



TABBIY GAZLARNI KIMYOVIY QAYTA ISHLAB AROMATIK BIRIKMALAR OLIISHDA YANGI KATALIZATORLAR TA'SIRINI O'RGANISH

Qarshiboeva N.K., Beknazarov H.S.

Toshkent kimyo texnologiya instituti

Annotatsiya: Ushbu maqolada neft va tabiiy gazlarni qayta ishlash natijasida ajratib olingan dastlabki moddalarni katalizatorlar yordamida aromatik organik birikmalarni olish tadqiqoti olib borilgan. Bunda C_1-C_4 – alkanlardan katalizatorlardan $(Al_2O_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ (1) bilan, $(Al_2O_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (B_2O_3)_z$ (2) foydalanilgan. Olingan mahsulotning IQ spektroskopiya ma'lumotlarini elektron-mikroskopik tahlillar ham tasdiqladi.

Kalit so'zlar: neft, tabiiy gaz, C_1-C_4 – alkanlar, katalizatorlar, IQ spektroskopiya, elektron-mikroskopik usullar.

Kirish. Dunyoda bugungi kunda tabiiy gazlarning ko'p qismi kimyoviy qayta ishlanmasdan yoqib yuborilmoqda. Vaholanki, tabiiy gazlarini kimyoviy qayta ishlab sintetik tolalar, plastmassalar, farmasevtik va qishloq xo'jaligi preparatlari, bo'yoqlar, turli xil kauchuklar va boshqalar ishlab chiqarishda muhim hisoblangan xomashyolar benzol, toluol va ksilollar olish mumkin. Aromatik uglevodorodlar (ArU) olishda tabiiy gazlaridan unumli foydalanish va aromatlash jarayoni uchun selektivligi, faolligi va stabilligi yuqori bo'lgan katalizatorlar yaratish va ishlab chiqish muhim ahamiyatga ega.

Tabiiy gazlaridan samarali foydalanish muammosi olimlar oldiga ularni qayta ishlashda yangi katalizatorlar yaratishni asosiy vazifa qilib qo'ydi. Bunday katalizatorlar orasida sintetik seolitlar alohida ahamiyatga ega [1].

Keyingi vaqtlarda ularni sintez qilishning yangi usullari ishlab chiqilgan bo'lib, aluminiy kristall panjarasidagi atomlari boshqa elementlarning (rux, sirkoniy, galliy va boshqalar) atomlari bilan almashtiriladi [2].

Modifikatsiyalangan seolitli katalizatorlar seolitga ma'lum tuzlar eritmalarini yuttirish usulida tayyorlandi.

Rux va sirkoniyli seolitning sintezi alyuminosilikatning gidrotermik kristallanish yo'li orqali amalga oshirildi, bunda aluminiyning bir qismi sirkoniy va rux bilan almashtirildi. Zn^{2+} va Zr^{4+} ionlarining manbai sifatida tegishli nitrat kislotasi tuzlarining suvli eritmalaridan foydalanildi. Struktura hosil qiluvchi qo'shimchalar sifatida





geksametilendiamin (GMDA) ishlatildi, kremniy manbai sifatida suyuq shishadan foydalanildi. seolitdagi rux oksidi massa jihatdan 1,0% ni, sirkoniy oksidi 2,0 % ni tashkil etadi. Rux va sirkoniyalyuminosilikat (Zn-Zr/Seolitli) sintezi quyidagi uslubda amalga oshirildi: suyuq shishaga intensiv aralashtirib turgan holda GMDA ning suvli eritmasi va sirkoniy tuzlarining eritmasidan qo‘shildi. Reaksiyon aralashmaning pH qiymati 0,1n nitrat kislota eritmasi qo‘shish orqali boshqarib borildi va olingan reaksiyon massa kristallanishi uchun po‘lat avtoklavlarda 180 °C haroratda 4 kun davomida qo‘yib qo‘yildi. Kristallanish tugaganidan so‘ng ya‘ni 4 kundan so‘ng qattiq faza suyuq fazadan filtrlash orqali ajratib olindi hamda $\text{pH} \leq 9$ ga yetgunga qadar distillangan suv bilan yuvildi. Shundan so‘ng olingan namuna 100 °C da havoda quritildi va 580-600 °C haroratda 12 soat davomida toblandi. seolitni faol H-shaklga o‘tkazish uchun olingan namunaga NH_4Cl ning 25%li suvli eritmasi bilan 90 °C da 1 soat davomida ishlov berildi, natriy kationlari yo‘qotilgandan so‘ng NH_4 -shakldagi seolit 120 °C da 10 soat davomida quritildi va havoda 600 °C da 4 soat davomida toblandi [3].

Toblash haroratini katalizatorning xossalari ta‘sirini o‘rganish uchun 650–750 °C haroratda havo atmosfera bosimida 4 soat mobaynida u qayta ishlandi.

Mo, Zn, Zr li katalizator quyidagicha tayyorlandi: 100 g massadagi Seolitga $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ larning 30 % li eritmasi 12 soat davomida yuttirildi. So‘ngra katalizator eritmadan ajratib olindi va 350- 400 °C da azot oqimida 3 soat davomida quritildi va 5-7 mm o‘lchamdagi granula holatiga keltirildi [4].

Mo, Zn, Zr, V li katalizator quyidagicha tayyorlandi: 100 g massadagi Seolitli ga $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ va $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, larning 30 % li eritmasi 12 soat davomida yuttirildi. So‘ngra katalizator eritmadan ajratib olindi va 1 soat davomida 150 °C da quritildi va havo oqimida 550-600 °C da toblandi va 5-7 mm o‘lchamdagi granula holatiga keltirildi [5].

2. Tajribaviy qism

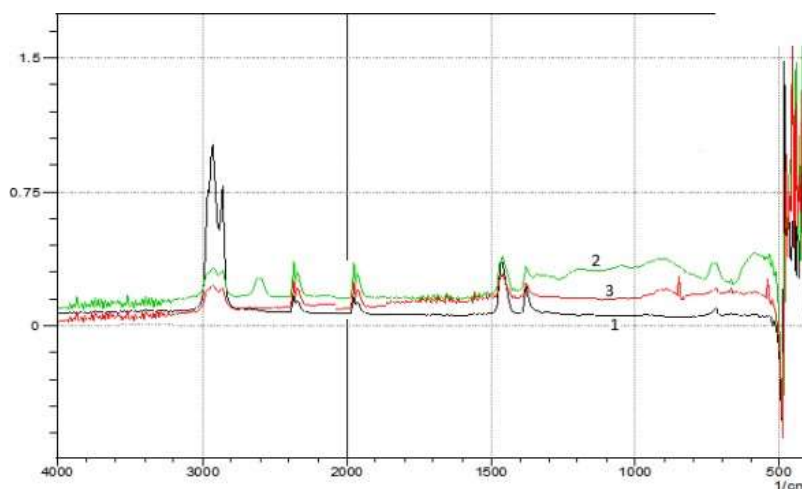
Koks miqdorini aniqlash. Katalizatorlardagi koks miqdori ochiq havoda qizdirishgacha va qizdirilgandan so‘nggi massalari orasidagi farq bo‘yicha aniqlandi. Buning uchun katalizator 110 °C haroratda havoda qizdirildi va massasi o‘lchandi, keyin 800 °C da pechda qo‘yildi. 1 soatdan so‘ng yana uning massasi o‘lchandi va koksning miqdori aniqlandi [6].

$\text{C}_1\text{-C}_4$ – alkanlarning katalitik o‘zgarishlari natijasida koks hosil bo‘lishi haqidagi





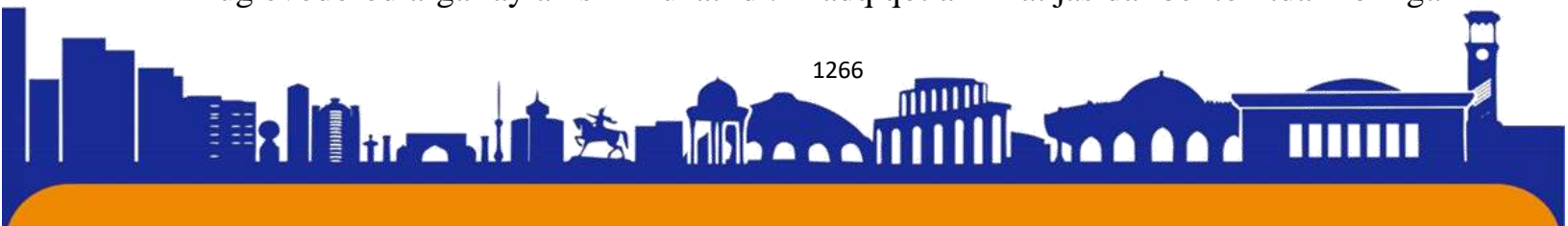
IQ spektroskopiya ma'lumotlarini elektron-mikroskopik tahlil ham tasdiqladi (1-rasmga qarang).



1-rasm. Ishlov berilmagan(1), $(Al_2O_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ (2) bilan, $(Al_2O_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (B_2O_3)_z$ (3) bilan ishlov berilgan reaktorlarda hosilbo'luvchi qurumning IQ-spektrlari

Qurumning IQ spektral tahlil natijalarini taqqoslash natijalari shuni ko'rsatadiki 914 cm^{-1} da keng yutilish polosalari maksimum bilan bo'lishi devorlari turli tuzlar bilan ishlov berilgan reaktorlarda qurum hisobiga metall karbidlari hosil bo'lishini tasdiqlaydi. Buni devorlari turli metallarning tuzlari bilan qoplangan reaktorlarda koksning IQ- spektrlarini tekshirish natijalarida yuqoridagi polosalari yo'qligi (bo'lmasligi) va $1350-1500 \text{ cm}^{-1}$ sohada tartibsiz tuzilishli uglerod mavjudligi bilan isbotlash mumkin. Hosil bo'lgan amorf koksni reaktor sirtidan havo oqimida 2-3 soat davomida $550-600 \text{ }^\circ\text{C}$ da yoqib yo'qotish mumkin [7].

Tabiiy gazlarini aromatlash katalizatorlarining kislotalik markazlari ularning katalitik faolligini aniqlashda muhim omil bo'lib, bunday markazlar 2 xil bo'ladi. Kuchsiz kislotali va kuchli kislotali markazlar. Dastlabki tadqiqotlarning ko'rsatishicha tabiiy gazlarini katalitik aromatlash uchun bentonitdan olingan seolitning o'zini ishlatib ko'rganimizda 450°C da $V_{GAZ} = 1000 \text{ soat}^{-1}$ bo'lganda aromatik uglevodorodlarning hosil bo'lishi kuzatilmadi. Bentonitdan olingan seolitlarga molibden metalining nanokukunlarini kiritganimizda tabiiy gazlarining aromatik uglevodorodlarga aylanishi kuzatildi. Tadqiqotlar natijasida bentonitdan olingan





seolitli tarkibida Mo ning maqbul konsentratsiyasi 5,0% bo'lganda boshlang'ich moddalar konversiyasi, aromatik uglevodorodlarga nisbatan selektivlik va unum yuqori bo'lishi aniqlandi [8].

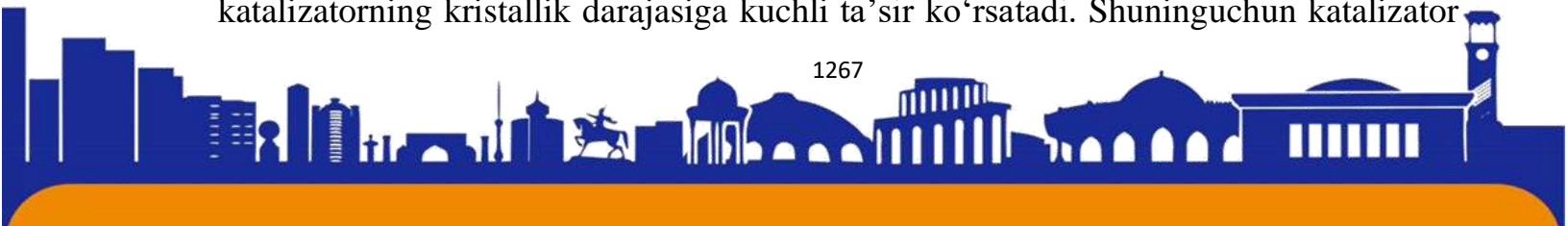
Katalizatorning katalitik faolligi nafaqat uning tarkibiga balki unga termomexanik ishlov berish sharoitiga ham bog'liq. Katalizatorga termomexanik ishlov berilganda ortiqcha energiyaga ega bo'lgan yuqori dispers zarrachalar ko'proq hosil bo'ladi. Tarkibida 2,0 % sirkoniy saqlovchi katalizatorga 500-600⁰C da 2-3 soat davomida termomexanik ishlov berilganda uning aromatlovchi xossasi deyarli o'zgarmadi. Harorat 550-600⁰C gacha oshirilganda katalizatorning aromatlovchi faolligi ortishi kuzatildi. Shu bilan birga kreking va degidrogenlanish reaksiyasi mahsulotlarining hosil bo'lish unumi kamayadi [9].

3. Natijalar va ularning tahlili

Katalizatorning faolligi va selektivligi bilan bir qatorda uning muhim ko'rsatkichlardan biri uzoq vaqt davomida yuqori aromatlash xossasini o'zgartirmasdan ishlay olishi(stabilligi)dir. Uglevodorodlarni aromatlash jarayonida katalizator sirtida koks hosil bo'ladi, bu esa katalizatorning samarali katalitik ta'sirlashishiga salbiy ta'sir etadiva uning faolligini asta-sekin kamaytiradi. Shuning uchun katalizatorni regeneratsiya qilish talab etiladi. Katalizator regeneratsiyasi 650 ⁰C da havo oqimida 8 soat davomida havodagi kislorodning hajmiy konsentratsiyasini asta-sekin oshirish bilan olib borildi. Regeneratsiyadan so'ng katalizator o'zining dastlabki faolligini to'liq tiklaydi [10].

Quyida alkanlarni aromatlash reaksiyasida katalizatorning faolligi va unumdorligiga katalizatorning tayyorlanish texnologiyasi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Bentonitdan olingan seolitlarga sirkonil nitrat yuttirilgandan so'ng unga 500-650⁰C da 2 soat davomida termik ishlov berildi va uning katalitik faolligi o'rganildi. Bu vaqtda uning katalitik faolligida deyarli o'zgarish kuzatilmadi. Katalizatorga 700-750 ⁰C da 3 soat davomida termik ishlov berilganda uning aromatlovchi faolligining keskin oshishi kuzatildi. Reaksiya harorati 550 ⁰C bo'lganda dastlabki holdagiga nisbatan aromatik uglevodorodlarning unumi 5,2% ga oshdi [11].

Katalitik aromatlash reaksiyalarida katalizator komponentlarining mol nisbatlari va faol komponentlar miqdori muhim ahamiyatga ega. Chunki bu kattaliklar katalizatorning kristallik darajasiga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun katalizator





komponentlarining turli nisbatida katalizatorga promotorning miqdorlarini o'zgartirib qo'shib ko'rdik. Olingan natijalar quyidagi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Komponentlar mol nisbatlari va promotorlar miqdorining katalizatorning kristallik darajasiga ta'siri

r	Katalizato		Konsentratsi		Mol nisbat		Kristallik
	ya, %		mass				
	Zr-		Zr	Al ₂	SiO ₂ /	SiO ₂ /Z	darajasi,
	O ₂		O ₃		Al ₂ O ₃	rO ₂	%
1%	Zr-	9	0,	13,5	9	140	100
Seolitli							
2%Zr-		8	1.	12.3	15	90	95
Seolitli							
3%Zr-		0	2.	10.6	18	70	94
Seolitli							
4% Zr-		2	3.	9.2	22	40	80
Seolitli							

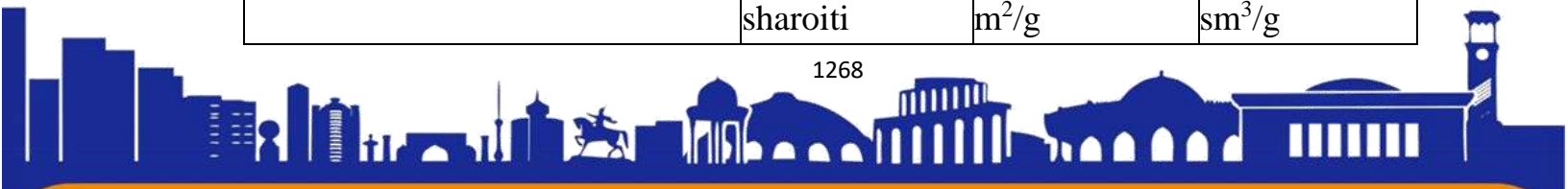
Katalizator tarkibida sirkoniyni miqdori ortishi bilan katalizatorning kislotalik markazlari kamayadi, bu esa uning katalitikfaolligining kamayishiga olib keladi.

Eksperimental tajribalar natijasida seolitlilarga ishlov berish davomiyligining ortishi bilan ularning kislotalik markazlari kamayishi aniqlandi. 2-jadvalda harorat va toblashdavomiyligining g'ovak strukturaga ta'sirini o'rganish natijalarikeltirilgan [11].

2-jadval

Turli xil haroratda havoda ishlov berilgan $(Al_2O_3)_x \cdot (ZnO)_y \cdot (ZrO_2)_z$ tizimning sirt yuzasi va hajmi

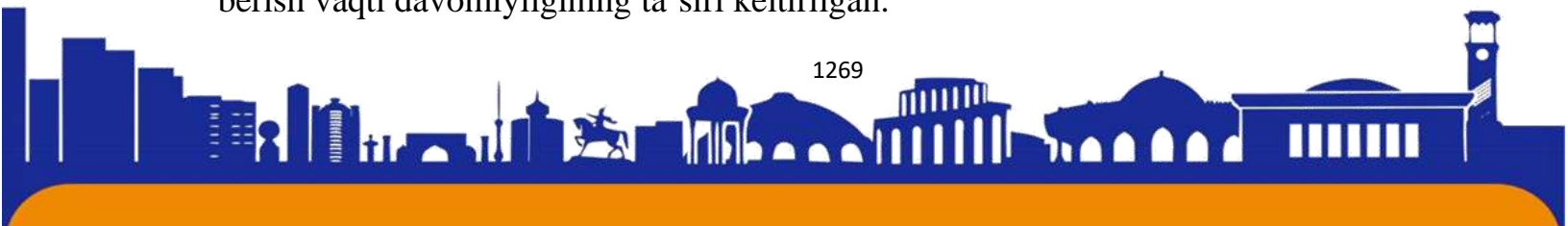
Namuna	Termik	Solishtir	G'ovakn
	ishlov	ma sirt-	ing
	sharoiti	yuzasi,	hajmi,
		m ² /g	sm ³ /g





Seolitli	s	550 ⁰ C,24	338	0,88
	s	600 ⁰ C,24	331	0,82
	24 s	700 ⁰ C,	223	0,79
(Al₂O₃)_x/Seolitli	s	550 ⁰ C,24	255	0,64
	s	600 ⁰ C,24	248	0,64
	24s	700 ⁰ C,	247	0,63
(Al₂O₃)_x·(ZnO)_y/Seolitli	s	550 ⁰ C,24	276	0,69
	s	600 ⁰ C,24	274	0,67
	24 s	700 ⁰ C,	265	0,67
(Al₂O₃)_x·(ZrO₂)_z/Seolitli	s	550 ⁰ C,24	308	0,78
	s	600 ⁰ C,24	305	0,74
	24 s	700 ⁰ C,	296	0,73
(Al₂O₃)_x·(ZnO)_y·(ZrO₂)_z/S eolitli	s	550 ⁰ C,24	291	0,69
	s	600 ⁰ C,24	286	0,68
	24 s	700 ⁰ C,	282	0,66

Quyidagi 3-jadvalda Seolitning kislotalik markazlariga harorat vatermik ishlov berish vaqti davomiyligining ta'siri keltirilgan.



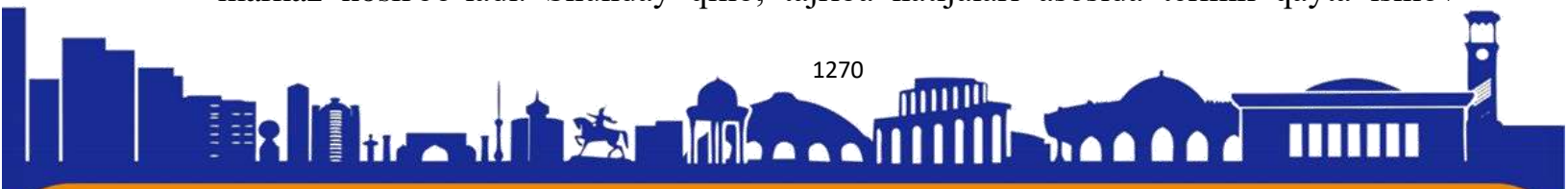


3-jadval

Seolitli ning kislotalik markazlariga harorat va termik ishlov berish vaqti davomiyligining ta'siri

Termik ishlov berish harorati, °C	Termik ishlov berish vaqti, s	Desorbsiyalangan ammiak miqdori, mkmol/g		
		100...3 50°C	350...57 5°C	∑100...57 5°C
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

3-jadvaldan ko'rinib turibdiki, harorat 600 °C dan 700 °C gacha ko'tarilganda va termik ishlov berish davomiyligi 4 soatdan 24 soatgacha oshganda har ikkala kislotali markazlar, asosan -kuchli kislotali markazlar konsentratsiyasi monoton kamayadi. Bunga sabab, seolit sirtining degidroksillanishidir, bu vaqtda 2 ta V-markazdan 1 ta L-markaz hosil bo'ladi. Shunday qilib, tajriba natijalari asosida termik qayta ishlov





berishning maqbul harorati 600 °C ekan deb xulosa chiqarish mumkin.

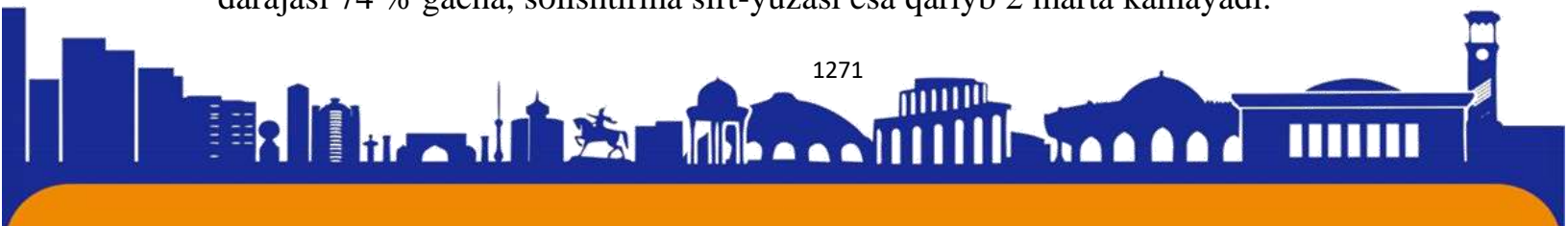
Sintez qilingan seolitlarga mexanokimyoviy ishlov berish jarayoni sharli vibratsion va planetar tegirmonda amalga oshirildi. Mexanokimyoviy ishlov berish nafaqat Seolitli sintezi usulini takomillashtirish, balki uning ekspluatatsion xarakteristikalarini samarali o'zgartirish imkonini ham beradi. Mexanokimyoviy ishlov berilgan seolitlarning kristallik darajasi IK-spektrlar bo'yicha, solishtirma sirt-yuzasi esa azotning quyi haroratli adsorbsiyasi bo'yicha xromatografik usulda hisoblash natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

4.-jadval

Turli vaqtlar davomida termik qayta ishlangan seolitlarning xarakteristikalari

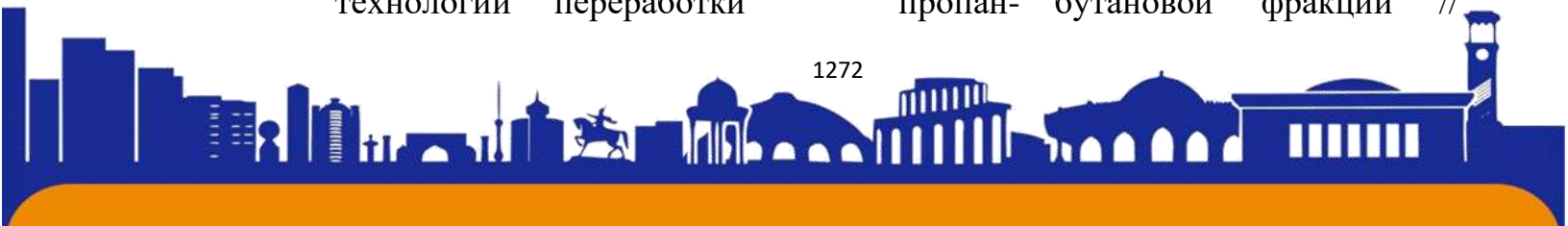
Apparat	Katalizatorning qayta ishlanish vaqti	Kristallik darajasi, %	Solishtirma sirt yuzasi, m ² /g
- Vibratsion tegirmon	0	95	483
	24 s	94	470
	48 s	90	450
	72 s	88	342
	96 s	81	299
	5 min	74	260
Planetar tegirmon	10 min	51	118
	20 min	Amorf	98

Xulosa. Vibratsion tegirmonda 48 soatgacha bo'lgan vaqt davomida ishlov berilganda seolitlarning kristallik darajasi va solishtirma sirt-yuzasi sezilarli o'zgarmaydi. Ammo 48 soatdan ko'p vaqt davomida ishlov berilganda esa yuqorida qayd etilgan ko'rsatkichlarning kamayishikuzatiladi. Seolitli ga planetar tegirmonda ishlov berilganda esa bir necha minut o'tgandan keyin kristallik darajasi ham keskin kamayadi. 2.4- jadvaldan ko'rinib turibdiki, 5 minut ishlov bergandan so'ng kristallik darajasi 74 % gacha, solishtirma sirt-yuzasi esa qariyb 2 marta kamayadi.



**Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati**

1. Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Freude D., Stepanov A.G. Propane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ//Journal of Physical Chemistry C. – 2010. –Vol. 114. – P. 12681–12688.
2. Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology / S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – № 1. –P. 1–20.
3. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane //Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – P. 792–803.
4. Fayzullayev N.I., Bobomurodova S.Y., Xolmuminova D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst.// Journal of Critical Reviews.Vol. 7, Issue 7, -2020.P. 917-920
5. 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), pp. 827 – 835
6. 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), pp. 3031 – 3039
7. 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. P-7925-7934 .
8. 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), pp. 888 – 896
9. N. I. Fayzullaev, 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), pp. 6532 – 6540
10. Восмериков А.В. Современные технологии переработки пропан- бутановой фракции //





Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 4. – С. 31-33.

11. Бобомуродова С. Ю. // Каталитические изменения нефтяных попутных газов и текстурные характеристики катализаторов. Научный журнал UNIVERSUM:химия и биология, выпуск: 9(75),Москва, сентябрь 2020, ст. 70-76

12. Бобомуродова С. Ю., Матчанова М. Б., Холмунинова Д. А.// Разработка цинк, цирконий проматированного цеолитового катализатора конверсии пропан-бутановой фракции. Научный журнал UNIVERSUM:химия и биология, выпуск: 9(75),Москва, сентябрь 2020, ст. 65-70

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 бетлар.

