

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ҒУЛОМОВ ШУХРАТҚОДИР ТАШМАТОВИЧ

**МИНЕРАЛ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ТАБИИЙ ГАЗЛАРНИ
МЕРКАПТАНЛАРДАН ТОЗАЛАШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН
САМАРАДОР КАТАЛИЗАТОР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14–Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент-2019

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

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

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

Гуломов Шухратқодир Ташматович	.
Минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализатор олиш технологияси.....	3
Гуломов Шухратқодир Ташматович	
Технология получения эффективных катализаторов демеркаптанизации природного газа на основе минерального сырья.....	21
Shkhratqadir Gulomov	
Technology of obtaining effective catalysts used in the purification of natural gaz from mercaptans based on mineral raw materials.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати	
Список опубликованных работ List of published works.....	43

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ҒУЛОМОВ ШУХРАТҚОДИР ТАШМАТОВИЧ

**МИНЕРАЛ ХОМАШЁЛАР АСОСИДА ТАБИИЙ ГАЗЛАРНИ
МЕРКАПТАНЛАРДАН ТОЗАЛАШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН
САМАРАДОР КАТАЛИЗАТОР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14–Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

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

Тошкент-2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/Т32 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси ТКТИ ва ЎзКФИТ институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада (www.tkti.uz) ва «ZiyoNET» ахборот таълим порталида (www.ziyounet.uz) тармоғида жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Туробжонов Садриддин Махаматдинович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рахмонов Тойир Зоирович
техника фанлари доктори

Сайдахмедов Игамберди Мухторович
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «__»_____ соат__даги мажлисида бўлиб ўтади.(Манзил:100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32.Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17; e-mail:tkti_info@edu.uz. Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-кават, анжуманлар зали)

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган).(Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2019 йил «__»_____ куни тарқатилган.
(2019 йил «__»_____даги №__ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

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

А.С. Ибодуллаев

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби т.ф.д., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий
семинар раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё миқёсида углеводород газларини жумладан, нефт газлари, табиий газлар, пиролиз газлари, йўловчи газлар, Фишер-Тропш газлари ва GTL технологияси газларини қайта ишлаш билан боғлиқ технологик жараёнлари бўлган саноат соҳаларида олтингугуртли бирикмалардан тозалаш учун юқори самарадор, муқобил оптимал юза ва ғоваклик хоссаларига эга бўлган катализаторлар ишлатилади, Шу билан бирга товар газлар ва углеводород газлар сифатига қўйилган талабларни қондириш учун углеводород хомашёсини қайта ишлашда айнан каталитик жараёнларни модернизация қилиш ва ишлаб чиқариш чиқиндиларини қайта ишлашни такомиллаштиришга алоҳида этибор қаратилмоқда.

Жаҳонда нефт ва газ, кимё, енгил, металлургия, чарм саноатлари ва бошқа соҳаларда ишлатиладиган сифатли газ хомашёсини етказиб бериш учун хар хил маҳсулотларни кенг қамровда ишлаб чиқариш соҳасида қўлланиладиган, юқори самарадор катализаторларни ишлаб чиқиш ва улардан фойдаланиб, керакли хусусиятга эга бўлган углеводород газларини олиш, нефт ва газни қайта ишлаш жараёнларига кўп функционал-узлуксиз фаолликка эга бўлган катализаторларни жорий этиш, нанотехнологиялар, антикоррозион ва антиоксидловчи қўшимчалардан фойдаланиш ҳамда каталитик усулда муқобил ёқилғи олиш, ноананавий технологияларни ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Мамлакатимизда бугунги кунда маҳаллий хомашё ва саноат иккиламчи маҳсулотларидан фойдаланган ҳолда янги, импорт қилинадиган катализаторларни ўрнини босадиган, маҳаллий катализаторлар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш, саноат миқёсида ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш, нефт ва газни қайта ишлаш корхоналари маҳсулотларининг энергетик рентабеллигини яхшилаш бўйича бир қатор технологиялар жорий этилган. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган, сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада янги маҳаллий катализаторлар олиш, уларни кўрсаткичларини жаҳон аналоглари билан солиштириш ҳамда экспорт ҳажмини ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сон «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш,

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устивор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисида фармони

импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги, 2018 йил 07 майдаги ПҚ-3689-сон «Иқтисодиёт тармоқлари ва соҳаларига инновацияларни жорий этиш механизмларини такомиллаштириш бўйича қўшимча чора тадбирлар тўғрисида»ги, 2018 йил 21 сентябрдаги ПФ-5544-сон «2019-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини инновацион ривожлантириш стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора тадбирлари тўғрисида»ги, қарорлари ва фармонлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ ҳолда бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалаш учун катализатор олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича А.Л. Лапидус, Г.К. Зиберт., М.А. Кипнис, А.Г. Ахмадулина, А.М. Мазгаров, Y. Okamoto, C. Song, F. Dumeignil, J. Lindner, W.L.T.M. Ramselaar, Villa Garcia, Э.Г. Исмагилов., А.С. Султанов, М.П. Юнусов, С.М. Туробжонов, А.И. Икрамов, А.Т. Дадаходжаев, Ш.М. Сайдахмедов, М.Ф. Абидова ва бошқалар бир қатор илмий изланишлар олиб боришган.

Улар томонидан катализаторларни (гидротозалаш, гидрокрекинг, деароматлаш, меркаптансизлантириш ва бошқалар) турли хил компонентлар ва маҳаллий хомашё (каолинлар, бентонитлар, саноат чиқиндилари ва бошқалар) лардан фойдаланиб, янги, самарадор, кўп фукцияли, хелат бирикмали, гетерополикислотали ва бошқа турдаги катализаторлар одатий, бир ва кўп мартали шимдириш, чўктириш, молекуляр тўйинтириш усулларида синтез қилиниб, янги олиниши бўйича технологиялар яратилган.

Шу билан бирга минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган катализатор олиш технологияси йўналишида, углеводородларни қайта ишлашда кукунсимон тикланувчи, капсулали полимер ташувчили, барқарор нано юза, фаол марказлар ва оптимал ғовакларга эга бўлган осон янгиланувчи «regeneration» турдаги катализаторлар олиш, уларни қўллаш учун янги технологик жараёнлар ишлаб чиқиш, каталитик тизимларни барқарорлаштириш, кимёвий ютилган бирикмаларни ҳароратсиз кимёвий усулда тозалаш орқали регенерация қилиндиган катализаторлар устида ишлар олиб борилмоқда.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти илмий-тадқиқод режасининг А13-020 «Табиий газларни меркаптанлардан тозалаш катализаторлари ва технологиясини ишлаб чиқиш» (2012-2014 гг), Ф-7-012 «Нефт ва газни қайта ишлаш гидрогенизацион жараёнлари учун мўлжалланган

ион алмашунувчи металлларнинг модель системаларда нанокатализаторларнинг юза қисмини структураларини ўзгариш қонуниятларини шакллантириш» (2012-2016 гг), 6461-891 «Табиий газларни олтингугуртдан тозалаш ҳамда нефт фракциялари ароматик бирикмаларини гидрирлаш катализаторлари ва технологияларини ишлаб чиқиш» (2015-2016 гг), И-2016-7-12- «Табиий газни меркаптансизлантириш катализатори технологиясини яратиш ва ишлаб чиқаришни ташкиллаштириш» (2016-2017 гг), мавзусидаги фундаментал, амалий, инновацион ва хўжалик шартномалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади минерал хомашёлар асосида углеводородларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализаторлар олиш технологияси ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

оксидланиш-қайтарилиш, кислота-асосли хоссалари оптималлаштирилган, газларни тозалаш ҳажмий тезлиги юқори ҳолат учун модификацияланган оптимал ғовакли текстурасига эга меркаптансизлантириш катализаторларини маҳаллий хомашё ёрдамида синтез қилиш технологиясини яратиш;

синтез қилинган катализаторлар юзасида олтингугуртли бирикмаларни таркиби ўзгаришини CO_2 миқдори юқори бўлган модель таркибли углерод газларида тадқиқ қилиш;

Co-Mo, Ni-Mo, Fe-Ni-Mo ва Fe-Co-Mo катализаторларининг олтингугуртли углерод газларини парчалаб тўйинган углеродлар ва водород сульфиди ҳосил бўлиши жараёнидаги фаоллигининг Fe^{3+} фаол марказлар промотори ҳолатидаги ўрнини аниқлаш;

минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализатор олиш технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида углеводород хомашёларни таркибидаги олтингугурт тутган моддалар: меркаптанлар, тиофенлар ҳамда маҳаллий хомашёлар: Ангрен каолини ва саноат чиқиндиларидан олинган ташувчилар ва ва бошқа маҳаллий минерал хомашёлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети сифатида гидрирлаш, меркаптансизлантириш жараёни катализаторлари, катализаторлар олиш технологиялар, катализаторлар ишлатиладиган жараёнлар ва катализаторлар физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этадиган усуллар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида рентгенфаза таҳлил (V-6000), термография (дериватограф Paulik- Paulik Erdey), электрон спектроскопия (Specord M-75 ва Hitachi-330), фотоколориметрия, металллар миқдорини таҳлили, катализатор ва ташувчиларнинг сирт юзасининг кислота-асосли хоссаларини аниқлашда ностандарт усуллардан фойдаланилган. Синтез қилинган намуналарни каталитик фаоллигини микрокаталитик пилот ва юқори босимли синов-саноат қурилмаси (OL-105/2)да ўрганилди. Гидрогенизатлардаги олтингугурт миқдорини аниқлаш учун давлат стандарти ГОСТ 22387.2-2014 дан фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Fe-Ni-Mo ва Fe-Co-Mo таркибли фаол юзага ва нано тизимга эга бўлган барқарор промоторларга эга MoS_2 олтингугуртли углеводородларни юқори даражали сульфидловчи меркаптансизлантириш ва гидрирлаш катализатори яратилган;

Fe^{3+} иони билан ташувчиларни бирламчи модификация қилинганда катализаторлар юзасида промоторлар қаршилигига учраб ҳосил бўлган исталмаган (CO) бирикмаларни йиғилиб, зичлашмаслиги (оралиқ тўйинмаган углеводородлар олигомеризацияси ва меркаптанларнинг малекулалар аро таъсирлашуви), катализатор кислотали хусусиятлари йўқолмаслиги аниқланган; катализатор синтез қилиш жараёнида негиз темир нитрати билан модификациялаб, сўнгра аммоний молибдатни сувли аралашмаси шимдирилиб қуритилганда темир молибдат ҳосил бўлмаслиги исботланган;

якунловчи шимдириш жараёнида никел нитрати ёки кобальт нитратини лимон кислотаси орқали эритиб шимдириш $[\text{Me}(\text{H}_{\text{Cit}})(\text{Cit})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$ ва $[\text{Me}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ комплекслари ҳосил бўлиши, қисман наноструктурали цитрат лигандлари ўрнини босувчи фаол компонентлар ҳосил бўлиши исботланган;

минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализатор олиш технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари куйидагилардан иборат:

юқори босим-юқори газ сарфи учун мослаштирилган, мустаҳкам, оптимал барқарор ғовакларга эга Рашиг ҳалқа шаклидаги самарадор катализатор синтез қилинган;

маҳаллий ҳомашё ва саноат чиқиндилари ўрганилиб, улар асосида замонавий усулда меркаптансизлантириш катализатори олиш бўйича технология ишлаб чиқилган;

товар газларига қўйилган талабларни қондириш мақсадида CO_2 миқдори 4-5%ни ташкил этган товар газларини меркаптансизлантириш учун юзасига темир оксиди модификацияланган ва кислоталилик хусусиятлари табиий газ таркибига чидамли катализаторлар олиш учун шароитлар ишлаб чиқилган;

олинган катализаторларни ишлаш муҳлати ва даврлараро регенерация қилиш шароитлари, заҳарланиш даражалари ва бир қатор ўзгарувчи функциялари тикланиш ҳолатлари кўрсатилган;

корхоналарда синов-саноат қурилмалари мавжуд эмаслиги сабабли турли каталитик ва адсорбцион жараёнларга мослашувчи синов-саноат модел қурилмаси лойиҳалаштирилиб синов учун комплектацияланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Илмий ёндашув, хулосалар ва тавсияларнинг асосланганлиги шубҳа туғдирмайди, олинган натижалар замонавий физик-кимёвий таҳлил қурилмаларидан фойдаланиб, катализаторлар ишлаб чиқариш технологияси тадқиқотининг анъанавий усуллари асосида, амалдаги стандарт талабларга мос равишда аниқланганлиги ҳамда, микркаталитик, пилот қурилмаларида тасдиқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти янги, таркибида кўп миқдорда нордон газлар

(CO₂, сульфид, дисульфид ва тиофен) мавжуд бўлган табиий газлар ва газ конденсатини сифатини оширишда самарадор катализатор шунингдек, гидродесульфидлаш, гидрирлаш, меркаптансизлантириш жараёнида барқарор фаолликка эга бўлган, яъни коксоген хоссаси паст бўлган катализаторларини олиш технологиялари ишлаб чиқишда маҳаллий минерал хомашё (каолин) ва саноат чиқиндиси – ишлатилган алюмооксидли адсорбентдан, анъанвий ва замонавий янги катализаторлар синтез қилиш усулларининг илмий асослари яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, табиий газ ва газ конденсатини барқарорлаштиришда қийин тозаланадиган кўп миқдордаги қўшимча бирикмалар(сульфидлар, дисульфидлар, тиофенлар)ни миқдорини максимал камайтириш учун ҳамда кокс ҳосил қилиш жараёнини фаоллаштириб таъсир кўрсатувчи CO₂ миқдори юқори бўлганда ҳам барқарор ишловчи, импорт ўрнини босувчи замонавий катализатор тайёрлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Минерал хомашёлар асосида углеводородларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализатор олиш технологиясини ишлаб чиқиш асосида:

нефтнинг мойли фракцияларини гидротозалаш жараёни учун катализатор таркиби ва олиш технологиясига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти олинган (№ IAP 05423, 2017 й.). Натижада нефть фракцияларини гидротозалаш катализаторларини маҳаллий хомашёлар асосида олиш имконини берган;

табиий газларни меркаптанлардан тозалаш катализаторини олиш технологияси «Махам Chirchiq» АЖда амалиётга жорий қилинган («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2019 йил 11 декабрдаги 24-7638-сон маълумотномаси). Натижада олинган катализаторни 50% импорт қилинаётган катализаторлар ўрнига маҳаллий катализатор ишлаб чиқариш имконини берган;

маҳаллий хомашё ва саноат чиқиндилари асосида олинган табиий газларни меркаптанлардан тозалаш катализатори «Махам Chirchiq» АЖнинг аммиак-2 цехида метанни конверсия қилиш қурилмасида амалиётга жорий қилинган («Ўзкимёсаноат» АЖнинг 2019 йил 11 декабрдаги 24-7638-сон маълумотномаси). Натижада метанни конверсия қилиш жараёнини тезлаштириш имконини берган;

маҳаллий хомашё ва саноат чиқиндилари асосида олинган табиий газларни меркаптанлардан тозалаш катализатори Муборак магистраль газ қувурлари компрессор станциясига амалиётга жорий қилинди. («Ўзтрансгаз»нинг 2019 йил 12 декабрдаги 01-28/2-1-сон маълумотномаси). Натижада олинган катализаторни импорт қилинаётган катализаторлар ўрнига маҳаллийлаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 7 та халқаро ва 7 та республика илмий – амалий конференцияларида маъруза кўринишида баён этилган ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 29 та илмий иш нашр этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг докторлик диссертациянинг асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 13 та илмий мақола, жумладан 10 та республика нашрларида ва 3 та хорижий журналларида нашр этилган, 1 та ЎЗР патенти олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида олиб борилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати, мақсад ва вазифалари асослаб берилган, объекти ва предмети белгиланган, тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган. Тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ҳамда амалиётга тадбиқ этилиши очиб берилган. Шунингдек, чоп этилган мақолалар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Углеводород хомашёсини меркаптансизлантириш муаммолари**» деб номланган биринчи бобида адабиётлар ҳақида маълумот берилган. Бунда енгил углеводородларни меркаптанлар ва бошқа аралашмалардан тозалашнинг саноат усуллари бўйича илмий-техникавий ва патент маълумотлари келтирилган. Каталитик гидрирлаш мақсадга мувофиқлигига алоҳида эътибор қаратилган. Ташувчиларни синтез қилиш масалалари, Ni-Mo ва CoMo катализаторлари, фаол фазалар тузилмасини тартибга солиш усуллари муҳокама қилинган ва уларни Fe^{3+} ионлари билан промоторлашнинг олтингугуртли органик бирикмалар гидрогенолизига таъсири етарлича тўлиқ акс этирилмаганлиги аниқланган.

Диссертациянинг «**Тадқиқот усуллари ва объекти физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган иккинчи бобида газ хроматографияси, йодометрия ва фотоколориметрия усуллари ёрдамида дастлабки меркаптанлар концентрациясининг ўзгариши ва уларни гидрогенолиз қилиш натижасида олинган кўшимча маҳсулотнинг сифат таркибини экспериментал аниқлаш ишлари кўриб чиқилган. Олтингугуртли органик моддаларнинг каталитик ўзгариши микрокаталитик (босим 0.001-0.1 МПа) ва пилот (босим 3 МПа гача) курилмада ўрганилди. Катализатор намуналарини физик – кимёвий тадқиқ қилиш «Дрон 3-УМ» дифрактометри, «Q-1500» дериватографи (Венгрия), «Hitachi-330» (Япония), InVia Raman (Буюкбритания), Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer» спектрометрлари ёрдамида амалга оширилди.

Ишқорий тиндириш (ГОА_p), термодисперслаш (ГОА_i) ва алкоголят (ГОА_{sb}), технологиялари бўйича ишлаб чиқилган тижорат импорт маҳсулоти бўлган алюминий гидрооксидлари (ГОА)–псевдобемитлар асосида ташувчиларнинг учта серияси, шунингдек, ишлатилган алюмооксидли

адсорбент (ОА) ва каолинли (К) қўшимчалари бўлган байерит, бемит ва гибссит қоришмасидан тайёрланган бемит-псевдобемит ГОА (ГОА_м) ва ГОА_{ббг} синтез қилинди.

«А» ва «АК» сериясини ташувчилар азот кислотаси билан аралаштирилган мос қоришмалар ва/ёки органик реагентлар иштирокида пептидлаш йўли билан олинган, шунингдек, «АКБ» серияси борат кислотаси билан модификацияланган. Ташувчи компонентларини ифодалашдаги рақамлар масса фоизларида компонентнинг концентрациясини билдиради. Алкоголли ГОА асосидаги ташувчидан ташқари барча «А» сериядаги ташувчилар мустаҳкамлик талабларига жавоб бериши аниқланди. Ташувчиларга каолин ва борат кислотасини қўшиш қоидага кўра намуналарнинг мустаҳкамлигини таъминлади. Пептидловчи аралашма таркиби ва компонентлар нисбатининг ўзгаришига қараб, текстурасига кўра фарқланувчи ташувчилар олинди: солиштирма сатҳи 310 дан 91 м²/г оралиғида,

1- жадвал.

Таркибида лойли минераллар сақловчи, келиб чиқиши турлича бўлган алюмин гидроксиди ва ОА асосида синтез қилинган ташувчиларнинг характеристикаси. (Азот ва сирка кислотасининг қоришмаси (")), сирка кислотаси ('), карбамид қўшилган азот кислотаси ("")) билан пептидлаш

Ташувчининг компонентларини белгилаш	Ташувчи шифри	Ғоваклар диаметри нм (Ғоваклар ҳажми; см ³ / г)	S _{уд} , м ² /г	Ғоваклик D _{эфф} , нм	Мустаҳкамлиги, Кг/мм
ГОАр	А-3	< 7.5(0.23); 7.5-14(0.15); 19-20(0.13)	275	5.68	3.4
ГОАи	А-4	< 7.5(0.14); 7.5-15(0.25); 18-19(0.16)	203	11.4	3.0
ГОА _{Сб}	А-7	<7.5(0.42); 7.5-13(0.20); 40-100(0.05)	270	7.3	1.1
ГОАр(40)ОА(60)	А-10	<7.5(0.42); 7.5-13(0.20); 40-100(0.05)	170	11.0	2.6
ОА, прокален 500°С	А-12	< 7.5(0.1); 8-10(0.39); 15-17(0.07)	160	9.0	3.2
ГОАр(90)К(10)	АК-1	<7.5(0.32); 9.0-13.5(0.2); 16-20(0.12)	265	6.1	3.0
ГОАр(40)ОА(50)К(10)	АК-2	< 7.5; 14-20(0.39); 160-200(0.19)	116	14.9	2.6
ГОА _х (88)К(12)	АК-3	< 7.5; 8-10(0.41); 10-30 (0.18);	250	6,8	4.3
ГОА _х (53)ОА(35)К(12)	АК-4	< 7.5; 14-20(0.37); 100-200(0.30);	111	15,1	2,4
ОА+К(25%)	АК-5	< 7.5; 8-16(0.17); 120-180(0.25);	91	18,1	2.8
ГОАр(30)ОА(60)К(10)'	АК-6	< 7.5; 9.0-11(0.28); 70-100(0.28);	109	15,7	3.8
ОА(70)К(30)	АК-7	< 7.5; 8-10(0.23); 20-50 (0.11);	91	11.5	4.2
ГОА _м (88)К(12) "	АК-8	< 7.5(0.11); 8-10(0.45); 15-30(0.08);	273	6.3	2.7
ГОА _{ббг} (88)К(12) "	АК-9	< 7.5(0.21); 8-9(0.50); 10-40(0.04);	310	6.6	1.3
ГОА _м (88)К(12) ""	АК-10	< 7.5(0.08); 8-13(0.48); 20-30(0.11);	168	12.5	1.8
ГОА _р (88)К(12)'	АК-11	< 7.5; 9.0-11(0.14); 60-80(0.04);	296	5.5	2.8
ГОАр(52,5)ОА(35)К(10)	АКБ-1	< 7.5 (0,23); 10-12(0.27); 40-80(0.07)	177	9.83	3.15

Ғовакликларнинг самарадор диаметри эса 6 дан 18 нм. гача ўзгариб турди. ОА қўшимчаси ташувчиларда Ғоваклиликни келтириб чиқарди, сирка ва борат кислоталарини қўллаш эса асосан майда Ғоваклар ҳосил бўлишига олиб келди.

Бир қатор ташувчилар темир нитратининг сувли эритмаси билан олдиндан модификацияланди.

Катализаторларни синтез қилиш бир неча усулларда амалга оширилди, металл символидан кейин турган қавсни ичидаги рақамлар уларнинг қиздирилган катализатордаги концентрациясини англатади (2 жадвал):

1) фосфат ёки лимон кислотаси (ушбу серия катализаторлари шифрига - С₁ қўшилган) билан барқарорлаштирилган ўтувчи(оралиқ) металллар тузлари эритмаси билан бирга ташувчини бир марта шимдириш усули билан;

2) аммоний парамолибдатнинг сувда ёки лимон кислотасидаги эритмаси билан, сўнгра VIII гуруҳ металлари нитратларининг лимон кислотасидаги эритмаси (катализаторлари шифрига - С₁ қўшилган) билан бирин-кетин шимдириш усули ёрдамида;

3) ташувчининг компонентларини фосфат кислота билан барқарорлаштирилган оралиқ металллар тузларининг бирга эритмаси билан қориштириш усулида. Ҳар бир шимдириш амалга оширилгандан сўнг намуналар при 200-500 °С да қиздирилди.

Диссертациянинг «**Fe³⁺ билан модификациялашни катализаторларнинг физик-кимёвий хоссаларига таъсири**» деб номланган учинчи бобида модели тизимлар мисолида Fe-Ni-Mo ва Ni-Mо катализаторлари шаклланишининг А-1 ташувчи микдорининг фаол компонентларнинг 0 дан 83% гача суммасига нисбати ўзгариб туриши, мол нисбати Fe₂O₃:CoO:MoO₃, Fe₂O₃:NiO:MoO₃ 1:8:13 дан 1:6:13 гача чегарада бўлганида гидрокимёвий ва термик босқичи ўрганиб чиқилди. Термография, рентгенфаза таҳлил, электрон спектроскопия ва бошқа усуллар ёрдамида оралиқ металлларнинг берилган нисбатида, уларни суртиш усуллари ва шимдирилувчи эритма стабилизаторининг типига боғлиқ бўлмаган ҳолда, гидрокимёвий босқичдаёқ никель ёки кобальтнинг гидратланган молибдатлари шаклланиши кўрсатилган. Термик босқичда 500-550 °С да никель (ёки кобальт) молибдатлари ва темир молибдатларининг аралашган кристаллари ҳосил бўлиши кузатилмади, (Fe) промотор эса қисман сиртқи оксидли шаклда бўлди, қисман оксид алюминийли ташувчининг тетраэдрик бўшлиқларига жойлашди. Катализаторлардаги сирт билан заиф боғланган фаол компонентларнинг бўлиши кузатилмади, (Fe) промотор эса қисман сиртқи оксидли шаклда бўлди, қисман оксид алюминийли ташувчининг тетраэдрик бўшлиқларига жойлашди. Катализаторлардаги сирт билан заиф боғланган фаол компонентларнинг селектив экстракцияси ёрдамида ташувчини темир нитрати билан дастлабки промоторланишида ҳажмга Mo⁶⁺, Ni²⁺ ёки Co²⁺ ионларини киритилиши жараёни самарали секинлаштириши исбот қилинди.

1-расмдан кобальт ёки никель молибдатлари ҳажмий структуралари чиқариб юборилгандан сўнг Ni²⁺+Td (16.6 и 16.0 ксм-1) ва Co²⁺+Td (19.0, 16.6 ва 15.0 ксм-1) га ҳос бўлган ютиш соҳаси интенсивлигининг яққол камайиши кўриниб турибди. (Co)Промоторнинг аммоний парамолибдат билан ўзаро

таъсирланиши натижасида кўп бўлмаган миқдорда ностехиоетрик гидратланган темир молибдати $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3.9\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ хосил бўлиши фақатгина 1:0.47:3.6 га тенг бўлган $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{NiO}:\text{MoO}_3$ моль нисбатидаги кучли кислотали эритмада содир бўлган ва бунда $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ кристаллизацияси билан борган. «С₁» ва «С₂» серияли қуритилган катализаторларнинг КР-спектрларида 1070 см^{-1} да С-С га тегишли бўлган ўрта интенсивликдаги полоса кузатилди, COO , CO ва CON тебранишлардан полосанинг биметаллик цитратли комплекслари ($528, 1060, 1154\text{ см}^{-1}$) пайдо бўлмади, $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$ даги ютиш полосаларининг йўқлиги карбоксилатли лигандларнинг депротонланишидан дарак беради.

Жадвал 2

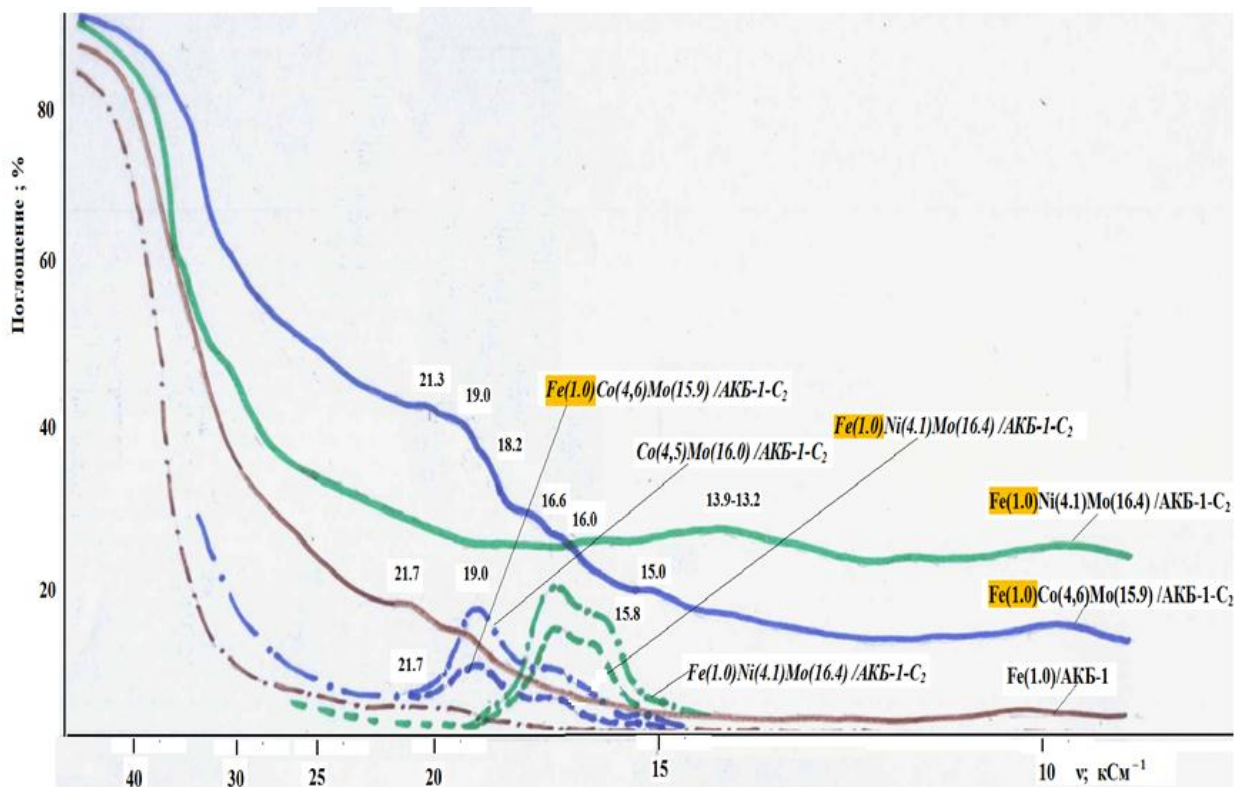
Шимдирилган эритма таркиби, оралиқ металларини суриш тартиби ва шароитининг катализаторлар текстурасига ва мустаҳкамлигига таъсири

Катализатор	Эритмаларнинг рН			$S_{\text{уд.}}$; $\text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{эффП}}$ ор; нм	Мустах кпмлик Кг/мм
	Соли Мо, Со (Ni, Fe) в H_3PO_4 или $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$.	Соль Мо в H_2O или в $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$	Соли Со, Ni в $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$			
Ni(4)Mo(12)/A-3	2.2	-	-	222	5.6	3.3
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	1.9	-	-	220	5.5	3.6
Ni(4)Mo(12)/A-4	2.0	-	-	168	11.0	3.0
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-4	1.8	-	-	165	10.9	3.2
Ni(4)Mo(12)/A-7	2.3	-	-	219	5.8	0.9
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-7	2.0	-	-	210	6.9	0.3
Ni(4)Mo(12)/A-10	1.9	-	-	160	10.2	2.2
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-10	1.7	-	-	153	9.8	2.4
Ni(4)Mo(12)/A-12	1.8	-	-	164	7.1	3.5
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-12	1.7	-	-	152	8.8	3.4
Ni(4)Mo(12)/AK-6	1.7	-	-	114	15.0	3.9
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-6; Fe в (H ₂ O)	1.9	-	-	110	14.8	4.0
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-6 –C ₁	0.8	-	-	108	15.4	3.5
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	-	5.5	3.5	112	14.7	3.6
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1	1.6	-	-	163	8.8	3.4
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	1.7	-	-	167	8.5	3.2
Co(3.8)Mo(11.8)/AKБ-1	2.5	-	-	162	8.3	3.3
Ni(3.9)Mo(12.1)/AKБ-1	2.4	-	-	164	9.0	3.4
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	130	12.4	1.8
Fe(1.1)Ni(4.0)Mo(12.2)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	133	12.6	1.6
Fe(0.9)Co(3.2)Mo(12.2)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	135	12.2	2.0
Ni(4.3)Mo(16.1)/AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	158	10.2	3.3
Ni(1.1)Co(3.3)Mo(16.2)/AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.6	166	10.1	3.1
Co(4,5)Mo(16.0)/AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.4	168	10.0	3.3
Fe(1)Co(4,6)Mo(15.9)/AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	164	10.5	3.4

Fe(1.0)Ni(4.4)Mo(15.9) /АКБ-1-С ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	160	10.8	3.4
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-С ₂	-	5.5	3.5	156	10.4	3.0
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-С ₂	Fe в (H ₂ O)	0.5	3.4	163	10.7	3.3
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3) /АКБ-1-С ₂	-	5.5	3.4	159	10.3	3.0

Ўрганиб чиқилган барча катализаторларнинг КР-спектрларида кўприкчали Мо-О-Мо (565 и 845 см⁻¹) ва Мо=О (355 и 890 см⁻¹) лардан, шунингдек, 952-955 см⁻¹ соҳасининг молибдатли тузилмаларидан соҳалар ёрқин намоён бўлди.

Фосфат ёки лимон кислотаси билан барқарорлаштирилган кўшма эритмалар сингдирилган намуналар билан солиштирганда «С₂» сериясидаги катализаторларда кучли кенгайиш ва интенсивликнинг паст бўлиши «С₂ цитратли технология» бўйича олинган қиздирилган катализаторларнинг оксидли шаклларидаги молибдатли тузилмаларнинг дисперсланиши катта эканлигидан дарак беради.



1 Расм. Ташувчиларни олдиндан темир нитрати билан модификациялашнинг катализаторларни электрон спектрларига селектив экстракция циклини (курсив билан белгиланган) тугашига қадар(текис чизиклар) ва тугагандан кейинги(штрих-пунктирли чизиклар) таъсири

Электрон ва ИК-спектроскопия натижаларига кўра якуний шимдирилиш учун ишлатиладиган рН 3.3-3.6 бўлган шимдирилувчи эритмалар таркибида [Co(HCit)(Cit)(H₂O)₄]³⁻, [Co(Citr)₂(H₂O)₄]⁴⁻ ёки [Ni(HCit)(Cit)(H₂O)₄]³⁻, [Ni(Citr)₂(H₂O)₄]⁴⁻ комплекслари бўлганлиги кўрсатиб берилди.

Бир хил кимёвий таркибга эга бўлган ва ички координацион сферасида қисман депротонлаштирилган лимон кислотаси молекулалари билан бир қаторда сув молекулалари бўлган кобальт ёки никель комплекслари эритмасини

шимдириш йўли билан олинган «C2» сериясидаги катализаторлар водородда термик ишлов берилгандан сўнг максимал даражада кислородни хемосорблади ва энг кўп тиклаш марказларига эга бўлди.

Диссертация ишининг «**Моделли газ аралашмалари компонентларининг меркаптанлар гидрогенолизининг қўшимча маҳсулотлари сифатига таъсирини тадқиқот қилиш**» деб номланган тўртинчи боби катализатор типи, газ аралашмасининг таркиби ва гидрогенолизининг биринчи босқичида жараёни эталон метанли бинар аралашмалар таркибидаги индивидуал меркаптанларни ўзгариши мисолида жараёни тадқиқ қилиш ёрдамида ҳосил бўлувчи олефинларнинг ўзаро таъсирга киришиши маҳсулоти сифатида бошланғич меркаптанлар ва меркаптанларнинг номақбул олигомерланиши реакциялари боришининг сабаб ва оқибатларини аниқлашга йўналтирилди.

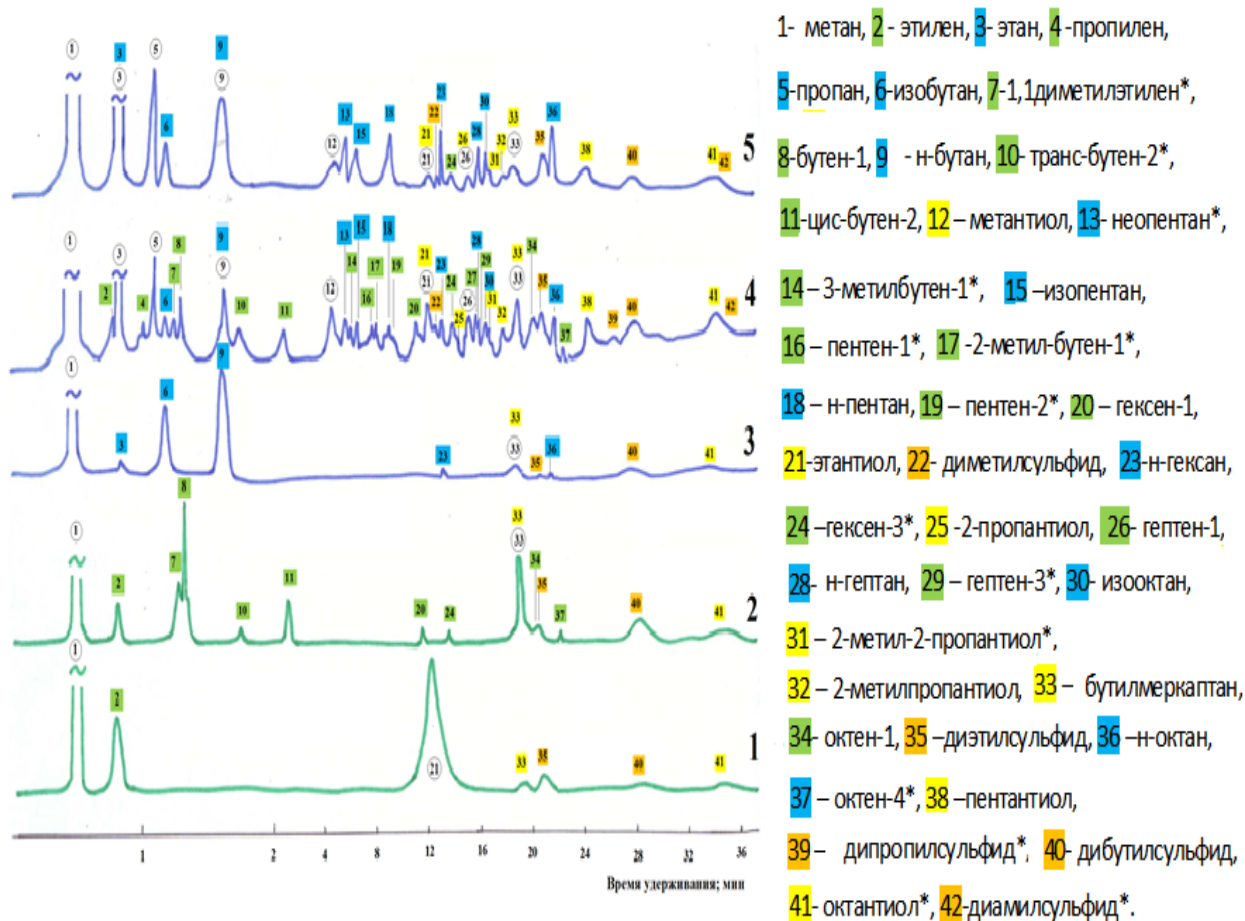
Шунга ўхшаш шароитларда 270-280 °С температурада бошланғич этилмеркаптаннинг термик ўзгариши бир неча фоизга юқори даражада, бутилмеркаптаннинг эса 36-48% га юқори даражада бўлди.

Фотоколориметрик титрлаш ва хроматографик таҳлил ёрдамида (2 расм) водородсиз термокаталитик деструкциянинг асосий реакциясига параллел равишда C-S боғлари водород сульфид ажралиб чиқиб, шунга мувофиқ, этилен ёки бутен-1 ҳосил бўлишида иккиламчи реакциялар бўлиб ўтиши мумкинлиги аниқланди. Ички стандартни қўллаш билан метан ва бутилмеркаптан аралашмалари тадқиқот қилинган ҳолатда бутен-1 нинг қуйидаги ўзгариш реакциялари маҳсулотлари мавжудлиги исбот этилди: скелетли (1,1 диметилэтилен*) ва стерео изомеризацияси (транс-бутен-2*), диспропорциялаш (этилен ва гексен-3*), тўйинмаган бирикмалар олигомеризацияси (гексен-1, октен-1, октен-4*), сульфид ёки меркаптанларнинг алкенларга бирикиши (диэтилсульфид, дибутилсульфид, октантиол*). * - юлдузча билан ички стандартсиз шартли идентификацияланган моддалар белгиланган.

Водород миқдори унча катта бўлмаганда (0.1 МПа) олинган маҳсулот аралашмасини хроматографлаш органик олтингугурт моддаларининг концентрацияси камайганлигини ва алкенларнинг йўқ эканлигини аниқлаб берди. Бошланғич аралашма таркибига CO₂ (табиий газларда кенг тарқалган аралашма) киритиш акс таъсир кўрсатди, CO₂концентрацияси 2 об. % дан юқори бўлганда олигомерлаш маҳсулотлари миқдори ва улар асосидаги катализаторларнинг фаол марказларини акс эттирувчи кокс чўкиндилари шаклланиши ҳам янада ортди.

Диссертациянинг «Физик-кимёвий характеристикаларнинг хом ашё таркибидаги органик олтингугуртли бирикмалар ўзгариши жараёнида синтез қилинган катализаторларнинг фаоллиги билан боғлиқлигини ўрганиш» деб номланган бешинчи бобда меркаптанларнинг ўзгариши босқичининг хом табиий газ ҳамда катализаторларда синтез қилинган газ конденсатидаги аралашмаларнинг кимёвий хусусиятларига (табиатига) боғлиқлигини акс эттирувчи тажриба натижалари келтирилган. 3 расмда катализаторларнинг кимёвий таркиби, тиклаш марказларининг концентрацияси, реакцион

аралашмадаги водород миқдори ва катализаторларнинг гидратловчи хоссалари ўртасида шубҳасиз ўзаро боғлиқлик кузатилади. Водород концентрацияси бир хил бўлганда меркаптанларнинг ўзгариши даражаси катализаторлардаги оралик металлларнинг миқдорига нисбатан жараённинг температурасига кўпроқ боғлиқ бўлади.

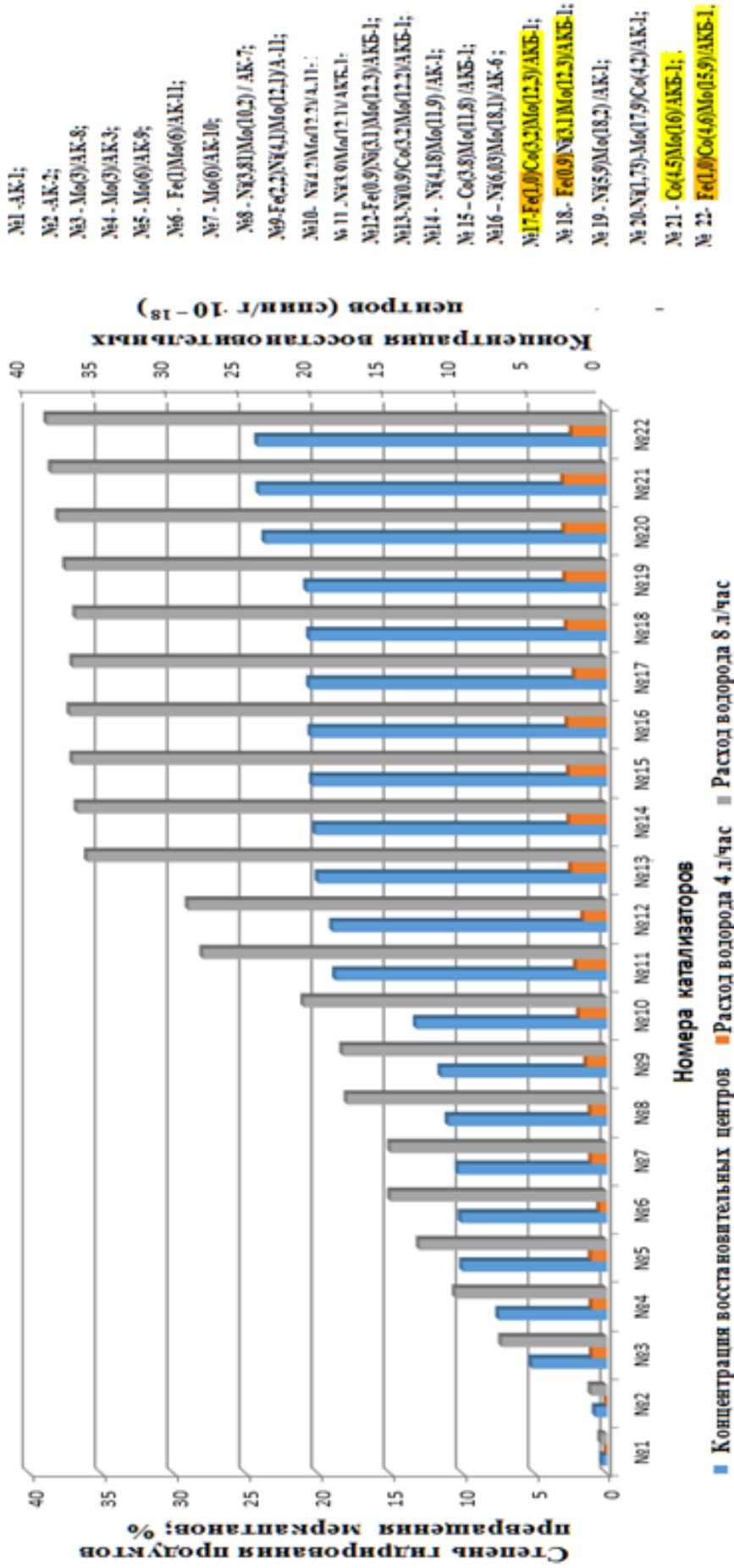


1 – метан+этилмеркаптан (50-70 ppm), 2 – метан+бутилмеркаптан (50-70 ppm), 3 – метан+бутилмеркаптан (50-70 ppm) + водород 0.1 МПа; 4, 5 – таркибида меркаптанлар (50-70 ppm) ва CO₂ (4.5 % об) сақлаган табиий газ, 4 - водород 0.01 МПа, 5 - водород 0.1 МПа.

Расм 2. Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3 катализаторда 270-280° С температурада моделли аралашмаларни ўзгариши маҳсулотларининг концентрацияланган намуналарининг хроматограммалари

Водород меркаптанлар термокаталитик деструкцияси маҳсулотлари бўлган олефинлар молекулаларининг кўшбоғи гидратланиши реакцияларини кескин тезлаштиради, олефинлар ва меркаптанлар олигомеризацияси реакциялари маҳсулотлари пайдо бўлишини олдини олади ва CO₂ таъсирини камайтиради (3 ва 4 жадваллар). Водород сарфини 2 мартага ошириш (CO₂~2 об. %) меркаптанларни алканларга айланишини 10-15 мартага ошишига олиб келади.

Бу ҳолатда CO₂ иштирокида меркаптансизлантириш жараёнининг барқарорлигига ижобий таъсир қилиши кўрсатиб берилди.



Расм 3. Турли катализаторлардаги меркаптанлар конверсияси маҳсулотларини гидратланиши даражасининг дастлаб тикланган катализаторларсиртида топишган тиклаш марказлари миқдорига (спинт · 10⁻¹⁸) ва жараён температураси 250 °C га тенг бўлгандаги водород сарфига боғлиқлиги. Босим 0.02 МПа, табиий газдаги бошланғич миқдори: меркаптанларнинг C₁-C₅ – 0.13 г/м³, H₂S-0,039 г/м³, CO₂ - 1

3 -Жадвал.

Ҳом-ашё ва Fe-модификаторнинг табиий газда тажрибанинг вақтига боғлиқ равишда меркаптанларнинг (C₁-C₅) ўзгариш даражасига таъсири

Ташувчи компонентлари таркиби [Кучли кислотали марказлар концентрацияси $pK_a \leq -3$ в ммоль/г дан 550 °С киздиришдан кейин ташувчиларга]		Температура; 270-300 °С, ҳажмий тезлик; 1000 ч ⁻¹ . Босим; 0.01 МПа, Олтингугурт миқдори - 50 ppm	1 соат	10 соат	фаоллик йўқотилиши даражаси; %	Кокс чўкиндилари; %
Содержание CO ₂ – 4,5 об. %	Ишқорий чўкмали псевдобемит – ГОА _p [0.46]	Ni(4)Mo(12)/A-3	53,3	36,6	31,3	23,1
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	52,7	39,8	24,4	21,7
	Псевдобемит, термодиспергирлаш– ГОА _и [0.50]	Ni(4)Mo(12)/A-4	53,8	34,2	36,4	27,3
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-4	52,6	40,6	22,8	21,2
	Псевдобемит, алкоголятли – ГОА _{Sb} [0.49]	Ni(4)Mo(12)/A-7	54,8	34,8	36,5	27,6
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-7	50,3	40,7	19,1	20,7
	ОА, киздирилган 550 °С [0.09]	Ni(4)Mo(12)/A-10	49,2	42,4	13,8	18,4
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-10	45,5	44,1	3,1	11,8
	ГОА _p (40)ОА(60) [0.18]	Ni(4)Mo(12)/A-12	51,4	43,3	15,7	19,2
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-12	49,6	45,2	8,9	12,8
CO ₂ – миқдори 2.0 об. %	ГОА _p (30)ОА(60)К(10) [0.07]	Ni(4)Mo(12)/AK-6	52.9	46.1	12.9	16.7
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6	52.4	46.8	10.7	15.2
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₁	52.8	46.3	12.8	16.4
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	53.6	47.0	12.3	15.7
	ГОА _p (52.5)ОА(35)К(10)+ 2.5% борат кислоталари [0.23]	Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	53.0	46.9	11.5	14.4
		Fe(1)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	53.9	47.5	11.9	14.8
	ГОА _p [0.46]	Ni(4)Mo(12)/A-3	54.2	40.3	25.6	22.0
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/A-3	53.7	47.9	10.7	13.6
	ГОА _p (30)ОА(60)К(10) [0.07]	Ni(4)Mo(12)/AK-6	53.9	42.4	21.3	19.8
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6	53.5	49.0	8.4	11.5
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-6 -C ₁	53.5	48.4	9.5	12.4
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	54.6	49.7	9.0	12.4
ГОА _p (52.5)ОА(35)К(10)+ 2.5% борной кислоты [0.23]	Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	53.6	48.6	9.4	12.6	
	Fe(1)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	55.03	50.2	8.7	12.0	

Катализаторлар синтези шартларининг суюк ва газсимон углеводородларни меркаптансизлантириш жараёнида водород босими 2.5-3.0 МПа бўлганида органик олтингугурт бирикмалари концентрациясининг ўзгаришига таъсири.

Катализатор	Эритмаларнинг pH			Газоконденсати; умумий олтингугурт 5000 ppm		Табийий газ; 50 ppm RSH, CO ₂ 4%
	Соли Мо, Со(Ni, Fe) в H ₃ PO ₄ или C ₇ H ₈ O ₇ .	Соль Мо в H ₂ O или в C ₇ H ₈ O ₇	Соли Со, Ni в C ₇ H ₈ O ₇	Сульфидлар, дисульфидлар, тиофенлар	В т.ч. RSH1500 ppm	
Ni(4)Mo(12)/AK-6	2.4	-	-	978	70	2.04
Fe (1)Ni(4)Mo(12)/AK-6;	2.3	-	-	976	70	2.00
Fe (1)Ni(4)Mo(12)/AK-6 –C ₁	2.0	-	-	975	68	1.99
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.6	3.4	972	67	1.95
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1	1.6	-	-	997	86	2,31
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	1.7	-	-	980	73	2,02
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	1.8	-	-	975	66	1.90
Co(3.8)Mo(11.8)/AKБ-1	2.5	-	-	992	78	2,11
Ni(3.9)Mo(12.1)/AKБ-1	2.4	-	-	1050	95	2,53
Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	2.2	-	-	1066	97	2.52
Ni(0.9)Co(3.2)Mo(12.2)/AKБ-1	2.4	-	-	1000	90	2,45
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	960	69	1,92
Fe(1.0)Ni(4.0)Mo(12.2)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	940	61	1.80
Fe(0.9)Co(3.2)Mo(12.2))/AKБ-1-C ₁	0,5	-	-	920	56	1.70
Ni(4.3)Mo(16.1) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	862	44	1,42
Ni(1.1)Co(3.3)Mo(16.2) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.6	839	41	1,24
Co(4,5)Mo(16.0) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.4	814	28	1,20
Fe(1.0)Co(4,6)Mo(15.9) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	822	30	1,15
Fe(1.0)Ni (4,4)Mo(15.9) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	840	38	1.22
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	888	47	1,50
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	0.5	3.4	835	34	1.20
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.4	900	50	1.62
Fe(1.0)Ni(3.2)Mo(12.1) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	0.6	3.5	892	45	1.48

ХУЛОСА

1. Физик-кимёвий усуллар орқали Ni-Mo ва Co-Mo меркаптансизлантириш катализаторларни ОА ва Fe³⁺ ионлари билан модификациялаш орқали юза хоссалари ва фазовий таркибларини шаклланишни барқарорлаштириш тавсия этилди.

2. Катализаторларни Fe³⁺ билан модификациялаш натижасида эришиладиган ижобий натижага қуйидаги факторлар: Ni²⁺, CO²⁺ ва Mo⁶⁺ ионларининг алюминий оксиди ҳажмига миграциясини олдини олиш ва бунинг хисобига фаол фаза MoS₂ промоторловчи сульфитланувчи никель ёки кобальтнинг ҳиссасини ошиши ҳамда меркаптанлардаги C-S боғлари узилишига ва C=C боғларини гидрирлаш реакцияларини пасайишига келтирувчи кислоталик хоссаларини пасайтириш ҳисобига изоҳланди.

3. Водород сарфини икки карра ошириш (CO₂ миқдори ўртача бўлганида) меркаптанларни алканларга айланиши даражасини 10-15 марта ошишига олиб келади. Газ аралашмаси таркибида CO₂ миқдори юқори бўлганда олефинларнинг гидрирланиши босқичи бундан аввалги меркаптанларни термокаталитик деструкцияланиши босқичига нисбатан кўпроқ даражада секинлшиши, водород сарфига боғлиқлиги билан изоҳланди.

4. Fe-Ni-Mo ва Fe-Co-Mo катализаторларини «C₂ цитрат технологияси» бўйича синтез қилиш металлларнинг дисперслигини ва бир вақтда катализаторларнинг қайтарилиш марказлари концентрациясини ва гидрирлаш функцияларини оширилиши билан изоҳланди.

5. Минерал хомашёлар асосида табиий газларни меркаптанлардан тозалашда қўлланиладиган самарадор катализатор олиш технологияси ишлаб чиқилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc.27.06.2017. Т.04.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГУЛОМОВ ШУХРАТКАДИР ТАШМАТОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Специальность: 02.00.14 - «Технология органических
веществ и материалов на их основе»**

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

Ташкент -2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1. PhD/Т32.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом и Узбекском научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу (www.tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyo.net).

Научный руководитель:	Туробжонов Садритдин Махаматдинович доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Рахманов Тойир Зоирович доктор технических наук Сайдахмедов Игамберди Мухторович доктор технических наук, профессор
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 года в «___» часов на заседании Научного совета DSc.2017.Т.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г.Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.:(+99871)244-79-21, факс: (+99871)244-79-17, email:tkti_info@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института по адресу: (100011, г.Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года.
(реестр протокола рассылки № ___ от «___» _____ 2019 г.)

С.М.Туробжонов
Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

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

ВВЕДЕНИЕ

(аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всём мире в отраслях промышленности, связанных с производством и переработкой нефтяных, природных, пиролизных и попутных газов, а также синтез-газа Фишера-Тропша и технологии GTL для очистки от сероорганических веществ применяются высокоэффективные катализаторы с оптимальными поверхностными и текстурными свойствами. Вместе с тем, для удовлетворения высоких требований к качеству товарных и технологических углеводородных газов, особое внимание уделяется модернизации каталитических процессов и утилизации отходов производства.

В мире в целях обеспечения качественного газового сырья, востребованного в металлургии, нефтегазовой, химической, легкой, кожевенной и других отраслях промышленности для производства широкого спектра продуктов, проводятся исследования по разработке и применению высокоэффективных катализаторов для получения углеводородных газов с заданными свойствами, внедрению многофункциональных активных катализаторов в процессах переработки нефти и газа, разработке нанотехнологий, антикоррозионно и антиоксидантных добавок, а также каталитического способа получения альтернативного топлива и нетрадиционных технологий.

В нашей стране в настоящее время внедрен ряд технологий по разработке технологии и выпуску новых импортозамещающих катализаторов с применением местного сырья и промышленных отходов, повышению энергетической рентабельности производственных предприятий по переработке нефти и газа. В Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан поставлены задачи по «дальнейшей модернизации и диверсификации промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»¹. В связи с этим разработка новой технологии производства местных катализаторов, сравнение их показателей с мировыми аналогами, а также повышение объема экспорта приобретают важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах и Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017 –2021 годах», от 6 апреля 2017 года № УП-4891 «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг),

¹Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

углубление локализации производств направленных на импортозамещение», от 21 сентября 2018 года № УП-5544 «Об утверждении Стратегии инновационного развития Республики Узбекистан на 2019-1021 годы», от 7 мая 2018 года № ПП-3689 «О дополнительных мерах по совершенствованию механизмов внедрения инноваций в отрасли и сферы экономики», от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также в других нормативных документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики.

Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. По созданию технологии получения эффективных катализаторов на основе местного минерального сырья, используемых при очистке углеводородов от меркаптанов вели научные исследования такие ученые, как Лapidус А.Л., Зиберт Г.К., Кипнис М.А., Ахмадулина А.Г., Мазгаров А.М., Okamoto Y., Song C., Dumeignil F., Lindner J., Ramselaar W.L.T.M., Garcia Villa, Исмагилов Э.Г., Султанов А.С., Юнусов М.П., Туробжонов С.М., Икрамов А.И., Дадаходжаев А.Т., Сайдахмедов Ш.М., Абидова М.Ф. и др.

Ими были проведены научно-исследовательские работы в области синтеза катализаторов (гидроочистка, гидрокрекинг, деароматизация, демеркаптанизация), с использованием различных компонентов и местного сырья (каолины, бентониты, промышленные отходы и другие), разработаны новые типы многофункциональных каталитических систем (гетерополикислотные, мембранные) с использованием различных методов нанесения активных металлов (пропитки, осаждения и молекулярного наслаивания).

Вместе с тем, на сегодняшний день в области переработки углеводородов ведутся научно-исследовательские работы по получению катализаторов будущего: порошкообразный регенерирующийся без носителя, с капсульным полимерным носителем, обладающие стабильной наноповерхностью и высокой дисперсностью активных фаз, мезопористой структурой, возобновляющейся по технологии типа «regeneration», над разработкой принципиально новых технологических процессов.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено согласно плану научно-исследовательских работ Узбекского научно-исследовательского химико-фармацевтического института в рамках научно-технических проектов № А13-020 «Разработка катализатора и технологии очистки природного газа от меркаптанов» (2012-2014 гг.), № Ф-7-012 «Закономерности формирования

структуры и поверхностных центров модельных систем с ионами переходных металлов и нанокатализаторов на их основе для гидрогенизационных процессов переработки нефти и газа» (2012-2016 гг.), № 6461-891 «Разработка катализатора и технологии гидросероочистки природного газа и гидрирования ароматических углеводородов нефтяных фракций» (2015-2016 гг.), № И-2016-7-12- «Разработка технологии катализаторов демеркаптанизации природного газа и организация производства» (2016-2017 гг.).

Цель исследования является разработка технологии получения высокоэффективных катализаторов на основе минерального сырья, применяемых при демеркаптанизации углеводородов.

Задачи исследования:

разработка технологии синтеза серии катализаторов демеркаптанизации для высокой скорости очистки газов с применением местного и импортного сырья с оптимизированными кислотно-основными, окислительно-восстановительными свойствами и модифицированной оптимальной поровой текстурой;

исследование превращения сероорганических соединений в составе модельных смесей, наиболее полно имитирующих состав природного газа с повышенной концентрацией CO_2 , на синтезированных катализаторах;

изучение активности NiMo, FeNiMo, FeCoMo и CoMo катализаторов в целевой реакции превращения сероорганических соединений в сероводород и предельные углеводороды, с оценкой роли Fe^{3+} как промотора каталитически активных центров;

разработка технологии получения эффективного катализатора на основе минерального сырья для применения при очистке природного газа от меркаптанов.

Объектами исследования являются серосодержащие вещества в составе местного углеводородного сырья: меркаптаны, тиофены, образцы носителей и катализаторов, полученные из алюмооксидных адсорбентов промышленных отходов и каолина Ангрена разных марок.

Предмет исследования: катализаторы для процессов гидрирования, демеркаптанизации, технологии получения катализаторов, процессы, в которых применяются катализаторы и их физико-химические свойства.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы современные методы анализа: рентгенофазовый анализ (дифрактометр V-6000), термогравиметрия (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey), электронная спектроскопия (Hitachi 330), ИК-спектроскопия (Specord M-75), фотоколориметрия и др. При анализе количества металлов и определении кислотно-основных свойств поверхности носителей и катализаторов были использованы нестандартные методы. Каталитическая активность синтезированных образцов исследована на пилотной установке высокого давления (OL-105/2). Для определения количества серы в гидрогенизатах использован государственный стандарт ГОСТ 22387.2-2014.

Научная новизна исследований заключается в следующем:

разработан способ синтеза FeNiMo и FeCoMo катализаторов с повышенной долей сульфидирующегося промотора фазы MoS₂ и стабильностью в реакциях превращения сероорганических соединений в сероводород и предельные углеводороды;

выявлено, что при предварительном модифицировании носителей ионами Fe³⁺ происходит подавление образования нежелательных (CO) побочных продуктов уплотнения (олигомеризации промежуточных непредельных соединений и межмолекулярного взаимодействия меркаптанов), протекающего на сильных кислотных центрах поверхности катализаторов, сохранение кислотных свойств катализаторов;

доказано, что в процессе синтеза катализаторов при пропитке носителей, предварительно модифицированных нитратом железа, водным раствором молибдата аммония формирование молибдатов железа не происходит;

приготовление пропиточного раствора для заключительной пропитки нитрата никеля или кобальта в растворе лимонной кислоты сопровождается частичной заменой цитратного лиганда в комплексах [Me (Cit)₂(H₂O (H₂O)₄)]⁴⁻ с образованием [Me (HCit)(Cit)(H₂O)₄]³⁻.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

синтезирован эффективный катализатор тонкой очистки природного газа в виде колец Рашига, имеющий оптимальные поровые характеристики;

разработана технология получения катализаторов с применением местного сырья и промышленных отходов;

изучены условия получения катализаторов с умеренной поверхностной кислотностью, модифицированных оксидом железа, со стабильной активностью в процессе демеркаптанации природных газов, где CO₂ достигает 4-5%, необходимых для получения продукта, удовлетворяющего требованиям к товарным газам;

выявлены сроки эксплуатации и условия межрегенерационного периода полученных катализаторов, степени травления и восстановления ряда их других изменяющихся функций;

из-за отсутствия в предприятиях, спроектирована и скомплектована для испытаний адаптируемая экспериментально-промышленная установка для процессов гидрирования и демеркаптанации углеводородного сырья.

Достоверность результатов исследования подтверждена определением полученных результатов с использованием современных методов физико-химического анализа, традиционных способов исследования технологии производства катализаторов в соответствии с требованиями действующих стандартов, а также стабильными характеристиками гидрогенизаторов, полученных на микрокаталических, пилотных и опытно-промышленных установках.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что при разработке технологии получения эффективных катализаторов, повышающие качество существующих природных газов и газоконденсатов, в составе которых

имеются в большом количестве кислые газы (СО₂, сульфид, дисульфид и теофен), а также имеющие устойчивую активность в процессах гидрирования, гидродесульфатизации и демеркаптанизации были использованы методы синтеза традиционных и современных катализаторов на основе местного минерального сырья (каолин) и промышленного отхода алюмооксидного адсорбента.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что разработана технология получения современного импортозамещающего катализатора, стабильно работающего даже при высоком содержании СО₂, максимально снижающего содержание нежелательных, трудно удаляемых сульфидов, дисульфидов, тиофенов в процессе стабилизации природного газа и газоконденсата.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по разработке технологии получения эффективного катализатора, используемого при демеркаптанизации углеводородов на основе минерального сырья:

на разработанный катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления, получен патент Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ IAP 05423). В результате данный способ приготовления катализатора дает возможность организовать производство катализаторов гидроочистки нефтяных фракций на основе местного сырья;

технология производства катализатора демеркаптанизации природного газа внедрена в АО «Махам Chirchiq» (справка акционерного общества АО «Узкимёсаноат» от 11 декабря 2019 года № 24-7638). В результате позволило увеличить степень импортозамещения катализаторов демеркаптанизации природного газа на 50 %;

катализатор демеркаптанизации природного газа АКМЖ 6/2, полученный на основе местного сырья и промышленных отходов, внедрен на установке конверсии метана в цехе «Аммиак-2» АО «Махам Chirchiq» (справка АО «Узкимёсаноат» от 11 декабря 2019 года № 24-7638). В результате позволило увеличить темп конверсии метана;

катализатор демеркаптанизации природного газа АКМЖ 6/2, полученный на основе местного сырья и промышленных отходов, внедрен на компрессорной станции Мубарекской газомаршрутной линии (справка АО «Узтрансгаз» от 12 декабря 2019 года № 01-28/2-1). В результате позволило локализовать производство полученного катализатора взамен импортных катализаторов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 14, в том числе 7 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 29 научных работ. Из них 13 научных статей, в том числе 10 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей

аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов, докторских диссертаций, а также получен 1 патент Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Излагается научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, а также сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Проблемы демеркаптанализации углеводородного сырья»** представлен обзор литературных материалов, где приведен анализ научно-технической и патентной информации по промышленным способам очистки легких углеводородов от меркаптанов и других примесей с акцентом на целесообразность каталитического гидрирования. Обсуждены вопросы синтеза носителей, NiMo и CoMo катализаторов, способы регулирования структуры активных фаз, и выявлено, что влияние их промотирования ионами Fe^{3+} на гидрогенолиз сероорганических веществ отражено недостаточно полно.

Во второй главе диссертации под названием **«Объекты и методы исследования»** методами газовой хроматографии, йодометрии и фотоколориметрии рассмотрено экспериментальное определение изменения концентрации исходных меркаптанов и качественного состава побочных продуктов их гидрогенолиза. Каталитические превращения сероорганических веществ изучали на микрокаталитической (давление 0.001-0.1 МПа) и пилотной (давление до 3 МПа) установках.

Физико-химические исследования образцов катализаторов проведены с помощью приборов: дифрактометра «Дрон 3-УМ», дериватографа «Q-1500» (Венгрия), спектрометров «Hitachi-330» (Япония), InVia Raman (Великобритания), Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer.

Синтезированы три серии носителей на основе коммерческих импортных гидроксидов алюминия (ГОА) – псевдобемитов, произведенных по технологии: щелочного осаждения (ГОАр), термодиспергирования (ГОАи) и алкоголятной (ГОА_{sb}), также бемитно-псевдобемитная ГОА (ГОАм) и ГОА_{ббг} из смеси байерита, бемита, и гиббсита, с добавками отработанного алюмооксидного адсорбента (ОА) и каолина (К) (таблица 1). Носители серии «А» и «АК» получены путем пептизации соответствующих смесей разбавленной азотной кислотой и/или с участием органических реагентов, а также серия «АКБ» –

модифицированные борной кислотой. Цифры в обозначении компонентов носителя означают концентрацию компонента в массовых процентах. Полученные результаты представлены в табл.1. Установлено, что все носители серии «А», за исключением на основе ГОА алкогольного происхождения, удовлетворяют критерий прочности.

Введение в носители каолина и борной кислоты, как правило, сопровождалось упрочнением образцов. Варьированием состава пептизирующей смеси и соотношения компонентов получены носители существенно отличающиеся по текстуре: удельная поверхность изменялась в пределах от 310 до 91 м²/г, а эффективный диаметр пор от 6 до 18 нм.

Таблица 1

Характеристика носителей, содержащих глинистые минералы, синтезированных на основе гидроксидов алюминия различного происхождения и ОА, различными способами. (Пептизация смесью азотной и уксусной кислот (""), уксусной кислотой (')), азотной кислотой с добавкой карбамида (""))

Обозначение компонентов носителя	Шифр носителя	Диаметр пор; нм (Объем пор; см ³ / г)	S _{уд.} м ² /г	D _{эфф.пор.} нм	Прочность; Кг/мм
ГОАр	А-3	< 7.5(0.23);7.5-14(0.15); 19-20(0.13)	275	5.68	3.4
ГОАи	А-4	< 7.5(0.14);7.5-15(0.25); 18-19(0.16)	203	11.4	3.0
ГОА _{sb}	А-7	<7.5(0.42);7.5-13(0.20);40-100(0.05)	270	7.3	1.1
ГОАр(40)ОА(60)	А-10	<7.5(0.42);7.5-13(0.20);40-100(0.05)	170	11.0	2.6
ОА, прокален 500°С	А-12	< 7.5(0.1); 8-10(0.39); 15-17(0.07)	160	9.0	3.2
ГОАр(90)К(10)	АК-1	<7.5(0.32); 9.0-13.5(0.2);16-20(0.12)	265	6.1	3.0
ГОАр(40)ОА(50)К(10)	АК-2	< 7.5; 14-20(0.39); 160-200(0.19)	116	14.9	2.6
ГОА _x (88)К(12)	АК-3	< 7.5; 8-10(0.41); 10-30 (0.18);	250	6,8	4.3
ГОА _x (53)ОА(35)К(12)	АК-4	< 7.5; 14-20(0.37); 100-200(0.30);	111	15,1	2,4
ОА+К(25%)	АК-5	< 7.5; 8-16(0.17);120-180(0.25);	91	18,1	2.8
ГОАр(30)ОА(60)К(10)'	АК-6	< 7.5; 9.0-11(0.28); 70-100(0.28);	109	15,7	3.8
ОА(70)К(30)	АК-7	< 7.5; 8-10(0.23); 20-50 (0.11);	91	11.5	4.2
ГОА _м (88)К(12) "	АК-8	< 7.5(0.11);8-10(0.45); 15-30(0.08);	273	6.3	2.7
ГОА _{ббг} (88)К(12)"	АК-9	< 7.5(0.21); 8-9(0.50);10-40(0.04);	310	6.6	1.3
ГОА _м (88)К(12)'''	АК-10	< 7.5(0.08);8-13(0.48); 20-30(0.11);	168	12.5	1.8
ГОА _р (88)К(12)'	АК-11	< 7.5; 9.0-11(0.14); 60-80(0.04);	296	5.5	2.8
ГОАр(52,5)ОА(35)К(10)	АКБ-1	< 7.5 (0,23); 10-12(0.27); 40-80(0.07)	177	9.83	3.15

Добавка ОА приводила к формированию бипористой структуры носителей, а применение уксусной и борной кислот создавало в основном мелкие поры. Ряд носителей был предварительно модифицирован водным раствором нитрата железа.

Синтез катализаторов осуществляли несколькими способами, 1) однократной пропиткой носителей совместным раствором солей переходных металлов, стабилизированных фосфорной или лимонной (в шифр катализаторов этой серии добавлено - С1) кислотой 2) последовательной пропиткой носителей водным или лимоннокислым раствором парамолибдата аммония, а затем лимоннокислым раствором нитратов металлов VIII группы (в шифр катализатора добавлено – С2), 3) смешением компонентов носителя с совместным раствором солей переходных металлов, стабилизированных фосфорной кислотой.

Таблица 2

Влияние состава пропитывающего раствора, условий и порядка нанесения переходных металлов на текстуру и прочность катализаторов

Катализатор	рН растворов			$S_{уд.};$ м ² /г	$D_{эффП}$ ор;нм	Проч- ность Кг/мм
	Соли Мо, Со (Ni, Fe) в H ₃ PO ₄ или C ₇ H ₈ O ₇ .	Соль Мо в H ₂ O или в C ₇ H ₈ O ₇	Соли Со, Ni в C ₇ H ₈ O ₇			
Ni(4)Mo(12)/A-3	2.2	-	-	222	5.6	3.3
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	1.9	-	-	220	5.5	3.6
Ni(4)Mo(12)/A-4	2.0	-	-	168	11.0	3.0
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/A-4	1.8	-	-	165	10.9	3.2
Ni(4)Mo(12)/A-7	2.3	-	-	219	5.8	0.9
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-7	2.0	-	-	210	6.9	0.3
Ni(4)Mo(12)/A-10	1.9	-	-	160	10.2	2.2
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-10	1.7	-	-	153	9.8	2.4
Ni(4)Mo(12)/A-12	1.8	-	-	164	7.1	3.5
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-12	1.7	-	-	152	8.8	3.4
Ni(4)Mo(12)/AK-6	1.7	-	-	114	15.0	3.9
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6;Fe в	1.9	-	-	110	14.8	4.0
Fe(1)Ni(4)Mo(12)/AK-6 –C ₁	0.8	-	-	108	15.4	3.5
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	-	5.5	3.5	112	14.7	3.6
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1	1.6	-	-	163	8.8	3.4
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	1.7	-	-	167	8.5	3.2
Co(3.8)Mo(11.8)/AKБ-1	2.5	-	-	162	8.3	3.3
Ni(3.9)Mo(12.1)/AKБ-1	2.4	-	-	164	9.0	3.4
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	130	12.4	1.8
Fe(1.0)Ni(4.0)Mo(12.2)/AKБ-1-C ₁	0.5	-	-	133	12.6	1.6
Fe(0.9)Co(3.2)Mo(12.2) /AKБ-1-C ₁	0,5	-	-	135	12.2	2.0
Ni(4.3)Mo(16.1) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	158	10.2	3.3
Ni(1.1)Co(3.3)Mo(16.2) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.6	166	10.1	3.1
Co(4,5)Mo(16.0) /AKБ-1-C ₂	-	5.5	3.4	168	10.0	3.3
Fe(1.0)Co(4,6)Mo(15.9) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	164	10.5	3.4
Fe(1.0)Ni(4,4)Mo(15.9) /AKБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	160	10.8	3.4

Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-С ₂	-	5.5	3.5	156	10.4	3.0
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-С ₂	Fe в (H ₂ O)	0.5	3.4	163	10.7	3.3
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3) /АКБ-1-С ₂	-	5.5	3.4	159	10.3	3.0

После проведения каждой пропитки образцы прокаливали при 200-500⁰С, цифры в скобках после символа металла означают его концентрацию в прокаленном катализаторе (таблица 2).

В третьей главе под названием «**Влияние модифицирования Fe³⁺ на физико-химические свойства катализаторов**» на примере модельных систем изучены гидрохимическая и термическая стадии формирования Fe-Ni-Mo и Ni-Mo катализаторов с варьированием отношения количества носителя А-1 к сумме активных компонентов от нуля до 83 % в пересчете на оксиды, при мольном отношении Fe₂O₃:CoO:MoO₃, Fe₂O₃:NiO:MoO₃ в пределах от 1:8:13 до 1:6:13. Методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии и др. было показано, что при указанном соотношении переходных металлов, независимо от способа их нанесения и типа стабилизатора пропиточного раствора, ещё на гидрохимической стадии предпочтительно протекало формирование гидратированных молибдатов никеля или кобальта. На термической стадии при температуре 500-550⁰С образование смешанных кристаллов молибдатов никеля (или кобальта) с молибдатом железа не наблюдалось, а (со)промотор находился частично в виде поверхностной оксидной формы, частично внедрялся в тетраэдрические пустоты оксидноалюминиевого носителя. Селективной экстракцией слабо связанных с поверхностью активных компонентов из катализаторов доказано, что предварительное промотирование носителя нитратом железа наиболее эффективно замедляло процесс внедрения в объем носителя ионов Mo⁶⁺, Ni²⁺ или Co²⁺. Из рис. 1 следует явное уменьшение интенсивности полос поглощения характерных для Ni²⁺_{Тд} (16.6 и 16.0 ксм⁻¹) и Co²⁺_{Тд} (19.0, 16.6 и 15.0 ксм⁻¹) после удаления объемных структур молибдатов кобальта или никеля. Взаимодействие (со)промотора с парамолибдатом аммония с образованием незначительного количества не стехиометрического гидратированного молибдата железа Fe₂O₃·3.9MoO₃·10H₂O происходило лишь в сильно кислом растворе при мольном отношении Fe₂O₃:NiO:MoO₃ равном 1:0.47:3.6 и сопровождалось кристаллизацией (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀].

В КР-спектрах высушенных катализаторов серии «С₁» и «С₂» наблюдалась полоса средней интенсивности при 1070 см⁻¹, отнесенная к С-С колебаниям, характерные для биметаллических цитратных комплексов полосы (528, 1060, 1154 см⁻¹) от колебаний COO, CO и СОН практически не проявлялись, а отсутствие полос поглощения в области 1700-1750 см⁻¹ указывало на депротонирование карбоксилатных лигандов. Наиболее ярко в КР-спектрах всех исследованных катализаторов проявлялись полосы от мостиковых Мо-О-Мо (565 и 845 см⁻¹) и Мо=О (355 и 890 см⁻¹), а также полимолибдатных структур в области 952-955 см⁻¹.

Сильное уширение и малая интенсивность в случае катализаторов серии «С₂», по сравнению с образцами, пропитанными совместными растворами,

стабилизированными фосфорной или лимонной кислотой, свидетельствовало о большей дисперсности молибдатных структур в оксидной форме прокаленных катализаторов, полученных по «цитратной С2 технологии».

По результатам электронной и ИК-спектроскопии было показано, что пропиточные растворы с pH 3.3-3.6 для заключительной пропитки содержали комплексы $[\text{Co}(\text{HCitr})(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{Citr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ или $[\text{Ni}(\text{HCitr})(\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{Citr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$.

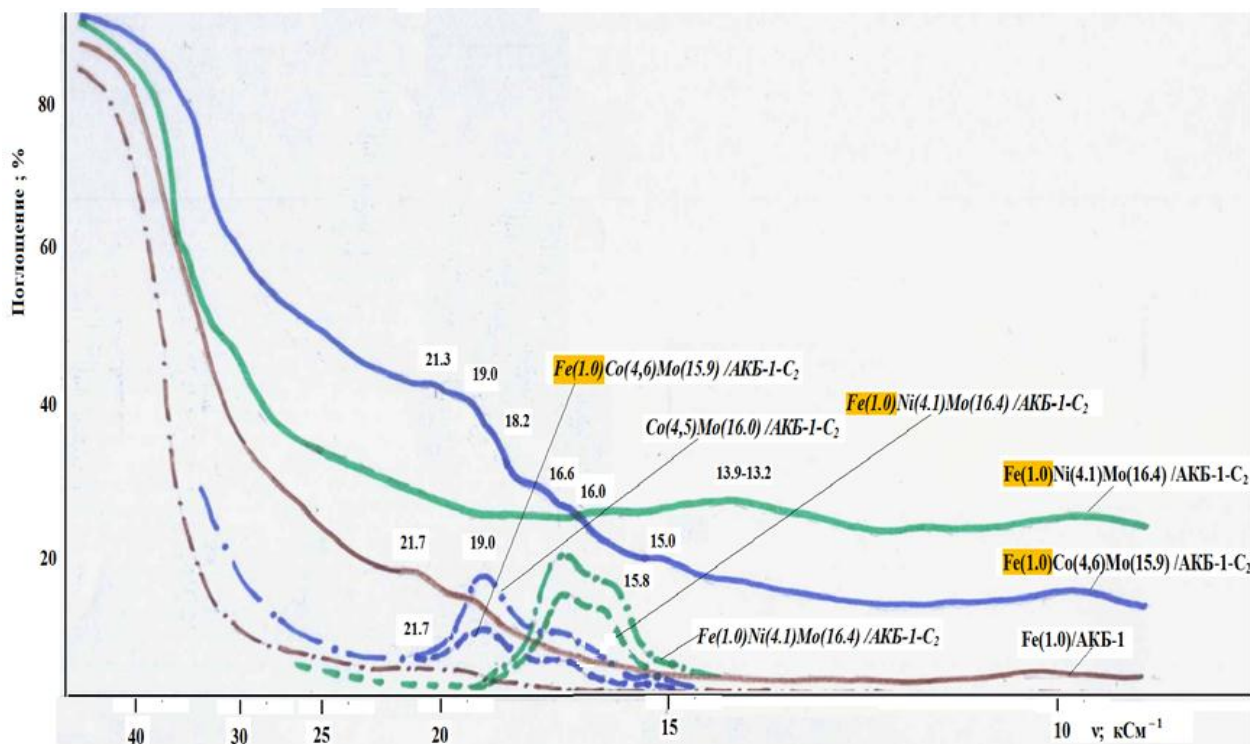


Рис. 1. Влияние предварительного модифицирования носителей нитратом железа на электронные спектры катализаторов до (сплошные линии) и после (штрих-пунктирные линии) завершения цикла селективной экстракции (помечены курсивом)

При одинаковом химическом составе катализаторы серии «С₂», полученные пропиткой растворами комплексов кобальта или никеля, содержащими во внутренней координационной сфере, наряду с частично депротонизированными молекулами лимонной кислоты, молекулы воды, после термообработки в водороде максимально хемосорбировали кислород и имели больше всего восстановительных центров.

Четвертая глава под названием «Исследование влияния компонентов модельных газовых смесей на качественный состав побочных продуктов гидронолиза меркаптанов» направлена на установление причинно-следственной связи между типом катализатора, составом газовой смеси и протеканием нежелательных реакций олигомеризации исходных меркаптанов и меркаптанов, как продуктов взаимодействия олефинов, образующихся на первой стадии гидронолиза с помощью исследования процесса на примере превращения индивидуальных меркаптанов в составе бинарных смесей с эталонным метаном. В идентичных условиях при температуре 270-280°C

степень термического превращения исходного этилмеркаптана на катализаторе Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3 была на уровне нескольких процентов, а бутилмеркаптана 36-48%.

Фотоколориметрическим и хроматографическим анализами (рис.2) установлено, что в отсутствие водорода параллельно основной реакции термокаталитической деструкции C-S связи с выделением сероводорода и образованием, соответственно, этилена или бутена-1 могут протекать побочные реакции.

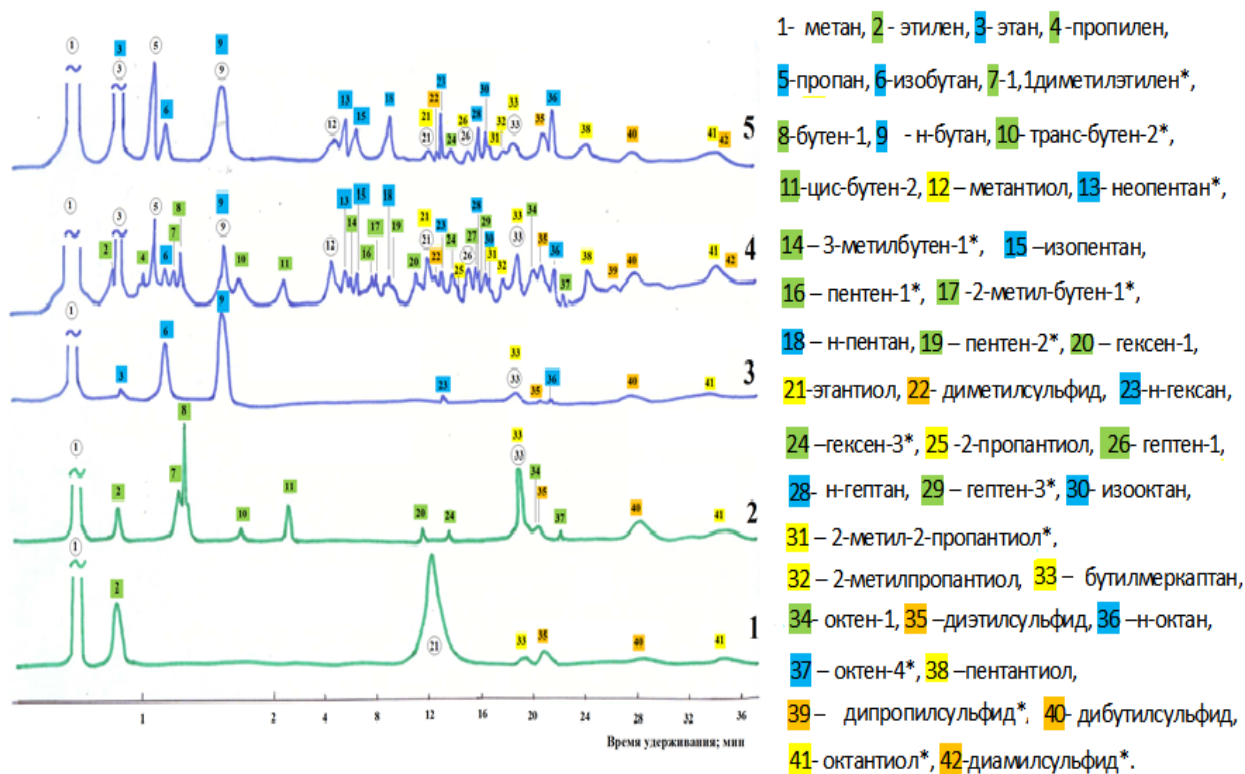


Рис. 2. Хроматограммы концентрированных проб продуктов превращения модельных смесей на катализаторе Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3 при температуре 270-280° С: 1 – метан+этилмеркаптан (50-70 ppm), 2 – метан+бутилмеркаптан (50-70 ppm), 3 – метан+бутилмеркаптан (50-70 ppm) + водород 0.1 МПа; 4, 5 – природный газ с содержанием меркаптанов (50-70 ppm) и CO₂ (4.5 % об), 4 - водород 0.01 МПа, 5 - водород 0.1 МПа.

С применением внутреннего стандарта доказано наличие продуктов следующих дальнейших реакций превращения бутена-1 в случае исследования смеси метана и бутилмеркаптана: скелетной (1,1 диметилэтилен*) и стереоизомеризации (транс-бутен-2*), диспропорционирования (этилен и гексен-3*), олигомеризации непредельных соединений (гексен-1, октен-1, октен-4*), присоединения к алкенам сероводорода или меркаптанов (диэтилсульфид, дибутилсульфид, октантиол*). * - звездочкой помечены условно идентифицированные вещества без внутреннего стандарта. Хроматографирование продуктовой смеси полученной при небольшом (0.1 МПа) водорода выявило резкое снижение концентрации сероорганических веществ и отсутствие алкенов. Введение в состав исходной смеси CO₂

(распространенной примеси в природных газах) оказывало обратный эффект, при концентрации CO_2 выше 2 об. % и более увеличивалось количество продуктов олигомеризации и формирования на их основе коксовых отложений, экранирующих активные центры катализаторов.

В пятой главе под названием «Изучение взаимосвязи физико-химических характеристик с активностью синтезированных катализаторов в процессе превращения сероорганических соединений в составе углеводородного сырья» приведены экспериментальные результаты, отражающие зависимость степени превращения меркаптанов от химической природы примесей в сыром природном газе и газоконденсате на синтезированных катализаторах. На рис.3 прослеживается однозначная взаимосвязь между химическим составом катализаторов, концентрацией восстановительных центров, содержанием водорода в реакционной смеси и гидрирующей функцией катализаторов. При одинаковой концентрации водорода степень превращения меркаптанов в большей степени зависит от температуры процесса, чем от суммы переходных металлов в катализаторах.

Водород резко ускоряет реакции гидрирования двойных связей в молекулах олефинов – продуктов термокаталитической деструкции меркаптанов, подавляет образование продуктов реакций олигомеризации олефинов и меркаптанов и уменьшает влияние CO_2 (табл. 3 и 4). Увеличение расхода водорода ($\text{CO}_2 \sim 2$ об. %) в два раза влечет за собой увеличение степени превращения меркаптанов в алканы 10-15 раз.

При содержании $\text{CO}_2 \geq 4$ об. % в газовой смеси стадия гидрирования олефинов замедляется в большей степени, чем предшествующая стадия термокаталитической деструкции меркаптанов. Показано, что добавки ОА и промотирование катализаторов Fe^{3+} , уменьшая кислотность поверхности, положительно влияют на стабильность процесса демеркаптанизации в присутствии CO_2 .

В табл. 3. представлены результаты влияния состава сырья и модификатора на степень превращения меркаптанов (C1-C5) в природном газе в зависимости от времени опыта. Содержание CO_2 даже 4,5 % значительно не влияет на превращения меркаптанов. Можно сказать, с модификации железом коксообразования достаточно низкая чем не модифицированный катализатор.

В табл. 4 приведены результаты влияния условий синтеза катализаторов на изменение концентрации сероорганических соединений в процессе демеркаптанизации жидких и газообразных углеводородов при давлении водорода 2.5-3.0 МПа. Показано, разработанный катализатор при очистки газоконденсата от серосоединения очищает не только меркаптанов и другие сульфиды, дисульфиды, тиофены и другие тоже.

Влияние состава сырья и модификатора на степень превращения меркаптанов (C₁-C₅) в природном газе в зависимости от времени опыта

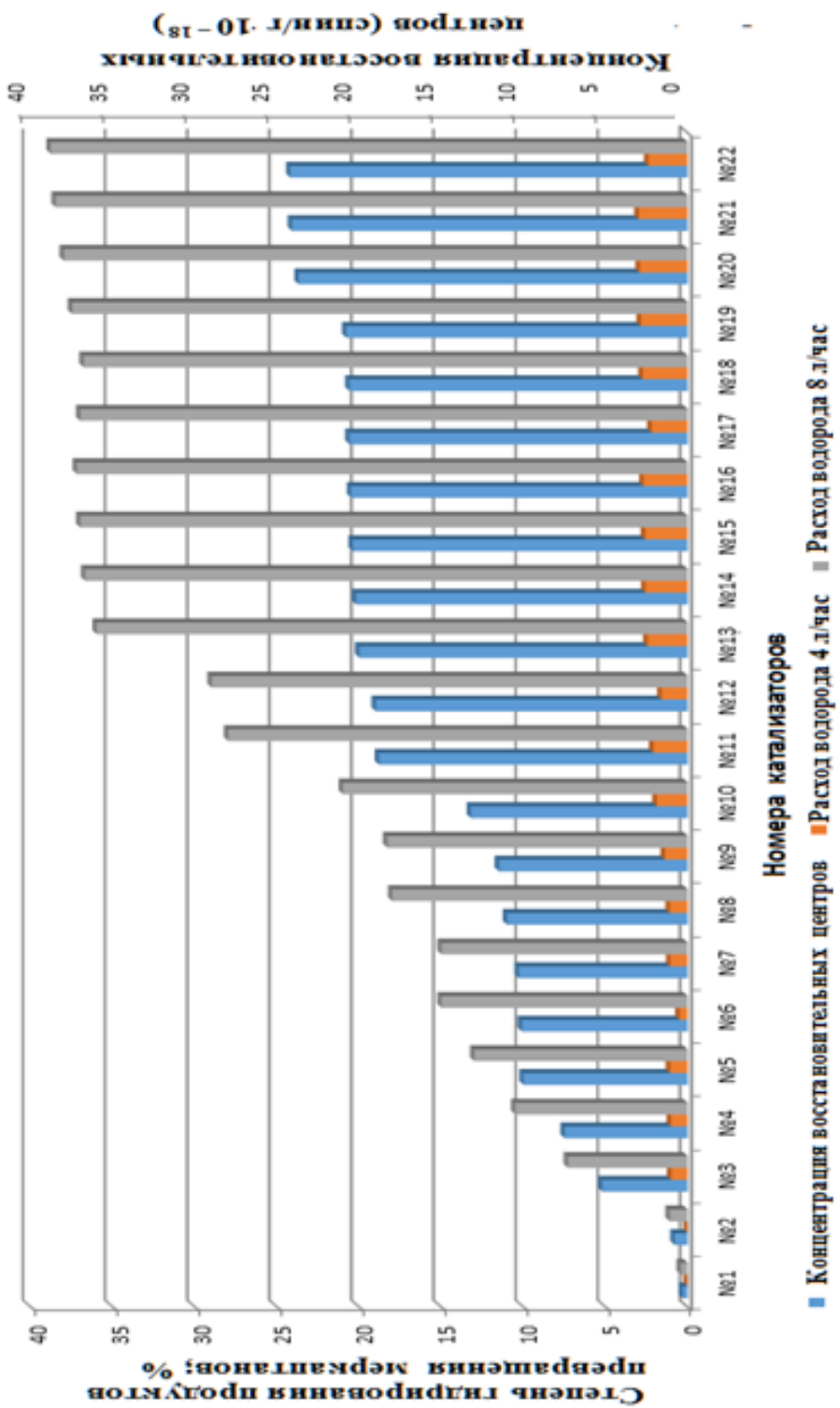


Таблица 3

Рис. 3. Зависимость степени гидрирования продуктов конверсии меркаптанов на различных катализаторах от количества обнаруженных восстановительных центров (спин/г · 10⁻¹⁸) на поверхности предварительно восстановленных катализаторов и расхода водорода при температуре процесса 250°C. Давление 0.02 МПа, исходное содержание в природном газе : меркаптанов C₁-C₅ – 0.13 г/м³, H₂S, 0,039 г/м³, CO₂ - 1 об. %.

Состав компонентов носителя [Концентрация сильных кислотных центров с $pK_a \leq -3$ в ммоль/г на носителях после прокалки 550°C		Температура; 270-300°C, Объемная скорость - 1000 ч ⁻¹ , давление - 0.01 МПа, содержание серы -50 ppm	1 час	10 часов	Степень потери активности, %	Коксовые отложения, %	
		Катализатор/носитель					
Содержание CO ₂ – 4,5 об. %	Псевдобемит щелочного осаждения – ГОА _р [0.46]	Ni(4)Mo(12)/A-3	53,3	36,6	31,3	23,1	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	52,7	39,8	24,4	21,7	
	Псевдобемит, термодисперги-рование – ГОА _и [0.50]	Ni(4)Mo(12)/A-4	53,8	34,2	36,4	27,3	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-4	52,6	40,6	22,8	21,2	
	Псевдобемит, алкоголятная – ГОА _{sb} [0.49]	Ni(4)Mo(12)/A-7	54,8	34,8	36,5	27,6	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-7	50,3	40,7	19,1	20,7	
	ОА, прокаленный 550 °С [0.09]	Ni(4)Mo(12)/A-10	49,2	42,4	13,8	18,4	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-10	45,5	44,1	3,1	11,8	
	ГОА _р (40)ОА(60) [0.18]	Ni(4)Mo(12)/A-12	51,4	43,3	15,7	19,2	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-12	49,6	45,2	8,9	12,8	
	Содержание CO ₂ – 2.0 об. %	ГОА _р (30)ОА(60)К(10) [0.07]	Ni(4)Mo(12)/AK-6	52.9	46.1	12.9	16.7
			Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6	52.4	46.8	10.7	15.2
Fe (1)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₁			52.8	46.3	12.8	16.4	
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂			53.6	47.0	12.3	15.7	
ГОА _р (52.5)ОА(35)К(10)+ 2.5% борной кислоты [0.23]		Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	53.0	46.9	11.5	14.4	
		Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	53.9	47.5	11.9	14.8	
ГОА _р [0.46]		Ni(4)Mo(12)/A-3	54.2	40.3	25.6	22.0	
		Fe(1)Ni(4)Mo(12)/A-3	53.7	47.9	10.7	13.6	
ГОА _р (30)ОА(60)К(10) [0.07]		Ni(4)Mo(12)/AK-6	53.9	42.4	21.3	19.8	
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6	53.5	49.0	8.4	11.5	
		Fe (1)Ni(4)Mo(12)/AK-6 -C ₁	53.5	48.4	9.5	12.4	
		Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/AK-6-C ₂	54.6	49.7	9.0	12.4	
ГОА _р (52.5)ОА(35)К(10)+2.5 % борной кислоты [0.23]		Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/AKБ-1	53.6	48.6	9.4	12.6	
		Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/AKБ-1	55.03	50.2	8.7	12.0	

Таблица 4

Влияние условий синтеза катализаторов на изменение концентрации сероорганических соединений в процессе демеркаптанализации жидких и газообразных углеводородов при давлении водорода 2.5-3.0 МПа

Катализатор	рН растворов			Газоконденсат; общая сера 5000 ppm		Природный газ, 50 ppm RSH, CO ₂ 4%
	Соли Мо, Со (Ni, Fe) в H ₃ PO ₄ или C ₇ H ₈ O ₇	Соль Мо в H ₂ O или в C ₇ H ₈ O ₇	Соли Со, Ni в C ₇ H ₈ O ₇	Сульфиды, дисульфиды , тиофены	В т.ч. RSH 1500 ppm	
Ni(4)Mo(12)/АК-6	2.4	-	-	978	70	2.04
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/АК-6;	2.3	-	-	976	70	2.00
Fe (1)Ni(4)Mo(12)/АК-6 –C ₁	2.0	-	-	975	68	1.99
Fe(1.0)Ni(4)Mo(12)/АК-6-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.6	3.4	972	67	1.95
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/АКБ-1	1.6	-	-	997	86	2,31
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/АКБ-1	1.7	-	-	980	73	2,02
Fe(1.0)Co(3.2)Mo(12.1)/АКБ-1	1.8	-	-	975	66	1.90
Co(3.8)Mo(11.8)/АКБ-1	2.5	-	-	992	78	2,11
Ni(3.9)Mo(12.1)/АКБ-1	2.4	-	-	1050	95	2,53
Fe(1.1)Ni(4)Mo(12)/АКБ-1	2.2	-	-	1066	97	2.52
Ni(0.9)Co(3.2)Mo(12.2)/АКБ-1	2.4	-	-	1000	90	2,45
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3)/АКБ-1-C ₁	0.5	-	-	960	69	1,92
Fe(1.0)Ni(4.0)Mo(12.2)/АКБ-1-C ₁	0.5	-	-	940	61	1.80
Fe(0.9)Co(3.2)Mo(12.2))/АКБ-1-C ₁	0,5	-	-	920	56	1.70
Ni(4.3)Mo(16.1) /АКБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	862	44	1,42
Ni(1.1)Co(3.3)Mo(16.2) /АКБ-1-C ₂	-	5.5	3.6	839	41	1,24
Co(4,5)Mo(16.0) /АКБ-1-C ₂	-	5.5	3.4	814	28	1,20
Fe(1.0)Co(4,6)Mo(15.9) /АКБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	822	30	1,15
Fe(1.0)Ni (4,4)Mo(15.9) /АКБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.5	840	38	1.22
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-C ₂	-	5.5	3.5	888	47	1,50
Fe(1.0)Ni(4.1)Mo(16.4) /АКБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	0.5	3.4	835	34	1.20
Fe(0.9)Ni(3.1)Mo(12.3) /АКБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	5.5	3.4	900	50	1.62
Fe(1.0)Ni(3.2)Mo(12.1) /АКБ-1-C ₂	Fe в (H ₂ O)	0.6	3.5	892	45	1.48

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применением физико-химических методов предлагается стабилизация процессов формирования текстуры, поверхностных свойств и фазового состава NiMo и CoMo катализаторов демеркаптанизации под влиянием добавки ОА и модифицирования носителя ионами Fe^{3+} .

2. Выявлено, что положительный эффект от (со)промотора - Fe^{3+} достигается за счет следующих факторов: предотвращения миграции ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Mo^{6+} в объем оксида алюминия, повышения доли сульфидирующихся никеля или кобальта, промотирующих MoS_2 фазу, уменьшения кислотности, стимулирующих побочные реакции: укрупнения молекул RSH и C_nH_{2n} , которые экранируют активные центры способствующие разрыву $C - S$ связей в меркаптанах и гидрирования $C=C$ связей промежуточных соединений реакций гидрогенолиза.

3. Увеличение расхода водорода (при умеренном содержании CO_2) в два раза влечет за собой увеличение степени превращения меркаптанов в алканы 10-15 раз. Замедление стадии гидрирования олефинов при высоком содержании CO_2 в газовой смеси в большей степени, чем предшествующая стадия термokatалитической деструкции меркаптанов, объясняется наличием зависимости от расхода водорода.

4. Установлено, что синтез FeNiMo и FeCoMo катализаторов по «цитратной технологии C_2 » благоприятно влияя на дисперсность нанесенных переходных металлов, параллельно увеличивает концентрацию восстановительных центров и гидрирующую функцию катализаторов.

5. Разработана технология получения эффективных катализаторов демеркаптанизации природного газа на основе минерального сырья.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.T.04.01 AT THE TASHKENT
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

SHUKHRATQADIR GULOMOV

**TECHNOLOGY OF OBTAINING EFFECTIVE CATALYSTS USED IN THE
PURIFICATION OF NATURAL GAS FROM MERCAPTANS BASED ON
MINERAL RAW MATERIALS**

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

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

Tashkent – 2019

The dissertation title of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number B2017.1.PhD/T32

Dissertation was carried out at the **TCTI and UzKFITI**.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (www.tkti.uz) and on the website of «Ziyonet» information-educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:	Sadritdin Turobjonov Doctor of Technical Sciences, Professor
Official opponents:	Toyir Rakhmonov Doctor of Technical Sciences Igamberdi Saydakhmedov Doctor of Technical Sciences, Professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2019 in «__» at the meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.T.04.01 at the Tashkent Chemical-Technological Institute. Address: 100011, Tashkent, Shayhontohur region, A.Navoi street 32. Tel.: (99871) 244-79-20, Fax: ((99871) 244-79-17. e-mail: tkti_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Tashkent chemical-technological institute by №__ (Address: 100011, Tashkent, A.Navoi street, 32, Administrative Building of the Tashkent chemical-technological institute, Tel.: (99871) 244-79-20.).

The abstract of the dissertation has been distributed on «__» _____ 2019 year
Protocol № _____ from «__» _____ 2019 year

S.Turobjonov
Chairman of the Scientific Council for
Awarding of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

A.Ibodullayev
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

G.Rahmonberdiyev
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific
Council for awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is creation of an efficient catalyst for the use of mineral raw materials for the purification of hydrocarbons from mercaptans.

The objects of the research are Sulfur-containing substances in hydrocarbon raw materials; mercaptans, thiophenes and local raw materials; Angren kaolins of various grades and industrial wastes - samples of carriers and catalysts from used aluminum oxide adsorbents.

The scientific novelties of the research are as follows:

A high-sulfide sulfide mercaptanization and hydration catalyst for MoS₂ sulfur hydrocarbons with stable promoters with Fe-Ni-Mo and Fe-So-Mo containing active surfaces and nano systems;

At the initial modification of Fe³⁺ ion carriers, it was found that the unwanted (SO) compounds formed on the surface of the catalysts were exposed to promoter resistance and not condensation (intermediate unsaturated hydrocarbon oligomerization and mercaptan intermolecular properties), catalytic acid loss;

In the course of the catalyst synthesis the iron is not formed when the base is modified with nitrate and then dried with aqueous mixture of ammonium molybdate;

In the final immersion process, the dissolution of nickel nitrate or cobalt nitrate by citric acid has been shown to produce complexes [Me (H_{Cit}) (Cit) (H₂O)₄]³⁻ and [Me (Cit)₂ (H₂O) (H₂O)₄]⁴⁻, partly, the formation of active components substituting partially nanostructured citrate ligands;

The technology of obtaining an effective catalyst for purification of natural gas from mercaptans on the basis of mineral raw materials was developed.

Implementation of the research results.

for a developed catalyst for hydrotreating oil fractions and a method for its preparation, a patent was received from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan (No. IAP 05423). As a result, this method of preparation of the catalyst makes it possible to organize the production of catalysts for hydrotreating oil fractions based on local raw materials;

The technology for the production of natural gas demercaptanization catalyst was introduced at Maham Chirchiq JSC (reference of JSC «Uzkimyosanoat» No. 24-7638 dated December 11, 2019). As a result, it allowed to increase the degree of import substitution of natural gas demercaptanization catalysts by 50%;

ACMI 6/2 natural gas demercaptanization catalyst based on local raw materials and industrial waste was introduced at the methane conversion unit in the Ammonia-2 workshop of Maham Chirchiq JSC (reference of JSC «Uzkimyosanoat» No. 24-7638 dated December 11, 2019) As a result, it allowed to increase the rate of methane conversion;

ACMI 6/2 natural gas demercaptanization catalyst, obtained on the basis of local raw materials and industrial wastes, was introduced at the compressor station of the Mubarek gas main line (reference of JSC «Uztransgaz» No. 01-28 / 2-1 dated December 12, 2019). As a result, it was possible to localize the production of the obtained catalyst instead of imported catalysts.

Structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, a list of used literature and supplement. The volume of the dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим(I часть, I parts)

Илмий мақолалар (научные статьи, scientific articles)

1. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т., Исаева Н.Ф., Насуллаев Х.А. Генезис окислительно-восстановительных центров на поверхности катализаторов гидропроцессов в процессе приготовления и активации. //Ж: «Химическая промышленность». № 2. Санкт-Петербург-2015г. С 94-97. (02.00.00. №21)

2. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х.А., Сайдахмедов Ш.М. Роль шпинельных структур с ионами Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ и Zn²⁺ в составе катализаторов гидроперироботки углеводородного сырья. //Ж; Нефть и газ Узбекистана №3, Тошкент -2015. 44-49 б. (02.00.00. №07)

3. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов.Ш.Т., Туробжонов С.М. Спектральное исследование явление, протекающих про пропитку отработонного алюмооксидного адсорбента соединениями ванадия. // АН РУз. ИОНХ Узбекский химический журнал №5, С 10-13. (02.00.00. №06)

4. Nasullaev Kh.A., Gulomov Sh .T., Sayidov U.X. ,Teshabaev Z.A., Yunusov M.P. Experimental evidences of the direct influence of the composition and prepared conditions on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts Journal «Chemical problems», Вақ, 2017. № 2, P.173-179.

5. Гуломов Ш.Т., Насуллаев Х.А., Хамидов А.М. Юнусов М.П. Исследования формирования Со-Мо система на титансодержащих катализаторах. АН РУз. ИОНХ. Узбекский химический журнал. №4, С 3-7. Тошкент -2017.(02.00.00. №06)

6. Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т., Насуллаев Х.А., Молодоженюк Т.Б., Юнусов М.П. Влияние состава и условий подготовки Ангрениских каолинов на стабильность алюмокаолинборатного носителя катализаторов гидроочистки. 1.Свойства алюмокаолинборатных носителей полученных на основе Ангрениских каолинов различного состава. //Ж: Химическая промышленность. №2. С.63-69. Санкт- Петербург -2013й. (02.00.00. №21)

7. Катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления. Ўзбекистон Республикаси патенти № IAP05423. (01.06.2017г.) М.П. Юнусов, Ш.Б. Джалалова, Т.Б.Молодоженюк, Н.Ф.Исаева, Е.И. Мирзаева, Ш.Т. Гуломов, Х.М. Махкамов, Р. Бахрамов, Х.А.Насуллаев.

II бўлим (II часть, II parts)

8. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов Ш.Т., Насуллаев Х.А., Тешабаев З.А. Исследование влияние титансодержащих носителей на восстанавливаемость и дисперсность структур никеля и молибдена//Ж; Нефть и газ Узбекистана №3, 47-49б.Тошкент -2013

9. Ш.Б.Джалалова, Х.А.Насуллаев, Гуломов Ш.Т., Молодоженюк Т.Б., М.П.Юнусов. Генезис поверхностных свойств в процессе приготовления титан содержащих катализаторов гидро-переработки углеводородного сырья// Кимё ва кимёвий технология илмий техникавий журнали. №3, 49-54б. Тошкент -2013.
10. Yunusov M.P., Djalalova SH.B., Gulomov Sh.T., Nasullaev X.A. a.o. Synthesis and Study of Ni-Mo-Co Catalysis for Hydro processing of oil fractions// Journal: Catalysis for Sustainable Energy// Berlin – 2015: №2 P 43-56.
11. Юнусов М.П., Гуломов.Ш.Т., Джалалова Ш.Б., Туробжонов С.М.. Генезис поверхностных свойств катализаторов при модифицировании ванадием различными способами.// Кимё ва кимёвий технология илмий техникавий журнали. №4, 44-51б. ТКТИ. Тошкент -2015
12. Yunusov M.P. Djalalova SH.B., Gulomov Sh .T., Nasullaev Kh.A. New catalytic systems for hydrofining and dearomatization processes of oil fractions.// Journal: Catalysis for Sustainable Energy// De Gruyter Open. Berlin- 2016: №3.P.7-14
13. Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х.А., Сайидов У.Х., Гашенко Г.А., Юнусов М.П. Особенности цеолитных сорбентов, полученных на основе Агренических каолинов. Журнал «Химическая промышленность», Санкт-Петербург, 2018год, № 3. С.
14. Yunusov M.P., Gulomov Sh.T., Nasullayev Kh.A. Multilayer Catalytic Systems as one of the ways to increase efficiency of fuel and oil hydrofining. // “Europacat” XIth European Congress on Catalysis. Book of Abstracts.164p. Lion-2013.
15. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х.А., Анализ опыта промышленной эксплуатации многослойной каталитической систем.// «Роскатализ» II- Российский международной конгресс по катализу. Сборник тезисов. Россия, Самара – 2014. 314с.
16. Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х.А. Новые каталитические системы для процессов гидроочистки и деароматизации нефтяных фракции «Современная химическая физика» XXVI- Симпозиум. Сборник аннотации. Туапсе-2014. с.61.
17. Гуломов.Ш.Т., Джалалова Ш. Б., Насуллаев Х. А. Проблема и технологии очистки природного газа от меркаптанов «Актуальные проблемы науки и техники-2014» VII Международной научно-практической конференции молодых ученых. Сборник материалов. 174-176 с. Уфа-2014.
18. Сайидов У.Х., Гуломов.Ш.Т., Юнусов М.П. Синтез цеолитов типа NaA и синтетических фожазитов на основе каолинов, влияния минерального состава сырья. // 7-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезо пористые материалы: достижения и перспективы». 240-241 с. Звенигород - 2015г.
19. Джалалова Ш. Б., Туробжонов С.М., Гуломов.Ш.Т., Курбонов Э.Н. Влияние формы и размеров гранул на прочностные и гидродинамические параметры катализаторов демеркаптанизации природного газа. // «Состояния и перспективы инновационных идей и технология в области нефтехимии»

Международной научно-технической конференции. Сборник докладов.126-128 с. Фергана-2015г.

20. Yunusov M.P., Gulomov Sh.T., Nasullaev Kh.A., Djalalova SH.B. Influence of method of active components drawing on the distribution of hydrating metals in catalysts of hydro purification. // II- Scientific-Technological Symposium Catalytic hydroprocessing in oil refining. p. 58-60. Serbia. Belgrade 2016y.

21. Гуломов.Ш.Т., Туробжонов С.М., Тургунбоев Ш.Ш. Очистка природного газа с высоким содержанием меркаптанов. // «Актуальные проблемы инновационных технологии в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» Международной научно-технической конференции. Сборник докладов. 187-188 с. ТХТИ. Ташкент-2016.

22. Туробджонов С.М., Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х. А., Юнусов М.П. Новые каталитические и адсорбционные технологии переработки углеводородного сырья Международного XXVIII Симпозиума «Современная химическая физика» 2016 г.Туапсе. Краснодар. Россия. Сборник тезисов с.136-138.

23. Yunusov M.P., Gulomov SH.T., Nasullaev H.A., Turobdjanov.S.M. Influence of modification of Co-Mo and Ni-Mo of catalysts on the hydrodesulfurization of fluid and gaseous hydrocarbon RAW. // International scientific conference. Modern researches and prospects of their use in chemistry, chemical engineering and related fields.P. 226. Ureki-2016.

24. Yunusov M.P., Nasullaev H.A., Gulomov Sh.T., Sayidov U.KH., Formation of the Active centers of the hydrotreating catalysts. // International Conference “Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining” Berlin. Germany. 2016y. p. 21.

25. Gashenko G.A., Gulomov Sh.T., Sayidov U.KH. Yunusov M.P. Synthesis of ceolites intended for conditioning of hydrocarbon gases, containing unsaturated compounds, on the bases of the kaolins containing impurity compounds IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov. Novosibirsk, 2017y, p. 112.

26. Юнусов М. П., Гашенко Г.А., Гуломов.Ш.Т., Сайидов У.Х., Хамидов А.М. Свойство цеолтных адсорбентов полученных на основе каолинов Узбекистана.// Материалы международной научно-практической конференции. НЕФТЕГАЗОПЕРИРАБОТКА-2017г. Уфа. с.194.

27. Юнусов М. П., Сайидов У.Х., Гуломов.Ш.Т., Насуллаев Х.А. Новые подходы к синтезу катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья. // III-Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Нижний Новгород. 2017г, сборник тезисов, с. 157-158.

28. Nasullayev Kh.A, Yunusov M.P., Gulomov Sh.T., Sayidov U.Kh. Preparation of nanocatalysis in a porous Al₂O₃ matrix. //Fourth International Conference. “Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals”, Italy, 2017. p. 172.

29. Gulomov Sh.T., Nasullayev Kh.A. Synthesis of modification of Co-Mo and Ni-Mo of catalysts on the hydrodesulfurization of fluid and gaseous hydrocarbon RAW// Proceedings of the Fourth International Conference of European Academy of Science. Bonn, Germany. 2019. P.110.

Автореферат «Кимё ва кимё технология» журнали тахририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100 нусха. Буюртма № 69.

Гувоҳнома № 10-3719
“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.