

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЖИЗЗАХ ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ

БОБОМУРАТОВА САНОБАР ЮНУСОВНА

**НЕФТЬ ЙЎЛДОШ ГАЗЛАРИНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР
АСОСИДА ОЛИНГАН КАТАЛИЗАТОР ИШТИРОКИДА
АРОМАТЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 – Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

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

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

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

Бобомуратова Санобар Юнусовна

Нефть йўлдош газларини маҳаллий хомашёлар асосида олинган катализатор
иштирокида ароматлаш технологияси 3

Бобомуратова Санобар Юнусовна

Технология ароматизации попутных нефтяных газов в присутствии
катализатора, полученного на основе местного сырья 21

Bobomuratova Sanobar Yunusovna

Technology for aromatization of associated petroleum gases using a catalyst
derived from local raw materials.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.Т.101.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЖИЗЗАХ ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ

БОБОМУРАТОВА САНОБАР ЮНУСОВНА

**НЕФТЬ ЙЎЛДОШ ГАЗЛАРИНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАР
АСОСИДА ОЛИНГАН КАТАЛИЗАТОР ИШТИРОКИДА
АРОМАТЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 – Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Бухоро – 2021

КИРИШ (Фалсафа доктори(PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда бугунги кунда нефть йўлдош газлари (НЙГ) нинг кўп қисми кимёвий қайта ишланмасдан ёқиб юборилмоқда. Ваҳоланки, нефть йўлдош газларини кимёвий қайта ишлаб синтетик толалар, пластмассалар, фармацевтик ва қишлоқ хўжалиги препаратлари, бўёқлар, турли хил каучуклар ва бошқалар ишлаб чиқаришда муҳим ҳисобланган хомашёлар бензол, толуол ва ксиллоллар олиш мумкин. Ароматик углеводородлар (АрУ) олишда нефть йўлдош газларидан унумли фойдаланиш ва ароматлаш жараёни учун селективлиги, фаоллиги ва стабиллиги юқори бўлган катализаторлар яратиш ва ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда нефть йўлдош газларини кимёвий қайта ишлаш учун цеолитли катализаторлар олиш бўйича қуйидаги илмий ечимларни асослаш, жумладан: маҳаллий хомашёлар асосида микроғовакли фаоллаштирилган цеолитли катализаторларни танлаш, уларнинг текстур ва структур хоссаларини яхшилаш ҳамда фаоллаштирилган цеолитли катализаторлар асосида нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш жараёнининг муқобил ҳарорат режимини аниқлаш; маҳсулотлар унумининг катализаторларнинг табиатига, таркибига, катализаторларни тайёрлаш усули ва реакцияни ўтказиш шароитига боғлиқлик қонуниятларини илмий асослаш ва нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда нефть ва газ саноатларини модернизация қилиш, ишлаб чиқариш корхоналарининг янги материаллар асосида экспертбоп хомашё базасини маҳаллийлаштириш, улар асосида ароматик углеводородлар олиш ва уларни органик кимё саноатининг турли соҳаларида қўллаш, шунингдек, нефть йўлдош газларини маъшалада ёқиб юбормаслик борасида илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда.

Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида, «Саноатни сифат жиҳатидан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини тўлиқ қайта ишлаш, тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ўзлаштириш¹» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, маҳаллий хомашёлардан олинган катализаторлар иштирокида нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб ароматик углеводородлар олиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони

тўғрисида»ги, ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибadorлигини ошириш тўғрисида»ги, 2019 йил 1 майдаги ПҚ-4302-сон «Саноат коорпорациясини янада ривожлантириш ва талаб юқори бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 23 майдаги ПҚ-4335 сон «Қурилиш материаллари саноатини жадал ривожлантиришга оид кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгаришлари ва улардан ароматик углеводородлар, олефинлар ва юқори молекуляр алканлар олиш технологияларини яратиш бўйича С.А.Курмаев, А.В.Восмериков, А.А. Дергачев, А.Л. Лapidус, Л.Н.Восмерикова, А.М. Козлов, В.И. Зайковский, Л.Н. Восмериков, М.С. Scurrrell, L.Guczі, M.V.Luzgin, A.A.Gabrienko, V.A.Rogov, A.V Toktarev, V.N.Parmon, A.Г.Степанов, С.Р. Расулов, А.Ф.Ахметов, С.М.Туробжонов, Н.И.Файзуллаев ва бошқалар илмий-тадқиқотлар олиб борганлар.

Улар томонидан нефть йўлдош газларидаги енгил парафинларни қимматбаҳо суюқ маҳсулотларга айланттириш, ароматлаш реакциялари учун катализатор яратиш ва жараённинг технологиялари, цеолитли катализаторлар иштирокида ароматик углеводородлар олиш, у ёки бу маҳсулотлар ҳосил бўлиши селективлигининг цеолитлар тузилиши, таркиби ва уларнинг кислоталик хоссаларига, катализаторларни олдиндан тайёрлаш шароитлари ва газсимон углеводородларни конверсиялаш жараёни шароитларига боғлиқлиги ўрганиб чиқилган.

Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёни бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилганлигига қарамасдан, юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, барқарорлиги юқори, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, коксланишни камайтирадиган катализаторлар яратилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаларининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг «Табиий ва синтетик материалларни синтез қилиш, текшириш ва қайта ишлашнинг янги усуллари қисми ва ОТ-А12-46 «Маҳаллий хомашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараёни

мақбуллаштириш» (2017-2018 йй) мавзусидаги амалий лойиҳаси ҳамда Жиззах политехника институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг «7А-Қишлоқ хўжалиги учун ресурс тежамкор технологиялар ва техник воситаларининг илмий-амалий ечимларини ишлаб чиқиш» ҳамда «8А-Кимёвий кристалл материалларни структуравий ўзгаришларини тадқиқ этиш» қисмлари доирасидаги устувор илмий йўналишлари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгаришларини тадқиқ қилиш ҳамда нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

маҳаллий хомашё асосида нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш реакцияси учун юқори кремнийли цеолит (ЮКЦ) лар олиш ва уларнинг тузилишини физик-кимёвий жиҳатдан тадқиқ қилиш;

нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш реакцияси учун турли усулларда турли таркибли цеолитли катализаторлар олиш ва уларнинг фаоллигини физик-кимёвий (термик, рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик анализ ва ИҚ-спектроскопия) усулларда ўрганиш;

олинган катализаторларнинг текстур ва физик-кимёвий характеристикаларини аниқлаш ва уларни нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёнига тадқиқ этиш;

тадқиқот учун танлаб олинган ЮКЦ ли катализаторларда C₁-C₄-алканлардан ароматик углеводородлар олиш жараёнининг физик-кимёвий асосларини ўрганиш ва мақбул шароитни танлаш;

яратилган катализаторни қўллаб, нефть йўлдош газлари таркибидаги углеводородлардан ароматик углеводородлар олишнинг илмий асосларини ва технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Шимолий Шўртан кони нефть йўлдош газлари, Навбаҳор тумани бентонити, катализаторлар учун металллар тузлари ва оксидлари олинган.

Тадқиқотнинг предмети нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёни учун янги катализаторлар ишлаб чиқиш ва олинган катализаторларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ҳамда ароматик углеводородлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физикавий, кимёвий, физик-кимёвий (рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик анализ ва ИҚ-спектроскопия) ҳамда олинган тажриба натижаларини статистик қайта ишлашнинг математик усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашёлардан турли таркибли ЮКЦ катализаторлари олинган ва уларнинг тузилиши, фаол марказларининг табиати аниқланган;

олинган турли таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган ЮКЦ катализаторларининг каталитик фаоллиги нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёнида катализаторларнинг текстур ва физик-кимёвий характеристикалари аниқланган;

нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш реакциясида турли таркибда ва турли усулларда олинган цеолитли катализаторларнинг ароматлаш реакциясининг бориш қонуниятлари асосида каталитик тизимларнинг мақбул таркиби аниқланган;

илк бор олинган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализаторни қўллаб нефть йўлдош газлари таркибдаги углеводородлардан ароматик углеводородлар олишда ҳарорат 550°C да АрУ унуми ва селективлиги мос равишда 36,4% ва 48,4% эканлиги, ҳарорат 650°C га кўтарилганда эса АрУ унуми 36,4% дан 49,9% гача, селективлиги эса 48,4% дан 57,6% гача ортиши аниқланган;

танланган юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализаторнинг стабиллиги юқорилиги, яъни коксланиш даражаси пастлиги аниқланган;

маҳаллий хомашёлар асосида олинган ЮКЦ ли катализаторни қўллаб, нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш жараёнининг технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш жараёни учун янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга булган катализаторлар таркиби яратилган ҳамда олинган катализатор иштирокида нефть йўлдош газларини ароматлаш реакцияси тезлигига турли омилларнинг таъсири ва реакциянинг кинетик қонуниятлари асосида жараён боришининг мақбул шароити танланган;

маҳсулот унуми бўйича реакциялар боришининг мақбул шароитлари аниқланиб, жараённинг энергия ва ресурс тежамкор, кам чиқиндили технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Синтез қилинган моддаларни таркиби, тузилиши ва хоссалари газ суюқлик хроматографияси, ИҚ-спектроскопия, элемент анализ, рентгенографик ва дериватографик анализ усулларида аниқланганлиги, тадқиқот усулларида ишлатилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги ҳамда назарий ва экспериментал натижаларнинг ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш реакциялари учун $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган ва стабиллиги юқори бўлгаш катализатор яратилганлиги, унинг кислотали хоссалари, ғоваклиги, сирт юзаси, фаол марказларининг тузилиши ва жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилганлиги ҳамда янги катализаторларни олиш ва

улар асосида нефть йўлдош газларини ароматлаш технологик схемаси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти маҳаллий хомашёлар асосида олинган катализаторларни қўллаб НЙГ ҳамда пропан-бутан фракциясини каталитик ароматлаш технологик схемаси ишлаб чиқилганлиги натижасида органик синтез учун муҳим бўлган АрУ лар олиш имкониятини оширишга, НЙГ дан унумли фойдаланишга ва экологик муаммоларнинг маълум даражада ечим топишига, энергетик, иқтисодий, экологик ва табиий хомашё сарфлари тежалишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар олиш учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи»нинг 2021 йил 28 апрелдаги 306/ГК-04-сон маълумотномаси). Натижада, янги катализатордан фойдаланиш нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш ва иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берган;

катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ «Navoiyazot» АЖда импорт ўрнини босувчи маҳсулот сифатида қўлланилган («Navoiyazot» АЖнинг 2020 йил 24 августдаги 15890-сон маълумотномаси). Натижада, янги таркибли катализатор иштирокида импорт қилинаётган ароматик углеводородлар ўрнига нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари маъруза кўринишида 4 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, шулардан Scopus базасига кирган хорижий илмий нашрларда 3 та илмий мақола ва Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертациялари (PhD) асосий илмий натижаларни чоп этиш учун тавсия қилинган хорижий илмий нашрларда 2 та илмий мақола нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

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

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

Диссертациянинг «**Нефть йўлдош газларини ароматлаш учун катализатор таркибини танлаш, уларнинг физик-кимёвий ва текстур характеристикалари ва реакция маҳсулотлари таҳлили**» деб номланган иккинчи бобида нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш реакцияларининг кинетик қонуниятларини ўрганишнинг тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини таҳлил қилиш методикаси ёритилган. Катализаторлар синтези бўйича тадқиқотлар келтириб ўтилган. Катализаторларнинг характеристикалари физик-кимёвий усулларда ўрганилган, тадқиқот ишида ишлатилган бентонитни фаоллаштириш усуллари келтирилган. 1-жадвалда ҳарорат ва тоблаш давомийлигининг ғовак структурага таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган

1-жадвал

Турли хил ҳароратда ҳавода ишлов берилган $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ тизимнинг сирт юзаси ва ҳажми

Намуна	Термик ишлов бериш шароити	Солиштирама сирт-юза, м ² /г	Ғовакнинг ҳажми, см ³ /г
ЮКЦ	550 ⁰ С, 4 с	338	0,88
	600 ⁰ С, 24 с	331	0,82
	700 ⁰ С, 24 с	223	0,79
$(\text{MoO}_3)_x$ /ЮКЦ	550 ⁰ С, 4 с	255	0,64
	600 ⁰ С, 24с	248	0,64
	700 ⁰ С, 24с	247	0,63
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y$ /ЮКЦ	550 ⁰ С, 4 ҳс	276	0,69
	600 ⁰ С, 24 с	274	0,67
	700 ⁰ С, 24 с	265	0,67
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ЮКЦ	550 ⁰ С, 4 с	308	0,78
	600 ⁰ С, 24 с	305	0,74
	700 ⁰ С, 24 с	296	0,73
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ЮКЦ	550 ⁰ С, 4 с	291	0,69
	600 ⁰ С, 24 с	286	0,68
	700 ⁰ С, 24 с	282	0,66

2-жадвалда ЮКЦ нинг кислоталик марказларига ҳарорат ва термик ишлов бериш вақти давомийлигининг таъсири келтирилган.

2-жадвал

ЮКЦ нинг кислоталик марказларига ҳарорат ва термик ишлов бериш вақти давомийлигининг таъсири

Термик ишлов бериш ҳарорати, °С	Термик ишлов бериш вақти, с	Десорбцияланган аммиак миқдори, мкмоль/г		
		100...350 ⁰ С	350...575 ⁰ С	∑100...575 ⁰ С
600	1	598,2	312,0	989,8
	2	579,0	352,0	986,2
	4	556,2	321,1	784,3
	8	528,6	300,0	733,8
	12	508,8	256,3	715,1
	24	492,2	200,3	662,8
650	1	480,3	188,8	656,7
	2	472,3	184,9	655,8
	4	447,4	166,5	593,6
	8	382,6	142,8	485,8
	12	367,3	125,6	462,3
	24	345,2	118,1	435,3
700	1	331,6	110,3	416,9
	2	324,0	102,2	409,2
	4	316,1	92,8	385,1
	8	302,7	79,1	341,8
	12	283,5	74,6	328,1
	24	251,8	61,8	272,7

2-жадвалдан кўришиб турибдики, ҳарорат 600 °С дан 700 °С гача кўтарилганда ва термик ишлов бериш давомийлиги 4 соатдан 24 соатгача ошганда ҳар иккала кислотали марказлар, асосан “кучли” кислотали марказлар концентрацияси монотон камаяди. Бунга сабаб, цеолит сиртининг дегидроксилланишидир, бу вақтда 2 та В-марказдан 1 та L-марказ ҳосил бўлади. Шундай қилиб, тажриба натижалари асосида термик қайта ишлов беришнинг мақбул ҳарорати 600 °С экан деб хулоса чиқариш мумкин.

Механокимёвий ишлов берилгандан сўнг цеолитнинг структураси ва кислоталиликнинг ўзгариши катализаторнинг каталитик хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Олинган натижалар 3-жадвалда келтирилган.

Тадқиқотлар натижасида катализаторларнинг солиштирма сирт юзасини БЭТ методи бўйича ва хроматографик усулда аниқлаш натижалари ҳамда уларнинг таркиби қуйидаги 4-жадвалда келтирилган. Катализатор №4 да

солиштирма сирт ва ўлчамлари бўйича ғовакларнинг тақсимланиши азотнинг қуйи ҳароратли десорбция усулида аниқланди.

3-жадвал

Титратгичли (соатларда) ва планетар(минутларда) тегирмонларда механо-кимёвий ишлов берилган цеолитнинг кислотали хоссалари

Термик ишлов бериш вақти,	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г			$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	
	I	II	C_I	C_{II}	C_S	E_I	E_{II}
-	220	425	304	280	584	33,5	126,7
24с	220	425	298	279	577	32,7	125,5
48 с	220	420	290	278	568	32,0	124,8
72 с	210	415	260	179	439	28,6	111,0
96 с	205	410	188	128	316	23,4	81,8
5 мин	160	365	111	84	195	22,7	85,3
10 мин	150	300	42	39	81	19,8	34,8
20 мин	120	200	11	17	27	-	-

I ва II – кислотали марказлар тури, $T_{\text{макс}}$ -пик максимуми ҳарорати, C_S –кислотали марказларнинг умумий концентрацияси, E_a -аммиак десорбциясининг фаолланиш энергияси.

4-жадвал

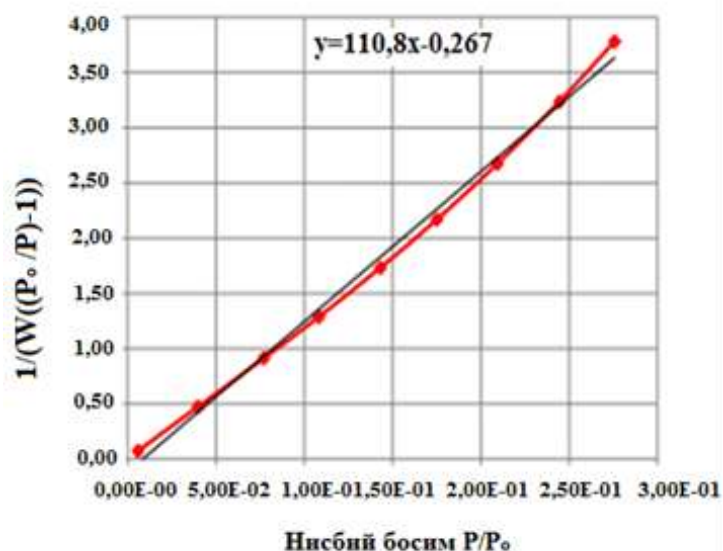
Катализаторларнинг таркиби ва уларнинг солиштирма сирти

Катализатор	Катализатор таркиби	Тайёрлаш усули	$S_{\text{сол}}, \text{м}^2/\text{г}$
1-намуна	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$	Биргаликда юттириш	258
2-намуна	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$	Биргаликда юттириш	280
3-намуна	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$	Биргаликда юттириш	323
4-намуна	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$	Биргаликда юттириш	257

Олинган маълумотларга кўра №4 катализатор юқори даражада ривожланган солиштирма сиртга эга. Солиштирма сиртнинг қиймати №4 катализаторда $257 \text{ м}^2/\text{г}$, катализатор №1 да $258 \text{ м}^2/\text{г}$ га тенг.

1-расмда № 4 катализатор намунаси учун БЭТ назарияси доирасида қайта ишланган азотнинг адсорбция изотермаси келтирилган.

Намуналарга термик ишлов бериш вақти қанча ошса, “қучли” кислоталик марказлар бузилади ва бунда кислотали марказлар концентрациялари камаяди. Текширилаётган катализаторларда ғовакларнинг ўлчамлар бўйича тақсимланиши 5-жадвалда келтирилган.



1-расм. БЭТ координаталарида азот адсорбцияси изотермаси

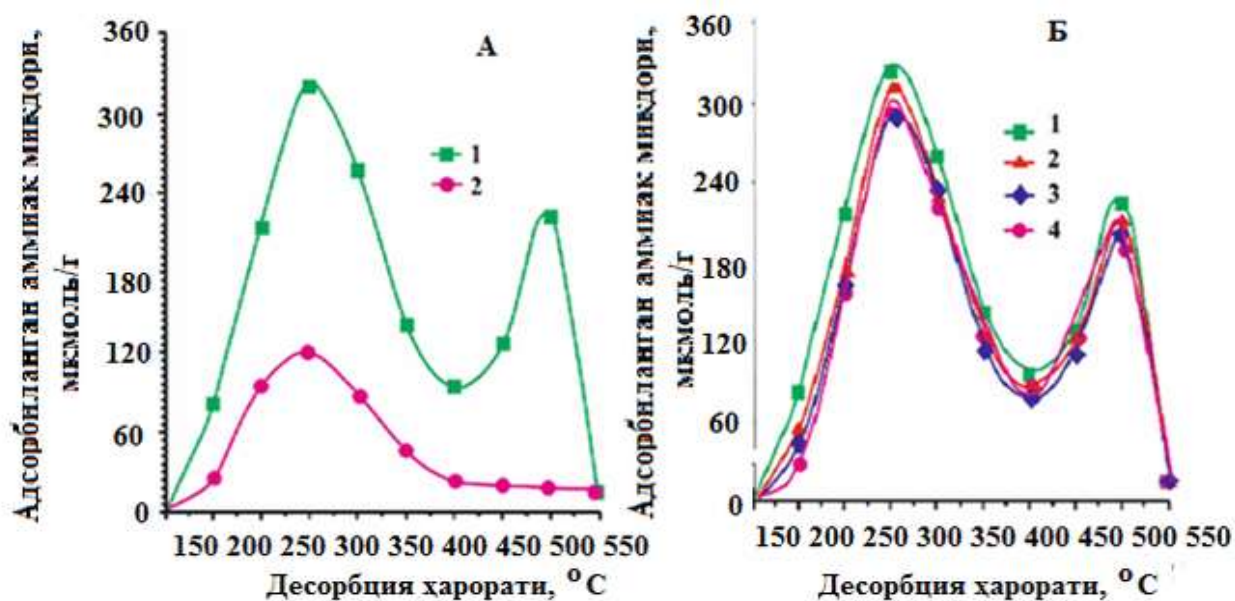
5-жадвал

№4 ва №1 катализаторларда ғовакларнинг ўлчам бўйича тақсимланиши

(*М.М.Дубинин таклиф этган ўлчам бўйича ғоваклар классификациясига кўра микроғоваклар (<20Å); мезоғоваклар (20-500Å); макроғоваклар (>500Å))

№4 катализатор			№1 катализатор		
R _{ғовак} , А	V _{ғовак} *10 ³ , см ³ /г	S _{ғовак} , м ² /г	R _{ғовак} , А	V _{ғовак} *10 ³ , см ³ /г	S _{ғовак} , м ² /г
Микроғоваклар*					
16,0	0,8	11,1	15,9	0,9	12,0
17,2	1,7	20,4	17,2	1,9	23,6
18,6	2,6	30,0	18,6	2,7	32,0
20,1	3,3	37,7	20,1	3,6	40,3
Мезоғоваклар*					
21,8	4,3	46,3	21,7	4,4	48,1
23,8	5,1	53,3	23,7	5,2	54,8
26,0	6,0	60,5	26,0	6,3	63,4
28,5	7,1	67,9	28,6	7,4	70,6
31,6	8,3	75,2	31,8	8,4	77,4
35,2	9,6	83,1	35,4	9,5	83,5
40,0	11,2	91,0	40,0	11,0	91,1
45,9	12,7	97,5	46,0	12,5	97,4
53,4	14,6	104,4	53,7	14,2	103,7
64,2	16,6	110,9	64,5	16,5	111,0
81,2	19,4	117,7	81,1	19,3	117,7
110,2	22,5	123,3	108,9	22,6	123,9
175,3,0	26,8	128,1	166,7	26,6	128,7
Макроғоваклар*					
544,4	33,9	130,7	511,4	34,4	131,7

Электрон-микроскопик тадқиқотлар натижалари шуни кўрсатадики, дисперс MoO_3 заррачалари сиртига ZrO_2 ли қобикчаларни қоплашда заррачалар ўлчами бирдан ортади. Сўнгги ҳолат нафақат ZrO_2 ли қобикчанинг мавжудлиги билан, балки гибридли заррачаларнинг агрегатланиши туфайли юзага келиши ҳам мумкин, бунга “ядро-қобикча” типдаги заррачалар ва дастлабки молибден оксидли ядролар шакллариининг катта фарқи далил бўлади. Қуйидаги 2-расмда катализаторга термик ишлов бериш вақти билан кислотали марказлар концентрациялари ўртасидаги боғлиқлик келтирилган.

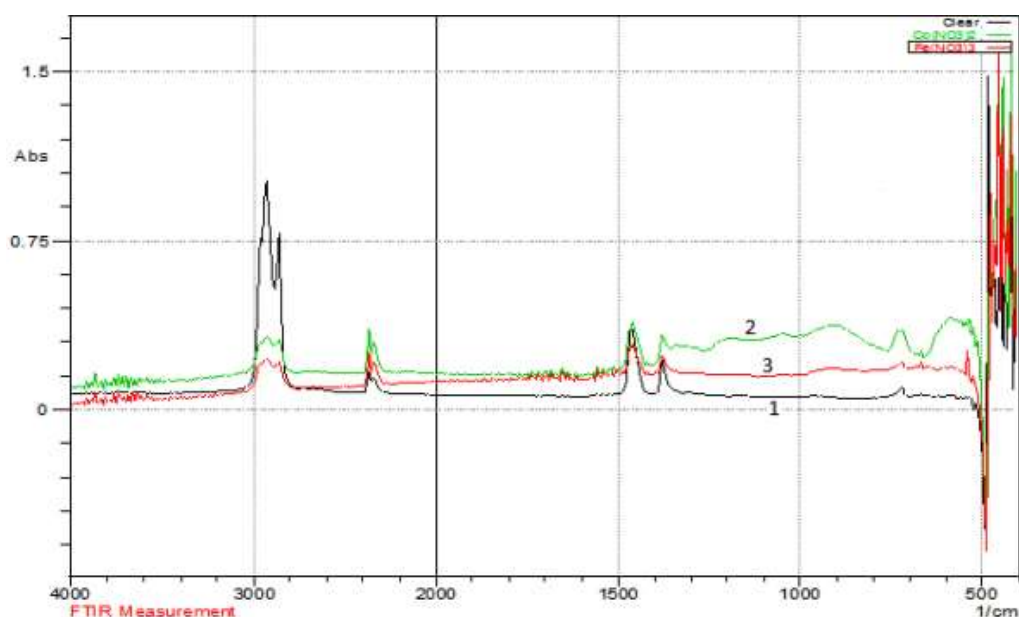


А) ЮКЦ; 2- $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ЮКЦ (термик ишлов бериш давомийлиги 4 соат);

Б) $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ЮКЦ (термик ишлов бериш давомийлиги 1-4соат; 2-24 соат; 3-36 соат; 4-48 соат).

2-расм. 550°C да ҳаво атмосферасида тобланган ЮКЦ ва $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ЮКЦлар сиртига адсорбиланган аммиакнинг десорбция эгрилиги

Қурумнинг ИҚ спектрал таҳлил (3-расм) натижаларини таққослаш шуни кўрсатадики, 914 cm^{-1} да кенг ютилиш полосаларининг максимум билан пайдо бўлиши деворлари турли тузлар билан ишлов берилган реакторларда қурум ҳисобига металл карбидларининг ҳосил бўлишини тасдиқлайди. Буни деворлари турли металлларнинг тузлари билан қопланган реакторларда коксинг ИҚ-спектрларини текшириш натижаларида юқоридаги полосалар йўқлиги ва 1350-1500 cm^{-1} соҳада тартибсиз тузилишли углероднинг мавжудлиги билан исботлаш мумкин. Ҳосил бўлган аморф коксни реактор сиртидан ҳаво оқимида 2-3 соат давомида 550-600°C да ёқиш йўли билан йўқотиш мумкин.



3-расм. Ишлов берилмаган(1), $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ (2) билан ва $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{V}_2\text{O}_5)_k$ (3) билан ишлов берилган реакторларда ҳосил бўлган қурумнинг ИҚ-спектрлари

$\text{C}_1\text{-C}_4$ – алканларнинг каталитик ўзгаришлари натижасида кокс ҳосил бўлиши ҳақидаги ИҚ-спектроскопия маълумотларини электрон-микроскопик таҳлил ҳам тасдиқлади.

Диссертациянинг «Нефть йўлдош газларининг ЮКЦ катализаторлари иштирокида ароматланиши» деб номланган учинчи бобида нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш реакцияларининг кинетик қонуниятларини ўрганиш натижалари келтирилган

Катализаторнинг кислотали марказлари алкенларнинг ҳалқаланиш хусусиятини оширади. Шунинг учун катализаторнинг кислоталигини ошириш муҳим вазифалардан ҳисобланади. Шу мақсадда биз $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ каталитик системага 2% оғирлик миқдорда V_2O_5 қўшдик. V_2O_5 нафақат катализаторнинг кислоталик марказларининг фаоллигини оширади, балки кокс ҳосил бўлишини ҳам камайтиради.

6-жадвал

$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ катализаторларида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариш натижалари

T, °C	550	600	650
Конверсия, %	71,2	78,5	82,4
Суюқ фаза унуми, %	18,5	24,8	30,2
АрУга нисбатан селективлик, %	26	31,6	36,7
Суюқ фаза (катализат) таркиби, масса %			
Бензол	31,2	45,8	48,7
Толуол	37,6	34,3	32,6
Этилбензол	18,4	11,5	11,8
Ксилоллар	12,8	8,4	6,9

6-жадвалдан кўришиб турибдики, ҳарорат 550 °С дан 650°С гача ошган сари нефть йўлдош газлари конверсияси ва ароматик углеводородларга нисбатан селективлик ортиб боради. Худди шундай шароитда суюқ фазада бензолнинг миқдори ортади. Толуол ва ксилолларнинг миқдори эса камайиб боради.

7-жадвалда $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$ катализаторида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариш натижалари келтирилган ва бу жадвалда ҳам юқоридаги катализатор иштирокида олинган натижаларга ўхшаш маълумотларни кўриш мумкин.

7-жадвал

$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$ катализаторида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариш натижалари

Т, °С	550	600	650
Конверсия, %	68,5	73,8	79,7
Суюқ фаза унуми, %	14,3	19,5	25,6
АрУга нисбатан селективлик, %	20,9	26,4	32,1
Суюқ фаза (катализат) таркиби, масса %			
Бензол	31,2	37,9	41,2
Толуол	42,8	47,8	48,3
Этилбензол	19,4	10,1	8,2
Ксилоллар	6,8	4,2	2,3

8-жадвалда $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализаторида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариши натижалари келтирилган. Ундан кўришиб турибдики, ароматик углеводородлар унуми ва селективлиги мос равишда 550°С да 36,4% ва 48,4% ни ташкил этади. Ҳарорат 550°С дан 650°С гача кўтарилганда ароматик углеводородлар унуми 36,4% дан 49,9% гача, селективлик эса 48,4% дан 57,6% гача ортади.

8-жадвал

$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ катализаторида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариши натижалари

Т, °С	550	600	650
Конверсия, %	75,2	79,8	86,7
Суюқ фаза унуми, %	36,4	43,5	49,9
АрУга нисбатан селективлик, %	48,4	54,5	57,6
Суюқ фаза (катализат) таркиби, масса %			
Бензол	18,1	32,7	40,4
Толуол	46,2	40,8	44,7
Этилбензол	20,7	14,4	8,6
Ксилоллар	15	12,1	6,3

C_1-C_4 – углеводородларнинг ароматик углеводородларга каталитик ўзгаришида олинган намуналарнинг кимёвий таркибидан кўриш мумкинки, ушбу жараёнда $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ ва $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ таркибли катализаторлар юқори каталитик фаолликни намоён қилади. Олинган натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, бир хил шароитда ($650^\circ C$ да) ароматик углеводородларнинг максимал унуми $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ катализаторида кузатилади.

Максимал конверсия (75,2%) №4 (8-жадвалга қаранг) катализаторда унинг дастлабки 4 соат ишлаганида кузатилди. Катализатор 5 соат ишлаганида C_1-C_4 -углеводородлар конверсиясининг кескин камайиши кузатилди ва ундан сўнг конверсия даражасининг камайиши секинлашади. №4 катализаторда ароматик углеводородларнинг унуми (36,4%) катализаторнинг дастлабки 4 соат ишлаган вақтида кузатилди. Катализатор 5 соат давомида ишлаганидан сўнг ароматик углеводородларнинг унуми кескин камайди.

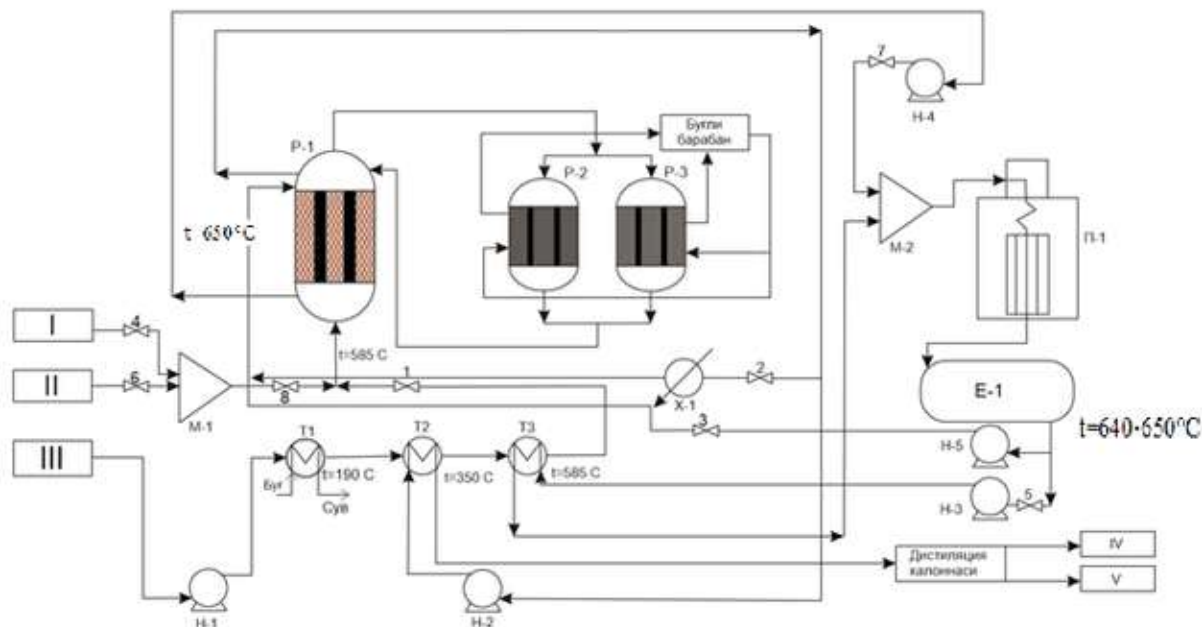
9-жадвал

$(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ таркибли катализаторда нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариши

Хомашё таркиби, масс	Конверсия ва маҳсулотлар унуми, масс.%	Реакция ҳарорати, $^\circ C$		
		500	520	530
Этан-3,0 Пропан-40,6 И-бутан-18,9 Бутан-37,5	Конверсия	78,6	90,7	90,7
	Газлар	90,4	77,4	72,9
	Суёқ	33,8	42,5	59,8
	АрУ унуми бўйича селективлик, %	42,5	47,8	65,8
Пропан-7,4 И-бутан-20,1 Бутан-72,5	Конверсия	80,8	87,2	93,6
	Газлар	89,2	72,7	64,8
	Суёқ	44,8	51,8	62,7
	АрУ унуми бўйича селективлик, %	56,3	67,2	67,0
Пропан-98,2 И-бутан-0,18 Бутан-1,62	Конверсия	63,2	67,8	95,4
	Газлар	89,6	78,2	72,8
	Суёқ	50,4	55,8	66,5
	АрУ унуми бўйича селективлик, %	81,6	83,6	69,7

9-жадвалдан кўриниб турибдики, таркиби пропан-98,2; изо-бутан-0,18; бутан-1,62 бўлган аралашма каталитик ароматланганда реакция унуми ва ароматик углеводородларга нисбатан селективлик энг юқори қийматга эга бўлади. Бу вақтда аралашманинг конверсияси 95,4 % ни, ароматик углеводородлар унуми 66,5 % ни ва ароматик углеводородларги нисбатан селективлик 69,7 % ни ташкил этади.

Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёнининг технологияси (4-расм). Табiiй ва йўлдош газ таркибий қисмларини қайта ишлашнинг ушбу истиқболли йўналиши уларнинг цеолитли катализаторларда ароматик углеводородларга тўғридан-тўғри оксидланиши туфайли амалга оширилади.



4-расм. Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёни технологик схемаси

$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ таркибли катализатор иштирокида “Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёни технологик схемаси” куйидагиларни ўз ичига олади: - рекуперацияли иссиқлик алмашиниш блоки; - реакторли блок; - ректификациялаш блоки; - ароматлаш реакцияси ва катализаторни регенерация қилиш реакцияларини бошқариш блоки; - тутунли ва чиқинди газлардан охиригача тозалаш блоки (4-расм).

Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлашда дастлабки газлар аралашмаси иссиқлик ташувчи П-1 печда 650°C ҳароратгача қиздирилгандан сўнг, Е-1 иссиқлик аккумулятор идишига киради, у ердан, икки параллел оқимлар иссиқликни қайта тиклаш (рекуператив) блокига ва реактор блокига йўналтирилади. Иссиқлик ташувчининг 1-оқими Е-1 идишдан марказдан қочма насос Н-3 га киради. Т-3 иссиқлик алмашгичида иссиқлик ташувчи хом ашёга иссиқликнинг бир қисмини беради ва шундан сўнг (иссиқлик ташувчи) Р-1 технологик печнинг кириш коллекторига киради.

Иссиқлик ташувчининг 2-оқими Е-1 идишдан Н-5 иссиқ марказдан қочма насосига боради, унда найчалараро фазо бу оқимни ҳайдайди, иссиқлик ташувчи ўрнатилган. Реакторнинг реакция зонасида сақланувчи ҳарорат 600°C . Реакторнинг ишлаш вақтида хом ашё учун № 1, 4, 6, 8 клапанлари очилади ва № 2, 3, 5, 7 клапанлари ёпилади. Регенерация режимида хом ашё реактор Р-1 дан кириш клапанини ёпиб реактордан узиб қўйилади, ва шунга ўхшаш реактор Р-2 ва Р-3 га киришдаги кириш клапани

очилади ва у ерга иссиқ хомашё оқими юборилади. №8 ва кейин №7 кириш клапанлари очилади, бу биринчи навбатда қолган хом ашёни ва реакция маҳсулотларини сиқиб чиқариш учун реакторга инерт газ таъминотини очади, кейин № 8 клапани ёпилади ва № 9 кириш клапани орқали ҳаво таъминоти очилади. Бунда Р-1 реакторида катализатордаги коксни ёниши содир бўлади. Ёниш вақтида чиқаётган ҳароратни камайтириш учун 350 °С атропофида совутилган иссиқлик алмаштиргич реакторнинг чиқиш жойидан келадиган қувурлараро фазога юборилган Т-3 иссиқлик алмаштиргичдан Х-1 совутигич орқали ўтиб, реакторнинг қувурлараро фазосига киради. Бу режимда, № 2, 3, 5, 7, очик клапан, № 1, 4, 6, 8. ёпик клапан ҳисобланади.

Р-1 реакторидан ўтгандан сўнг иссиқлик ташувчи оқими, бу коксининг катализатор устида ёниши пайтида чиқарилган иссиқликнинг бир қисмини «олиб кўяди» ва Е-1 иссиқлик аккумулятори резервуарига киради. Катализаторнинг парчалана бошлаган 700-750 °С оралиғи критик ҳарорати эканлигини ҳисобга олиб, катализаторда кокс ёниши вақтида чиқарилган иссиқликни олиб ташлаш жараёни жуда муҳим. Иссиқлик ташувчи сифатида бир неча вариантлардан фойдаланиш мумкин.

ХУЛОСА

1. Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар олиш реакцияси ва унинг физик-кимёвий асослари маҳаллий хомашёлар асосида олинган ЮКЦ ли катализаторларда оқимли каталитик реакторда ўрганилди ва олинган натижалар асосида жараён боришининг мақбул шароити танланди.

2. Олинган янги таркибдаги юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган ЮКЦ катализаторнинг каталитик фаоллиги нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаш жараёнида тадқиқ этилди ва катализаторнинг текстур ва физик-кимёвий характеристикалари ўрганилди.

3. C₁-C₄ углеводородларини каталитик ароматлаш реакциясида турли таркибда ва турли усулларда олинган цеолитли катализаторларнинг фаоллиги текширилди ва ароматлаш реакциясининг бориш қонуниятлари ўрганилди.

4. (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k катализаторида нефть йўлдош газларининг каталитик ўзгариши: ароматик углеводородлар унуми ва селективлиги мос равишда 550⁰С да 36,4% ва 48,4% ни ташкил этади. Ҳарорат 550⁰С дан 650⁰С гача кўтарилганда ароматик углеводородлар унуми 36,4% дан 49,9% гача, селективлик эса 48,4% дан 57,6% гача ортади.

5. Яратилган катализаторни қўллаб, нефть йўлдош газлари таркибидаги углеводородлардан ароматик углеводородлар олишнинг илмий асослари ишлаб чиқилди.

6. Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар олиш учун катализаторлар ишлаб чиқариш бўйича олинган

илмий натижалар асосида: нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар олиш учун танланган катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган. Иқтисодий самарадорлик йилига (1 тонна маҳсулот учун) 56900716 сўмни ташкил қилган ҳамда «НАВОИЙАЗОТ» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган. Иқтисодий самарадорлик 96900728 сўмни ташкил қилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.Т.101.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ БУХАРСКОМ
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ДЖИЗАКСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

БОБОМУРАТОВА САНОБАР ЮНУСОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ АРОМАТИЗАЦИИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ
МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

02.00.08 – Химия и технология нефти и газа

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

Бухара – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована Высшей аттестационной комиссией при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.3.PhD/T2218.

Докторская диссертация выполнена в Джизакском политехническом институте.
Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице института (www.bmti.uz) и портале информационно-образовательной сети «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:	Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич доктор технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Бекназаров Хасан Сойибнахарович доктор технических наук, профессор Жумаев Каюм Каримович техника фанлари номзоди, доцент
Ведущая организация:	Ташкенский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится 23.09 2021 года в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета по присуждению учёной степени PhD.03/30.12.2019.T.101.01 при Бухарском инженерно-технологическом институте. (Адрес: 200117, г. Бухара, ул. К.Муртазаева, 15. Тел.: (+99865) 223-78-84; факс: (+99865) 223-78-84; e-mail: bmti_info@edu.uz.)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Бухарского инженерно-технологического института (зарегистрировано под № 10). (Адрес: 200117, г. Бухара, ул. К. Муртазаева, 15. Тел.: (+99865) 223-78-84.)

Автореферат диссертации разослан « 9 » сентября 2021 года.
(реестр протокола рассылки № 12 от 23 июля 2021 года).



Н.Р. Баракаев
Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.т.н., профессор

Р.Р. Хайитов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, д.т.н., ст.науч.сот.

Ш.М. Ходжиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученой степени, к.т.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. В настоящее время в мире большая часть попутных нефтяных газов (ПНГ) сжигается без химической переработки. Однако, в результате переработки из попутных нефтяных можно получить сырьевые материалы, как бензол, толуол и ксилолы, из которых в дальнейшем получают синтетические волокна, пластмассы, фармацевтические и сельскохозяйственные препараты, красители, различные каучуки и т.д. Важное значение имеет разработка и производства катализаторов с высокой селективностью, активностью, стабильностью для процесса ароматизации попутных нефтяных газов при получении ароматических углеводородов (АрУ).

В настоящее время в мире существует необходимость исследования получения цеолитных катализаторов для химической переработки нефтяных попутных газов, а также обоснования необходимости решения следующих научных задач: выбор микропористых активированных цеолитных катализаторов на основе местного сырья, улучшение их текстуры и структурных свойств и определение оптимального температурного режима получения ароматических углеводородов из нефтяных попутных газов на основе активированных цеолитных катализаторов; Особое внимание уделяется научному обоснованию закономерностей зависимости продукта от природы и состава катализаторов, способа приготовления катализаторов и условий реакции, а также разработке технологии производства ароматических углеводородов каталитической ароматизацией нефтяного попутного газа.

Модернизация нефтегазовой промышленности республики, локализация экспортонправленной сырьевой базы на основе новых материалов производственных предприятий, получение ароматических углеводородов на их основе и их применение в различных областях промышленности органической химической, также достигаются научные и практические результаты по несжиганию нефтяных попутников газов на факелах.

В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены главные задачи, направленные на «Определены задачи поднятия отрасли на качественно новый уровень, полная переработка местного сырья, ускорения производства готовой продукции, усвоение новых видов продукции и технологий¹». В связи с этим, большое значение имеет получение ароматических углеводородов каталитической ароматизацией попутных нефтяных газов в присутствии катализаторов, синтезированных из местных сырьевых материалов.

Результаты исследования данной диссертации в определенной степени служат при осуществлении задач, поставленных в Указах и Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года «Стратегия

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

действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017-2021 годах развития уровней”, ПП-3236 от 23 августа 2017 года “О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы”, ПП-3983 от 25 октября 2018 года “О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан”, ПП-4265 от 3 апреля 2019 года “О дальнейшей модернизации химической промышленности и повышение её инвестиционную привлекательность”, ПП-4302 от 1 мая 2019 года “О мерах расширения производства продукции с высоким востребованием и дальнейшее развитие промышленной корпорации” и ПП-4335 “О дополнительных мерах по интенсивному развитию промышленности строительных материалов”.

Зависимость исследования от приоритетных направлений развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в рамках приоритетного направления VII «Химические технологии и нанотехнологии» развития науки и технологии республики Узбекистан.

Степень изученности проблемы: В области изучения каталитического изменения в попутных газах нефти и разработки технологии получения из них ароматических углеводородов, олефинов и высокомолекулярных алканов научно-исследовательские работы проводились С.А.Курмаевым, А.В.Восмериковым, А.А. Дергачевым, А.Л. Лapidус, Л.Н.Восмериковой, M.S.Scurrrell, L.Guczzi, M.V.Luzgin, A.A.Gabrienko, V.A.Rogov, A.V Toktarev, V.N.Parmon, А.Г.Степанов, С.Р. Расуловым, А.Ф.Ахметовым, С.М.Туробжоновым, Н.И.Файзуллаевым и другими учеными.

Ими изучены превращение низших парафинов в составе попутных газов нефти на жидкие продукты с высокой стоимостью, разработка катализатора для реакций ароматизации и изучение технологии процесса, получение ароматических углеводородов в присутствии цеолитных катализаторов, селективность выхода той или иной продукции, от структуры, состава и кислотных свойств цеолитов, условия для предварительной подготовки катализаторов и зависимость их от процесса конверсии газообразных углеводородов.

Несмотря на то, что проводились многочисленные исследования по ароматизации попутных газов нефти, до сих пор не разработаны катализаторы с высокой селективностью, устойчивостью, активностью, производительностью, дешевых и понижающих процесса их коксования.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Исследование диссертация выполнено в рамках части плана научно-исследовательских работ “Новые методы синтеза, исследования и переработки натуральных и синтетических материалов и ОТ-А12-46 “Разработка, исследование и практическое применение оптимизации процесса для реакции оксиконденсации метана на основе местных сырьевых материалов” (2017-2018 годы) Самаркандского Государственного

Университета и приоритетного направления плана научно-исследовательских работ “7А-Разработка ресурсосберегающей технологии и научно-практических решений, технических средств для сельского хозяйства” а также ”8А-Исследование структурных изменений химических кристаллических материалов” Джизакского политехнического института.

Целью исследования является изучение каталитических изменений нефтяных попутных газов и разработка технологии получения ароматических углеводородов из них.

Задачи исследования:

получение высококремниевых цеолитов (ВКЦ) для реакции каталитической ароматизации нефтяных попутных газов на основе местного сырья и физико-химическое исследование их структур;

получение цеолитовых катализаторов различного состава с различными способами для реакции каталитической ароматизации нефтяных попутных газов и изучение их активности физико-химическими (термическим, рентгеноструктурным, электронно-микроскопическим, хроматографическим и ИК спектроскопическим) методами;

определение текстурных и физико-химических характеристик полученных катализаторов, применение их на процесс каталитической ароматизации нефтяных попутных газов;

изучение физико-химических основ процесса синтеза ароматических углеводородов из C_1 - C_4 алканов на ВКЦ катализаторах и выбор оптимального условия его проведения;

разработка научных основ и технологии синтеза ароматических углеводородов с применением данного катализатора из попутных нефтяных газов.

Объекты исследования. Используются нефтяные попутные газы месторождения Северного Шуртана, образцы бентонита Навбахорского района, нитраты циркония и цинка, молибдат аммония и тетраборат натрия.

Предмет исследования. Предметом исследования является разработка новых катализаторов для каталитической ароматизации попутных нефтяных газов и изучение состава, строения, физико-химических свойств, а также разработка технологии получения ароматических углеводородов.

Методами исследования являются химические, физико-химические (рентгеноструктурный, хроматографический, ИК спектроскопии и электронно-микроскопический) методы и математические способы статистической переработки полученных на практике данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены различные ВКЦ катализаторы и определены их структуры и природы активных центров;

каталитическая активность высокопроизводительных и характеризующих селективностью ВКЦ катализаторов исследована в

процессе каталитической ароматизации попутных нефтяных газов и определены физико – химические характеристики, текстуры катализаторов.

изучены закономерности протекания реакции ароматизации на цеолитовых катализаторах различного состава, полученных различными способами и определен оптимальный состав каталитических систем в реакциях каталитической ароматизации попутных нефтяных газов.

применяя впервые катализатора состава $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ для получения ароматических углеводородов из попутных нефтяных газов при температуре 550°C определен, что выход АрУ и селективность соответственно была равна 36,4% и 48,4%. А при повышении температуры до 650°C выход АрУ повысился от 36,4 до 48,4% и селективность от 48,8 до 57,6%;

установлено, что выбранный катализатор состава $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ проявляет высокую стабильность и низкую степень коксования;

применяя ВКЦ катализатора, полученного на основе местного сырья, разработана технология получения ароматических углеводородов из нефтяных попутных газов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан состав катализатора с высокой производительностью и селективностью для получения ароматических углеводородов из нефтяных попутных газов и изучены закономерности кинетики реакции и влияние различных факторов на скорость реакции ароматизации нефтяных газов в присутствии данного катализатора, На основе полученных данных выбран оптимальное условие протекания процесса;

определены оптимальные условия по выходу продукции данной реакции и разработана энерго и ресурсосберегающая, малоотходная технология.

Достоверность результатов исследования. Состав и структура синтезированных веществ изучены методами газо-жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгенографии и дериватографии и определяется современностью оборудования, применяемых в исследовательских работах и соответствием результатов экспериментов с производственной практики.

Научное и практическое значения результатов исследования.

Научное значение результатов исследования объясняется разработкой нового катализатора состава $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ с высокой селективностью и производительностью и изученностью кинетических закономерностей процессов, строением активных центров, поверхности, пористости, кислотных свойств и разработкой технологической схемы ароматизации нефтяных попутных газов.

Практическое значение исследования заключается в том, что на основе местного сырья, применяя синтезированного катализатора разработана технологическая схема каталитической ароматизации пропан-бутановой

фракции ПНГ, что даёт возможность синтезированию АрУ и позволять в определенной степени решить экологических проблем, В результате чего можно экономить энергетических, экономических, экологических и сырьевых ресурсов.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научных исследований, проведенных по разработке катализаторов для синтеза ароматических углеводородов:

катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ внедрен на производство в АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка № 306/GK-04 от 28 апреля 2021 года АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод»). В результате, использование нового катализатора позволило получать ароматические углеводороды из нефтяных попутных газов и достигать экономической эффективности;

катализатор $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ применен как импортозамещающий продукт в АО «НАВОИЙАЗОТ» (Справка №15890 от 24 августа 2020 года АО «НАВОИЙАЗОТ»). В результате, в присутствии нового катализатора стало возможным получать ароматические углеводороды из нефтяных попутных газов вместо импортных ароматических углеводородов.

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

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертационной работы опубликовано 16 научных работ. Из них 3 научных статей в зарубежных журналах, внесенных в базу Scopus и 2 научных статьей в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. В состав диссертации входят введение, три главы, заключение, список использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 118 листов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и необходимость проведенных исследований, цели и задачи, охарактеризован объект и предметы исследования, показаны соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии республики, изложены научная новизна и практическое значение полученных результатов и раскрыты их научные и практические значения, приведены данные по структуре диссертации и опубликованным работам.

В первой главе диссертации, называемой «Катализаторы для каталитической ароматизации попутных газов нефти, их состав и свойства» подробно изложены результаты проведенных работ по теме,

анализ зарубежных и отечественных литератур. Приведенные данные обобщены и выведены научно-аналитические заключения, на основе данных, взятых из научных источников, отмечены цель, задачи, актуальность и важность диссертационной работы.

Во второй главе диссертации называемой «Подбор состава катализатора для ароматизации попутных газов нефти, и анализ их физико-химически, текстурных характеристик и продуктов реакции» приведена лабораторная установка изучения кинетических закономерностей реакций каталитической ароматизации нефтяных попутных газов, изложена методика проведения опыта и анализа продуктов реакции, Приведены исследования по синтезу катализаторов, характеристики катализаторов изучены физико-химическими методами, приведены методы активирования бентонита, применяемого в исследовательской работе.

В таблице 1 приведены результаты действия на пористую структуру температуры и продолжительности прокаливания

Таблица 1

Площадь поверхности и объем системы $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ обработанных на воздухе при различных температурах

Образец	Условие термической обработки	Удельная поверхность, м ² /г	Объем поры, см ³ /г
ВКЦ	550 ⁰ С, 4 с	338	0,88
	600 ⁰ С, 24 с	331	0,82
	700 ⁰ С, 24 с	223	0,79
$(\text{MoO}_3)_x$ /ВКЦ	550 ⁰ С, 4 с	255	0,64
	600 ⁰ С, 24с	248	0,64
	700 ⁰ С, 24с	247	0,63
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y$ /ВКЦ	550 ⁰ С, 4 чс	276	0,69
	600 ⁰ С, 24 с	274	0,67
	700 ⁰ С, 24 с	265	0,67
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ВКЦ	550 ⁰ С, 4 с	308	0,78
	600 ⁰ С, 24 с	305	0,74
	700 ⁰ С, 24 с	296	0,73
$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ /ВКЦ	550 ⁰ С, 4 с	291	0,69
	600 ⁰ С, 24 с	286	0,68
	700 ⁰ С, 24 с	282	0,66

В таблице 2 приведена влияние температуры и константы времени термической обработки на свойства кислотных центров ВКЦ.

Таблица 2

Влияние температуры и константы времени термической обработки на кислотные центры ЮКЦ

Температура термической обработки, °С	Время термической обработки, с	Количество десорбированного аммиака кмоль/г		
		100...350°С	350...575°С	∑100...575°С
600	1	598,2	312,0	989,8
	2	579,0	352,0	986,2
	4	556,2	321,1	784,3
	8	528,6	300,0	733,8
	12	508,8	256,3	715,1
	24	492,2	200,3	662,8
650	1	480,3	188,8	656,7
	2	472,3	184,9	655,8
	4	447,4	166,5	593,6
	8	382,6	142,8	485,8
	12	367,3	125,6	462,3
	24	345,2	118,1	435,3
700	1	331,6	110,3	416,9
	2	324,0	102,2	409,2
	4	316,1	92,8	385,1
	8	302,7	79,1	341,8
	12	283,5	74,6	328,1
	24	251,8	61,8	272,7

Как видно из таблицы 2, при повышении температуры от 600°С до 700°С и продолжительности термической обработки от 4 до 24 часов оба кислотные центры, в основном концентрации “сильных” кислотных центров монотонно уменьшается. Этому способствует дегидроксилизация поверхности цеолита и при этом образуется 2 Б-центра и 1 L-центр. Таким образом, можно прийти к такому выводу, что оптимальной температурой термической обработки является 600°С.

После мехнохимической обработки изменение структуры цеолита и кислотности приводит к изменению каталитических свойств катализатора, Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кислотные свойства цеолитных катализаторов, механохимически обработанных в вибрационных (в часах) и планетарных (в минутах) мельницах

(I и II –виды кислотных центров, T_{\max} -пик максимальной температуры, C_S –общая концентрация кислотных центров, E_a - энергия активации десорбции аммиака)

Время термической обработки,	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г			$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	
	I	II	C_I	C_{II}	C_S	E_I	E_{II}
-	220	425	304	280	584	33,5	126,7
24с	220	425	298	279	577	32,7	125,5
48 с	220	420	290	278	568	32,0	124,8
72 с	210	415	260	179	439	28,6	111,0
96 с	205	410	188	128	316	23,4	81,8
5 мин	160	365	111	84	195	22,7	85,3
10 мин	150	300	42	39	81	19,8	34,8
20 мин	120	200	11	17	27	-	-

Результаты исследования, проведенные по определению удельной поверхности катализатора, полученная по методу БЭТ а и хроматографическим методам приведена в табл. 4.

Таблица 4

Состав катализаторов и их удельная поверхность

Катализатор	Состав катализатора	Метод изготовления	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$
1-образец	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$	Совместное поглощение	258
2-образец	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$	Совместное поглощение	280
3-образец	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_z$	Совместное поглощение	323
4-образец	$(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$	Совместное поглощение	257

Удельная поверхность и распределение пор по размерам катализатора №4 определена по методу низкотемпературной десорбции азота. Удельная поверхность катализатора определена по методу БЭТа. На нижеприведенной рисунке 1 приведена изотерма адсорбции переработанного азота на сфере теории БЭТа для образца катализатора № 4. Согласно полученным данным, катализатор №4 имеет развитую удельную поверхность. Значение удельной поверхности у катализатора №4 равно на $257 \text{ м}^2/\text{г}$, а у катализатора №1 $258 \text{ м}^2/\text{г}$.

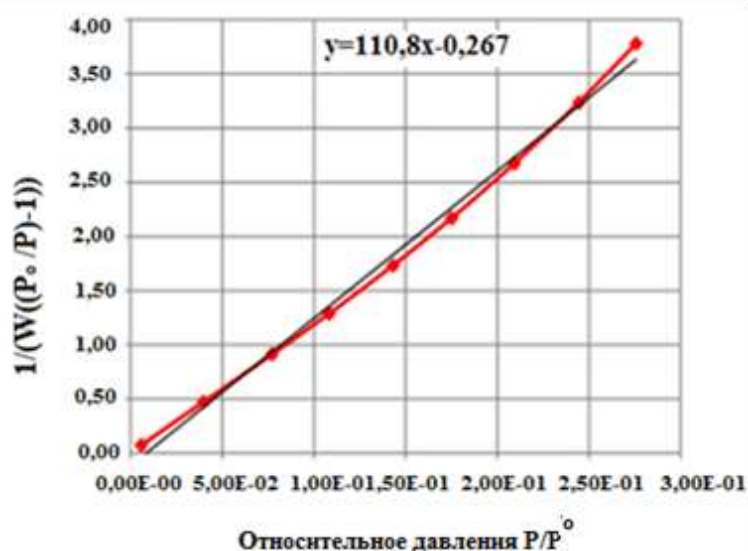


Рис 1. Изотерма адсорбции азота на координатах БЭТ

По мере увеличения времени термической обработки образцов наблюдается разрушения “сильных” кислотных центров и при этом концентрации таких центров уменьшается. Распределение пор по размерам на исследуемых катализаторах приведено в таблице 5.

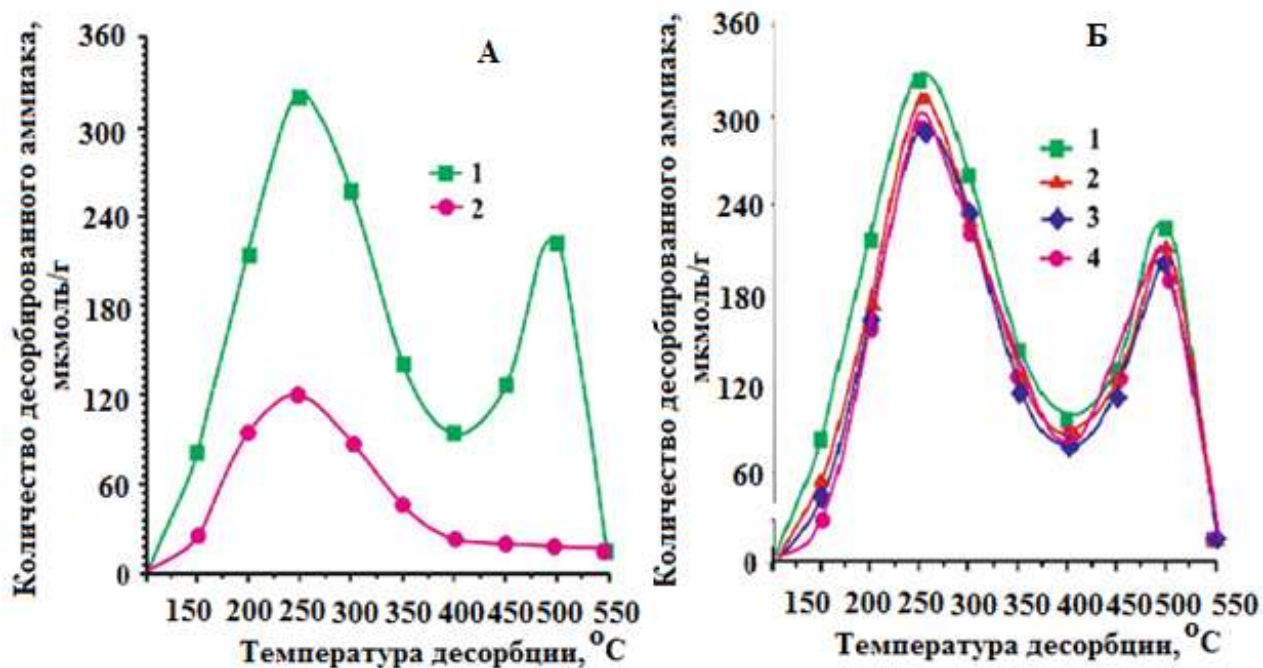
Таблица 5

Распределение пор по размерам в катализаторах №4 и №1

(*По классификации пор, предложенной М.М.Дубининым, микропоры (<20 Å); мезопоры (20-500 Å); макропоры (>500 Å))

Катализатор №4			Катализатор №1		
R _{пор} , Å	V _{пор} *10 ³ , см ³ /г	S _{пор} , м ² /г	R _{пор} , Å	V _{пор} *10 ³ , см ³ /г	S _{пор} , м ² /г
Микропоры*					
16,0	0,8	11,1	15,9	0,9	12,0
17,2	1,7	20,4	17,2	1,9	23,6
18,6	2,6	30,0	18,6	2,7	32,0
20,1	3,3	37,7	20,1	3,6	40,3
Мезопоры*					
21,8	4,3	46,3	21,7	4,4	48,1
23,8	5,1	53,3	23,7	5,2	54,8
26,0	6,0	60,5	26,0	6,3	63,4
28,5	7,1	67,9	28,6	7,4	70,6
31,6	8,3	75,2	31,8	8,4	77,4
35,2	9,6	83,1	35,4	9,5	83,5
40,0	11,2	91,0	40,0	11,0	91,1
45,9	12,7	97,5	46,0	12,5	97,4
53,4	14,6	104,4	53,7	14,2	103,7
64,2	16,6	110,9	64,5	16,5	111,0
81,2	19,4	117,7	81,1	19,3	117,7
110,2	22,5	123,3	108,9	22,6	123,9
175,3	26,8	128,1	166,7	26,6	128,7
Макропоры*					
544,4	33,9	130,7	511,4	34,4	131,7

Согласно электронно-микроскопическому исследованию, при покрытии на поверхность дисперсных частиц MoO_3 подслоя ZrO_2 , наблюдается резкое увеличение размера таких частиц. Последнее наблюдается не только наличием подслоя ZrO_2 , но и агрегированием гибридных частиц. Об этом свидетельствуют частицы типа “ядро-подслоя” и большая разность в формах ядер исходного молибденового оксида. На рисунке 2 приведена зависимость между временем термической обработки катализатора и концентрациями кислотных центров.



А) ВКЦ; $2-(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$ (продолжительность термической обработки, 4 часа)

Б) $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$ (продолжительность термической обработки 1-4 часов; 2-24 часов; 3-36 часов; 4-48 часов)

Рис. 2. Кривая десорбции адсорбированного аммиака на поверхность обожженного при 550°C ВКЦ и $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z / \text{ВКЦ}$ в присутствии атмосферного воздуха

Сопоставление результатов ИК спектров (рис. 3) сажи показывает, что при 914 см^{-1} образование с максимумом полос поглощения с максимумом утверждает образование карбидов металлов за счёт сажи в обработанных различными солями реакторах, Это можно доказать образованием слоев во внутренних стенках реакторов солей различных металлов, Результаты анализа ИК спектров кокса свидетельствуют об отсутствии беспорядочно строенных полос кокса и на интервале $1350-1500 \text{ см}^{-1}$ о наличии углерода. Образовавшийся аморфный кокс сжигается при температуре $550-600^\circ\text{C}$ в течении 2-3 часа вне реактора.

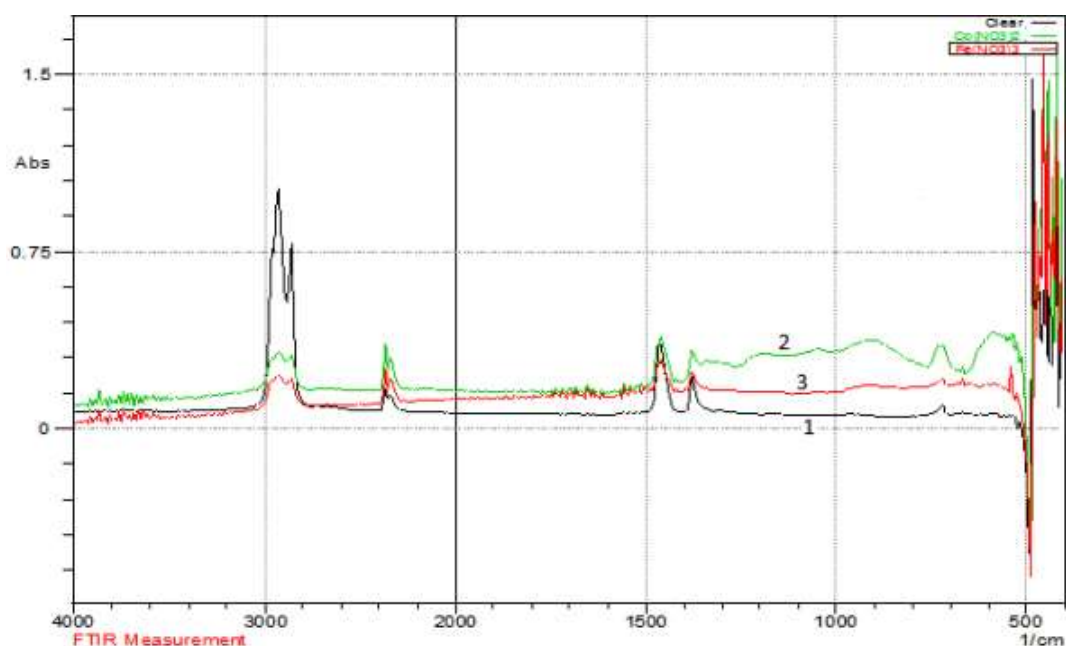


Рис. 3. ИК-спектры сажи, образовавшейся в необработанным (1), обработанным с $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ (2) и обработанным с $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ (3) в реакторах

Данные ИК-спектроскопических изменений доказаны методом электронно-микроскопического исследования, где образуется кокс при каталитических изменениях C_1 - C_4 – алканов.

В третьей главе диссертации называемой «**Ароматизация нефтяных попутных газов в присутствии ВКЦ катализаторов**» приведены результаты кинетических закономерностей каталитической ароматизации попутных нефтяных газов,

Кислотные центры катализатора повышает свойства циклизации алкенов. Поэтому повышения кислотности катализатора имеет большое значение. С этой целью нами добавлено 2% массовое количество B_2O_3 к системе $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$. При этом B_2O_3 не только повышает активность кислотных центров катализатора, но и уменьшает процесс коксообразования.

Таблица 6

Результаты каталитического изменения C_1 - C_4 алканов на катализаторе $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

Т, °С	550	600	650
Конверсия, %	71,2	78,5	82,4
Выход жидкой фазы, %	18,5	24,8	30,2
Селективность по отношению к ArY , %	26	31,6	36,7
Состав жидкой фазы (катализата), в масс. %ах			
Бензол	31,2	45,8	48,7
Толуол	37,6	34,3	32,6
Этилбензол	18,4	11,5	11,8
Ксилолы	12,8	8,4	6,9

Как видно из таблицы 6, при повышении температуры от 550⁰С до 650⁰С повышается конверсия C₁-C₄-алканов и селективность по отношению ароматических углеводородов. В таких же условиях увеличивается содержание бензола в жидкой фазе и соответственно уменьшается содержания толуола и ксилола.

В таблице 7 приведены результаты каталитического превращения C₁-C₄ алканов на катализаторе (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(B₂O₃)_z, также приведены результаты каталитического изменения попутных нефтяных газов и в этой же таблице можно увидит аналогичные результаты.

Таблица 7

Результаты каталитического изменения C₁-C₄ алканов на катализаторе (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(B₂O₃)_z

Т, °С	550	600	650
Конверсия, %	68,5	73,8	79,7
Выход жидкой фазы, %	14,3	19,5	25,6
Селективность по отношению к АрУ, %	20,9	26,4	32,1
Состав жидкой фазы (катализата), в масс. %ах			
Бензол	31,2	37,9	41,2
Толуол	42,8	47,8	48,3
Этилбензол	19,4	10,1	8,2
Ксилолы	6,8	4,2	2,3

В таблице 8 приведены результаты каталитического изменение попутных нефтяных газов на катализаторе (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k.

Как видно, что выход и селективность ароматических углеводородов при температуре 550⁰С да составляет соответственно 36,4% и 48,4%. При повышении температуры от 550⁰С до 650⁰С выход ароматических углеводородов соответственно увеличивается от 36,4% до 49,9%, а селективность от 48,4% до 57,6%.

Таблица 8

Результаты каталитического изменения C₁-C₄-алканов на катализаторе (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z·(B₂O₃)_k

Т, °С	550	600	650
Конверсия, %	75,2	79,8	86,7
Выход жидкой фазы, %	36,4	43,5	49,9
Селективность по отношению к АрУ, %	48,4	54,5	57,6
Состав жидкой фазы (катализата), в масс. %			
Бензол	18,1	32,7	40,4
Толуол	46,2	40,8	44,7
Этилбензол	20,7	14,4	8,6
Ксилолы	15	12,1	6,3

Химический состав образцов, полученных при каталитических изменениях C_1 - C_4 -углеводородов, которые превращены на ароматические углеводороды, показывает, что в этих процессах катализаторы состава $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ и $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ проявляют наиболее высокую активность. Анализ полученных результатов показывает, что при одинаковых условиях (при $650^\circ C$), максимальный выход ароматических углеводородов наблюдается на катализаторе $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$.

Максимальная конверсия (75,2%) наблюдалась на катализаторе №4 при его работе в течении 4 часа (таблицы 8). При работе катализатора в течении 5 часов наблюдалось резкое понижение конверсии C_1 - C_4 -углеводородов и после чего постепенное понижение степени конверсии их. Выход ароматических углеводородов (36,4%) наблюдался на катализаторе №4 в начальном периоде в течении 4 часа. При работе катализатора в течении 5 часов выход ароматических резко уменьшился.

Таблица 9

Каталитическое изменение попутных газов нефти на катализаторе состава $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$

Состав сырья, масс %	Конверсия и выход продукта, масс.%	Температура реакции, $^\circ C$		
		500	520	530
Этан-3,0 Пропан-40,6 И-бутан-18,9 Бутан-37,5	Конверсия	78,6	90,7	90,7
	Газы	90,4	77,4	72,9
	Жидкое	33,8	42,5	59,8
	Селективность по выходу АрУ, %	42,5	47,8	65,8
Пропан-7,4 И-бутан-20,1 Бутан-72,5	Конверсия	80,8	87,2	93,6
	Газы	89,2	72,7	64,8
	Жидкое	44,8	51,8	62,7
	Селективность по выходу АрУ, %	56,3	67,2	67,0
Пропан-98,2 И-бутан-0,18 Бутан-1,62	Конверсия	63,2	67,8	95,4
	Газы	89,6	78,2	72,8
	Жидкое	50,4	55,8	66,5
	Селективность по выходу АрУ, %	81,6	83,6	69,7

Как видно из таблицы 9, при каталитической ароматизации смеси, состоящей из 98,2-пропана, 0,18-изобутана и 1,62-бутана выход реакции и селективность по отношению к ароматическим углеводородам имеет самое высокое значение. При этом конверсия смеси составляет 95,4%, выход ароматических углеводородов и селективность по отношению к ароматическим углеводородам составляет соответственно 66,5 % и 69,7 %.

Технология процесса каталитической ароматизации попутных нефтяных газов (рис. 4). Данное перспективное направление переработки составных частей природных и попутных газов осуществляется

входной клапан у реактора Р-2 открывается и туда поступает нагретый поток сырья. При этом выходные клапаны 8 и далее 7 открывается, это в первой очереди для сжатые оставшегося сырья и продукта реакции открывает обеспечению реактора инертным газом. Далее клапан 8 закрывается и по клапану 9 открывается поток воздуха. При этом реакторе происходит сжигание кокса в катализаторе. Для понижения температуры во время сжигания из выхода теплообменного реактора направляют воздушный поток с температурой около 350 °С, который через теплообменник Т-3 проходя через холодильник Х-1 поступает в межтрубной пространство реактора в режиме №2, 3, 5, 7, 9 клапан открыт, а в режиме №1,4,6,8. 9 клапан считается закрытым.

После прохождения через реактор Р-1 каталитической ароматизации попутных нефтяных газов поток теплоносителя поглощает часть теплоты, выделенной при сжигании кокса на катализаторе и поступает в резервуар теплового аккумулятора. Учитывая то, что температура начала разрушения катализатора находится в пределах 700-750 °С, считается критической температурой, и удаления теплоты, которая образуется при сжигании кокса на катализаторе считается очень важным процессом. В качестве теплоносителя можно воспользоваться несколькими вариантами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено реакция получения и физико-химические основы ароматических углеводородов, полученных ароматизацией попутных газов нефти на основе местного сырья на ВКЦ катализаторах в проточном каталитическом реакторе и на основе полученных данных выбрано оптимальное условие для проведения процесса.

2. Каталитическая активность ВКЦ катализатора нового состава с высокой производительностью и селективностью исследовано в процессе каталитической ароматизации нефтяных попутных газов и изучены текстурные и физико-химические характеристики его.

3. Исследовано ативность цеолитовых катализаторов, полученных различными способами и составами, на реакциях каталитической ароматизации C_1 - C_4 углеводородов и изучено закономерности протекания реакций ароматизации.

4. Каталитическое изменение C_1 - C_4 алканов на катализаторе $(MoO_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z \cdot (B_2O_3)_k$ выход и селективность ароматических углеводородов при 550°С составил соответственно 36,4% и 48,4%. При повышении температуры от 550°С до 650°С выход ароматических углеводородов повысился соответственно от 36,4% до 49,9%, а селективность от 48,4% до 57,6%.

5. Разработаны научные основы синтеза ароматических углеводородов их попутных газов нефти с применением нового разработанного катализатора.

6. На основе научных исследований, проведенных по разработке катализаторов для получения ароматических углеводородов, ароматизацией попутных газов нефти установлено, что выбранный катализатор внедрен на АО «Мубарекский газорерабатывающий завод», где экономическая эффективность составлял 56 900 716 сумов (на 1 тонну готовой продукции), АО «НАВОИАЗОТ». Экономическая эффективность на 1 тонну готовой продукции составлял 96900728 сумов.

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.03/30.12.2019.T.101.01 ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT BUKHARA ENGINEERING
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

JIZZAKH POLYTECHNICAL INSTITUTE

BOBOMURATOVA SANOBAR YUNUSOVNA

**TECNOLOGY FOR AROMATIZATIONS OF ASSOCIATED
PETROLEUM GASES USING A CATALYST DERIVED FROM LOCAL
RAW MATERIALS**

02.00.08 – Chemistry and technology of oil and gas

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

Bukhara – 2021

The theme of the doctor of philosophy (PhD) dissertation was registered at the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2021.3.PhD/T2218.

The doctoral dissertation has been prepared at Bukhara Engineering-Technological Institute. The abstract of the dissertation is posted in two (Uzbek, Russian, English (summary)) languages on the website of the Institute (www.bmti.uz) and on the website of «Ziyonet» information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor: **Fayzullayev Normurot Ibodullayevich**
doctor of technical science, assistant professor

Official opponents: **Beknazarov Khasan Soyibnazarovich**
doctor of technical science, professor

Jumayev Qayum Karimovich
candidate of technical sciences, associate professor

Leading organization: **Tashkent chemical-technological institute**

The defence of the dissertation will be held at 10⁰⁰ on 23.09 2021 at the meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.T.101.01 at the Bukhara Engineering Technological Institute (Address: 15, K.Murtazaev street, 200117, Bukhara, Uzbekistan. Phone: (+99865) 223-78-84; fax: (+99865) 223-78-84; e-mail: bmti_info@edu.uz)

The doctoral dissertation is available at the Information Resource Centre of the Bukhara Engineering Technological Institute (registration number № 10). (Address: 15, K. Murtazaev street, 200117, Bukhara, Uzbekistan. Phone: (+99865) 223-78-84.)

The abstract of the dissertation is distributed on « 9 » September 2021.
(Protocol of the distribution No.12 from «23» July 2021)



N.R. Barakayev
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, professor

R.R. Khayitov
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher

Sh.M. Khodjiyev
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degree,
Candidate of technical sciences, associate professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is to study the catalytic changes in petroleum associated gases and to develop a technology for producing aromatic hydrocarbons from them.

The Object of research: North Shurtan field oil and gas, bentonite of Navbahor district, metal salts and oxides for catalysts.

The scientific novelty of the research is:

catalysts of HSZ of different compositions were obtained from local raw materials and their structure, nature of active centres were determined;

the catalytic activity of HSZ catalysts with high efficiency and selectivity of different compositions obtained was studied in the process of catalytic aromatization of petroleum gases and the texture and physicochemical characteristics of the catalysts were determined;

studied the laws of the aromatization reaction of zeolite catalysts obtained in different compositions and by different methods in the catalytic aromatization reaction of petroleum gases, determined the optimal composition of catalytic systems;

for the first time in the production of aromatic hydrocarbons from hydrocarbons in petroleum gases using a catalyst containing $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$, the temperature at 550 °C ArH yield and selectivity were 36.4% and 48, respectively. 4%, and when the temperature rises to 650 °C, the ArH yield increases from 36.4% to 49.9%, and the selectivity increases from 48.4% to 57.6%;

high stability, ie low coking rate of the catalyst with the selected high efficiency and selectivity $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ was determined;

the technology of the process of obtaining aromatic hydrocarbons from petroleum gases using a catalyst with HSZ obtained based on local raw materials has been developed.

Implementation of research results. Based on the results of scientific research carried out on the development of catalysts for the synthesis of aromatic hydrocarbons:

catalyst $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ introduced into production at Mubarek Gas Processing Plant JSC (certificate of Mubarek Gas Processing Plant JSC dated April 28, 2021 No. 306 / GK-04). As a result, the use of the new catalyst made it possible to obtain aromatic hydrocarbons from associated petroleum gases and achieve economic efficiency;

the catalyst $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZnO})_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_k$ was used as an import-substituting product in JSC NAVOIYAZOT (reference of JSC NAVOIYAZOT dated August 24, 2020 No. 15890). As a result, in the presence of a new catalyst, it became possible to obtain aromatic hydrocarbons from associated petroleum gases instead of imported aromatic hydrocarbons.

The structure and scope of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST of PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. N.I. Fayzullayev, S.Yu. Bobomurodova, G.A. Avalboev, M.B. Matchanova, Z.T. Norqulova. Catalytic Change of C1-C4-Alkanes. // International Journal of Control and Automation Vol. 13, No. 2, (2020), -p.827 – 835. (Scopus).
2. S.Yu. Bobomurodova, N.I. Fayzullayev, K.A. Usmanova. Catalytic Aromatization of Oil Satellite Gases // International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 5, (2020), -p.3031 – 3039. (Scopus).
3. N.I. Fayzullayev, S.Yu. Bobomurodova, D.A. Holmo'minova. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst // Journal of Critical Reviews. ISSN-2394-5125 -Vol 7, Issue 7, 2020 - p. 917-920. (Scopus).
4. Бобомуродова С.Ю., Каталитические изменения нефтяных попутных газов и текстурные характеристики катализаторов. // Научный журнал UNIVERSUM: Химия и биология. – Москва (РФ), 2020. – № 9(75). – С. 70-76.
5. Бобомуродова С.Ю., Матчанова М.Б., Холмуминова Д.А. Разработка цинк, цирконий проматированного цеолитового катализатора конверсии пропан-бутановой фракции // Научный журнал UNIVERSUM: Химия и биология. – Москва (РФ), 2020. – № 9(75). – С. 65-70.

II бўлим (II часть; II part)

6. N.I. Fayzullayev, S.Yu. Bobomurodova, F.S. Karimova, A.Yu. Buronov. Catalytic Aromatization of Propane-Butane Fraction. // International Journal of Advanced Science and Technology- Vol. 29, -No. 5,- (2020), -p. 6532 – 6540.
7. N.I. Fayzullayev, S.Yu. Bobomurodova, L.M. Kurbanova, A.Yu. Buronov. The Physicochemical and Textural Characteristics of Catalysts in the Catalytic Aromatization Reaction of Propane- Butane Fractions. // International Journal of Control and Automation. – Vol. 13. – No. 4, (2020), -p. 888 – 896.
8. N.I. Fayzullayev, S.Yu. Bobomurodova. Laws of Catalytic Aromatization Reaction of C₁-C₄-Carbohydrates and Texture Characteristics of Catalysts // International Journal of Psychosocial Rehabilitation. – Vol. 24. – Issue 04, 2020 ISSN: 1475-7192 -p. 7925-7934.
9. Файзуллаев Н.И., Очиллов Д.Х., Халилов К. Ф., Бобомуродова С. Ю., Саримсоқова Н. С., Шукуров Б. Ш. Суяқ ёқилғиларни метан ва йўлдош газлардан олишнинг каталитик усули. // Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш мавзусидаги Республика миқёсидаги илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, 2017 й. 14 март.115-116 -б.
10. Файзуллаев Н.И., Бобомуродова С. Ю., Ибодуллаева М. Н. Нефть йўлдош газларини каталитик ароматлаб ароматик углеводородлар ва суяқ ёқилғи олиш. // Замонавий тадқиқотлар, инновациялар, техника ва технологияларнинг долзарб муаммолари ва ривожланиш тенденциялари

мавзусидаги республика илмий-техник анжуман материаллари тўплами (Жиззах 2019, 4-5 апрел. 164-165- б.

11. Файзуллаев Н.И., Бобомуродова С.Ю. Мамадолиев И.И. Сорбентларнинг текстур хоссаларини ўрганиш. // III-Международная конференция-симпозиум на тему Внедрение достижений науки в практику и устранение в ней деятельности коррупции, Ташкентский инновационный химико-технологический научно-технический институт, 30-ноябрь 2019 г., - с.133-135.

12. Файзуллаев Н.И., Бобомуродова С. Ю., Холмўминова Д. А. Нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш. // Илм-фан ва таълимнинг ривожланиш истиқболлари мавзусидаги илмий конференция тўплами. Тошкент, 27 апрель 2020 йил №1 (1-қисм). 161-172 -б.

13. Файзуллаев Н.И., Бобомуродова С.Ю., Холмўминова Д.А. C₁-C₄ углеводородлардан ароматик углеводородлар олиш. // Нефть-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари. Халқаро конференция материаллари. 26 май 2020 йил. Тошкент. 165-166-б.

14. Бобомуродова С.Ю., Physicochemical Textural Characteristics prepared for Catalytic Aromatization of Propane- Butane Fraction (MoO₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z / HSZ Catalyst Contests. //Korszerű mű szerek é s algoritmusá tapasztalati é s elméleti tudományos kutatá si: tudományos művek gyűjteménye a nemzetközi tudományos-gyakorlati konferencia anyagaival (Hang 2), Szeptember 18, 2020. -с. 6-10.

15. Бобомуродова С.Ю., Aromatization of C₁-C₄ alkanes with HSZ catalysts of different compositions. // Do desenvolvimento mundial como resultado de realizações em ciência e investigação científica: Coleção de trabalhos científicos «ΛΟΓΟΣ» com materiais da conferência científicoprática internacional (Vol. 2), 9 de outubro de 2020. Lisboa, Portugal: Plataforma Científica Europeia. -с.56-61.

16. Бобомуродова С.Ю. C₁-C₄ алканларнинг цеолитли катализаторлар иштирокида ароматланиши. // Ишлаб чиқаришга инновацион технологияларни жорий этиш ва қайта тикланадиган энергия манбаларидан фойдаланиш муаммолари мавзусидаги Республика миқёсидаги илмий-техник анжуман материаллари тўплами. Жиззах, 2 ноябрь 2020 йил (1-том). 15-18 -б.