.devos.uz/article.php?id=1775>

II bo'lim (II часть; part II)

5. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Eshbo'riyev T.N. Sintez qilingan adsorbentning kolloid-kimyoviy xossalari // "Neft, gaz va gazkondensatni qazib olish va tayyorlash jarayonidagi texnologik muammolarning innovatsion yechimlari", Buxoro MTI, 14–15 noyabr 2024. B. 290–291. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21456128>
6. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Xandamov D.A., Ochilov G'.M. Nordon komponentlarini yutuvchi adsorbentlarning xususiyatlari // "Kimyo ta'limi, fan va ishlab chiqarish integratsiyalari" mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Qo'qon davlat pedagogika instituti, 22 may, 2024. B. 85–87. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21456198>
7. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Eshb'oriyev T.N. Neft va gazlarning tarkibidagi zaharli gazlarni o'zida saqlovchi adsorbentlarning fizik-kimyoviy xossalarni tahlil qilish // Материалы I Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова. С. 213–215. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21456477>
8. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J. Sintez qilib olingan adsorbentni mustahkamlik xossasini zamonaviy qurilmalardagi tahlili // Материалы I Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова. С. 70–71. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21457028>

9. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Muratov M.M. Rux oksidiga asosida olingan adsorbentlarida suv bug‘i adsorbsiyasi tadqiqi // Science in the 21st century: challenges, Solutions and development strategies, materials international scientific-practical conference. Moscow. January 22, 2026. P. 91–94. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2145694>

10. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J. Sintez qilingan adsorbentning kolloid-kimyoviy xossalari // “Neft-gazkimyo, yoqilg‘i sanoati, polimerlar va yuqori molekulyar birikmalar sohasida innovatsion ishlanmalarni raqamlashtirish istiqbollari hamda ekologik jihatlarning ilg‘or muhandislik yechimlari” mavzusidagi xalqaro ilmiy-texnikaviy anjuman materiallari, 10 aprel, 2026. B. 605-607. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21456851>

11. Xoliqov A.S., Eshmetov R.J., Xandamov D.A. Mahalliy xom ashyo asosida olingan adsorbentning tekstur xossalari // “Neft-gazkimyo, yoqilg‘i sanoati, polimerlar va yuqori molekulyar birikmalar sohasida innovatsion ishlanmalarni raqamlashtirish istiqbollari hamda ekologik jihatlarning ilg‘or muhandislik yechimlari” mavzusidagi xalqaro ilmiy-texnikaviy anjuman materiallari, 10 aprel, 2026. B. 608–610. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2145668>

Avtoreferat «O‘zbekiston kimyo» jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazilib, o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o‘zaro muvofiqlashtirildi.

Bosmaxona litsenziyasi:



9338

Bichimi: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» garniturası.
Raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 3,5. Adadi 100 dona. Buyurtma № 53/26.

Guvohnoma № 851684.
«Tipograff» MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.
Bosmaxona manzili: 100011, Toshkent sh., Alisher Navoiy ko‘chasi, 36 uy.
Tel: +99894-600-44-07