

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

**А.СУЛТОНОВ НОМЛИ ЎЗБЕКИСТОН КИМЁ-ФАРМАЦЕВТИКА
ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ**

САЙИДОВ УЛУҒБЕК ХУСАНОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИК ГАЗЛАРНИ КОНДЕНЦИОНЛАШ УЧУН
АДСОРБЕНТЛАР ИШЛАБ ЧИҚИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Тошкент-2019

Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Сайидов Улуғбек Хусанович

Технологик газларни конденционлаш учун адсорбентлари
ишлаб чиқиш технологиясини яратиш.3

Сайидов Улуғбек Хусанович

Разработка технология производство адсорбентов для
кондиционирования технологических газов19

Saidov Ulugbek Husanovich

Development of technology of production of adsorbents for the
conditioning of technological gases.....35

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 38

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

**А.СУЛТОНОВ НОМЛИ ЎЗБЕКИСТОН КИМЁ-ФАРМАЦЕВТИКА
ИЛМИЙ-ТАДҚИҚОТ ИНСТИТУТИ**

САЙИДОВ УЛУҒБЕК ХУСАНОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИК ГАЗЛАРНИ КОНДЕНЦИОНЛАШ УЧУН
АДСОРБЕНТЛАР ИШЛАБ ЧИҚИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ**

02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Тошкент-2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В 2018.1. PhD/T558 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий тадқиқот 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 :

Юнусов Мираҳмад Пулатович

техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Икромов Абдуваҳаб Икромович

техника фанлари доктори, профессор

Ли Роберт Чанирович

техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент давлат техника университети.

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.T.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг « ____ » _____ 2019 йил соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтохур 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-қават, анжуманлар зали)

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

Диссертация автореферати 2019 йил « ____ » _____ тарқатилди.

(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.Раҳмонбердиев

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 миқийёсида нефт-газ саноатида, кимё саноатида, озиқ-овқат саноатида, машинасозлик саноатида кенг қамровда фойдаланилаётган турли газларни тозалашда алюмооксидли ва цеолит адсорбентлари қўлланилади. Шу сабабли улрани қўлланиш сохаларини кенгайтириш, ишлаб чиқариш рентабеллиги, сифатини ошириш ва рақобатбардош махсулотлар олишда илмий текширув ишларига катта эътибор қаратилмоқда.

Жахонда турли технологик ва табиий газларни муқобиллаштириш, таркибидаги намликни, олтингугурт ва хлор сақловчи бирикмалар, ҳамда бошқа кераксиз қўшимчаларни йўқотиш, адсорбция жараёнлари учун замонавий наноғовакли алюмооксид ва цеолит адсорбентларини синтез қилиш технологиясини яратиш, адсорбентларни олишда нанотехнологияларни жорий этиш, адсорбция-десорбция цикллари сони ошириш, регенерация жараёнини паст харорат ва паст босимда амалга ошириш; керакли ғоваклар хажмини ошириш учун компонентлар нисбатини барқарорлаштириш, десорбция жараёни термокинетик хоссаларини ўрганиш йўналишида илмий тадқиқод ишлари амалга оширилмоқда.

Мамлакатимизда бугунги кунда маҳаллий хомашё ва саноат иккиламчи махсулотларидан фойдаланган холда янги, импорт қилинадиган адсорбентларнинг ўрнини босадиган, маҳаллий адсорбентларни ишлаб чиқариш технологиясини яратиш, катализаторлар ва сорбентлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш, нефть ва газни қайта ишлаш корхоналари махсулотларининг энергетик рентабеллигини яхшилаш, катализаторлар ва адсорбентлар олишга қаратилган бир қатор янги технологиялар жорий этилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр махсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган, сифат жихатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада янги маҳаллий адсорбентлар олиш, уларни кўрсаткичларини жахон аналоглар билан солиштириш, ҳамда экспорт хажмини ошириш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш бўйича харакатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сон «Товарлар (ишлар, хизматлар) хажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги, 2018 йил 7 майдаги ПҚ-3689-сон «Иқтисодиёт тармоқларини ва сохаларига инновацияларни жорий этиш механизмларини такомиллаштириш бўйича қўшимча чора тадбирлар тўғрисида»ги, 2018 йил 21

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича “Харакатлар стратегияси” тўғрисидаги фармони

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 ривожланишини устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Технологик газларни муқобиллаштириш адсорбентларини ишлаб чиқариш мавзуси бўйича Д. Брек, А.Л. Лapidус, Д. Рабо, А.М. Павлов, В.А. Патрикеев, М. Буленс, М. Казаков, Н.В. Bekkum, М. Marafi, Я.В. Мирский, Н.Ф. Мегедь, М.П. Юнусов, С.М. Туробжонов, А.Т. Дадаходжаев, М.С. Мансурова ва бошқалар томонидан илмий тадқиқот ишлари олиб борилган.

Улар томонидан газларни муқобиллаштириш, зарур минералогик таркибга эга бўлган табиий кремнезем асосида цеолитлар синтези, глинезем асосида алюмооксид синтези, юқори дисперсли, самарадор адсорбентлар олиш, мавжуд бўлган ва нисбатан арзон маҳаллий хомашёлар асосида олиш технологиялари яратилган.

Шу билан бирга технологик газларни муқобиллаштириш адсорбентларини ишлаб чиқаришда алюминий оксидлари ва цеолитлар билан газ фазасидан кутбли ва кутбсиз моддаларнинг адсорбция-десорбция механизми, Fe, Zn, Ca, Na- тутган хемосорбентларнинг нордон қўшимчаларни ютиш учун металл-каолин, металл-полимер композитли ва юза структураси ташқи таъсирга чидамли бўлган адсорбентлар ишлаб чиқариш, иккиламчи ресурслар ва саноат чиқиндиларидан оқилона фойдаланиш орқали муқобил маҳсулотлар олиш усуллари, ҳамда мақбул ғовакли, газ ва суюқ фазада бирдек ишловчи турли адсорбентлар олиш борасида илмий тадқиқод ишлари олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим ва муассасанинг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон фармацевтика саноатини ривожлантириш агентлиги Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институтининг БА-А-12-007–сон «Водород хлоридни ютадиган - маҳаллий адсорбент ишлаб чиқариш технологиясини яратиш» (2017-2018 йй.), 6461-978 «Ўзбекнефтегаз» корхоналарида газларни тозалаш ва тўлиқ қайта ишлашни таминлаш учун юпқа ғовакли цеолит синтези технологиясини яратиш» (2015-2016 йй.) мавзуларидаги инновацион ва хўжалик шартномалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади: Технологик газларни конденционлаш учун адсорбентлар ишлаб чиқиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

NaA ва K,NaA куқундор ва донадор цеолитлари синтезлаш учун Ангрен каолини кимёвий, минералогик ва фракцион таркибини аниқлаш;

Шуртан ГКМ полимерлаш жараёни чиқиндиси - алюмооксидли адсорбентнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

алюмооксидли адсорбентнинг модификация қилиш усулларини яратиш;

олинган алюмооксидли ва цеолит адсорбентларини термодеструкция ва гидравлик қаршиликка чидамлилиги, сорбция жараёнида ғоваклилик хажмини ўзгаришини, динамик – статик сорбцион хажми ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

махаллий хомашёлар асосида технологик газларни конденционлаш учун адсорбентларини ишлаб чиқиш технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Ангрен каолини, алюминий оксидлари ва унинг модификацияланган турлари, ишлатилган адсорбентлар, технологик газлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети сифатида синтез қилинган адсорбентлар, улар ишлатиладиган жараёнлар, технологик газларни конденционлаш жараёнларида реал ва модель газ аралашмалар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида физик-кимёвий тавсифлар дифрактометр Дрон-3, электрон микроскоп EVO, спектрофотометр «Hitachi-330», дериватограф Q-1500, фотоколориметр КФК-2, адсорбентларнинг сорбцияловчи тавсифларини аниқлашда динамик режимдаги лаборатория қурилмасидан, ҳамда эксикатор усулларида фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

NaA ва K,NaA куқундор ва донадор цеолитлари синтезлаш учун Ангрен каолинини кимёвий, минералогик ва фракцион таркиби асосида адсорбентлар олиш усуллари яратилган;

Шуртан ГКМ полимерлаш жараёни чиқиндиси алюмооксидли адсорбентини физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

махаллий хомашёлар асосида технологик газларини муқобиллаштириш адсорбентлари яратилган;

Шуртан ГКМ полимерлаш жараёни чиқиндиси алюмооксидли адсорбенти асосида олинган алюминий гидрад оксидини донадорлаш, модификациялаш усуллари билан адсорбентлар ишлаб чиқилган;

углеводород газларини қуритиш учун бойитилган Ангрен каолини асосида самарали цеолит сорбентлари олиш усуллари ишлаб чиқилган..

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

адсорбентлар синтези жараёнини оптималлаштириш асосида: сорбциялаш сиғими намлик бўйича чет эл аналоги - 3A Linde (США) дан қолишмайдиган, донадорланган шаклдаги маҳаллий K, NaA цеолит адсорбенти олиш технологияси яратилган;

НСI нинг адсорбцияси бўйича чет эл аналоги - AxTrap-860 га яқин бўлган полиэтилен ишлаб чиқаришда ишлатилган Al_2O_3 асосидаги маҳаллий алюмооксид адсорбент (АОА-Na) олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги диссертация тадқиқоти замонавий физик-кимёвий ва реал саноат ишлаб чиқариш шароитида олинган натижалар билан исботланган, ҳамда қутубли бирикмаларни адсорбциялаш жараёни ҳақидаги замонавий илмий тасаввурларга мос келиши кўрсатилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти Тадқиқод натижаларининг илмий аҳамияти технологик газларни қуритиш учун, гидрослюда миқдори юқори бўлган маҳаллий минерал хомашёдан А типидagi цеолитлар синтезининг илмий асосини ишлаб чиқиш, ҳамда хлорсигими бўйича чет эл аналоги AxTrap-860 га яқин бўлган АОА-На адсорбентини олиш таркиби ва технологиясининг илмий асослари яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти эса, маҳаллий хомашё ресурсларидан фойдаланиб юқори самарали, импорт ўрнини босадиган, рақобатбардош ва арзон цеолит ва алюминий оксид адсорбентларини олишга хизмати қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Технологик газларни конденционлаш адсорбентларини ишлаб чиқариш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

яратилган NaA ва NaA, K цеолит адсорбентлар ва Уз-АД-1 алюмооксид адсорбентлар олиш технологияси «Бухоро НҚИЗ»да амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтегаз» АЖнинг 2019 йил 9 декабрдаги 03/17-5/26-524-сон маълумотномаси). Натижада маҳаллий хомашёлар асосида технологик газларни тозалаш адсорбентларини ишлаб чиқариш имконини берган.

яратилган алюмооксид адсорбенти Бухоро НҚИЗ риформинг қурилмаси адсорберида амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтегаз» АЖнинг 2019 йил 9 декабрдаги 03/17-5/26-524-сон маълумотномаси). Натижада хориждан олиб келинаётган риформинг газларини тозалаш адсорбентини 100% маҳаллийлаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот асосий натижалари 5 та халқаро ва 3 та республика илмий – амалий конференцияларида маъруза кўринишида баён этилган, ҳамда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган. Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация комиссияси томонидандокторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан, 5 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта 7боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган. Тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий

натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

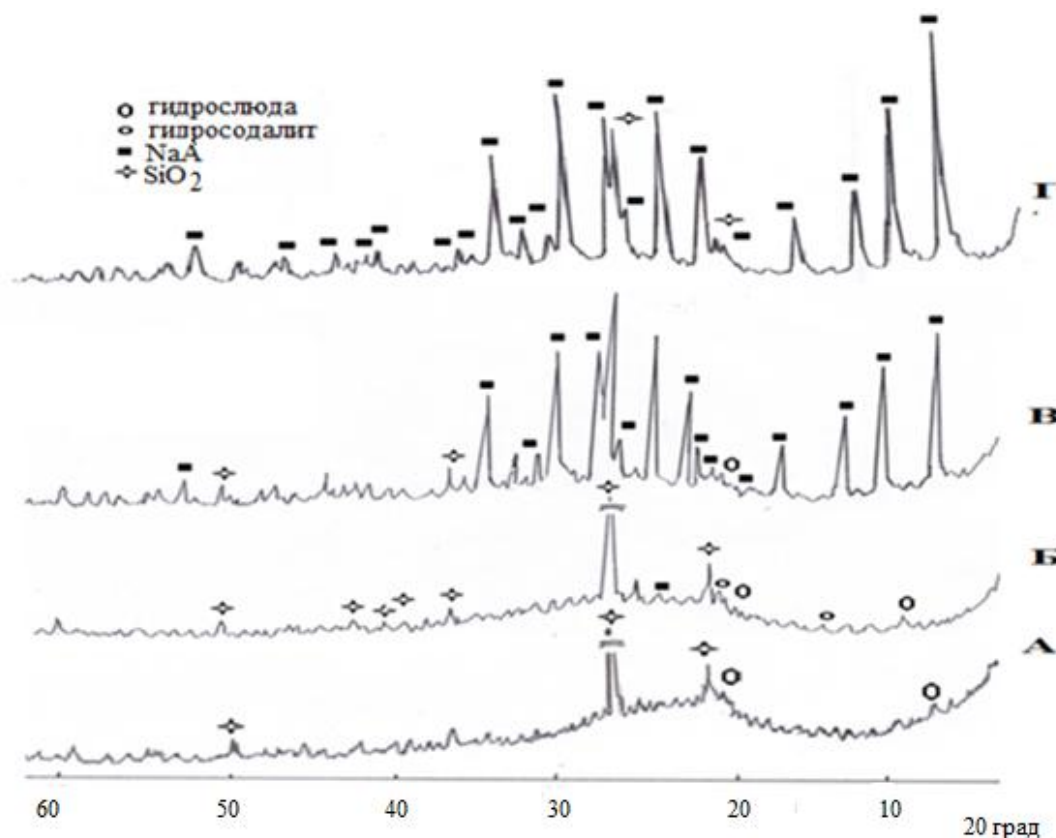
Диссертациянинг **«Технологик газларнинг конденционлаш муаммолари»** деб номланган биринчи бобида диссертация мавзуси билан боғлиқ илмий ишлар адабиёт манбалари ва уларнинг таҳлил натижалари шарҳи келтирилган. Бунда асосий эътибор цеолитлар ва алюминий оксиди асосидаги сорбентлар ёрдамида углеводородли газлардан нордон қўшимчаларни ва сув буғларини истиқболли йўқотиш усулларига қаратилган. Техноген чиқиндилар, саноат реагентлари ва маҳаллий хомашёлардан самарали сорбентлар олишнинг технологик аспекти кўриб чиқилган. Кўриб чиқилган ушбу соҳадаги илмий ишларнинг ҳозирги ҳолатини, патентларни, чет эл ва республика илмий адабиётларини таҳлил қилиб, ушбу тадқиқот ишининг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

Диссертациянинг **«Хомашё ва олинган адсорбентларни ўрганиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида динамик шароитларда адсорбция жараёнини ўрганишда адсорбентларнинг сорбциялаш характеристикаларини аниқлаш учун қурилма ҳақидаги маълумотлар баён қилинган. Цеолит ва алюмооксид адсорбентларнинг физик кимёвий таҳлил услублари ва асбоблари ҳақида маълумотлар келтирилган. Ўрганилаётган адсорбентларнинг асосий кўрсаткичлари ҳисобланган солиштирма юза, ғоваклик кўрсаткичлари ва уни ўлчовлар бўйича тақсимланишини аниқлаш учун кенг тарқалган услублардан ҳисобланган суюқ азот адсорбцияси танланди. Синтезланган адсорбентларни сорбцион фаоллигини аниқлаш учун гравиметрик усул танланган. Ҳисоблаш сорбентнинг сорбат парлари билан ўзаро таъсиридан сўнг массалар фарқи орқали аниқланади (Эксикатор усули). Адсорбентларнинг динамик сорбцион ҳажми махсус лаборатория қурилмасида аниқланган. HC_1 концентрацияси маълум бўлган модел газ аралашмасини тайёрлаш учун водород ёки хаво сатураторида HC_1 буғлари билан тўйинган газ билан аралаштириб олинган.

Диссертациянинг **«Технологик газларнинг конденционлашга эришиш учун цеолитли адсорбентларни синтез қилиш ва ўрганиш»** деб номланган учинчи бобида, этилен маҳсулотларни қуриштишга мўлжалланган NaA ва K , NaA цеолитларнинг синтези муаммолари кўриб чиқилган. 63 мкм дан катта ва кичик ўлчамдаги Ангрен каолинининг турли хил намуналарининг кимёвий таркиби ва минералогик характеристикалари ўрганилган, шунингдек, иссиқлик таъсирида қайта ишлаш тартибига кўра фазовий таркибининг ўзгариши кўрсатилган.

Ҳозирги вақтда Республикамизда ҳар-хил технологик газларни, шу жумладан суюлтирилган нефт ва углеводород газларини кондициялаш жараёнида асосан хориждан келтирилган синтетик цеолит адсорбентлари ишлатилади. Корхоналарнинг цеолит адсорбентларига бўлган катта эҳтиёжини, ҳамда Ўзбекистонда кристаллик алюмосиликатларни ишлаб чиқариш йўлга қўйилганлигини инобатга олган ҳолда, уларни маҳаллий каолин хомашёсидан ишлаб чиқариш катта илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Бойитилган Ангрен каолинидаги (AKF-78) гидрослюдалар, NaA цеолити кристалланиши жараёнида иссиқлик таъсирида қайта ишланган каолинитнинг ишқорий ўзгаришига салбий таъсир қилиши аниқланди (1-расм).



А – иссиқлик таъсирида қайта ишланган дастлабки каолин - АКФ-78; Б- синтез қилинган NaA цеолит: кукун холида, бошланғич кристалларсиз – В- кукун холида бошланғич кристаллар билан – Г- донаторланган бошланғич кристаллар билан.

1 – Расм. Хомашё ва олинган цеолитлар дифрактограммалари.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида бошланғич кристаллардан фойдаланилмаган ҳолда, асосан SiO₂ фазаси ва гидросодалитнинг маълум бир миқдори шаклланиши аниқланди. Бу намуналар сорбциялаш сиғимларининг бензол бўйича юқори ва сув буғлари бўйича пастлиги билан бир-биридан фарқ қилади. Табиий газни H₂S дан тазалаш жараёнида ишлатилган CaA цеолитини ҳарорат таъсирида регенерация қилиш натижасида олинган кристалларини бошланғич кристаллар сифатида қўллаш яхши натижа берди.

Бу технологик усул сув буғи бўйича юқори ва бензол бўйича кичик сорбциялаш сиғимига эга бўлган, А турли кукунсимон цеолитларни, Na- K, Na шаклларида олишга имкон берди (1-жадвал).

AKF-78 таркибидаги гидрослюдаларнинг салбий таъсирини камайтириб, экструзия ёрдамида ярим маҳсулотга шакл бериш учун унинг пластиклигини ошириш ва NaA цеолитнинг ишқор эритмасидаги гранулаларнинг кристалланиш даражасини оширишни таъминлаш учун бир қанча технологик усуллари ишлаб чиқилди: мақсадли фракцияларга мос ҳолда максимал унум

олиш учун қайта ишланган СаА цеолити ва каолиннинг майдалаш усули ва вақти, шакл олинган масса компонентларини ҳарорат таъсирида қайта ишлаш тартиби (каолин 560-570°Сда) ва реакция аралашманинг кимёвий

1- жадвал

Цеолитли сорбентлар намуналарининг сорбциялаш характеристикалари

Намуна (гранула лари)	Олиш шароитлари (25°С)			Механик муштаҳкамлиги кгс/гранула	Сорбциялаш сифими; $\Gamma_{\text{адсорбат}}/100 \Gamma_{\text{сорбент}}$		
	Бошланғич кристалл	Пластификатор ва иккиламчи ғовак тизими модификатори	Крис- талла ниш вақти ,соат		Сув (сувнинг нисбий миқдори) ϕ ; %		бензол (тўйин- ган буғдаги)
					34-40	≈ 100	
NaA	CaA	модификатор	4	5.9-7.0	28.0	28.0-32.0	-
K,NaA	CaA	модификатор	4	5.5-6.5	22.5	28.0	-
NaA;	CaA	K-4, натрий метасиликат ва модификатор	4	7.7-9.2	26.0	29.0	-
NaA	CaA	Пектиннинг сув- спиртлиэритмаси	4	8.0-9.0	25.0	31.0	8.5
NaA	CaA	Пектиннинг сув- спиртлиэритмаси ва модификатор	4	7.5-8.0	24.0	28.0-31.0	6.0
NaA	CaA	Карбамид- формальдегидли смола	5	8.0-9.5	21,8	21,8-24,0	5.0
K,NaA	CaA	Пектиннинг сув- спиртлиэритмаси ва модификатор	5	7.0-8.5	22,0	22.5-24.0	-
KA	Linde (CША)		кукун		23,0	23,0-25,0	-

таркибини оптималлаштириш амалга оширилди. Карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли шаклидаги пластификатор маҳсулотдаги аморф кремнеземнинг улушини ошириши ва цеолит фазаси-нинг кристалланиш тезлигини камайишини кучайтириб, гранулаларнинг шаклланишини яхшилаши кузатилди. Қўшимчаларни: пластификатор сифатида пектиннинг сув-спиртли эритмаси ва иккиламчи ғовак структура модификатори сифатида, аммиакнинг сувли эритмаси билан бирга қўшиб ишлатилганда яхши натижаларга эришилди.

Олинган натижалар шаклланган гранулаларнинг NaOH эритмасидаги кристалланиши, олинган маҳсулотни ювиш, қуритиш, иссиқлик таъсирида қайта ишлаш шароитлари режимида алоҳида эътиборни қаратиш лозимлигини кўрсатди. Донадорланган цеолит NaA да Na^+ ионларини K^+ ионларига қисман алмашиши калий хлориднинг сувдаги эритмасида мақсадга мувофиқ тарзда амалга ошириш мумкинлиги аниқланди. Ушбу усул асосан асосли марказларига $K_a \geq +9,3$ эга бўлган вазуда кучсиз кислотали марказларига $K_a \approx +6$ эга бўлган адсорбент олишга имкон беради. Бу фактор иккиламчи ғовакларнинг

кичик хажмлари билан бирга таркибида тўйинмаган бирикмалари бўлган углеводородли этилен газларни қуритиш учун ижобий таъсир кўрсатади.

Шундай қилиб, бойитилган Ангрен каолинини, ишқорий кристалаш технологияси бўйича олинган NaA цеолит адсорбентлари сув буғи бўйича яхши сорбциялаш сиғимига эга ва турли хил технологик газларни қуритиш учун тавсия қилиниши мумкин. K,NaA – алмашинган шакли ишлаб чиқилган цеолит адсорбентларни сорбциялаш сиғими 22.0г/100г дан кам эмас, яни чет эл аналоглариникидан қолишмайди, ҳамда иккиламчи ғовакларнинг ривожланган тизимларининг ва кислотали марказларнинг йўқлиги, этиленли маҳсулотларни қуритиш вақтида адсорбентнинг тез коксланишини олдини олишни таъминлайди.

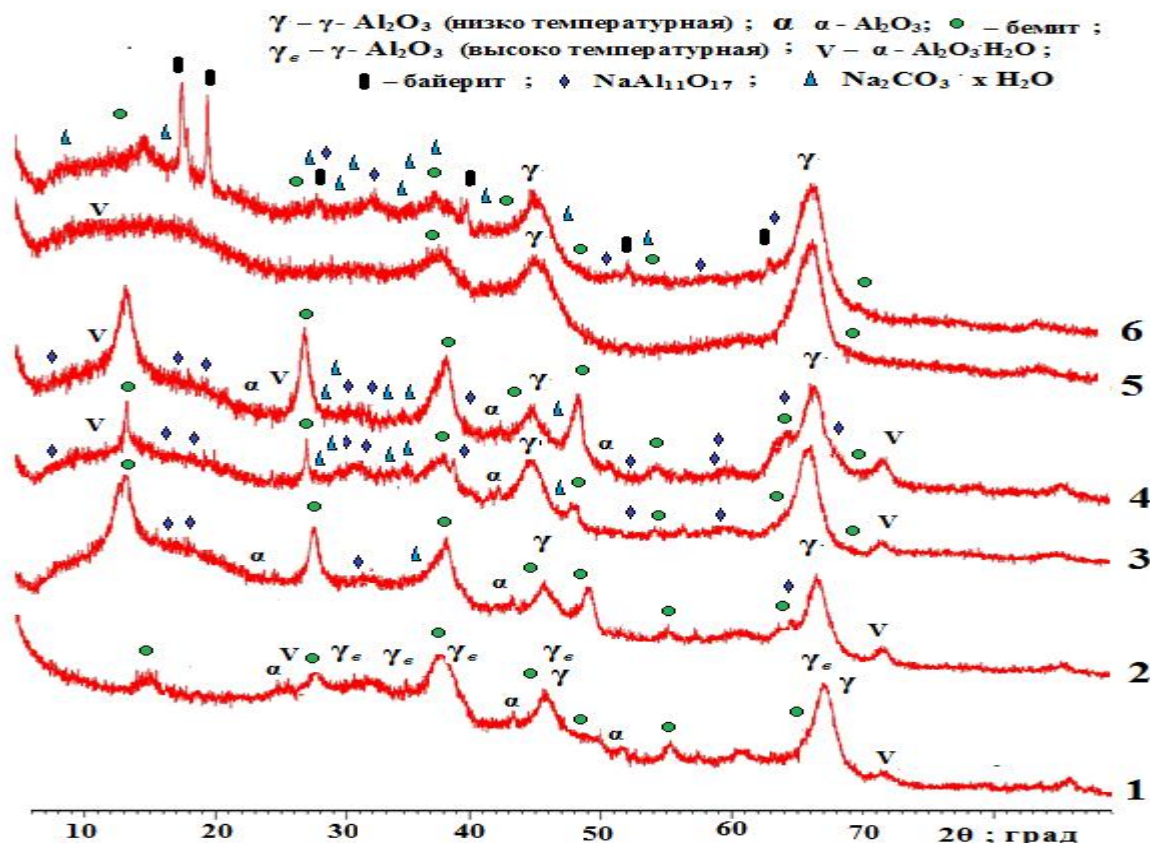
Диссертациянинг **«Модификацияланган алюмооксидли адсорбентларни синтез қилиш ва ўрганиш»** деб номланган тўртинчи бобда HCl ва бошқа нордон газларни ҳамда Бухоро НКИЗ даги бензин ва бошқа нефть фракцияларини гидротозалаш қурилмаси учун хомашё – таркибида водород тутган риформинг газининг тозалашга мўлжалланган маҳаллий адсорбентини тайёрлаш технологиясини яратишга бағишланган. HCl адсорбентини тайёрлаш учун эҳтимолдаги бошланғич хомашё манбалар (донадорланган ИААШ ва импорт алюминий оксидлари АН ва F200) физик-кимёвий характеристикаларини ўрганиш шуни кўрсатди-ки, намуналар ичида ИААШ текстураси, тегишли термокимёвий қайта ишловдан сўнг, SAS-857 ва AxTrap-860 импорт аналогларига, айниқса, солиштирма сирти (100-130 м²/г), кенг ғовакли структураси, ғовакларнинг эффектив радиуси (6-7 нм) бўйича қинроқ эканлиги аниқланди. АН ва F-200 алюминий оксидлари солиштирма сиртининг катталиги (280-300 м²/г) ва тор ғовакли структураси билан (эффектив радиуси 2,6-2,8 нм) ажралиб туради.

2-Расмда келтирилган таҳлил натижалари ИААШ ва AxTrap-860 фазовий таркибидаги ўхшашликлар (1 ва 4-дифрактограммалар) γ -Al₂O₃ (паст ҳароратли) ва бемит шаклидаги AlOОН, шу билан бирга қисман алюминий оксиднинг юқори ҳароратдаги модификациялари γ -Al₂O₃ (юқори ҳароратли); α -Al₂O₃ ва α -Al₂O₃·Н₂O таркибдаги фазовий ўхшашликларни кузатиш мумкин. Шуларни инобатга олган ҳолда HCl адсорбентини тайёрлаш учун таркибида кучсиз кристалланган бемитнинг миқдори юқори бўлган хомашё намуналари танланган.

2-Расмда келтирилган дифрактограммалар бўйича ИААШ таркибидаги бемит, AxTrap-860 га нисбатан кам кристалланган ҳолатдалиги, α -Al₂O₃ ва α -Al₂O₃·Н₂O лар фазалари нисбатан аниқроқ кўриниб турибди. ИААШ нинг сирт юзасига хемосорбцияланган, полимерланиш жараёнининг фаоллиги пасайган металлорганик титан ва ванадийли катализаторларини, юқори дисперс ҳолатда ва кам концентрацияли бўлиши оқибатида рентгенографик таҳлилга кўра аниқлаб бўлмади. ИААШ таркибида элемент ва кимёвий таҳлилга кўра, алюминий оксиддан ташқари яна қуйидагилар борлиги аниқланди: мас.%; Na₂O – 0,6 - 0,4; V₂O₅ – 0,11 - 0,52; TiO₂ – 0 - 0,6; SiO₂ – 0,52 - 1,43; CO₂ – 15,4-26,7; S – 0 - 0,02; Cl – 0,21-1,14; Na₂O. Янги AxTrap-860 нинг дифрактограммасида

натрий карбонат ва алюминатларга тегишли бўлган кичик интенсивли чизиқлар кузатилди ҳамда қуйидагилар аниқланди: Na_2O -4,0-8,0; Cl -0,2-0,6; SiO_2 -0,1-0,9.

Янги тайёрланган ва ишлатилган адсорбентларнинг электрон-зонд, рентгенофаза ва КР – спектроскопия биргаликдаги таҳлилари натижаларидауларнинг сиртдаги ($\approx 0,2$ мм), сирт олди қатлам ($\approx 0,5$ мм) ва ички хажми бўйича фазовий ва кимёвий таркибининг бир хил эмаслиги аниқланди.



1-ишлатилган адсорбент (ИААШ), 2-ИААШ NaOH нинг сувли эритмаси билан қайта ишланганидан сўнг, 3-ИААШ NaOH нинг сувли эритмаси билан қайта ишланганидан сўнг, 400°C да қиздирилган, NaOH нинг сувли эритмаси шимдирилган ва 200°C да қуритилган, (адсорбент Уз-АД-1) 4- Адсорбент АхТрап 860, 5- Алюминий оксиди АН: 6-адсорбент АН- Na (NaOH нинг сувли эритмаси шимдирилган ва 200°C да қуритилган).

2 – Расм. Алюминий оксид адсорбент намуналарининг дифрактограммалари.

Адсорбентлар грануларининг ички хажм дифрактограммалари янги адсорбентлар таркибидан амалда фарқ қилмайди, лекин ўрганилган адсорбентларнинг сирт юза қатламининг дифрактограммаларида қуйидаги фазаларга: $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($d = 11,28; 5,64; 4,45; 2,79; 2,682; 2,50; 2,408; 2,14; 2,035; 1,70; 1,66; 1,586; 1,41; 1,399; 1,36; 1,324; 1,258 \text{ \AA}$), NaAlO_2 ($d = 2,69; 2,62$ и $2,57 \text{ \AA}$), Na_2CO_3 ($d = 3,22; 2,961; 2,701; 2,604; 2,36; 2,252; 2,181; 1,950; 1,88; 1,71 \text{ \AA}$) тегишли бўлган чизиқлар аниқ кўриниб турибди.

АхТрап-860 нинг аналоги бўлган SAS-857 ниқисий ўрганишда риформинг қурилмасидаги саноат адсорберида бир неча йиллар давомида

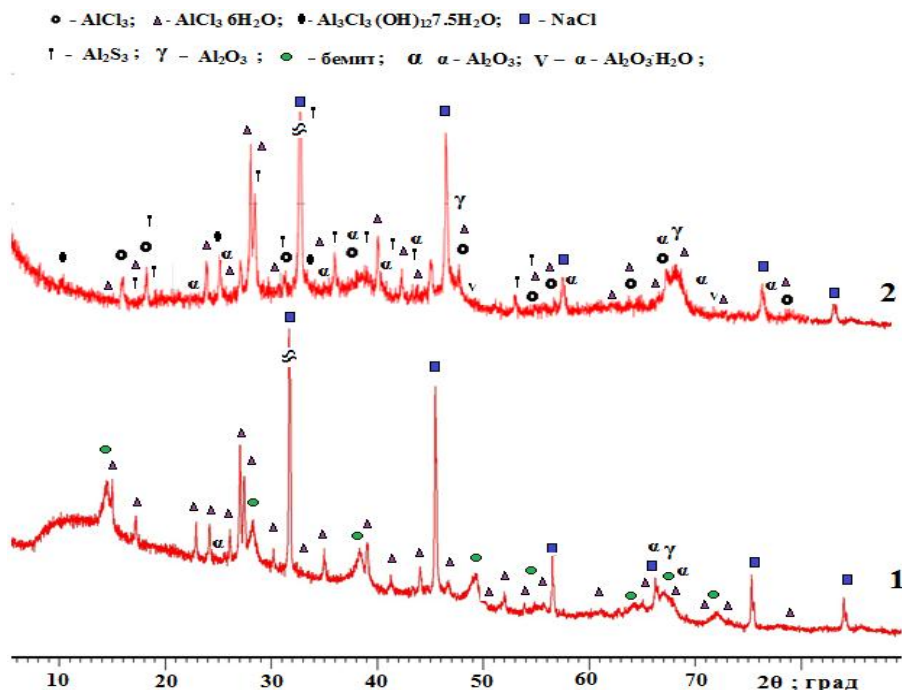
эксплуатация қилиш натижасида, унинг таркибида алюминийдан ташқари (% масс.) 3 -10Na, 6.3 - 45.7Cl, 1.1-1.8 S, шунингдек, 8-12 углерод (CO₂ га нисбатан ҳисобланганда)мавжудлиги аниқланди. Рентгенографик таҳлил натижасига кўра, ишлатилган SAS-857 таркибидаги натрий ва хлорнинг кўпгина қисми NaCl кристалл фаза кўринишида эканлиги қайд қилинди (3-расм, 2-дифрактограмма). Дифрактограммада AlCl₃·6H₂Oнинг етарли интенсив чизиқлари мавжудлиги, Al₃Cl₃(OH)₁₂·7.5H₂O ва сувсиз AlCl₃нинг кучсиз пиклари, AlOOH ва γ-Al₂O₃га таркибида водород тутган риформинг газидаги сув буғлари ва HCl таъсири натижаси деб ҳисоблаш мумкин.

Ишлатилган SAS-857 таркибидаги алюминий ва натрий хлоридларининг алюминий сульфидга нисбатан бир неча бор кўплиги, таркибида 15-25 ppm H₂O, 2-50 ppm HCl, 1 ppm H₂S бўлган риформинг газларинитозалашда ушбу адсорбентни HCl га нисбатан селективлигининг юқориликдан маълумот беради. Олинган натижалар асосида HCl ни самарали ютувчи адсорбентларни олиш учун ИААШ, АН ва F - 200 алюминий оксидини ишқорий модификациялаш зарурлиги ҳақида хулоса қилинди.

Хомашё манбааларидаги қўшимчаларнинг сифат ва миқдор таркибининобатга олиб уларни бир қатор реагентлар билан, сўнгра ҳарорат таъсирида қайта ишлаш орқали хлор ионларини металлорганик бирикмалари комплексларини қисман йўқотиш йўли орқали ИААШ нинг кимёвий таркибига керакли ўзгартиришлар киритилди. Хлор ионларини йўқотишнинг энг яхши усули, бу қиздирилмаган ИААШ ни натрий гидроксиднинг сувдаги эритмаси билан қайта ишлаш эканлиги аниқланди, бунда хлорнинг миқдори масса жиҳатидан 0,1-0,3% гача камайишига эришилди, яъни бунда хлор ионининг миқдори янги сотиб олинган АхТгар-860 адсорбентидаги миқдоргача, ванадий эса ўртача 0,08-0,31% гача камайди. Шавел кислотаси билан қайта ишлаш ванадийни тўлиқ йўқотди, лекин хлор ионларини ажратиб олиш даражаси 34% дан ошмади. ИААШни дистилланган сув, натрий карбонат ва бикарбонат эритмалари, ҳамда нитрат кислота билан қайта ишлаш орқали олинган натижалар қониқарли бўлмади.

ИААШ гранулаларини фақат NaOH эритмаси билан қайта ишлатилганидан сўнг, (кейинчалик ИААШ - Na) алюминий оксид моногидратининг реакцияга қобилиятли фазасининг қўшимча шаклланиши (2-расм, 2-дифрактограмма) ва бир вақтнинг ўзида ИААШ сирт юзасининг ишқорий модификацияланиши (Na₂O га ҳисоблаганда 1-2% гача) рўй берди. ИААШ NaOH эритмаси билан яна қайта ишланганида (кейинчалик АОА-Na) унинг фазовий таркиби АхТгар-860 дан деярли фарқ қилмай қолди (2-расм, 3 ва 4 дифрактограммалар). Шунга ўхшаб, F-200 ва АН гранулаларини бир мартаба ишқорий қайта ишлаш, қисман бемит ва яхши кристалланган байерит каби бошланғич намуналарда мавжуд бўлган, аморф фазани қайта ҳосил бўлишига олиб келди. Кенг спектраль пикнинг шаклига қараб таҳлил қилиш натижасида, сирт юзасида γ-Al₂O₃ фазасидан ташқари NaAl₁₁O₁₇ ва Na₂CO₃ лар ҳам борлиги аниқланди.

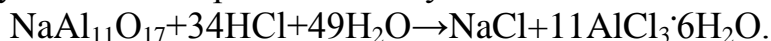
Ҳисоблаш йўли билан ўрганилаётган адсорбентлар аниқ фазаларини H_2O ва HCl ни кимёвий адсорбциялаш қобилиятлари аниқланди. Сув буғи иштирокида 1 г $\gamma-Al_2O_3$, 1,4 г дан кўп бўлмаган HCl ва 0,52 г H_2O ни, 1 г бемит ($Al(OH)_3$) 1,82 г дан кўп бўлмаган HCl ва 1,2 г H_2O ни хемосорбциялаш натижасида $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ҳосил бўлиши мумкин.



1- Уз-АД-1 адсорбенти - эксикатор методи билан хлор сиғимини аниқлаш тугатилганидан сўнг; 2- саноат адсорберида ишлатилган SAS-857 адсорбенти.

3-Расм. Адсорбент намуналарининг дифрактограммалари.

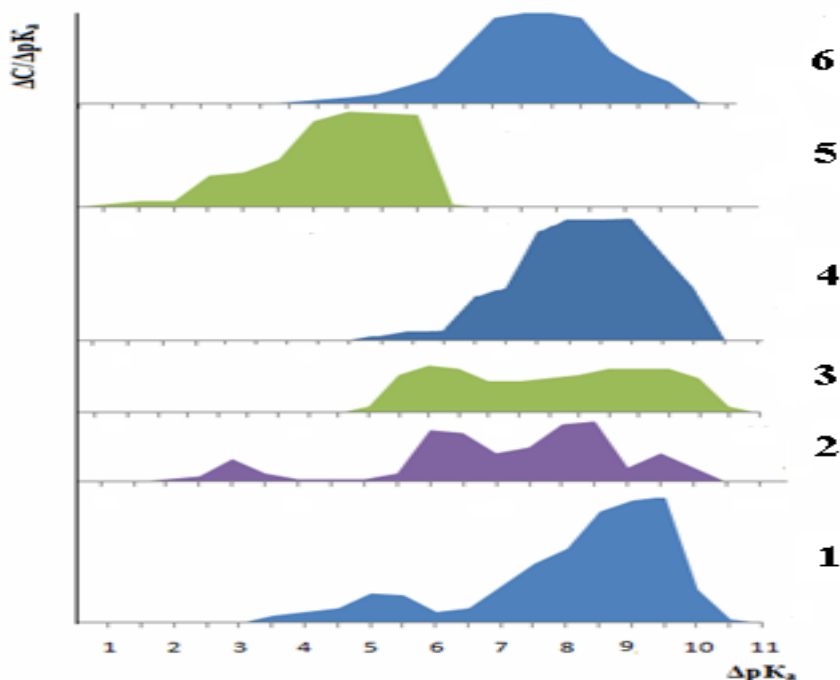
3-расмдаги 2 – дифрактограммадан кўриниб турибдики, $\gamma-Al_2O_3$ нинг сирт юзасида HCl нинг хемосорбцияси натижасида $AlCl_3$ фазасининг шаклланиши жуда оз даражада содир бўлади. 1 г Na_2O ишқорий модификатор Na_2CO_3 фазаси кўринишида 1,6 г дан кўп бўлмаган HCl ни ютиш қобилиятига эга, у ҳолда $NaAl_{11}O_{17}$ фазаси таркибидаги 1 г Na_2O 39,8 г гача HCl ва 28,2 г H_2O ни қуйидаги реакция бўйича хемосорбциялаши мумкин:



Шундай қилиб, HCl ни сув иштирокида фаол боғлаш қобилиятига эга бўлган $NaAl_{11}O_{17}$ бирикмаси, адсорбентларни синтез қилишда мақсадли асосий фаза ҳисобланади.

Сотиб олинган AxTpar-860 ва ИААШ ни $NaOH$ эритмаси билан икки марта қайта ишлаш орқали тайёрланган АОА – Na адсорбентининг сирт хоссаларидаги ўхшашлик муҳим омиллардан ҳисобланади (4-расм) Ишқор эритмаси билан биринчи ишлов берилганидан сўнг ўртача кучли кислотали марказларнинг ($pK_a = 1,5 \div 4$) йўқолиши ва $NaOH$ нинг максимал концентрацияси билан яна қайта ишлов берилганида эса, асосли марказларнинг $pK_a = 8 \div 9,5$ катта миқдорлари шаклланиши аниқ кўриниб турибди. АН ва BASF га $NaOH$ билан бир мартаба ишлов берилганида ҳам шунга яқин натижалар олинган.

Ўрганилган Na-Al₂O₃ адсорбентларнинг адсорбцион характеристикалари натижалари, уларнинг HCl нинг ютиш фаоллиги сирт NaAl₁₁O₁₇ фазасининг шаклланган миқдорига ва мос равишда сотиб олинган ва синтез қилинган адсорбентларнинг асосий хоссаларига (pKa=8÷9,5) боғлиқлигини етарли даражада тасдиқлади. (2-жадвал).



1 – янги AxTrap-860; 2 – ИААШ ишлатилган адсорбент; 3 – ИААШ NaOH нинг сувли эритмаси билан қайта ишланганидан сўнг; 4 – ИААШ NaOH нинг сувли эритмаси билан қайта ишланганидан сўнг, 400⁰С гача қиздирилган, NaOH нинг сувли эритмаси шимдирилган ва 200⁰С да қуритилган (АОА-Na адсорбенти); 5 – янги АН; 6 – АН NaOH нинг сувли эритмаси шимдирилгандан сўнг ва 200⁰С да қуритилган (АН-Na адсорбенти);

4-Расм. Кислота – асосли марказларнинг адсорбентлар сиртида дифференциал тақсимланиши (150-200⁰С да азот оқимида қуритилган).

2-жадвал

Оксид алюминийли адсорбентларнинг статик сорбциялаш сиғими

Адсорбент	36 % HCl; г HCl/100г (гH ₂ O/100г)				
	1 сутка	2 сутка	3 сутка	6 сутка	10 сутка
AxTrap 860	15,6 (0,36)	20,6(0,6)	21,3 (4,7)	24,3 (12,3)	28,0(17,3)
АН-Na	14,2(0,37)	18,5(0,7)	19,5(4,6)	21,7 (13,1)	25,8 (21,5)
F 200-Na	15,7 (0,36)	19,8 (0,8)	20,0 (4,8)	22,9 (12,9)	27,6 (19,0)
Уз-АД-1	14,7(0,40)	20,2(0,8)	20,4(5,3)	21,2 (13,8)	27,3 (18,8)

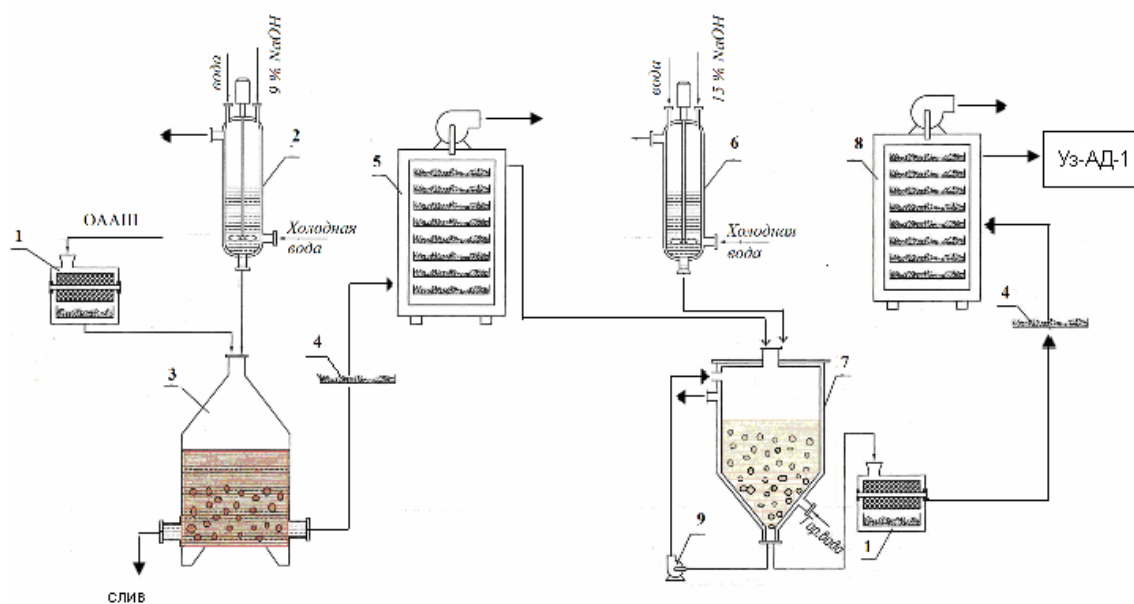
2– жадвалдаги маълумотлар тафсилига кўра, адсорбентлар намуналари намлик ва HCl бўйича яқин сорбциялаш сиғимига эга. Уз-АД-1 адсорбентининг

сиғими, импорт қилинадиган алюминий оксидлари АН (Россия) ва F-200 (BASF) фойдаланиб олинган адсорбентлар даражасида эканлиги ва АхТрап 860 адсорбентига яқинлиги кўриниб турибди

3-жадвал

Оксид алюминийли адсорбентларнинг динамик сорбциялаш сиғими

Чизиқли тезлик 3,25 см/сек, чиқим 0,3 л/мин; HCl концентрация 65-77 мг/м ³ ; 20°C						
Адсорбент	Хажмий тезлик, соат ⁻¹	Қатлам баландлиги, см	Адсорбент хажми; см ³ (г)	Химояланиш вақти; мин	Динамик фаоллиги, %	
					HCl	H ₂ O
АхТрап 860	1170	1	1,54 (1,23)	37	0,8	2,6
	2900	4	6,16 (4,8)	82	1,2	3,8
	11700	10	15,4 (12,3)	160	3,5	11,2
Уз-АД-1	1170	1	1,54 (1,23)	24	0,72	2,5
	2900	4	6,16 (4,8)	60	1,1	3,7
	11700	10	15,4 (12,3)	147	3,2	10,1



1 – элак; 2 – ювувчи эритмани тайёрлаш идиши; 3 – ювиш учун идиш;
4 – противинлар; 5 – қиздирув печи; 6 – эритма тайёрлаш идиши;
7 – шимдиргич; 8 – қуритув печи; 9 – насос.

5 – Расм. Уз-АД-1 алюмооксид адсорбентни ишлаб чиқариш қурилмасининг технологик схемаси.

3 – Жадвалда келтирилган маълумотлар асосида бир хил шароитда (HCl концентрацияси ва чизиқли тезликнинг етарли даражада юқорилиги) ўлчанган Уз-АД-1 адсорбентининг динамик сорбциялаш сиғими чет эл АхТрап 860 адсорбенти билан солиштирилганида, олинган натижалар фарқи 10% дан ошмаслиги хақида хулоса қилиш мумкин.

Институтнинг синов-ишлаб чиқариш бўлимида янги Уз-АД-1 адсорбентини ишлаб чиқариш технологик линияси ўрнатилган.(5 - расм) ва адсорбент чиқариш технологияси муқобиллаштирилган.

Олинган натижалар асосида адсорбентни ишлаб чиқариш учун синов-саноат технологик регламенти яратилган ва синов-саноат партияси (100 кг) ишлаб чиқарилган .

Риформинг газларини HCl дан тозалаш учун ишлаб чиқилган янги адсорбентни саноатга тадбиқ этиш иқтисодий самараси 1,2 млрд. сумдан ошиқлиги ҳисобланган.

ХУЛОСАЛАР

1. NaA ва K,NaA цеолитларни маҳаллий минерал хомашё,(иссиқликда қайта ишланган) бирламчи Ангрен каолини (AKF-78) асосида, бошланғич кристаллар иштирокида, ишқорий кристаллаш ва якуний ион алмаштириш орқали олиш усули тавсия этилди.

2. Олинган натижалар асосида, намлик бўйича сорбциялаш сиғими чет эл аналогларидан қолишмайдиган,(20,0 г/100г) маҳаллий K, NaA цеолит адсорбенти олиш технологияси тавсия этилди.

3. Тижорат ва ишлатилган алюминий оксиди адсорбентларини кимёвий ва фазовий таркиблари, ҳамда юза хоссалари тадқиқот натижалари асосида, полиэтилен эритмасини тозалаш жараёнида ишлатилган Al_2O_3 ни модификацияланиб, унинг асосида янги , HCl бўйича сорбцион сиғими юқори бўлган, юзасида $Na Al_{11}O_{17}$ фазали адсорбентлар олиш тафсия этилди.

4. Олинган натижалар асосида ишлатилган Al_2O_3 асосида олинган янги маҳаллий адсорбентни HCl ва H_2O бўйича сорбциялаш хажми AxTrap860 чет эл адсорбентни кига яқинлиги ва уни бемалол алмаштириш мумкинлиги изоҳланади.

5.Риформинг қурилмаларидан чиққан водород газини юқори даражада нордон чиқинди ва намликдан тозалашни таъминлайдиган янги маҳаллий Уз-АД-1 адсорбент олиш технологияси УзКФТИИ синов – ишлаб чиқариш бўлимида амалиётга тадбиқ этилган.

6. Технологик газларни конденционлаш учун адсорбентлар ишлаб чиқиш технологиясини яратилди

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

**УЗБЕКСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ХИМИКО-
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.СУЛТАНОВА**

САЙИДОВ УЛУГБЕК ХУСАНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ
КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ**

**02.00.08- «Химия и технология нефти и газа»
(технические науки)**

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

Ташкент – 2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.1.PhD/T558.

Диссертация выполнена в Узбекском научно-исследовательском химико-фармацевтическом институте.

Автореферат диссертации 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.ziynet.uz).

Научный руководитель:	Юнусов Мирахмад Пулатович доктор технических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Икрамов Абдувахаб Икрамович доктор технических наук, профессор Ли Роберт Чанирович доктор технических наук
Ведущая организация:	Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 года в «___» часов на заседании Научного совета DSc. 27.062017.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г.Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (+99871)244-79-21, факс: (+99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@mail.ru.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №___, с которой можно ознакомиться в ИРЦ(100011, г.Ташкент, Шайхонтахурский район, ул.А.Навои, 32. Тел.:(99871) 244-79-20).

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

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 всем мире для очистки различных газов, применяющихся в широких масштабах в нефтегазовой, химической, пищевой и машиностроительной отраслях, применяются алюмооксидные и цеолитные адсорбенты. В этой связи уделяется большое внимание научно-исследовательским работам, посвященным расширению сфер их применения, повышению рентабельности и конкурентоспособности производства.

В мире проводятся научно-исследовательские работы по разработке технологии получения современных нанопористых алюмооксидных и цеолитных адсорбентов для процессов адсорбции и кондиционирования, удаления влаги, сернистых и хлорсодержащих соединений и других нежелательных примесей из состава природного и различных технологических газов, повышению кратности адсорбционно-десорбционных циклов, осуществлению процессов регенерации при пониженных температурах и давлениях, стабилизации соотношения компонентов с целью повышения объема эффективных пор, изучению термокинетических свойств процессов десорбции.

В нашей стране внедряется ряд новых технологий, направленные на разработку новых импортозамещающих отечественных адсорбентов и катализаторов на основе местного сырья и промышленных отходов, улучшению энергетической рентабельности продукции нефте- и газоперерабатывающих предприятий. 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»². В этой связи разработка новых технологий производства местных адсорбентов, сравнение их показателей с мировыми аналогами, а также повышение объема экспорта является весьма актуальной.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указах и постановлениях Президента Республики Узбекистан: от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «Стратегия действия 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), углубление локализации производств направленных на импортозамещение», от 21 сентября 2018 года № УП-5544 «Об утверждении Стратегии инновационного развития Республики Узбекистан на 2019 – 2021 годы»,

²Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

от 7 мая 2018 года № ПП-3698 «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 других нормативных документов, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетным направлениям развития науки и технологий VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Научные исследования в области получения адсорбентов для кондиционирования технологических газов от нежелательных примесей проводились: Бреком Д, Лapidусом А.Л., Рабо Д., Павловым А.М., Патрикеевым В.А., Буленсом М., Казаковым А.К., Bekkum H.V., Marafi M., Мирским Я.В., Мегедь Н.Ф., Юнусовым М.П., Турабджановым С.М., Дадаходжаевым А.Т., Мансуровой М.С. и др.

Ими разработаны технологии синтеза цеолитов с использованием природного кремнезема благоприятного минералогического состава, синтеза алюмооксидов на основе глинозема, получения эффективных высокодисперсных адсорбентов на основе доступного и сравнительно дешевого местного сырья.

Вместе с тем, проводятся научные исследования по выявлению механизма адсорбции-десорбции полярных и неполярных веществ из газовой фазы цеолитами и оксидами алюминия, разработке методов синтеза Zn, Fe, Ca, Na-содержащих хемосорбентов для поглощения кислых примесей, получению металлополимерных композитов и адсорбентов со стойкой к воздействию внешней среды текстурой, выпуску альтернативной продукции путем рационального использования вторичного сырья и промышленных отходов, а также оптимальных адсорбентов, эффективно работающих в газовой и жидкой средах.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Узбекского научно-исследовательского химико-фармацевтического института в рамках научного проекта БА-А-12-007 «Разработка технологии производства отечественного адсорбента-поглотителя хлористого водорода» (2017-2018 гг.) и хозяйственного договора № 6461-978 «Разработка технологии синтеза тонкопористого цеолита для обеспечения углубления переработки и очистки газов на предприятиях НХК «Узбекнефтегаз» (2015 – 2016 гг.).

Целью исследования является разработка технология производство адсорбентов для кондиционирования технологических газов.

Задачи исследования:

исследование фракционного, минералогического и химического состава глинистого сырья Ангренского месторождения и условий его подготовки для синтеза порошкообразных и гранулированных NaA и K, NaA цеолитов;

определение физико-химических свойств алюмооксидного адсорбента – отхода процесса полимеризации Шуртанского газохимического комплекса (ГХК);

разработка методов модифицирования алюмооксидного адсорбента;

выявление устойчивости к термодеструкции и гидравлическому сопротивлению, изменения объема пор при сорбционном процессе, динамической и статической обменной емкости, и физико-химических свойств полученных алюмооксидных и цеолитных адсорбентов;

разработка адсорбентов для кондиционирования технологических газов из местных сырьевых ресурсов.

Объектом исследования являются Ангренский каолин, оксиды алюминия и их модифицированные виды, отработанные адсорбенты, технологические газы.

Предметом исследования является синтезированные адсорбенты, процессы их применения, модельные и реальные газовые смеси в процессах кондиционирования.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы физико-химические характеристики образцов адсорбентов изучены на дифрактометре Дрон-3, сканирующем электронном микроскопе «EVO-MA10», спектрофотометре «Hitachi-330», дериватографе Q-1500 D, фотоколориметре КФК-2. Сорбционные характеристики адсорбентов изучали эксикаторным методом и на лабораторной проточной установке в динамическом режиме.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработан метод получения порошкообразных и гранулированных адсорбентов на основе химического, минералогического и фракционного состава Ангренского каолина;

выявлены физико-химические свойства алюмооксидного адсорбента, отработанного в процессе полимеризации Шуртанского ГХК;

созданы адсорбенты для кондиционирования технологических газов на основе местного сырья;

разработаны адсорбенты путем грануляции и модифицирования гидрата оксида алюминия, отработанного в производстве полимера Шуртанского ГХК;

разработаны методы получения эффективных цеолитов для осушки технологических газов на основе обогащенного Ангренского каолина.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

создана технология получения отечественного гранулированного K,NaA цеолитового адсорбента, не уступающему импортному аналогу – 3A Linde (США);

разработана технология отечественного алюмооксидного адсорбента (АОА-Na), близкой по адсорбции HCl к импортному аналогу AxTrap-860, на базе Al₂O₃, отработанного в производстве полиэтилена.

Достоверность результатов исследования базируется на данных, полученных с применением современных физико-химических исследований в условиях реальных промышленных производств, не противоречащих

современным научным представлениям о процессах адсорбции полярных веществ.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в разработке научных основ состава и технологии синтеза цеолитов типа А из местного минерального сырья с повышенным содержанием гидрослюдов – эффективных осушителей технологических газов; разработкой технологии получения адсорбента АОА-На из ОААШ с хлороемкостью, приближающейся к импортному аналогу – AxTrap-860.

Практическая значимость заключается в разработке технологии получения более дешевых отечественных высокоэффективных, импортозамещающих, конкурентоспособных и дешевых цеолитовых и алюмооксидных адсорбентов из местных сырьевых ресурсов.

Внедрение результатов исследования.

На основе полученных научных результатов по разработке соответствующих адсорбентов кондиционирования технологических газов:

внедрена разработанная технология производства цеолитных (NaA; K, NaA) и алюмооксидных (Уз-АД-1) адсорбентов на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) (справка АО «Узбекнефтегаз» от 9 декабря 2019 года №03/17-5/26-524). В результате появилась возможность производства адсорбентов для очистки технологических газов на базе местного сырья;

внедрен разработанный алюмооксидный адсорбент в реактор адсорбера установки риформинга на Бухарском НПЗ (справка АО «Узбекнефтегаз» от 9 декабря 2019 года №03/17-5/26-524). В результате появилась возможность локализовать импортируемого из-за рубежа адсорбента для очистки газов риформинга на 100 %.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследования были представлены и обсуждены на 5 международных и 3 республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 21 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 1 в зарубежном журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем основного текстового материала составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, определены цель и задачи исследования, характеризуются объекты и предметы, показано соответствие исследования

приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Излагаются 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 **«Вопросы кондиционирования технологических газов»** представлен обзор литературных материалов, где приведен анализ научно-технической и патентной информации по основным способам кондиционирования технологических газов, в зависимости от их предназначения. Основное внимание уделено перспективам селективного удаления паров воды и кислых примесей из углеводородных газов сорбентами на основе оксида алюминия и цеолитами. Рассмотрены технологические аспекты получения эффективных сорбентов из природного сырья, промышленных реагентов и техногенных отходов. На основе анализа современного состояния данного вопроса, патентной, зарубежной и республиканской научной литературы определена цель и задачи настоящей диссертационной работы.

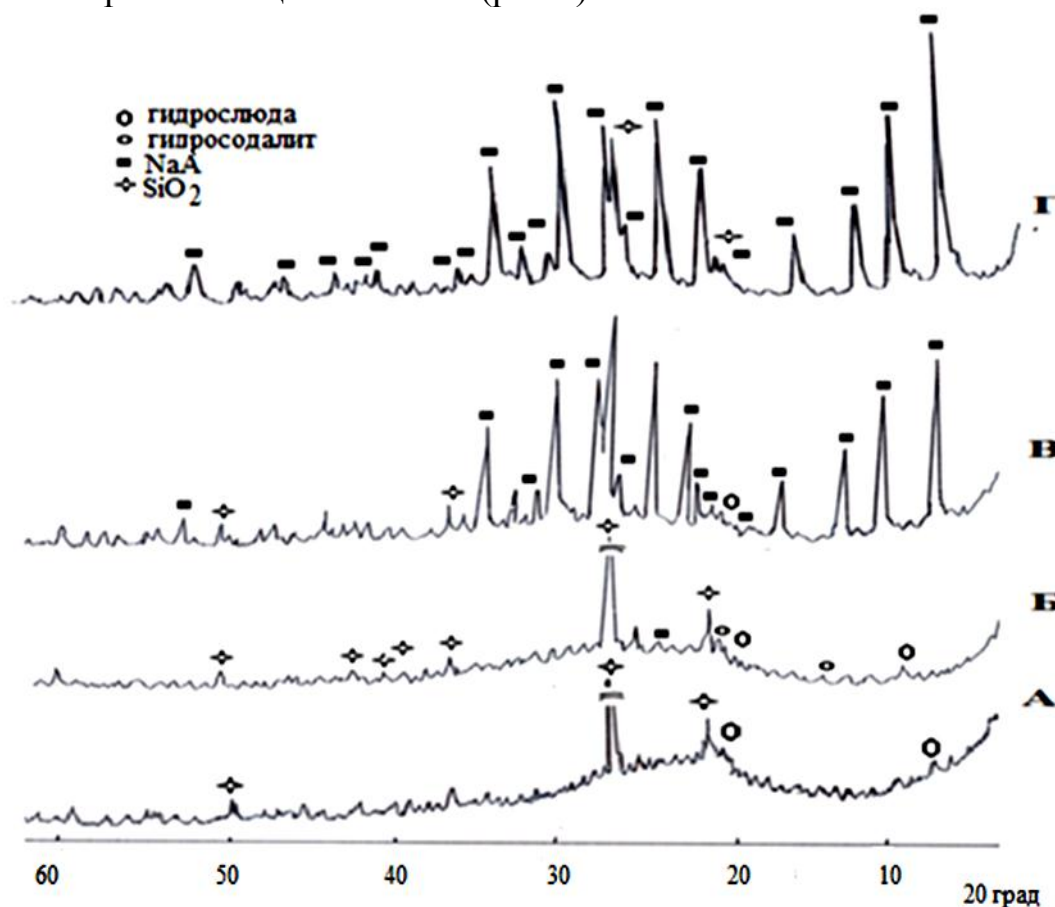
Во второй главе диссертации под названием **«Методы исследования сырья и полученных адсорбентов»** описана установка для определения сорбционных характеристик адсорбентов в динамических условиях адсорбции. Представлена информация по методам физико-химического анализа и приборам исследовании цеолитных и алюмооксидных адсорбентов. Для определения удельной поверхности, поровых характеристик и распределения пор по размерам выбран широко распространенный метод адсорбции жидкого азота. Для определения сорбционной активности синтезированных адсорбентов использован гравиметрический метод. Расчет произведен по разнице массы адсорбента после его взаимодействия с парами сорбата (эксикаторный метод). Динамическую емкость адсорбентов определяли на проточной установке. Для получения модельной газовой смеси с определенной концентрацией HCl , водород или воздух смешивали с газом насыщенным парами HCl в сатураторе с концентрированной соляной кислотой.

В третьей главе диссертации под названием **«Синтез и исследование цеолитных адсорбентов для кондиционирования технологических газов»** рассмотрены вопросы синтеза цеолитов NaA и K,NaA , ориентированных на осушку этиленового продукта. Получена характеристика минералогического и химического состава различных проб Ангренского каолина с размером частиц менее 63 мкм, а также отражено изменение его фазового состава в зависимости от режима термообработки.

В настоящее время в нашей республике для кондиционирования различных технологических газов, в том числе привезенных из-за рубежа жидкой нефти и углеводородных газов, применяются синтетические цеолитные адсорбенты. Учитывая наличие большого спроса предприятий на цеолитные адсорбенты и тот факт, что в Узбекистане налажен выпуск кристаллических

алюмосиликатов, имеет важное научное и практическое значение их производство на базе местного каолина.

Выявлено, что гидрослюда, присутствующие в обогащенном Ангренском каолине АКФ-78, препятствуют щелочному превращению термообработанного каолинита в кристаллы цеолита NaA (рис.1).



А- исходного термообработанного каолина АКФ-78, Б -синтезированной цеолит NaA: в порошке без затравки, В- в порошке с затравкой, Г-гранулированного с затравкой без связующего.

Рис. 1. Дифрактограммы цеолитов.

Как следствие, без применения затравки формируется в основном фаза SiO_2 и некоторое количество гидросодалита. Эти образцы отличались низкой сорбционной емкостью по парам воды и высокой по бензолу, что свидетельствовало о развитой вторичной пористости полученного адсорбента. Экспериментально доказана перспективность применения в качестве затравочных кристаллов цеолита А, полученных термической регенерацией адсорбента, отработанного в процессе очистки природного газа. Этот технологический прием позволил получить порошкообразный цеолит А в Na- и К, Na- формах, обладающих высокой сорбционной емкостью по парам воды и низкой по бензолу (табл. 1).

Чтобы избежать отрицательного влияния гидрослюд в составе АКФ-78, улучшить пластичность массы для формовки полуфабриката экструзией и обеспечить высокую степень кристаллизации гранул в щелочном растворе в цеолит NaA, был отработан ряд технологических стадий: время и способ

помола каолина и обработанного цеолита СаА для получения максимального выхода соответствующих целевых фракций, режима термообработки компонентов формовочной массы (каолина при 560-570⁰С) и осуществлена оптимизация химического состава реакционной смеси.

Таблица 1

Сорбционные характеристики образцов цеолитных сорбентов

Образец гранулы	Условия получения			Механическая прочность; кгс/гранулу	Сорбционная емкость; Гадсорбата/100 Г сорбента		
	Заправка	Пластификатор, (модификатор вторичной пористой структуры)	Время кристаллизации; час		Воды при относительном водосодержании φ; %		Бензола из насыщенных паров
					34-40	≈ 100	
NaA; гранулы	CaA	(модификатор)	4	5.9-7.0	28.0	28.0-32.0	-
K, NaA; гранулы	CaA	(модификатор)	4	5.5-6.5	22.5	28.0	-
NaA; гранулы	CaA	K-4 с метасиликатом натрия (модификатор)	4	7.7-9.2	26.0	29.0	-
NaA; гранулы	CaA	Водно-спиртовый раствор пектина	4	8.0-9.0	25.0	31.0	8.5
NaA; гранулы	CaA	Водно-спиртовый раствор пектина (модификатор)	4	7.5-8.0	24.0	28.0-31.0	6.0
NaA; гранулы	CaA	Карбамидно-формальдегидная смола	6	8.0-9.5	21,8	21,8-24,0	5.0
K, NaA; гранулы	CaA	Водно-спиртовый раствор пектина (модификатор)	5	7.0-8.5	22,0	22.5-24.0	-
K, NaA	Linde (США)			порошок		28,5	-
KA	Linde (США)			порошок		23,0	-

При подборе пластификатора было установлено, что натриевая форма карбоксиметилцеллюлозы, улучшая формируемость гранул, сильно замедляла скорость кристаллизации цеолитной фазы и увеличивала долю аморфного кремнезема в продукте. Лучшие результаты были достигнуты сочетанием добавок: водно-спиртового раствора пектина, в качестве пластификатора, и водного раствора аммиака, в качестве модификатора вторичной пористой структуры.

Показано, что особого внимания заслуживает температурный режим стадии выдержки и кристаллизации сформованных гранул в растворе NaOH, условия промывки готовых гранул, сушка и последующая термообработка. Найдено, что частичную замену ионов Na⁺ на K⁺ в гранулированном цеолите NaA целесообразно осуществлять прямым ионообменом в водном растворе хлорида калия, так как позволяет получать адсорбент, содержащий

преимущественно основные центры с $pK_a \geq +9.3$ и незначительное количество очень слабых кислотных центров с $pK_a \approx +6$. Этот фактор, наряду с малым объемом вторичных пор благоприятен для осушки углеводородных газов, содержащих непредельные соединения.

Таким образом, цеолитные адсорбенты, полученные из обогащенного Ангренского каолина по технологии щелочной кристаллизации NaA в гранулах без связующего, обладают хорошей сорбционной емкостью по парам воды и могут быть рекомендованы для осушки различных технологических газов. Сорбционная емкость K, Na – обменной формы разработанных цеолитных адсорбентов не уступает импортным аналогам, а отсутствие развитой системы вторичных пор и кислотных центров способствует предотвращению быстрого закоксовывания адсорбента при кондиционировании этиленового продукта.

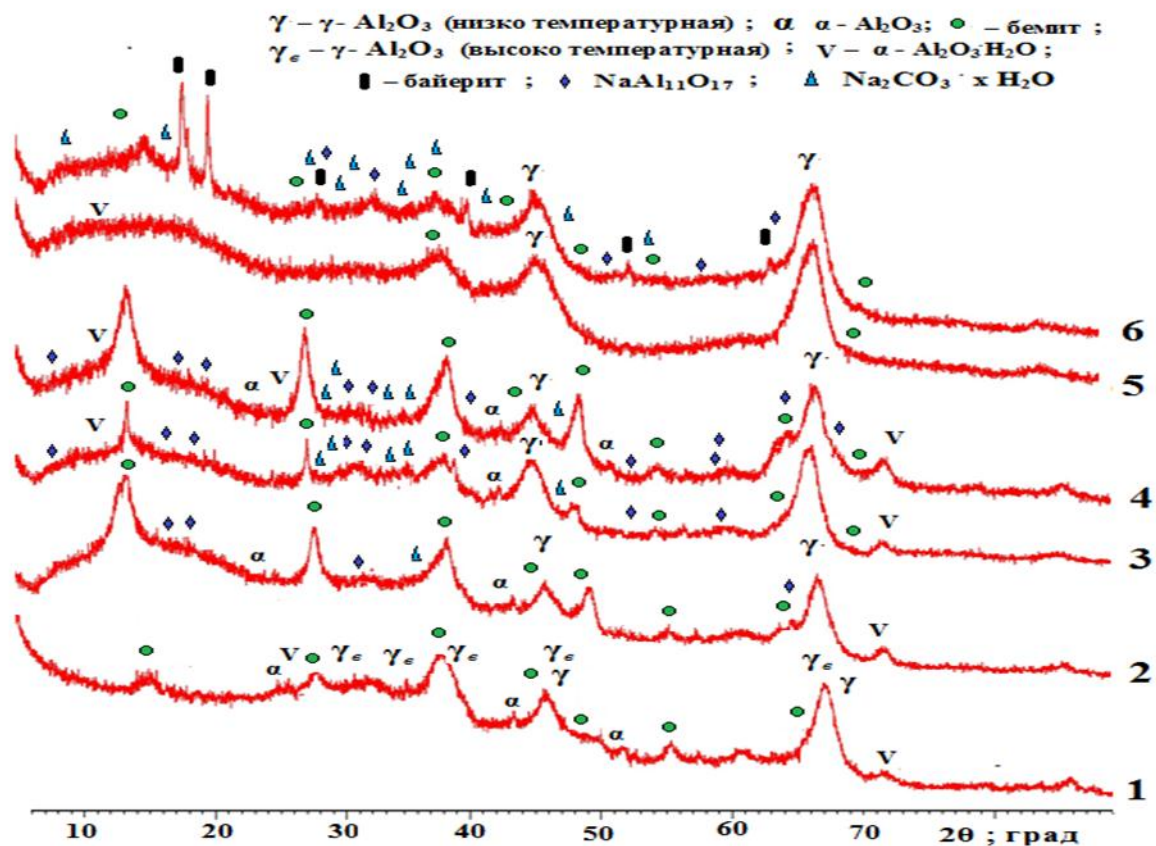
Четвертая глава под названием **«Синтез и исследование модифицированных алюмооксидных адсорбентов»** посвящена разработке технологии приготовления отечественного адсорбента HCl и других кислых газов, ориентированного на кондиционирование водородсодержащего газа риформинга – сырья для установки гидроочистки бензина и других нефтяных фракций на Бухарском НПЗ. Исследование физико-химических характеристик вероятных источников исходного сырья для приготовления адсорбента HCl (гранулированных ОААШ и импортных оксидов алюминия АН и F 200) выявило, что среди изученных образцов текстура ОААШ, после соответствующей термохимической обработки, наиболее близка к импортным аналогам SAS-857 и AxTrap-860, а именно удельная поверхность в пределах 100-130 м²/г и широкопористая структура с эффективным радиусом пор около 6-7 нм. Исходные оксиды алюминия АН и F-200 отличались тонкопористой структурой с эффективным радиусом пор 2.6-2.8 нм и удельной поверхностью 280-300 м²/г.

Из рис. 2 следует сходство фазового состава ОААШ и AxTrap-860 (дифрактограммы 1 и 4), представленного γ -Al₂O₃ (низко температурная) и AlOOH в форме бемита, а также некоторым количеством высокотемпературных модификаций оксида алюминия: γ -Al₂O₃ (высоко температурная), α -Al₂O₃ и α -Al₂O₃·H₂O. Степень окристаллизованности бемита в составе ОААШ и содержание α -Al₂O₃ варьируется от поставки к поставке, для получения адсорбента HCl выбраны образцы с повышенным содержанием слабо окристаллизованного бемита.

Судя по уширению линий, бемит в составе ОААШ, представленного на рисунке 2, находится в менее окристаллизованном состоянии, чем в AxTrap-860, где также более четко проявляются фазы α -Al₂O₃ и α -Al₂O₃·H₂O.

Деактивированные металлорганические ванадий- и титан-хлоридные катализаторы полимеризации, хемосорбированные на поверхности ОААШ в процессе его промышленной эксплуатации, находятся в высокодисперсном состоянии и вследствие малой концентрации рентгенографически не идентифицированы. Согласно результатам элементного и химического анализа ОААШ, помимо оксида алюминия, содержит следующие примеси, масс. % в

пересчете на: Na_2O –0.6-0.4, V_2O_5 – 0.11-0.52, TiO_2 – 0-0.6, SiO_2 – 0.52-1.43, CO_2 – 15.4-26.7, S – 0-0.02, Cl–0.21-1.14, а AxTrap-860: Na_2O –4.0-8.0, Cl–0.2-0.6, SiO_2 – 0.1-0.9.



1-Исходный отработанный адсорбент (ОААШ), 2-ОААШ после обработки водным раствором NaOH, 3-ОААШ после обработки водным раствором NaOH, прокаливания 400°C , пропитки водным раствором NaOH и сушки 200°C (адсорбент Уз-АД-1), 4-адсорбент AxTrap-860, 5-оксид алюминия АН: (исходный), 6-адсорбент АН-Na после пропитки водным раствором NaOH и сушки 200°C .

Рис.2. Дифрактограммы образцов адсорбентов.

Сочетанием методов электронно-зондового, рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии отдельно поверхностного ($\approx 0,2$ мм), приповерхностного ($\approx 0,5$ мм) слоев и внутреннего объема установлена неоднородность химического и фазового состава по срезу гранул свежих и отработанных адсорбентов. Дифрактограммы внутреннего объема гранул адсорбентов практически не отличались от валовых, но в дифрактограммах поверхностного слоя трех изученных адсорбентов отчетливо были видны линии, однозначно отнесенные к фазам $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($d = 11,28; 5,64; 4,45; 2,79; 2,682; 2,50; 2,408; 2,14; 2,035; 1,70; 1,66; 1,586; 1,41; 1,399; 1,36; 1,324; 1,258 \text{ \AA}$), и NaAlO_2 ($d = 2,69; 2,62$ и $2,57 \text{ \AA}$), Na_2CO_3 ($d = 3,22; 2,961; 2,701; 2,604; 2,36; 2,252; 2,181; 1,950; 1,88; 1,71 \text{ \AA}$).

В отличие от ОААШ и AxTrap-860, в дифрактограммах импортных свежих оксидов алюминия АН и F-200, линии от окристаллизованной фазы γ - Al_2O_3 несколько уширены, а широкое гало в области межплоскостных расстояний

7-3 Å указывает слабую окристаллизованность гидратированных форм оксида алюминия – бемита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Содержание примесей было значительно меньше и не превышало, в масс. %: Na_2O – 0.01, SiO_2 – 0-0.13, S – 0-0.02. Фазовый состав и выраженные кислотные свойства поверхностного слоя и объема гранул были идентичны.

Исследование химического состава SAS-857, аналога AxTrap-860, после нескольких лет эксплуатации в промышленном адсорбере установки риформинга выявило, что кроме алюминия, он содержит (% масс): 3-10 Na_2O , 6.3 - 45.7 Cl, 1.1-1.8 S, а также 8-12 углерода в пересчете на CO_2 .

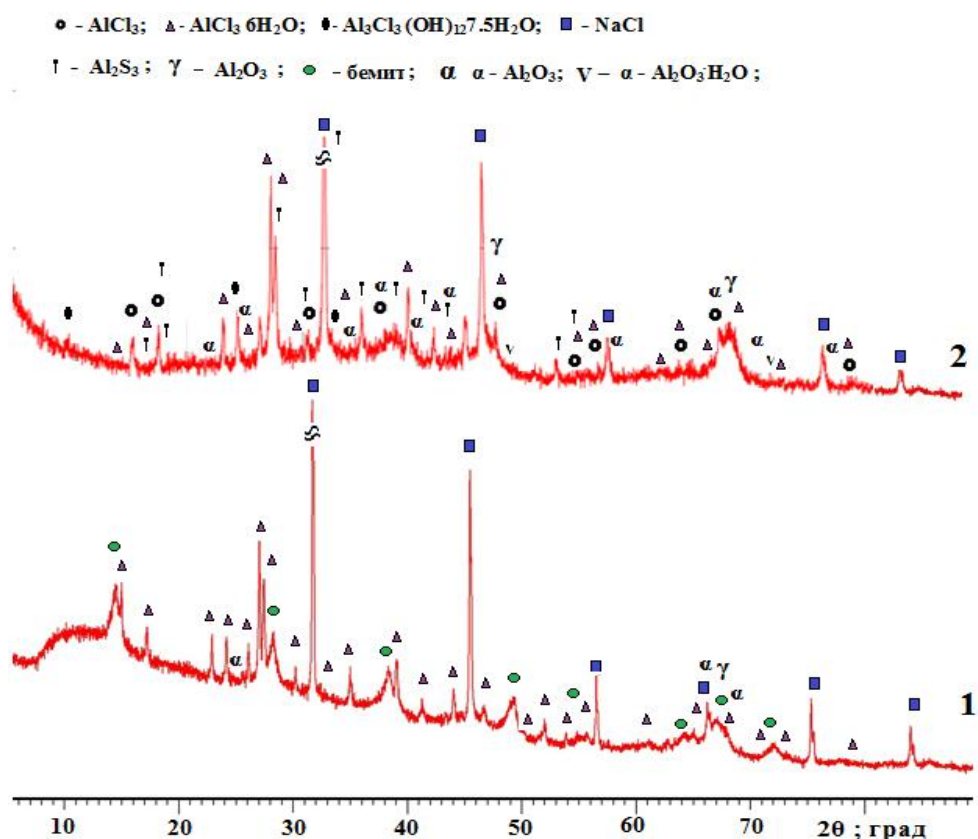
Рентгенографически установлено, что подавляющая часть хлора и натрия в составе отработанного SAS-857 находится в виде кристаллической фазы NaCl (рис. 3, дифрактограмма 2). Присутствие в дифрактограмме серии достаточно интенсивных линий от $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, наряду со слабыми пиками от $\text{Al}_3\text{Cl}_3(\text{OH})_{12}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ и безводного AlCl_3 обусловлено взаимодействием HCl и паров воды в водородсодержащем газе риформинга с AlOOH и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установленный нами факт явного преобладания хлоридов натрия и алюминия в составе отработанного SAS-857, по сравнению с сульфидом алюминия, свидетельствует о повышенной селективности этого адсорбента в удалении HCl из газов риформинга, содержащих 15-25 ppm H_2O , 2-50 ppm HCl, до 1 ppm. H_2S . На основании полученных результатов сделан вывод о необходимости щелочного модифицирования ОААШ и коммерческих оксидов алюминия АН и F-200 для получения эффективных поглотителей HCl.

Учитывая качественный и количественный состав примесей в сырьевых источниках, была предпринята попытка предварительно скорректировать химический состав ОААШ путем частичного удаления хемосорбированных комплексов металлоорганических веществ и хлор-ионов с помощью ряда реагентов и последующей термообработки. Выявлено, что хлор-ионы лучше всего удаляются при обработке не прокаленного ОААШ водным раствором гидроксида натрия, что позволило снизить содержание хлора до 0,1-0,3 масс. %, то есть до уровня свежего коммерческого адсорбента AxTrap-860, а ванадия в среднем до 0,08-0,31 %. Обработка щавелевой кислотой максимально удаляла примесный ванадий, но степень извлечения хлор-ионов не превышала 34 %. Результаты обработки ОААШ дистиллированной водой, растворами карбоната и бикарбоната натрия, а также азотной кислотой были хуже.

К тому же только после обработки гранул ОААШ раствором NaOH (далее ОААШ-Na) происходило дополнительное формирование фазы реакционно-способного моногидрата оксида алюминия (рис. 2, дифрактограмма 2) и одновременное щелочное модифицирование поверхности ОААШ (до 1-2 % в пересчете на Na_2O). Дифрактограмма после повторной обработки ОААШ раствором NaOH (далее АОА-Na) уже почти не отличалась от AxTrap-860 (рис. 2, дифрактограммы 3 и 4). Однократная аналогичная обработка гранул АН и F-200 приводила к преобразованию аморфной фазы, присутствующей в исходных образцах, частично в бемит и хорошо окристаллизованный байерит.

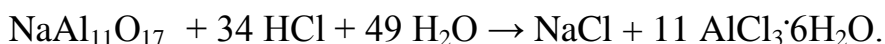
Анализ формы гало указывает на присутствие поверхностных $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ и Na_2CO_3 , помимо фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



1–адсорбента Уз-АД-1, после завершения определения хлоремкости эксикаторным методом, 2–адсорбент SAS-857, отработанного в промышленном адсорбере.

Рис. 3. Дифрактограммы образцов адсорбентов

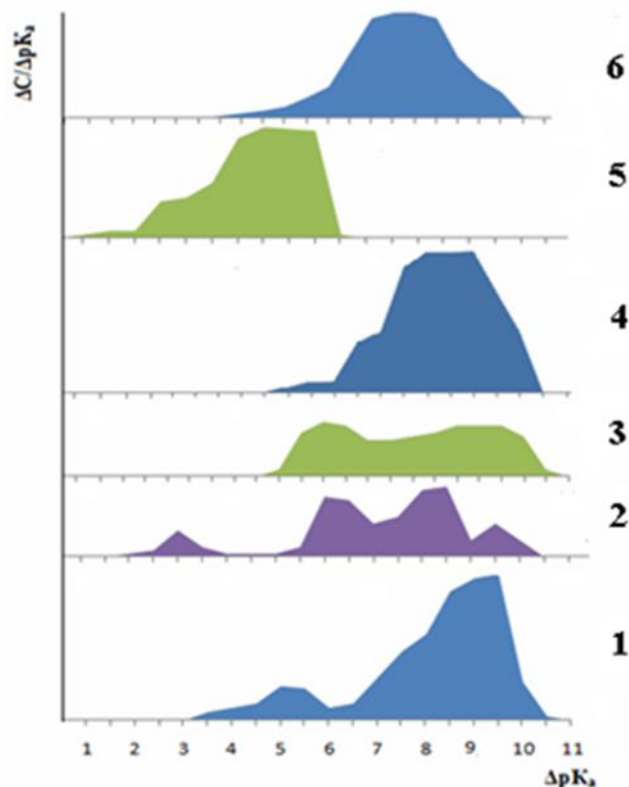
Расчетным путем была определена способность конкретных фаз, идентифицированных в исследуемых адсорбентах, к химической адсорбции HCl и H_2O из газовой фазы. В присутствии паров воды 1 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может хемосорбировать не более 2,14 г HCl и 0,52 г H_2O , а 1 г бемита (AlOOH) не более 1,82 г HCl и 1,2 г H_2O с образованием $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как видно из дифрактограммы 2 на рис. 3, хемосорбция HCl на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием безводного AlCl_3 , происходит в незначительной степени, из-за быстрого гидролиза и формирования фазы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1 г Na_2O щелочного модификатора в виде фазы Na_2CO_3 способен поглотить не более 1,6 г HCl , тогда как 1 г Na_2O в составе фазы $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ может хемосорбировать до 39,8 г HCl и 28,2 г H_2O по реакции:



Следовательно, целевой фазой при синтезе адсорбентов является соединение $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, способное активно связывать HCl в присутствии воды.

Важным фактором является сходство поверхностных свойств адсорбента АОА- Na , приготовленного двукратной обработкой ОААШ раствором NaOH и

коммерческого AxTrap-860 (рис. 4). Отчетливо видно исчезновение кислотных центров умеренной силы ($pK_a=1,5\div 4$) после первой обработки щелочным раствором и формирование большого количества основных центров при повторном нанесении NaOH с максимумом концентрации в области $pK_a=8\div 9,5$. Близкая картина получена и при однократном нанесении NaOH на АН и BASF.



1 – свежий AxTrap-860; 2 – ОААШ -отработанный адсорбент; 3 – ОААШ после обработки водным раствором NaOH; 4 – ОААШ после обработки водным раствором NaOH, прокаливания 400°C , пропитки водным раствором NaOH и сушки 200°C (адсорбент АОА-Na); 5 – свежий АН; 6 – АН после пропитки водным раствором NaOH и сушки 200°C (адсорбент АН-Na).

Рис. 4. Дифференциальное распределение кислотно-основных центров на поверхности адсорбентов, высушенных в токе азота при $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$. Результаты исследования адсорбционных характеристик $\text{Na-Al}_2\text{O}_3$ адсорбентов (табл. 2) выявили достаточно четкую зависимость степени поглощения HCl от количества сформировавшейся поверхностной фазы $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ и, соответственно основных свойств коммерческих и синтезированных адсорбентов.

Таблица 2

Статическая сорбционная емкость адсорбентов–поглотителей

Адсорбент	36 % HCl; г HCl/100 г (г H ₂ O/100 г)				
	1 сутки	2 суток	3 суток	6 суток	10 суток
AxTrap 860	15,6 (0,36)	20,6(0,6)	21,3 (4,7)	24,3 (12,3)	28,0(17,3)
АН-Na	14,2(0,37)	18,5(0,7)	19,5(4,6)	21,7 (13,1)	25,8 (21,5)
F 200-Na	15,7 (0,36)	19,8 (0,8)	20,0 (4,8)	22,9 (12,9)	27,6 (19,0)
Уз-АД-1	14,7(0,40)	20,2(0,8)	20,4(5,3)	21,2 (13,8)	26,3 (18,8)

Из данных табл. 2 следует, что образцы адсорбентов проявляют близкую сорбционную емкость по HCl и влаге. Емкость адсорбента Уз-АД-1 находится на уровне адсорбентов, полученных с использованием импортных оксидов алюминия АН (Россия), F-200 (BASF), и несколько уступает адсорбенту АхТрап-860.

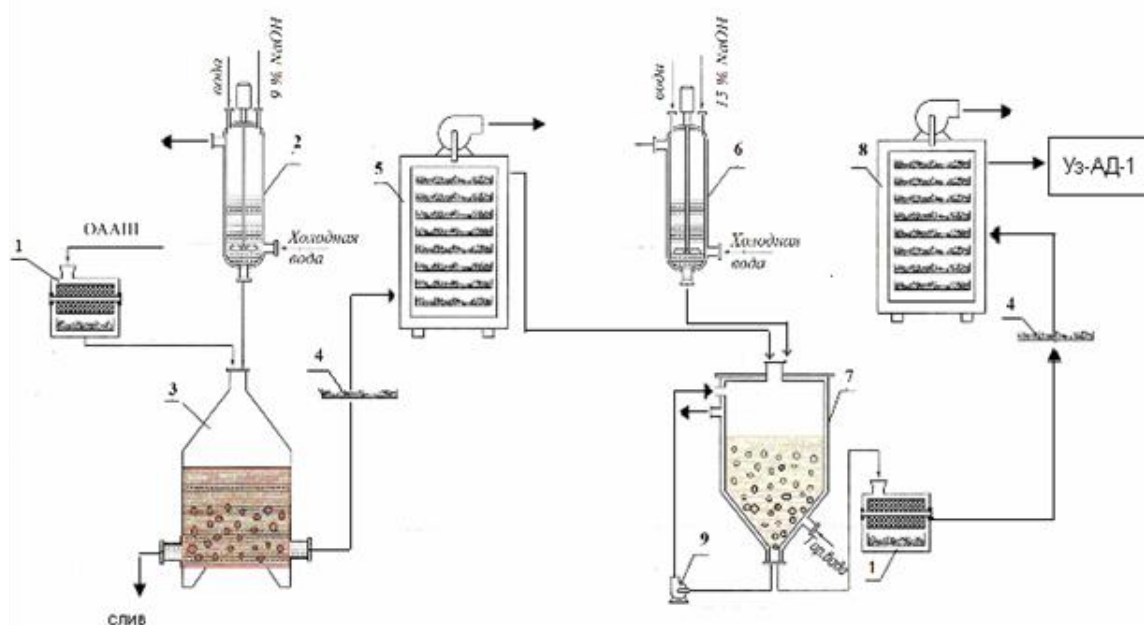
Таблица 3

Динамическая сорбционная емкость адсорбентов

Линейная скорость - 3,25 см/сек, расход - 0,3 л/мин; концентрация - HCl 65-77 мг/м ³ ; 20 ⁰ С						
Адсорбент	Объемная скорость, час-1	Высота слоя, см	Объем адсорбента; см ³ (г)	Время защитного действия; мин	Допроскоковая сорбционная емкость г	
					HCl	H ₂ O
АхТрап-860	1170	1	1,54 (1,23)	37	0,18	0,13
	2900	4	6,16 (4,8)	82	0,72	0,52
	11700	10	15,4 (12,3)	160	1,80	1,35
Уз-АД-1	1170	1	1,54 (1,23)	24	0,16	0,12
	2900	4	6,16 (4,8)	60	0,60	0,46
	11700	10	15,4 (12,3)	147	1,61	1,23

На основании данных представленных в табл.3 можно заключить, что динамическая (допроскоковая) сорбционная емкость полученного адсорбента Уз-АД-1 при идентичных условиях (достаточно высокая линейная скорость и концентрация HCl) всего на 10,0% ниже по сравнению с импортным адсорбентом АхТрап-860.

На катализаторном участке института смонтирована технологическая линия производства разработанного нового адсорбента Уз-АД-1 (рис.5), на котором отработана технология его производства.



1-сито; 2-емкость для приготовления промывного раствора; 3-емкость для промывки; 4-противини; 5-прокалочная печь; 6-емкость для приготовления раствора; 7-пропитыватель; 8-сушильная печь; 9-насос.

Рис. 5. Технологическая схема установки производства алюмооксидного адсорбента Уз-АД-1.

На основании полученных результатов разработан технологический регламент на производство опытно-промышленной партии адсорбента и выпущена опытно-промышленная партия адсорбента.

Рассчитанный экономический эффект от производства нового адсорбента для очистки газов риформинга от HCl превышает 1,2 млрд. сум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рекомендован метод получения NaA и K,NaA цеолитов из местного минерального сырья на основе первичного Ангреновского каолина марки АКФ-78 путем щелочной кристаллизации термообработанного каолина в присутствии затравки и последующего ионного обмена.

2. Рекомендована, технология получения K, NaA цеолитового адсорбента на основании полученных данных, который по сорбционной емкости по воде (20.0 г/100 г) не уступает известным импортным аналогам.

3. Предложено получить новые адсорбенты с $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ поверхностной фазой и высокой сорбционной емкостью по HCl модифицированием Al_2O_3 , отработанного в процессе очистки раствора полиэтилена на основании исследования химического и фазового состава и поверхностных свойств коммерческих и отработанных алюмооксидных адсорбентов.

4. Полученные результаты аргументируют, что дешевый адсорбент на основе отработанного оксида алюминия незначительно уступает по суммарной емкости по HCl и H_2O импортному AxTrap-860, и вполне может быть рекомендован для его замены.

5. Внедрена технология производства нового отечественного адсорбента Уз-АД-1, обеспечивающего высокую степень удаления паров воды и кислых примесей, выделяющихся из установки риформинга на опытно-экспериментальном участке УзКФТИ

6. Предложено новой технология производство адсорбентов для кондиционирования технологических газов.

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

**UZBEK SCIENTIFIC RESEARCH CHEMICAL-PHARMACEUTICAL
INSTITUTE NAMED AFTER A.SULTANOV**

ULUGBEK SAYIDOV

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES OF PRODUCTION OF
ADSORBENTS FOR CONDITIONING OF TECHNOLOGICAL GASES**

**02.00.08 – Chemistry and technology of oil and gas
(technical sciences)**

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

Tashkent – 2019

The dissertation title of Doctor of Philosophy (PhD) in technical sciences has been registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number B2018.1.PhD/T558

Dissertation was carried out at the Uzbek scientific research chemical pharmaceutical institute.

An abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website of the Scientific Council at (www.tkti.uz) and the Information and Education Portal "ZiyoNet" at (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor:

Mirakhmad Yunusov

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents:

Abduvakhob Ikramov

Doctor of Technical Sciences, Professor

Robert Li

Doctor of Technical Sciences

Leading organization:

**Tashkent state technical university
named after Islam Karimov**

The defence 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, Shaykhontohur district, 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.Rahmonberdiev

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

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

The aim of the research is to develop technology for the production of adsorbents for the conditioning of technological gases.

The objects of the research are Angren kaolin, aluminium oxides and their modified species, spent adsorbents, process gases.

The scientific novelties of the research are as follows:

a method has been developed for the production of powdered and granular adsorbents based on the chemical, mineralogical and fractional composition of Angren kaolin;

the physicochemical properties of the alumina adsorbent worked out during the polymerization of the Shurtan GCC were revealed;

adsorbents for conditioning process gases based on local raw materials have been created;

adsorbents have been developed by granulation and modification of alumina hydrate, spent in the production of the polymer of the Shurtan GCC;

methods have been developed for obtaining effective zeolites for drying process gases based on enriched Angren kaolin.

Implementation of the research results.

Based on the scientific results obtained on the development of appropriate adsorbents for the conditioning of process gases:

developed technology for the production of zeolite (NaA;K, NaA) and alumina (Uz-AD-1) adsorbents at the Bukhara oil refinery (reference of JSC «Uzbekneftgaz» No. 03 / 17-5 / 26-524 dated December 9, 2019). As a result, it became possible to produce adsorbents for the purification of process gases based on local raw materials;

developed alumina adsorbent was introduced into the adsorber reactor of the reforming unit at the Bukhara Oil Refinery (reference of JSC «Uzbekneftgaz» No. 03 / 17-5 / 26-524 dated December 9, 2019). As a result, it became possible to localize 100% adsorbent imported from abroad for purification of reforming gases.

Structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, four 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; part I)

Илмий мақолалар (Научные статьи, scientific articles)

1. Сайидов У.Х. Современные приоритеты научно-исследовательских и проектных работ АО «OZLITINEFTEGAZ» // Узбекский журнал нефти и газа. Специальный выпуск, 2015 год С. 17-19 (02.00.00: №7)

2. Сайидов У.Х., Гуломов Ш.Т., Джалалова Ш.Б., Юнусов М. П. Закономерности изменения дисперсности и активности Fe-Ni-Mo катализаторов гидропереработки жидкого и газообразного углеводородного сырья// Узбекский журнал нефти и газа. Специальный выпуск, 2016 год. С.90-95. (02.00.00: №7)

3. Сайидов У.Х., Кенжаев Б.Н., Купайсинов Ж.Р. Совершенствование действующей технологии получения сжиженных газов// Узбекский журнал нефти и газа., 2016 год. №2С.46-49(02.00.00: №7)

4. Гашенко Г.А., Сайидов У.Х., Гуломов Ш.Т., М. П. Юнусов. Синтез и некоторые свойства сорбентов на основе цеолитов типа А применительно к процессам осушки газов// Узбекский журнал нефти и газа, 2017 год. №1 С.64-68. (02.00.00: №7)

5. Сайидов У.Х., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Гашенко Г.А., Юнусов М.П. Особенности цеолитных сорбентов, полученных на основе Агренинских каолинов// Журнал «Химическая промышленность», Санкт-Петербург, 2018 год. № 1 С. (02.00.00: №21)

6. Султанов А.Р., Гашенко Г.А., Гуломов Ш.Т., Сайидов У.Х., Юнусов М.П., синтез и исследование свойств никель обменной формы цеолита А как индикатора влажности газовой среды //Узбекский химический журнал. – 2019 год. – №1 – С. 18-25

II бўлим (II часть; part II)

7. Kh.A. Nasullaev, Sh.T. Gulomov, U.Kh. Sayidov, Z.A. Teshabaev, M.P. Yunusov. Experimental evidences of the direct influence of the composition and prepared conditions on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts//Journal «Chemical problems», Vaku2017 year. ,№2. P.173-179.

8. Сайидов У.Х., Курбанов А.А., Мажитов Ш.Х. Усовершенствование технологий глубокой переработки газа и развитие газохимии// Материалы 17-ой Международной конференции «Иностранные инвестиции и современные технологии в нефтегазовом секторе Узбекистана», 15-16 мая, Ташкент -2013 г. 1с.

9. Кенжаев Б.Н., Сайидов У.Х., Шеров Р.Ч., Курбонов Э.Н. Рациональное использование высвобождаемых Мубарекского ГПЗ мощностей установки

стабилизации конденсата // Сборник научных трудов ОАО «OZLITINEFTGAZ», Ташкент -2013. 60-66с.

10. Сайидов У.Х. Цеолитовая осушка в газовой отрасли Республики// Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности», ТашХТИ, Ташкент -2014г. 98-99с.

11. Гуломов Ш.Т., Сайидов У.Х., Гашенко Г. А., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. Получение цеолитных сорбентов из загрязненного примесями каолинового сырья //«Актуальные Проблемы Науки и Техники-2014» VII Международной научно-практической конференции молодых ученых. Сборник материалов. Уфа-2014г.179-180 с.

12. Гашенко Г.А., Гуломов Ш.Т., Сайидов У.Х., Юнусов М. П. Синтез и исследованные свойства цеолитных сорбентов NaA и K₂NaA , предназначенных для процесса тонкой осушки газов//Материалы Республиканской научно-технической конференции «Переработка нефти и газа, альтернативной топливо» Ташкент-2016. С.76-78

13. Sayidov U. Kh., Yunusov M.P., Gulomov Sh.T., Nasullayev Kh.A., Formation of the Active Centers of the Hydro-treating Catalysts// International Conference «Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining». Berlin-2016y. p.1.

14. Гашенко Г.А., Сайидов У.Х., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П. Синтез цеолитов типа NaA и синтетических фожазитов на основе каолинов, влияние минерального состава сырья// Материалы 7-ая Всероссийская цеолитная конференция «Цеолиты и мезо пористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород -2015г. 240-241 с.

15. Sayidov U. Kh., Gashenko G.A., Gulomov Sh.T., 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 Conference «Boreskov Readings» (with international participation). Novosibirsk-2017 y. p. 112.

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

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

18. Yunusov M.P., Nasullaev Kh.A., Sayidov U.Kh., Mamatkulov Sh.I., Gulomov Sh.T., Kadirova Sh.A. Preparation of nanocatalysts in a porous Al₂O₃ matrix//Fourth International Conference. Catalysis for renewable sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-4. Italy, Gabicce Mare - 2017y. p.172.

19. Насуллаев Х.А., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Сайидов У.Х. Выбор возможных местных сырьевых ресурсов использования при производстве

адсорбента для хлористого водорода. // Материалы Международной конференции «Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ» Ташкент -2018г. 86-87с.

20. Гуломов Ш.Т., Сайидов У.Х., Султанов А.Р., Гашенко Г.А., Юнусов М.П. Влияние условий проведения ионного обмена на свойства полученных цеолитных адсорбентов ((ME), NAA) // Материалы Международной конференции «Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ» Ташкент -2018г. 191с.

21. Юнусов М.П., Насуллаев Х.А., Сайидов У.Х., Султанов А.Р., Мустафаев Б.Ж. Разработка технологии производство адсорбентов для кондиционирования технологических газов // Сборник докладов III Международной научно-технической конференции «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» Ташкент – 2019г. С. 38-41.

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журнали таҳририяида таҳрирдан ўтказилди ҳамда ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди 24.12.2019 й. Бичими 60x84¹/₁₆.
Рақамли босма усули. Times гарнитураси. Шартли босма табоғи 2,5.
Адади 100 нусха. Буюртма № 95.

Гувоҳнома реестр №10-3719.
“Тошкент кимё-технология институти” босмаҳонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.