

ПРОПАН-БУТАН ФРАКЦИЯСИНИ АРОМАТЛАШ РЕАКЦИЯСИДА ЦИРКОНИЙАЛЮМИНОСИЛИКАТЛАР (ЦАС) ФАОЛЛИГИНИ ЎРГАНИШ

Сафаров Шахзод Салимжон ўғли

Холлиев Шамсиддин Худойбердивеч

Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университети

АННОТАЦИЯ

Ишда пропан-бутан фракцияларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар ва суюқ ёқилғи олиш реакциясида реакция унумига турли катализаторларнинг каталитик фаоллига ўрганилган. Тадқиқотлар оқимли каталитик қурилмада катализаторнинг ҳаракатсиз фазасида (катализатор ҳажми 6 см³), 450-600⁰С да, одатдаги атмосфера босими ($P = 0,1$ МПа) да, пропан-бутан фракциясининг ҳажмий тезлиги 400-600 соат⁻¹ бўлган шароитда ўтказилди. Сингдириш ва аралаштириш билан бир қаторда металл цирконийсиликатлар (ЦС) ёки цирконийалюмино-силикатлар (ЦАС) гидротермик синтезида ишлатиладиган юқори кремнийли цеолитлар рамкасига киритилди. Тажрибалар 550-650 °С ҳарорат оралиғида 550 с⁻¹ ҳажмий тезликда ўтказилди. Галогенни киритиш усули сифатида цеолитни нитрат ўрнига рух бромид билан сингдириш танланган. Катализаторларни сингдириш йўли билан тайёрлашда цеолитлар тузларнинг сувли эритмасига ботирилади, 30 дақиқадан сўнг улар сув ҳаммомида сув тўлиқ бугланиб кетгунча иситилади, сўнг 120 ± 5 ° С да қурилади. Қурилган катализатор 550±5⁰С ҳароратда ҳаво оқимида реакторда куйдирилган. Катализаторни аралаштириш йўли билан тайёрлашда, иссиқлик билан ишлов беришдан олдин, цеолит кукуни эритмасида олдиндан майдаланган тузлар билан аралаштирилади ва 80 ± 5 МПа босим остида прессланади. Пропан-бутан фракциясининг ва реакция маҳсулотларининг сифат ва миқдорий таркиби “Хроматек-Кристалл 5000М” хроматографида қуйидаги мақбул шароитда таҳлил қилинди: газ маҳсулотларни ажратиш 8% NaOH/Al₂O₃ билан тўлдирилган узунлиги 3 м, диаметри 3 мм бўлган колонкали иссиқлик ўтказувчанлиги бўйича (ДТП) детекторда амалга оширилди.

Суюқ маҳсулотларни ажратиш ДВ-1 капилляр кварц колонка (30 м x 0,25 мкм)да, аниқлаш эса аланга-ионизацион детекторда амалга оширилди.

Ишнинг мақсади: пропан-бутан фракциясини ароматлаш реакциясида цирконийалюминосиликатлар (ЦАС) фаоллигини ўрганишдан иборат.

Калим сўзлар: цирконийсиликатлар (ЦС), цирконийалюмосиликатлар (ЦАС), юқори кремнийли цеолит, рух бромид, пропан, бутан, ароматлаш.

АННОТАЦИЯ

В работе изучена каталитическая ароматизация пропан-бутановых фракций и каталитическая активность различных катализаторов в реакции выхода ароматических углеводородов и жидкого топлива. Исследования проводились в иммобилизованной фазе катализатора (объем катализатора 6 см³) в проточной каталитической установке, при температуре 450-600°C, нормальном атмосферном давлении ($P=0,1$ МПа), объемной скорости пропан-бутановой фракции 400 -600 ч⁻¹. Наряду с пропиткой и перемешиванием в каркас высококремнистых цеолитов, используемых в гидротермальном синтезе, вводили металлоциркониевые силикаты (ЦС) или алюмосиликаты циркония (ЦАС). Эксперименты проводились в интервале температур 550-650 °С при объемной скорости 550 с⁻¹. В качестве способа введения галогена была выбрана пропитка цеолита бромистым цинком вместо нитрата. При приготовлении катализаторов абсорбцией цеолиты погружают в водный раствор солей, через 30 мин нагревают на водяной бане до полного испарения воды, а затем сушат при 120 ± 5 °С. Высушенный катализатор сжигали в реакторе при температуре 550 ± 5 °С в токе воздуха. При приготовлении катализатора перемешиванием перед термообработкой порошок цеолита смешивают с предварительно измельченными в раствор солями и прессуют под давлением 80 ± 5 МПа. Качественный и количественный состав пропан-бутановой фракции и продуктов реакции анализировали на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000М» при следующих оптимальных условиях: разделение газовых продуктов в детекторе по теплопроводности (ДТП) с длиной волны 3 м, Колонка диаметром 3 мм, заполненная 8% NaOH/Al₂O₃.

Разделение жидких продуктов проводили на капиллярной кварцевой колонке ДВ-1 (30 м x 0,25 мкм), детектирование — в пламенно-ионизационном детекторе.

Цель работы – изучение активности алюмосиликатов циркония (ЦАС) в реакции ароматизации пропан-бутановой фракции.

Ключевые слова: силикаты циркония (ЦС), алюмосиликаты циркония (ЦАС), высококремнистый цеолит, бромид цинка, пропан, бутан, ароматизация.

КИРИШ

Ароматик углеводородлар органик кимё саноатида бошланғич хом-ашё бўлиб, улардан энг кўп ишлатиладиганлари-бензол, толуол ва ксилоллардир. Ҳозирги вақтда ароматик углеводородлар нефтнинг суюқ углеводородларини қайта ишлашда пиролиз ва риформинг жараёнларида олишга асосланган[1-3]. Айни вақтда нефть хом-ашёсининг камайиб бориши нефтьнинг ўрнини босувчи альтернатив манбалар излаб топишни тақозо қилмоқда. Ана шундан альтернатив манбалар – нефть йўлдош газлари, табиий газ ва енгил углеводородларнинг кенг фракцияларидир [4-5].

Кўпгина ишларда кўрсатилгандек, ПБФ ароматланиш катализаторларининг Zn тарғиботи ароматик углеводородларни ишлаб чиқаришда уларнинг иш фаолиятини яхшилашга, хусусан, қиммат бензол ва унинг гомологларига нисбатан конверсия ва унумдорликни оширишга имкон беради[6-7]. Шу билан бирга, нафталин гомологлари унумини камайитириш ва катализаторларнинг кокслаш қобилиятини пасайитириш механизми аниқ эмас ва ароматланиш катализаторларининг пассивацияси ҳақида нашр этилган маълумотлар йўқ. Катализаторларда ҳар хил турдаги кислотали марказларнинг мавжудлиги уларнинг каталитик хусусиятларини бир қатор жараёнларда, масалан, крекинг ва гидрокрекинг, углеводородларнинг изомерланиши ва бошқаларда белгилайди[8-10].

Қуйи молекуляр углеводородларни ароматик углеводородларга қайта ишлашда катализатор сифатида юқори кремнийли цеолитлар кенг ишлатилмоқда [11-13]. Реакцияни ўтказиш шароитига боғлиқ ҳолда бензин фракциясининг алифатик C_6-C_{10} углеводородларини ёки ароматик углеводородлар-асосан бензол, толуол ва ксилоллар(БТК) ни синтез қилиш мумкин. Ароматик углеводородлар селективлигини ошириш учун ишлатилаётган цеолитларни кимёвий ва термик қайта ишлаш самаралидир. Қуйи молекуляр углеводородларни ароматик углеводородларга айлантиришда юқори кремнийли цеолитлар турли металллар билан модификация қилинади[14-16]. Модификацияланган катализаторлар тайёрлашнинг асосий усуллари гидротермал синтез (юттириш) ва қаттиқ фазали синтез усуллари.

Модификацияловчи қўшимчалар сифатида Zn, Ga, Al, La, Sn, Mo, Co ва Zr металлари ишлатилди. Тажрибалар натижасида энг яхши модификацияловчи қўшимчалар Zn, Zr Ga, ва Mo эканлиги исботланди.

ТАЖРИБА ҚИСМИ

Ишда Навбахор бентонитидан гидротермик усулда олинган ЮКЦ ишлатилди. ЮКЦ лар синтези куйидаги босқичлардан иборат: алюминий нитрат ёки сульфатни, органик темплат эритмаларини, суспензияни, алюмосиликат гелини тайёрлаш; цеолитни гидротермал кристаллаш ва уни ўзак эритмадан филтёрлаб олиш ва ювиш.

Лаборатория шароитида цеолитлар синтези 100см^3 ҳажмдаги идишларда ўтказилди.

Цеолитлардаги натрий оксиднинг масса улуши аланга эмиссион фотометрия усулида ПАЖ-2 аланга фотометрида амалга оширилди.

Цеолитларнинг муҳим характеристика уларнинг статистик сиғими бўлиб, у цеолитнинг сув буғлари ва гептан билан тўлиқ тўйиниш катталиклари бўйича аниқланди. Таҳлил қилишдан олдин цеолит намунаси $500-550^{\circ}\text{C}$ да 3 соат давомида қиздирилди [19-20].

Юқори кремнийли цеолитлар (ЮКЦ) синтези асосида ишқорий алюмо-кремнегелларни гидротермик кристаллаш методи ётади. Алюмокремнегелларни гидротермал кристаллаш турли хил органик бирикмалар (темплатлар) иштирокида ўтказилди. Юқори кремнийли цеолитлар зангламайдиган пўлатдан ясалган автоклавда $175-200^{\circ}\text{C}$ да 6 сутка давомида куйидаги методика бўйича синтез қилинди.

Дастлабки реакцион аралашма суюқ шиша ($29\%\text{SiO}_2$, $9\%\text{Na}_2\text{O}$, $62\%\text{H}_2\text{O}$) га $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ темплат сифатида гексаметилендиамин ва спиртли фракция қўшиб тез аралаштирган ҳолда тайёрланди. Реакцион аралашманинг рН қиймати унга 0,1 н HNO_3 эритмасини қўшиш билан назорат қилинди. Ҳосил бўлган аралашмага Нуробод туманидан келтирилган каолин қўшилди. Кристалланиш жараёни тугагандан сўнг қаттиқ фаза эритмадан Бюхнер воронкаси ёрдамида ажратиб олинди ва 12 соат давомида 120°C да қуритилди ва темплатни йўқотиш учун 8 соат давомида $500-550^{\circ}\text{C}$ да куйдирилди.

Олинган юқори кремнийли цеолитни декатионлаштириш учун 10 г цеолитга 100 г 25% ли аммоний хлорид қўшиб ишлов берилди. Эритма сув ҳаммомида $90-100^{\circ}\text{C}$ да, доимий аралаштирган ҳолда 2 соат давомида ушлаб турилди, кейин чўкма ($\text{NH}_4^+/\text{цеолит}$) филтёрланди, дистилланган сув билан ювилди, қуритилди ва $550-600^{\circ}\text{C}$ да 8 соат давомида куйдирилди. Кейин декатионлашган цеолит кукуни таблетка қилиб прессланди ва гранулалар ҳолида кесилди. Модификацияланган цеолитли катализаторлар цеолитга маълум тузларни ёки кислоталарни юттириш йўли билан тайёрланди.

Цеолитларнинг рентгенографик таҳлили “ДРОН-3” рентгенли курилмада (Cu-анод, Ni-фильтр) таҳлил қилинди. ЮКЦ дифрактограммаларини идентификация қилиш ва қайта ишлаш текширилаётган намуна соҳалари (чизиклари)нинг интенсивликларини ва текисликлараро масофаларини аниқлаш бўйича ўтказилди.

Катализатор куйидагича тайёрланди: Ишда ғовак носитель сифатида Ўзбекистон Республикаси Пахтачи туманидаги каолиндан олинган ЮКЦ ишлатилди. Катализатор куйидагича тайёрланди: 100 г массадаги ЮКЦ га $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ларнинг 30% ли эритмаси 12 соат давомида юттирилди. Сўнгра катализатор эритмадан ажратиб олинди ва $350\text{--}400^\circ\text{C}$ да азот оқимида 3 соат давомида қурилди ва 5-7 мм ўлчамдаги гранула ҳолатига келтирилди.

Katalizator namunasi ($V = 1,0\text{sm}^3$) kvars shishadan yasalgan diametri 12 mm bo‘lgan naysimon reaktorga joylashtirildi. Reaksiya boshlanishidan oldin katalizator geliy oqimida 750°C gacha qizdirildi va 30 minut davomida ushlab turildi, so‘ngra 1000 soat^{-1} hajmiy tezlik bilan пропан-бутан фракцияси yuborildi.

Тадқиқотлар оқимли каталитик қурилмада катализаторнинг ҳаракатсиз фазасида (катализатор ҳажми 6 см^3), $450\text{--}600^\circ\text{C}$ да, одатдаги атмосфера босими ($P = 0,1\text{ МПа}$) да, пропан-бутан фракциясининг ҳажмий тезлиги $400\text{--}600\text{ соат}^{-1}$ бўлган шароитда ўтказилди.

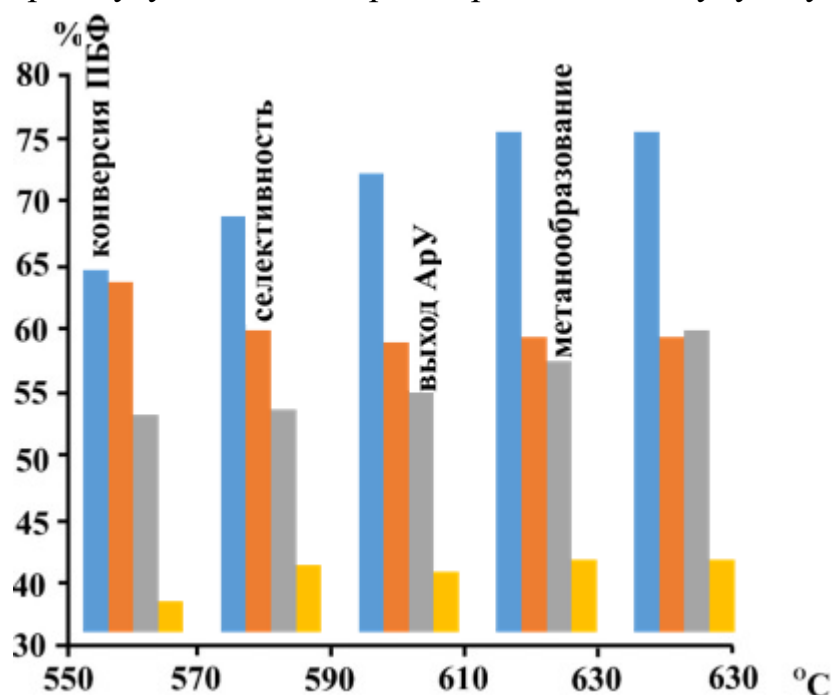
Пропан-бутан фракциясининг ва реакция маҳсулотларининг сифат ва микдорий таркиби “Хроматек-Кристалл 5000М” хроматографида куйидаги мақбул шароитда таҳлил қилинди: газ маҳсулотларни ажратиш 8% $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ билан тўлдирилган узунлиги 3 м, диаметри 3 мм бўлган колонкали иссиқлик ўтказувчанлиги бўйича (ДТП) детекторда амалга оширилди.

Суюқ маҳсулотларни ажратиш ДВ-1 капилляр кварц колонка (30 м х 0,25 мм)да, аниқлаш эса аланга –ионизацион детекторда амалга оширилди.

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Сингдириш ва аралаштириш билан бир қаторда металл цирконийсиликатлар (ЦС) ёки цирконийалюминосиликатлар (ЦАС) гидротермик синтезида ишлатиладиган юқори кремнийли цеолитлар рамкасига киритилиши мумкин. Адабиётлардан маълумки, ЦАС алоҳида $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$ алканларини ароматлаш учун фаол ва селектив катализаторлардир, аммо ЦАСда № ароматизацияси бўйича ишлар етарли эмас. Тажрибалар $550\text{--}650^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида 550 с^{-1} ҳажмий тезликда ўтказилди. ЦАС бўйича пропан-

бутан фракцияси ароматизацияси бўйича маълумотлар 1-3-жадвалларда ва 1-расмда келтирилган. Ҳатто 550°C да реакция пропан-бутан фракцияси нинг анча юқори конверсияси ва АрУ нинг унумдорлиги билан давом этади. Ҳароратнинг босқичма-босқич 625 °C гача кўтарилиши билан пропан-бутан фракциясининг конверсияси ва АрУ нинг унумдорлиги ошди, ҳароратнинг янада ошиши билан АрУ нинг унумдорлиги ошмади. Катализатдаги бензол ва унинг гомологлари миқдори ҳарорат ошиши билан камаяди. Ўрганилаётган ЦАСнинг характерли хусусияти сезиларли даражада метан унум бўлишидир.



1-расм. Пропан-бутан фракцияси ароматизацияси параметрларининг 550 °C ҳажмий тезлигида ЦАСдаги ҳароратга боғлиқлиги.

1-жадвал

Пропан-бутан фракциясини ароматланиш жараёни параметрларининг ЦАСдаги ҳароратга боғлиқлиги.

T, °C	Конверсия, %	Селективлик, %	АрУ чиқиши, %	CH ₄ нинг унуми, %
550	69,3	67,7	46,9	17,1
575	79,5	60,8	48,3	21,8
600	87,0	59,4	51,6	21,6
625	93,3	59,8	55,8	23,3
650	93,6	59,6	55,8	23,2

2-жадвал

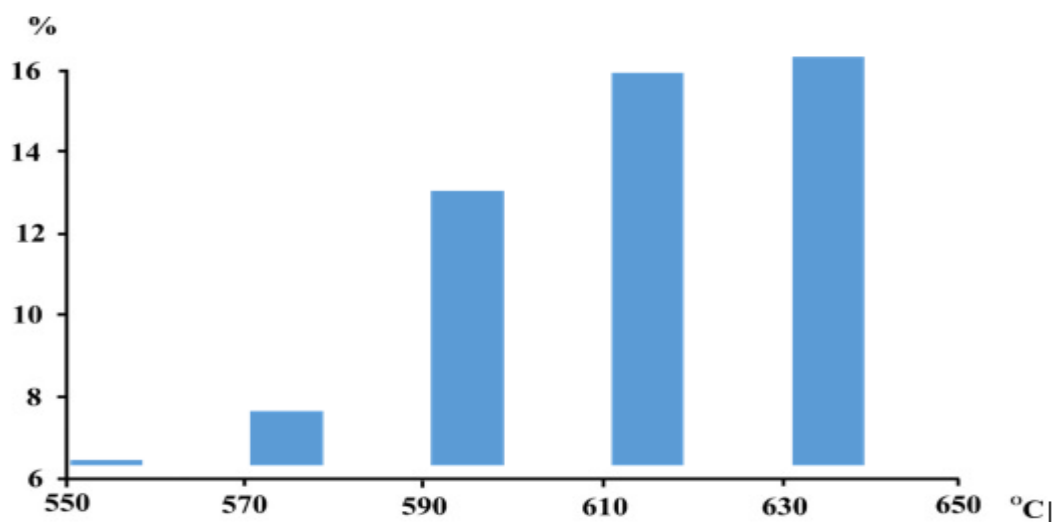
Пропан-бутан фракцияси ароматизациясининг реакция газлари таркибининг ЦАСдаги ҳароратга боғлиқлиги.

T, °C	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
550	42,2	30,8	9,9	1,3	14,7	1,0
575	47,8	31,6	10,3	1,7	7,8	0,8
600	51,4	30,5	10,5	2,2	4,6	0,8
625	53,5	31,6	10,0	2,3	2,0	0,6
650	53,9	30,7	10,1	2,8	1,8	0,7

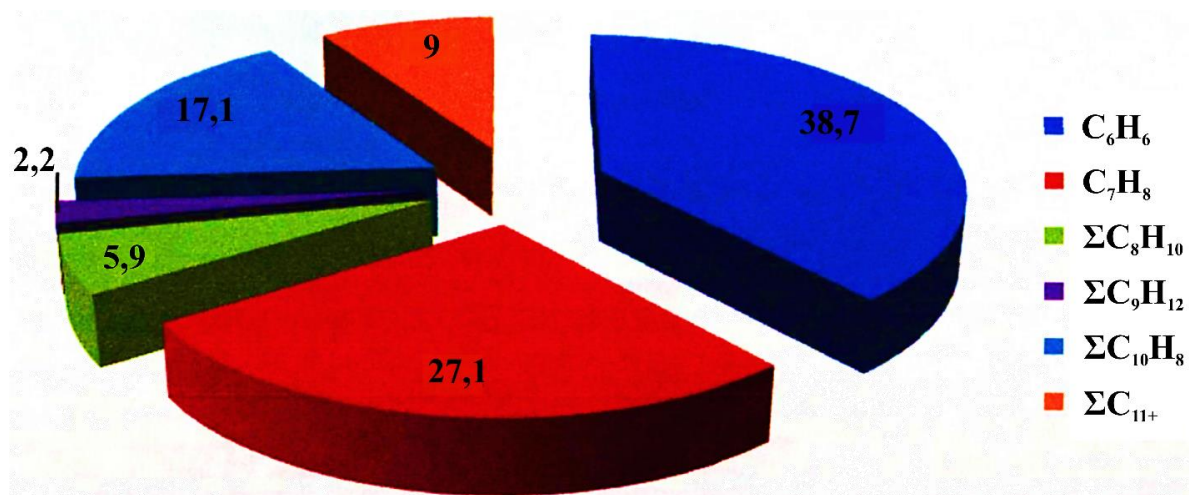
3-жадвал

Пропан-бутан фракцияси ароматланиш катализатори таркибининг ЦАСдаги ҳароратга боғлиқлиги

T, °C	Катализатор таркиби, %						
	ΣC ₅	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	ΣC ₈ H ₁₀	ΣC ₉ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₊
550	0,3	32,5	37,8	12,8	2,9	7,9	5,8
575	0,3	35,0	35,8	11,0	2,8	8,7	6,4
600	0,2	34,8	30,6	8,5	2,9	13,3	9,7
625	0,2	37,7	27,2	6,5	2,7	16,6	9,1
650	-	38,7	27,1	5,9	2,2	17,1	9,0



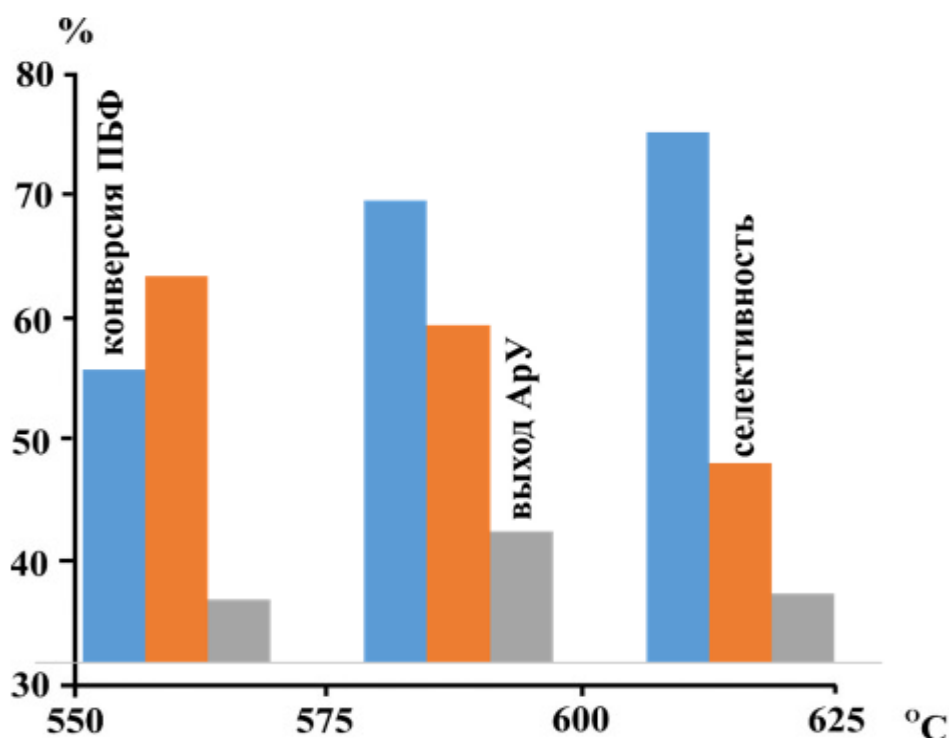
2-расм. Нафталин ва унинг гомологлари унумининг 550 °C Ҳароратга ЦАС га боғлиқлиги.



3-расм. ЦАС катализаторида 600°C ва 550 с⁻¹ да суюқ пропан-бутан фракцияси ароматизацияси маҳсулотларининг таркиби (%) да.

Ҳар хил рух тузларининг катализатор фаоллигига таъсири.

Анъанага кўра, катализаторларни рух билан ўзгартиришда унинг нитрати ишлатилади, шунинг учун пропан-бутан фракцияси конверсиясини, паст алканларнинг ароматизациясининг селективлигини, АрУ унумини ва бошқа кимёвий моддалар ёрдамида тайёрланган рух тузлари катализаторлардаги чиқинди газ ва суюқ маҳсулотларнинг таркибини солиштириш керак. ЮКЦ цеолитининг каталитик хусусиятларини батафсилроқ ўрганиш учун катализаторни сингдириш учун ишлатиладиган тузлар - рух нитрат, рух бромидга ва рух нитрат қараб пропан-бутан фракцияси ароматизациясининг асосий параметрларининг ўзгариши тўғрисида маълумотлар олинган. Саноатда катализаторнинг кислоталилигини ошириш учун галогенни, кўпинча хлор ёки бромни киритиш усули қўлланилади. Шунинг учун катализаторга галогенни киритиш ҳисобига парафинларнинг ароматланиш тезлигини ошириш орқали таркибида Zn сақловчи цеолитнинг фаоллигини ошириш мумкин. Шунинг учун, галогенли катализаторнинг кислоталиги кўпайиши парафинларни олиш тезлигини оширишга ҳисса қўшиши керак. Галогенни киритиш усули сифатида цеолитни нитрат ўрнига рух бромид билан сингдириш танланган. Икки хил тажрибалар ўтказилди (Zn миқдори 2 ва 5%). Рух бромид билан сингдирилган Zn-юқори кремнийли цеолит бўйича пропан-бутан фракциясини ароматлаш бўйича маълумотлар 4-6-жадвалларда ва 4-6-расмларда келтирилган.



4-расм. 2% (Zn бромид) - ЮКЦ ва 550 с⁻¹ сингдириш пайтида пропан-бутан фракцияси ароматланиш индексларининг ҳароратга боғлиқлиги.

Минимал метан унум бўлиши билан, пропан-бутан фракцияси ароматланиш реакцияси 2% Zn намунасида 550 °C да давом этади, аммо ароматик углеводородларнинг унумдорлиги энг паст бўлади. Ароматик углеводородларнинг максимал ишлаб чиқарилиши билан реакция 5% Zn 600 °C ҳароратда катализаторга ўтади. Пропан-бутан фракцияси ароматизациясининг асосий параметрларининг ҳажмли тезлик ва ҳароратга боғлиқлигини ўрганишда пропан-бутан фракциясини ўзгартириш учун оптимал шароитлар 600 °C ва 550 с⁻¹, рухнинг оптимал концентрацияси 5% оғирликда топилди: Ушбу шартлар шароитида АрУ унумдорлиги 70,4% ва конверсия 59,2% ни селективлик эса 41,7% ни ташкил этди. Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, Zn-юқори кремнийли цеолит катализаторига галогеннинг киритилиши катализаторларнинг фаоллиги ва уларнинг алоҳида маҳсулотларнинг шаклланишига нисбатан селективлиги ўзгаришига олиб келади. Олинган Zn-ЮКЦ катализаторининг ўзига хос хусусиятлари C₅ фракцияси ва пропилен маҳсулотларида пайдо бўлиши, газсимон маҳсулотларда этан улушининг кўпайиши ва суюқ моддалардаги полиядроли C₈ ва C₉ фракциялари ароматик моддалар микдорининг камайиши; Алканларни ўзгартириш маҳсулотидаги бундай ўзгаришлар хлор катализатор марказларига таъсир қилади. Ҳажмий тезликни ўзгартирганда, катализатордаги индивидуал,

ароматик углеводородларнинг концентрацияси нисбати ўзгарди: ҳажмли тезликнинг ошиши, бензол концентрациясининг пасайиши, толуол ва ксилолларнинг кўпайиши кўзатилади, бу пастроқ деалкиланиш реакциясининг давомийлиги билан боғлиқ; лекин барча тажрибаларда кўп ядроли АрУ нинг таркиби рух нитрат тузи ёрдамида ўхшаш тажрибаларга қараганда паст бўлади.

4-жадвал

Пропан-бутан фракцияси ароматланиш жараёнининг рух таркибига боғлиқлиги; Zn (бромиддан)-ЮКЦ катализаторида хом ашёнинг ҳарорати ва ҳажмий сарфланиш тезлиги.

Zn, %	T, °C	ω, с	Конверсия, %	Селективлик %	АрУ нинг чиқиши %	CH ₄ нинг чиқиши %
2%	550	300	58,2	63,2	38,5	6,8
		550	55,7	64,3	35,8	5,2
	600	300	73,9	58,4	43,2	8,4
		550	70,4	59,2	41,7	7,2
	625	300	80,8	45,0	38,9	10,5
		550	76,1	47,6	36,2	9,2
5%	600	300	81,2	56,0	47,6	15,7
		550	77,0	58,8	45,3	14,9
	625	300	83,8	52,1	43,7	16,9

5-жадвал

Пропан-бутан фракцияси ароматизацияси реакция газлари таркибининг Zn (бромид)-ЮКЦ катализаторидаги рух таркибига, температура ва хом ашёнинг ҳажмий тезлигига боғлиқлиги.

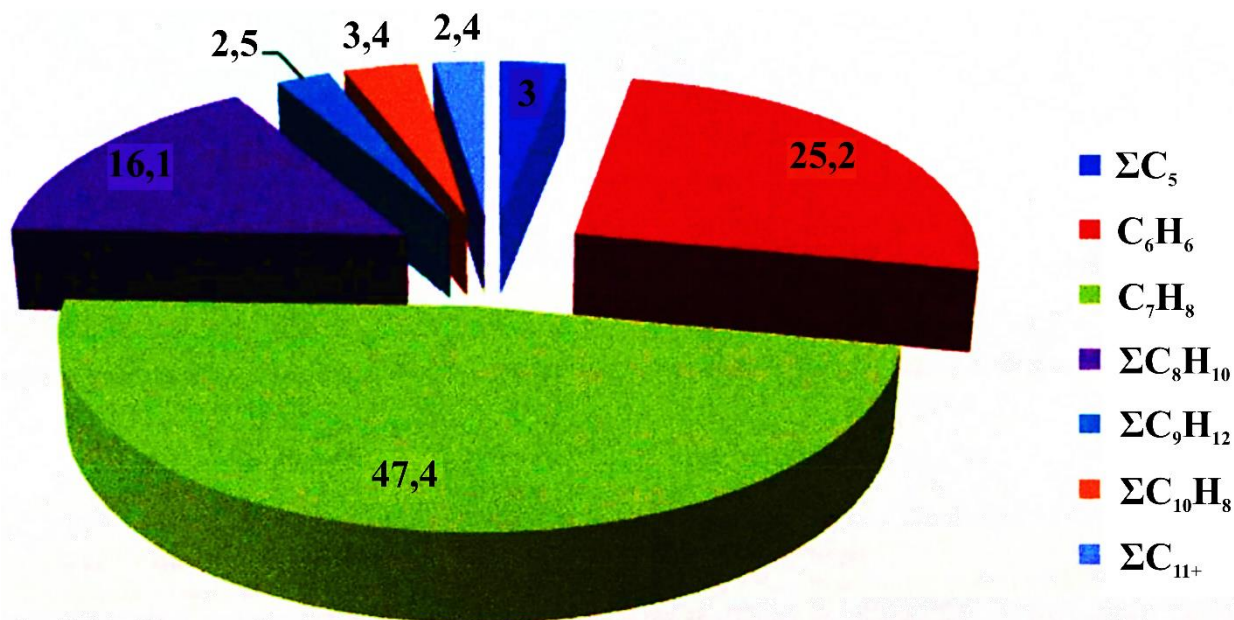
Zn, %	T, °C	ω, с	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %						
			H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	ΣC ₄
2%	550	300	46,3	12,8	8,5	1,6	24,9	2,5	3,4
		550	48,9	9,5	4,0	2,3	26,0	3,7	5,6
	600	300	49,7	13,2	12,4	2,2	18,0	3,3	1,2
		550	50,5	9,6	5,8	2,6	21,8	5,2	4,3
	625	300	50,9	16,6	10,0	6,5	10,6	3,8	1,6
		550	51,6	17,9	11,3	3,2	10,2	4,6	1,2

5%	600	300	51,6	12,4	12,0	3,9	14,0	4,4	1,7
		550	52,9	14,2	6,6	3,9	15,5	4,8	2,1
	625	300	41,6	22,4	12,0	3,9	14,1	4,4	1,7

6-жадвал

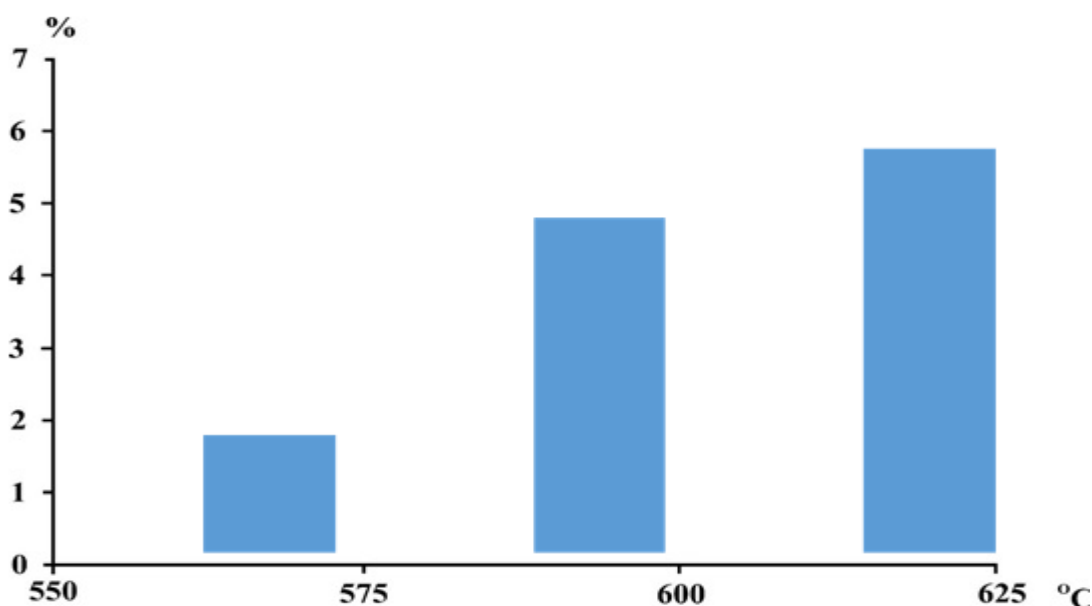
Пропан-бутан фракцияси ароматланиш катализатори таркибининг промоторга боғлиқлиги, Zn (бромид)-ЮКЦ катализаторидаги хом ашёнинг ҳарорати ва ҳажмий тезлиги

Zn, %	T, °C	ω, с	Катализатор таркиби, %						
			ΣC ₅	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	ΣC ₈ H ₁₀	ΣC ₉ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₊
	550	300	1,3	25,7	44,7	21,5	0,4	3,3	3,1
		550	3,4	18,6	42,9	28,5	1,2	2,8	2,6
	600	300	1,0	35,6	35,3	12,5	0,7	8,8	6,1
		550	2,2	22,7	39,6	20,9	2,2	7,2	5,2
	625	550	1,3	33,1	33,6	13,5	1,0	9,6	7,9
	600	300	1,3	27,4	49,8	13,7	1,4	3,4	3,0
		550	3,0	25,2	47,4	16,1	2,5	3,4	2,4
	625	300	0,7	30,8	37,3	14,2	1,0	9,7	6,3



5-расм. Суюқ маҳсулотни ташувчининг (%) 600 °C ва 550 с⁻¹ катализатор 5% Zn (бромид) - ЮКЦ

Zn концентрациясининг 2% дан 5% гача ортиши билан нафталин ва унинг гомологлари унуми камаяди, бу кокс унум бўлишини камайтиради, чунки кўп ядроли АрУ фаол коксловчи моддалардир.



6-расм. 5% Zn (бромид) -ЮКЦ ва 550 с⁻¹ сингдиришда кўп ядроли ароматик углеводородлар унумининг ҳароратга боғлиқлиги.

Рух нитратнинг сувли эритмаларидан фойдаланганда жараённинг асосий кўрсаткичлари рух нитратидан фойдаланишга қараганда пастроқ эди (тажрибалар таркибида рух 5% ва ҳажмий тезлиги 550 с⁻¹). Эҳтимол, нитрат ионларининг водород сулфидига қисқариши ва катализаторнинг назоратсиз олтингутуртланиши бўлган. Рух нитрат сингдириш учун ишлатилганда пропан-бутан фракцияси ароматизацияси ҳақидаги маълумотлар 3-4-жадвалларда ва 7-расмда келтирилган.

7-жадвал

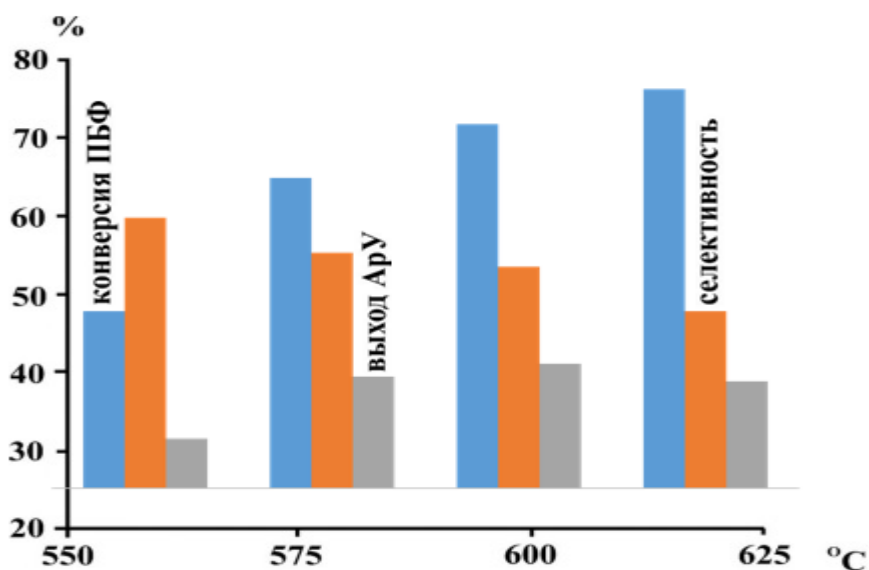
Пропан-бутан фракцияси ароматланиш жараёнининг ҳароратга 550 с⁻¹ да 5% Zn (нитрат)-ЮКЦ катализаторига боғлиқлиги.

T, °C	Конверсия, %	Селективлик, %	АрУ нинг чиқиши %	СН ₄ нинг чиқиши %
550	46,2	60,0	27,7	6,5
575	66,5	55,3	36,8	11,8
600	73,5	52,8	38,8	13,6
625	78,9	46,0	36,3	17,3

8-жадвал

Пропан-бутан фракцияси ароматизациясининг реакция газлари таркибининг 5% ли Zn (нитрат)-ЮКЦ катализаторида 550 с⁻¹ ҳароратга боғлиқлиги.

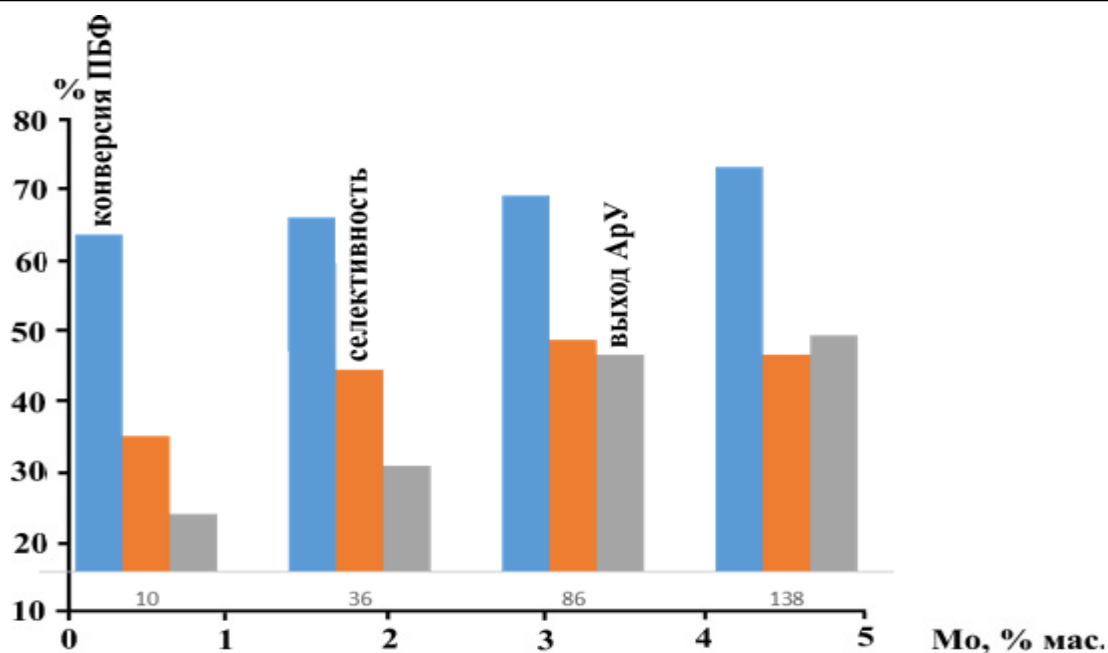
T, °C	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %						
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	ΣC ₄
550	39,8	12,4	4,5	3,1	31,6	2,6	6,0
575	52,8	17,1	8,0	2,1	17,5	2,2	3,0
600	57,7	17,8	8,1	2,4	11,0	2,1	0,9
625	57,5	22,6	9,7	2,1	3,8	1,4	0,4



7-расм.

5% Zn (нитрат)-ЮКЦ ва 550 с⁻¹ билан сингдиришида пропан-бутан фракцияси ароматланиш параметрларининг ҳароратга боғлиқлиги.

Мо концентрациясининг Н-ЮКЦ фаолиятига таъсири. Адабиёт маълумотларига кўра, молибден табиий газни ароматлашда самарали воситадир. Молибден ўз ичига олган цеолитнинг каталитик хусусиятларини батафсил ўрганиш учун 550 с⁻¹ ҳажмий тезликда ҳарорат ва молибден таркибига қараб пропан-бутан фракцияси конверсияси, селективлик ва Ару унумдорлигининг ўзгариши ҳақида маълумотлар олинган. Тажриба натижалари 5-7-жадвалларда ва 8-расмда келтирилган. Молибден концентрацияси ортиши билан конверсия кучаяди. Бироқ, ароматик углеводородларнинг унуми паст.



8-расм. Пропан-бутан фракцияси ароматланиш индексларининг Мо-ЮКЦ катализаторида 600°C ва 550 с⁻¹ Мо таркибига боғлиқлиги.

5-жадвал.

Пропан-бутан фракцияси ароматланиш жараёнининг Мо таркибига ва 550 с⁻¹ ҳароратда Мо-ЮКЦ катализаторига боғлиқлиги.

Мо, %	T, °C	Конверсия, %	Селективлик, %	АрУ нинг чиқиши, %	СН ₄ нинг чиқиши, %
1%	550	53,4	47,3	25,3	6,3
	575	60,5	45,0	27,2	7,0
	600	65,1	42,0	27,3	11,4
3%	575	64,1	50,9	32,6	8,9
	600	69,3	46,8	32,4	12,4
5%	575	67,6	49,0	33,1	13,0
	600	73,6	44,7	32,9	16,2

6-жадвал.

Пропан-бутан фракцияси ароматланиш реакцияси газ таркибининг Мо-ЮКЦ катализаторидаги 550 с⁻¹ ҳароратига ва Мо таркибига боғлиқлиги.

Мо, %	T, °C	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
1%	550	22,2	17,2	14,4	4,4	34,0	7,9
	575	23,9	17,9	13,9	5,0	31,4	7,8
	600	28,2	23,3	14,0	6,2	22,6	5,6

4%	575	22,9	20,7	15,0	5,1	28,8	7,3
	600	25,7	26,5	14,3	6,2	22,1	5,2
6 %	575	24,7	26,8	14,4	5,1	23,8	5,2
	600	25,4	32,2	13,8	6,0	18,4	4,2

Шундай қилиб, метан ароматизацияси реакцияларида молибдендан фойдаланишга қарамадан, пропан-бутан фракцияси трансформациясида ушбу промоутердан фойдаланиш тавсия этилмайди.

ХУЛОСА

Пропан-бутан фракцияси ароматизацияси параметрларининг 550 c^{-1} ҳажмий тезлигида ЦАСдаги ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди. Нафталин ва унинг гомологлари унумининг 550 c^{-1} ҳароратга ЦАС га боғлиқлиги ўрганилди. Пропан-бутан фракцияси ароматланиш катализатори таркибининг промоторга боғлиқлиги, Zn (бромид)-ЮКЦ катализаторидаги хом ашёнинг ҳарорати ва ҳажмий тезлиги ўрганилди ва таҳлил қилинди. Натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, Zn-юқори кремнийли цеолит катализаторига галогеннинг киритилиши катализаторларнинг фаоллиги ва уларнинг алоҳида маҳсулотларнинг шаклланишига нисбатан селективлиги ўзгаришига олиб келади. Ҳажмий тезликни ўзгартирганда, катализатордаги индивидуал, ароматик углеводородларнинг концентрацияси нисбати ўзгарди: ҳажмли тезликнинг ошиши, бензол концентрациясининг пасайиши, толуол ва ксилолларнинг кўпайиши кўзатилади, бу пастроқ деалкилланиш реакциясининг давомийлиги билан боғлиқ; Zn концентрациясининг 2% дан 5% гача ортиши билан нафталин ва унинг гомологлари унуми камаяди, бу кокс унум бўлишини камайтиради, чунки кўп ядроли АрУ фаол коксловчи моддалардир. Молибден концентрацияси ортиши билан конверсия кучаяди. Бироқ, ароматик углеводородларнинг унуми паст. Шундай қилиб, қалайнинг Zn-цеолит катализаторига киритилиши коксланишни 5 соатда 10% , 10 соатда 14% ва 20 соатда 18% га камайтиради. Ушбу натижалар қалайнинг энг фаол реакция марказларини блокировка қилишини ёки фаолиятини камайтиришини тасдиқлайди. Zn-цеолит катализаторига галлий ва қалайнинг киритилиши билан коксلاш қобилияти ҳам камаяди, бу катализаторнинг яхши ишлаш хусусиятларини ва маълум Zn-цеолит катализаторига нисбатан регенерациядан олдин узоқ вақт ишлашини кўрсатиши мумкин.

REFERENCES

1. Малолетнев А.С., Гюльмалиева М.А. Химия тверд. топлива, 2007, №4, с. 57-63.
2. Дуплякин В.К. Рос. хим. х. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. 51, №4, с.11-22.
3. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Введение в газохимию. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2005, 108 с.
4. Bobomurodova, S.Y., Fayzullaev, N.I., Usmanova, K.A. Catalytic aromatization of oil satellite gases//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(5), стр. 3031–3039.
5. Fayzullaev, N.I., Bobomurodova, S.Y., Avalboev, G.A. Catalytic change of C₁-C₄-alkanes//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 827–835.
6. Mamadoliev, I.I., Fayzullaev, N.I., Khalikov, K.M. Synthesis of high silicon of zeolites and their sorption properties//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 703–709.
7. Fayzullaev, N.I., Bobomurodova, S.Y., Xolmuminova, D.A. Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst//Journal of Critical Reviews, 2020, 7(7), стр. 917–920
8. 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.
9. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – P. 792–803.
10. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: a review // S. Majhi, P. Mohanty, H. Wang, K.K. Pant // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – P. 543–554.
11. Металлцеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Н.А. Мамонов, Е.В. Фадеева, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов, Л.М. Кустов, С.А. Алхимов // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. –№ 6. – С. 567–585.
12. Catalytic chemistry for Methane Dehydroaromatization (MDA) on a bifunctional Mo/HZSM5 catalyst in a packed bed / C. Karakaya, S.H. Morejudo, H. Zhu, R.J. Kee // Ind. Eng. Chem. Res. –2016. – V. 55. – P. 9895–9906.
13. Methane dehydroaromatization by Mo/HZSM5: Mono or bifunctional catalysis// N. Kosinov, F.J.A.G. Coumans, E.A. Uslamin, A.S.G. Wijkema, B. Mezari, E.J.M. Hensen // ACS Catal. – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 520–529.

-
14. Миначёв Х.М., Дергачёв А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила // Успехи химии, 1990. – Т. 59, вып. 9, С. 1522.
 15. Lapidus A.L., Dergachev A.A. Proc. GKMK-Conference. Munich, Germany, 2004, p.193.
 16. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X. e. a. J. Molec. Catal. A: Chemical, 2006, v. 255, p.133.
 17. Фридман А.Л., Минигулов Р.М., Шевкунов С.Н. Новые технологические решения в области утилизации попутного нефтяного газа // Газохимия, 2010. – № 2. – С.34.
 18. Лapidус А.Л., Дергачёв А.А., Костина В.А., Силакова А.А. //Нефтехимия, 2008. – Т. 48. – № 2. – С. 83.
 19. Kazansky V.B. J. Catal., 2003, v. 216, p. 192.
 20. Bobomurodova, S.Y., Fayzullaev, N.I., Usmanova, K.A. Catalytic aromatization of oil satellite gases//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(5), стр. 3031–3039.