

Мо-ЮКЦ КАТАЛИЗАТОРИДА ПРОПАН-БУТАН ФРАКЦИЯСИНИ КАТАЛИТИК АРОМАТЛАШДА ТУРЛИ ПРОМОТОРЛАРНИНГ ТАЪСИРИНИ ЎРГАНИШ

Сафаров Шахзод Салимжон ўғли

Холлиев Шамсиддин Худойбердивеч

Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университети

АННОТАЦИЯ

Пропан-бутан фракциясининг ароматизация реакциясида юқори кремнийли цеолитлар қўлланилади. Юқори кремнийли цеолитни турли металлларнинг тузлари ва оксидлари аралашмаси билан сингдириш пайтида рух таркибининг таъсири ўрганилди. Н – ЮКЦ юқори кремнийли цеолитнинг 30 модулли фаоллиги кўриб чиқилди. Тажрибалар 3:6 ва 9% катализаторда рух таркибида 600 с^{-1} (газ хомашёси учун) ҳажмий тезликда ва $600-675^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ўтказилди. Намуналарнинг каталитик хусусиятларини солиштириш учун 550 ва 650 с^{-1} ҳажмий тезлигида 650°C ҳарорат танланган. ГАС нинг мис ва темир билан пассивацияси. Мис ва темир билан ГАС пассивациясини ўрганиш $0,2$; $0,3$; $0,6\%$ мис ва $0,2$; $0,3$; $0,6$; $2,0\%$ темир қўшилиши билан амалга оширилди. Хом ашё ва газсимон ароматланиш маҳсулотлари ГОСТ Г4920 “Қуруқ газ. Компонент таркибини аниқлаш усули. Газ таркиби икки калонна ва иссиқлик ўтказувчанлик детекторлари (катарометрлар) билан Кристалл 2000 газ хроматографида аниқланди. Катализаторларнинг хоссалари замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида ўрганилди: ИК-Фурье спектроскопияси ва аммиакнинг термал дастурлаштирилган десорбцияси.

Калит сўзлар: пропан, бутан, галлосиликатлар (ГС), галлоалюминосиликатлар (ГАС) гидротермик синтез, ҳажмий тезлик, юқори кремнийли цеолит, катализатор, цирконий, қалай, молибден ва кўрғошин тузлари.

АННОТАЦИЯ

Цеолиты с высоким содержанием кремния используются в реакции ароматизации пропан-бутановой фракции. Исследовано влияние содержания цинка при пропитке высококремнистого цеолита смесью солей и оксидов различных металлов. Рассмотрена модульная активность высококремнистого цеолита. Опыты проводились на катализаторе 3:6 и 9% с содержанием цинка при объемной скорости 600 с^{-1} (для газового сырья) и температуре $600-675^{\circ}\text{C}$. Для сравнения каталитических свойств образцов была выбрана температура

650 °C при объемной скорости 550 и 650 с-1. Пассивация ГАЗ медью и железом. Исследование пассивации ГАЗ медью и железом 0,2; 0,3; 0,6% меди и 0,2; 0,3; 0,6; Это было сделано с добавлением 2,0% железа. Сырье и газообразные вкусоароматические продукты ГОСТ G4920 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава. Состав газа определяли на газовом хроматографе «Кристалл 2000» с двумя колонками и детекторами по теплопроводности (катарометрами). Свойства катализаторов изучали с использованием современных физико-химических методов анализа: ИК-Фурье-спектроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака.

Ключевые слова: пропан, бутан, галлосиликаты (ГС), галлоалюмосиликаты (ГАС) гидротермальный синтез, объемная скорость, высококремнистый цеолит, катализатор, соли циркония, олова, молибдена и свинца.

КИРИШ

C₃-C₄-алканлар табиий, нефть йўлдош газлари ва нефтни қайта ишлаш заводлари чиқинди газларининг таркибий қисми бўлиб, улардан кўп функцияли катализаторлар иштирокида ароматик углеводородлар, олефинлар ва юқори молекуляр алканлар олиш мумкин. Бироқ, бугунги кунда енгил углеводородларнинг асосий қисми технологик ёқилғи сифатида ишлатилмоқда ёки факелларда ёқиб юборилмоқда [1-3]. Айни вақтда дунё олимлари енгил углеводородлардан унумли фойдаланиш мақсадида катта тадқиқотлар олиб боришмоқда. Енгил углеводородларни қайта ишлаб, халқ хўжалиги учун муҳим моддалар ишлаб чиқаришда маҳсулотлар унуми асосан, катализаторларнинг табиати, таркибига, катализаторларни тайёрлаш усули ва реакцияни ўтказиш шароитига боғлиқдир [4-6]. Енгил алканларнинг ароматик углеводородларга ва олефинларга каталитик ўзгариши бугунги кунда цеолитли катализаторлар иштирокида интенсив равишда ривожланиб бормоқда [7-8]. Сингдириш ва аралаштириш билан бир қаторда металл галлосиликатлар (ГС) ёки галлоалюминосиликатлар (ГАС) гидротермик синтезида ишлатиладиган юқори кремнийли цеолитлар таркибига киритилиши мумкин [9-11]. Углеводородларни конверсия қилиш учун металл ўз ичига олган цеолит катализаторларини айлантириш учун ион алмашинуви ёки цеолит таянчини тегишли элементларнинг тузлари эритмалари билан сингдириш усуллари қўлланилади, аммо бу усуллар утилизация қилишни талаб қиладиган заҳарли эритмалар ишлаб чиқариш билан тавсифланади [12-14]. Бундай

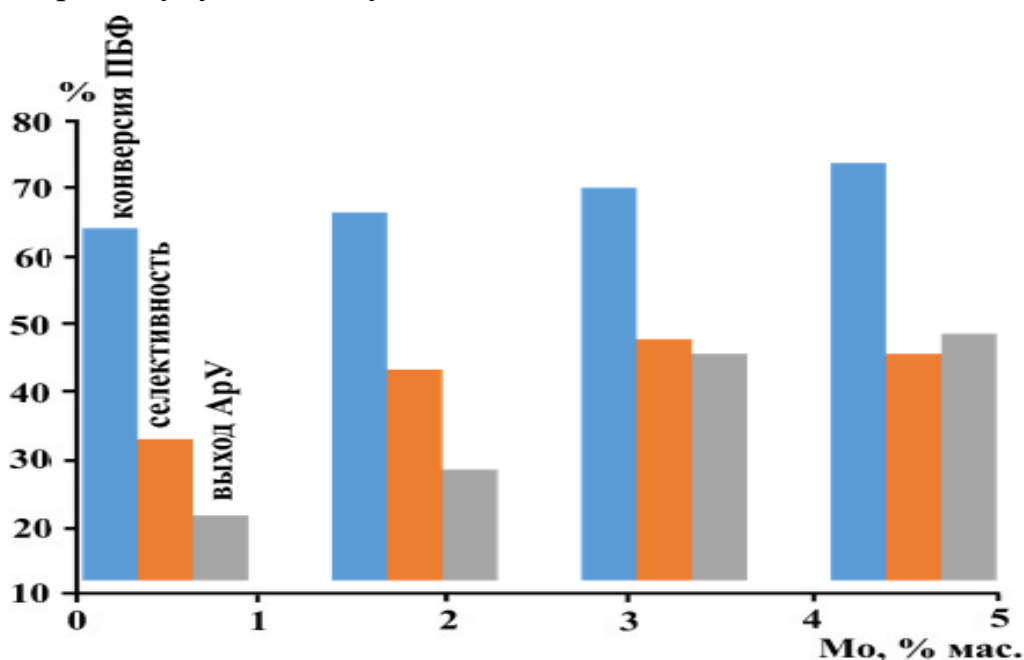
катализаторларнинг катта партияларини тайёрлашда қимматбаҳо чиқиндиларни йўқ қилиш муаммоси муҳим бўлиши мумкин. Шу муносабат билан оқава сувлар миқдорини минималлаштиришни таъминлайдиган металл сақловчи цеолит тизимларини тайёрлашнинг янги усулларини излаш вазифаси долзарбдир [15-16]. Саноатда кэнг қўлланиладиган бу усул қаттиқ фазада ташувчи ва тузларни аралаштириш, кейин эса пресслашдир. Бирок, катализаторни тайёрлаш усулини ўзгартириш жараён параметрларини (конверсия, унум селективлиги) ўзгартириши мумкин, шунинг учун қаттиқ фазада модификация ва ендириш орқали олинган $Sn - Zn - Ga$ ичига олган катализаторларни қиёсий ўрганиш керак.

ТАЖРИБА ҚИСМИ

Газ хомашёсини ароматланиш жараёнини ўрганиш оқим типигаги лаборатория қурилмасида амалга оширилди. Жараён 5 мл катализатор юки билан диаметри 30 мм бўлган кварц реакторида амалга оширилди. Реакция зонаси реакторнинг ўрта қисмида жойлашган ва катализатор жойлаштирилган панжара билан жиҳозланган. Реактор электр печга уланди. Реактордаги ҳарорат ДТПК (ХА) сирт термोजуфти ва аниқлик синфи 0,25 бўлган бир каналли ТПМО ҳарорат ўлчагич билан ўлчанди. Реакция зонасидаги ҳарорат доимий бўлиб тўриш керак. Реакция зонасида ҳарорат фарқи 5 °C дан ошмайди. Газ баллондан (тозалаш учун азот ва регенерация учун ҳаво, расмда кўрсатилмаган) редуктор 7 орқали етказиб берилди. Газ оқими тезлиги нозик созлаш валфи билан тартибга солинган ва реометр ёрдамида ўлчанган. Ароматлаш пайтида олинган аралаш -15 °C дан юқори бўлмаган ҳароратда тутқичда совутилган. СГБ-400 газ ҳисоблагичидан ўтгандан сўнг, газ $\pm 0,03$ л аниқликда атмосферага чиқарилди (анализ учун газдан намуна олишда реакция газидан ҳисоблагичгача намуна олинган). Тажрибаларнинг давомийлиги 3 соатни ташкил этди. Тутқични тортиш тажрибадан сўнг, таҳлил учун газ танлаш - тажриба бошланганидан бир соат ўтгач амалга оширилди. Ҳар бир тажрибадан сўнг реактор азот билан тозаланди, катализаторнинг ҳаддан ташқари қизиқ кетишига йўл қўймаслик учун совутилди ва 3 соат давомида 600 ± 10 °C да ҳаво билан қайта тикланди. Коксни оғирлик усули билан аниқлашда катализаторни азот оқимида совутиб, тушириб, эксикаторда доимий оғирликда қуриб, сўнг аналитик тарозида $\pm 0,0001$ г аниқликда тортилиб, 3 соат ичида 750 ± 5 °C ҳароратда муфелли печда кокс ёндирилди. Кокс ёндирилгандан сўнг, катализатор эксикаторда совутилди ва тортилди.

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Mo концентрациясининг **H – ЮКЦ** фаолиятига таъсири. Адабиёт маълумотларига кўра, молибден табиий газни ароматлашда самарали воситадир. Молибден ўз ичига олган цеолитнинг каталитик хусусиятларини батафсил ўрганиш учун 600 c^{-1} ҳажмий тезликда ҳарорат ва молибден таркибига қараб пропан-бутан фракцияси конверсияси, селективлик ва ароматик углеводородлар унумдорлигининг ўзгариши ҳақида маълумотлар олинган. Тажриба натижалари 1-27-жадвалларда ва 1-7-расмларда келтирилган. Молибден концентрацияси ортиши билан конверсия кучаяди. Бирок, ароматик углеводородларнинг унуми паст бўлади.



1-расм . Пропан-бутан фракциясини ароматлаш индексларининг **Mo – ЮКЦ** катализаторида 650°C ва 600 c^{-1} **Mo** таркибига боғлиқлиги.

1-жадвал.

Пропан-бутан фракцияси ароматланиш жараёнининг **Mo** таркибига ва 600 c^{-1} ҳароратда **Mo – ЮКЦ** катализаторига боғлиқлиги.

Mo, %	T, °C	Конверсия, %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми, %	CH ₄ нинг унуми, %
3%	600	63,5	57,4	35,4	7,4
	625	70,6	55,1	37,3	8,0
	650	75,2	52,1	37,4	21,5
6%	625	74,2	60,0	42,7	9,0
	650	79,4	56,9	42,5	22,5

9%	625	77,7	59,0	43,2	23,1
	650	83,7	54,8	42,0	26,3

2.-жадвал.

Пропан-бутан фракциясининг ароматланиш реакцияси газ таркибининг Мо-ЮКЦ катализаторидаги 600 с⁻¹ ҳароратида ва Мо таркибига боғлиқлиги.

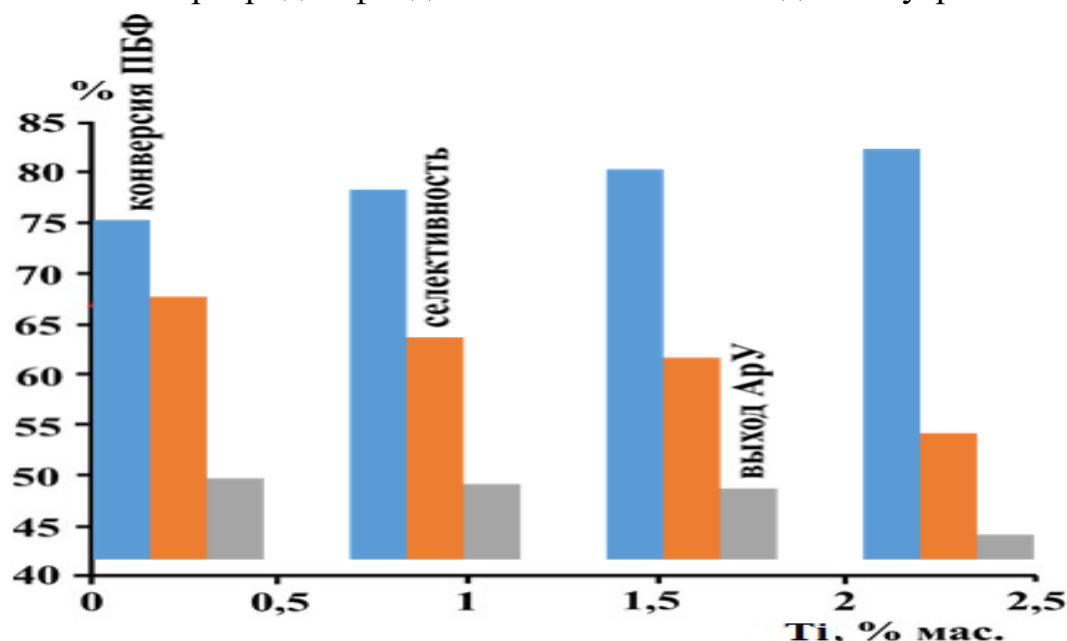
Мо, %	T, °C	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
3%	600	32,3	27,3	24,5	5,5	44,1	8,0
	625	33,0	28,0	23,0	6,1	41,5	8,0
	650	38,3	33,4	24,0	7,3	32,7	6,7
6%	625	32,0	30,8	25,0	6,2	38,0	8,4
	650	35,8	36,6	24,4	7,3	32,2	6,3
9%	625	34,8	36,9	24,5	6,2	33,0	6,3
	650	35,5	42,3	23,0	7,1	28,5	5,3

Шундай қилиб, метан ароматизацияси реакцияларида молибдендан фойдаланишга қарамасдан, ПБФ трансформациясида ушбу промотордан фойдаланиш тавсия этилмайди.

Рух-титан ароматланиш катализаторларини ўрганиш.

Ti концентрациясининг *Zn* – ЮКЦ фаоллигига таъсири. Дегидрогенлаш ароматланиш реакцияси тезлигини чекловчи босқичдир, шунинг учун 7% *Zn* (Н-ЮКЦ) бўлган юқори кремнийли цеолит асосидаги катализаторга дегидрогенлаш катализаторларининг фаол промотори сифатида титан қўшилиши таъсири ўрганилди. Пропан-бутан фракциясининг конверсия селективлиги ва ароматик углеводородлар унумдорлигининг боғлиқлигини ўрганиш таркибида 0,35; 0,7; 2,0; 3,0% титан амалга оширилди катализаторга титан нитрат эритмаси билан сингдирилган: Намуналарнинг каталитик хусусиятларини солиштириш учун 550 ва 650 с⁻¹ ҳажмий тезлигида 650 °C ҳарорат танланган. 0,35% титаннинг киритилиши ПБФ конверсиясини 85,2% га оширади. Титан миқдори 3,5% гача оширилганда, катализатор фаоллигининг янада ошиши кузатилди. Таркибида 3,5% титан бўлган намуналарда АРУ унуми 52,9-54,7%, хомашё конверсияси 93,6-94,2% ва селективлик 63,2% гача. Титан таркибининг 0,35 дан 3,5% гача ўсиши билан АРУ нинг унумдорлиги камайди (3.19-рasm, 3.18-3.20-жадваллар); Ароматлаш маҳсулотлари унум

бўлишининг селективлиги киритилган титан миқдори ортиши билан 74,1 дан 63,2% гача, метан унум бўлишининг 23,4 дан 30,8% гача кўтарилиши билан камаёди. Суюқ ПБФ ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби катализатордаги титан таркибига қараб ўзгаради. Шундай қилиб, титан концентрациясининг ошиши билан полициклик углеводородларнинг таркиби: бензолнинг 27,0 дан 35,4% гача кўтарилди, 42,4 дан 36,5% гача камаёди. Тақдим этилган натижалар турли хил титан таркибидаги тизимларнинг каталитик фаоллиги ҳақида фикр беради: Шундай қилиб, ПБФ ни ароматлашда рух-титан катализаторларидан фойдаланиш амалий жихатдан нотўғри.



2.-расм. ПБФ ароматланиш параметрларининг 650°C да Ti таркибига ва 600 с⁻¹ Ti катализаторига, 7% Zn-ЮКЦ га боғлиқлиги.

3.-жадвал.

ПБФ ароматланиш жараёнининг Ti таркибига ва хом ашёнинг ҳажмий тезлиги 650 °C Ti, Zn - ЮКЦ катализаторига боғлиқлиги.

Ti, %	T, °C	Конверсия, %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми, %	CH ₄ нинг унуми, %
0,35%	550	86,4	73,4	58,4	24,0
	650	85,2	74,2	58,2	23,4
0,7%	550	89,4	72,5	59,6	24,8
	650	86,7	72,4	57,8	23,0
2,0%	550	92,0	70,6	60,2	27,1
	650	88,8	70,4	57,6	26,1
3,5%	550	94,3	63,2	54,8	31,0

	650	90,7	63,3	52,0	30,8
--	-----	------	------	------	------

4.-жадвал

ПБФ ароматизациясининг реакция газлари таркибининг Ti таркибига ва хом ашёнинг Ti, Zn - ЮКЦ катализаторига 650°C ҳажмий тезлигига боғлиқлиги

Ti, %	$\omega, \text{с}^{-1}$	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC_4
0,35%	550	51,7	29,3	25,3	4,3	27,0	3,9
	650	51,0	28,0	23,1	4,2	30,1	4,3
0,7%	550	53,0	33,3	24,4	4,2	24,1	3,7
	650	50,6	30,1	23,3	4,4	29,8	4,0
2,0%	550	51,4	35,9	27,7	3,5	21,1	2,9
	650	52,8	32,7	25,0	3,5	24,4	3,2
3,5%	550	45,8	42,9	32,0	2,6	7,3	2,2
	650	46,0	38,9	31,1	2,9	10,5	3,0

5.-жадвал.

ПБФ ароматланиш катализатори таркибининг Ti таркибига ва хом ашёнинг 650°C катализатор Ti, Zn - ЮКЦ даги фазовий тезлигига боғлиқлиги.

Ti, %	t, °C	Катализатор таркиби, %						
		ΣC_5	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	$\Sigma\text{C}_8\text{H}_{10}$	$\Sigma\text{C}_9\text{H}_{12}$	C ₁₀ H ₈	C ₁₁₊
0,35 %	550	2,1	43,0	40,9	24,3	3,9	20,5	8,0
	650	2,1	42,4	40,9	24,9	4,3	21,4	7,7
0,7%	550	0,3	41,6	41,4	25,3	3,8	21,9	8,4
	650	2,3	42,3	40,9	24,7	3,6	21,6	8,2
2,0%	550	0,8	40,6	41,2	22,2	3,9	24,5	10,2
	650	1,0	39,7	41,1	23,9	3,8	23,9	9,0
3,5%	550	0,3	40,5	40,9	20,6	3,9	26,9	10,4
	650	0,7	36,5	42,5	21,9	4,5	26,8	9,7

*ПБФ ароматланиш катализаторларининг пассивацияси:
Катализаторни олтингурут ўз ичига олган бирикмалар билан
пассивлаштириш:*

Пассивация катализаторларнинг иш фаолиятини яхшилаш учун ишлатилади. Пассивлаштирувчи воситалар сифатида катализатор учун заҳар бўлган олтингугурт ўз ичига олган бирикмалар ва металллардан фойдаланиш мумкин. [18]. Ишлашнинг дастлабки даврида ароматланиш катализаторлари углеводород гидрогенолизи реакциясида юқори фаол бўлиб, катализаторда эрта кокс унум бўлишига ёрдам беради. Гидрогенолиз реакцияларида катализаторларнинг фаоллигини бостириш учун уларни инерт газ билан аралаштирилган ёки реакция циклининг бошида дозаланган миқдорда олтингугурт ўз ичига олган бирикмалар (водород сульфиди, этил меркаптан ва бошқалар) билан ишлов бериш мумкин. Металлнинг бир қисми ПБФ ароматизацияси шароитида олтингугурт билан кучли алоқани сақлайди. Олтингугурт металлларнинг адсорбцион марказларининг бир қисмини блоклайди, бу эса катализаторда содир бўладиган реакцияларнинг нисбий тезлигининг ўзгаришига олиб келади. Шундай қилиб, олтингугурт селектив заҳар бўлиб, унинг бошқариладиган таъминоти ароматланиш катализаторларининг фаоллигини танлаб бостиради. Афсуски, ароматланиш катализаторларини заҳарлаш учун олтингугурт ўз ичига олган бирикмалардан саноатда фойдаланиш қисқа регенерация даврлари ва катализаторларнинг кичик миқдордаги олтингугурт билан заҳарланишига чидамлилиги туфайли мумкин эмас. Шунинг учун катализатор синтези босқичида киритиладиган ва кўп миқдордаги реакция-регенерация даврларида олиб ташланмайдиган бошқа пассивлаштирувчи воситаларни излаш керак.

ГАС нинг мис ва темир билан пассивацияси. Мис ва темир билан ГАС пассивациясини ўрганиш 0,2; 0,35; 0,7% мис ва 0,2; 0,35; 0,7; 2,0% темир қўшилиши билан амалга оширилди. Галогенларни катализаторга киритиш натижасида нафталин ва унинг гомологлари унумининг пасайиши тўғрисида илгари олинган маълумотларга асосланиб, сингдириш учун металл бромидлар танланган. Олдин олинган маълумотларга асосланиб, галлоалюминосиликатнинг каталитик хусусиятларини солиштириш учун 635 °С ҳарорат ва 600 с⁻¹ (газ учун) ҳажмий тезликда танланган. Cu/Fe-ГАС бўйича ПБФ ароматизацияси бўйича маълумотлар 3.21-3.23-жадвалларда ва 3.20-расмда келтирилган. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,2 дан 0,7% гача бўлган катализатордаги мис таркибига боғлиқлигини ўрганишда мис таркибининг ошиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

- ПБФ конверсияси пасаяди;
- метаннинг унуми камаяди;

- жараённинг селективлиги ошади.

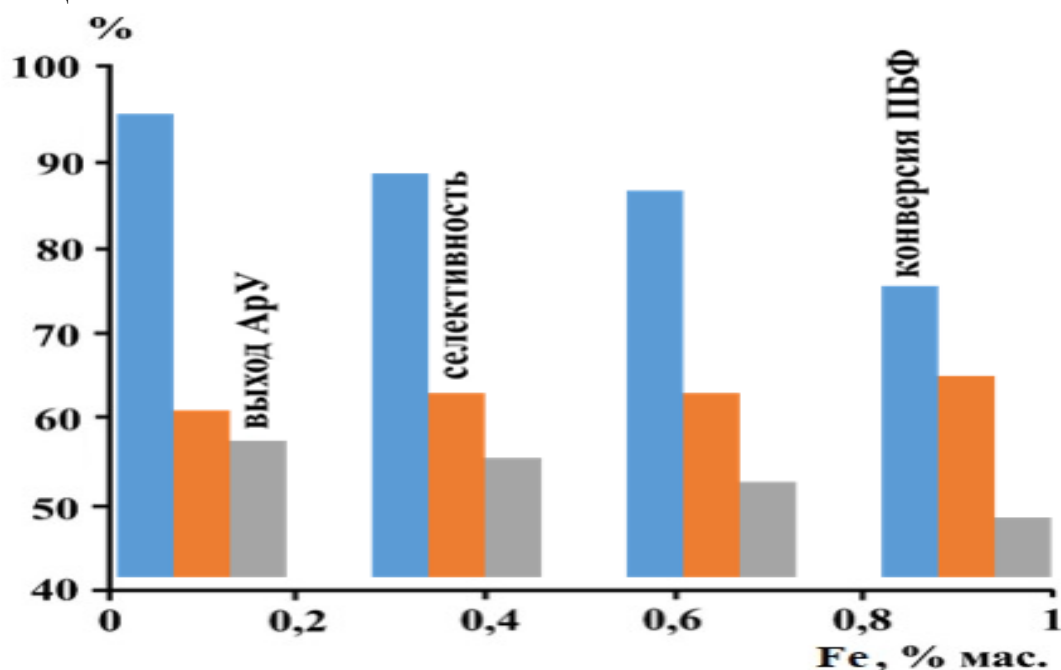
Бироқ, АрУ унуми ошмайди. ПБФ ароматизацияси маҳсулотларининг микдорий таркиби мис таркибига боғлиқ (таркиби газлардаги ΣC_4 , суюқликдаги бензол ва полиядроли АрУ).

6.-жадвал.

ПБФ ароматланиш каталлизатори таркибининг ЦАС га 635 °C ва 600 соатда мис таркибига боғлиқлиги.

Cu, %	Каталлизатор таркиби, %						
	ΣC_5	C_6H_6	C_7H_8	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_8$	C_{11+}
	0,3	47,8	37,8	7,6	3,8	26,7	10,2
0,2%	0,4	44,9	42,6	10,6	3,4	20,9	10,3
0,35%	0,7	44,6	43,9	20,8	4,3	10,2	9,0
0,7%	0,6	48,8	43,9	10,4	3,8	9,6	7,5

Темирнинг киритилиши билан (3.21-расм, 3.24-3.26-жадваллар) ПБФ нинг конверсияси пасаяди, метан унум бўлиши ва ароматик углеводородларнинг танланиши ошади. ПБФ ароматизацияси маҳсулотларининг микдорий таркиби мис таркибига (таркиби газлардаги ΣC_4 , суюқликдаги бензол ва полиядроли АрУ)) боғлиқ.



3.-расм. 635°C ва 600 c⁻¹ да ПБФ ароматланиш индексларининг ЦАСдаги темир таркибига боғлиқлиги.

7.-жадвал.

ПБФ ароматизацияси реакция газлари таркибининг ЦАС га 635°C ва 600 соат да темир таркибига боғлиқлиги.

Fe, %	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
	61,5	40,6	20,6	3,3	5,7	0,9
0,2%	58,9	41,2	20,6	3,5	7,2	2,0
0,35%	60,5	39,2	20,5	3,5	7,9	2,0
0,7%	58,5	38,4	21,2	3,8	8,9	2,4
2,0%	55,9	34,5	22,1	3,9	23,5	2,9

8.-жадвал.

ПБФ ароматланиш катализатори таркибининг ЦАС га 650 °C ва 600 с⁻¹ да темир таркибига боғлиқлиги.

Fe, %	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₊
	0,3	47,8	37,8	7,6	3,8	26,7	10,2
0,2%	0,3	43,9	40,4	3,1	3,4	32,8	21,2
0,35%	0,3	47,6	42,6	10,3	3,3	20,5	9,1
0,7%	0,5	44,9	42,9	10,9	3,3	20,3	10,8
2,0%	0,6	44,5	45,8	21,4	4,1	8,5	8,8

Натижаларни доимий ҳажмий тезликда таққослаш турли хил темир таркибидаги ЦАС каталитик хусусиятларини солиштириш имконини беради. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,2 дан 2,0% гача бўлган катализатордаги темир таркибига боғлиқлигини ўрганишда мис миқдори ортиши билан қуйидаги натижалар аниқланди:

- ПБФ конверсияси пасаяди;
- метаннинг унуми камаяди;
- АрУ унуми пасаяди.

Шундай қилиб, мис ва темир қўшимчаларидан фойдаланиш ПБФ ни ароматлашда галлоалуминосиликат катализаторлари учун асоссиздир.

ЮКЦ нинг мис ва темир билан пассивацияси.

7% ли Zn ЮКЦ катализаторининг мис ва темир билан пассивланишини текшириш сингдириш усулида металл тузларини қўшиш орқали амалга оширилди. Сингдириш учун металл бромидлар танланган.

Катализаторнинг хусусиятларини солиштириш учун 650 ° С ҳарорат ва 600 с-1 (газ учун) ҳажмий тезлиги танланган. Cu -Zn - ЮКЦ да ПБФ нинг ароматизацияси бўйича маълумотлар 3.27-3.29-жадвалларда ва 3.22-расмда келтирилган. Миснинг киритилиши конверсиянинг пасайишига, селективликнинг ошишига, метан унум бўлишининг пасайишига ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унум бўлишига олиб келади. Миснинг 0,35% гача киритилиши билан жараён параметрлари яхшиланади (унум 57,1%, полициклик АрУ унуми 5,3%, метан унум бўлиши 25,7%). Мис таркибининг 5,0% гача кўтарилиши селективликнинг бироз ошиши билан АрУ унумини пасайтиради, шунинг учун 0,35% дан ортиқ мисни киритиш амалий эмас. ПБФ ароматизацияси маҳсулотларининг миқдорий таркиби мис таркибига боғлиқ (таркибида (газларда ΣC_4 , бензол ва суюқликларда кўп ядроли АрУ).

9.-жадвал

ПБФ ароматланиш жараёнининг Zn - ЮКЦ га 650 °С ва 600 с⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Cu,%	Конверсия %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми,%	CH ₄ нинг унуми,%
	82,2	76,4	57,9	23,7
0,2%	79,9	78,2	57,6	21,2
0,35%	77,9	81,7	58,7	10,8
0,7%	73,2	82,9	55,9	9,9
2,0%	63,5	83,2	49,1	8,3
3,0%	53,7	85,2	42,8	7,8

10.-жадвал.

Zn - ЮКЦ бўйича ПБФ ароматизацияси реакция газлари таркибининг мис таркибига 650 ° С ва 600 с⁻¹ боғлиқлиги.

Cu,%	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC_4
	62,7	32,7	27,4	2,6	6,4	0,8
0,2%	62,8	31,1	26,5	2,6	8,2	2,3

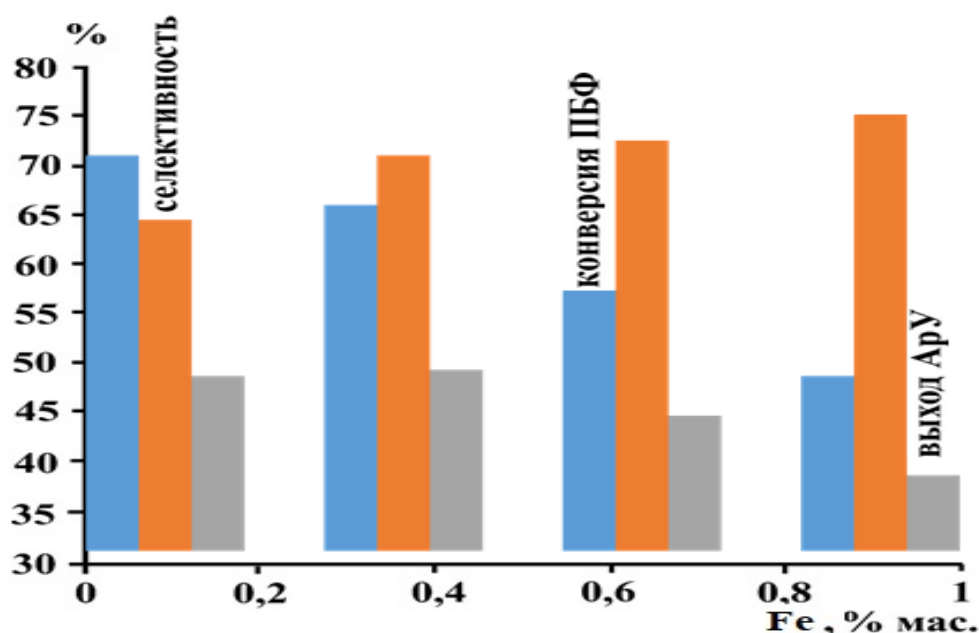
0,35%	64,8	30,1	23,4	2,4	8,8	3,9
0,7%	61,5	38,4	22,9	2,9	10,6	5,4
2,0%	59,3	34,5	22,2	3,3	21,5	8,6
3,0%	51,8	21,7	7,9	3,8	28,8	28,6

11-жадвал

Zn - ЮКЦ бўйича ПБФ ароматланиш катализатори таркибининг мис таркибига 650 ° C ва 600 с⁻¹ боғлиқлиги.

Cu, %	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₊
	-	44,3	43,8	21,3	0,3	21,9	9,8
0,2%	-	40,7	46,3	27,2	3,3	8,9	7,1
0,35%	0,6	40,9	53,9	23,1	2,8	6,3	4,9
0,7%	1,0	39,8	54,7	24,7	2,8	5,7	4,9
2,0%	2,2	31,7	58,4	29,6	4,3	4,6	3,8
3,0 %	2,6	32,4	59,5	30,1	3,8	2,8	3,3

Темирнинг киритилиши билан конверсиянинг пасайиши, селективликнинг ошиши, метан унум бўлишининг пасайиши ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унумининг пасайиши кузатилади. Темир 0,7% гача (унум 56,6%, полициклик АрУ унуми 5,0%, метан унум бўлиши 13.9%) киритилганда жараён параметрлари яхшиланади. Темир таркибининг 3,0% гача кўтарилиши селективликнинг ошиши билан ПБФ конверсиясини сезиларли даражада камайтиради, шунинг учун 0,7% дан ортиқ темирни киритиш мақсадга мувофиқ эмас (3.23-расм, 3.30-3.32-жадваллар). ПБФ нинг ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби темир таркибига боғлиқ (газлардаги ΣC₄ миқдори, суюқликларда бензол, толуол ва полиядроли АрУ миқдори).



4-расм. Zn - ЮКЦ да 650°C ва 600 с⁻¹ да ПФФ ароматланиш индексларининг темир таркибига боғлиқлиги

12.-жадвал.

Zn - ЮКЦ да 650°C ва 600 с⁻¹ да ПФФ ароматланиш индексларининг темир таркибига боғлиқлиги.

Fe, %	Конверсия %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми, %	CH ₄ нинг унуми, %
	82,2	76,4	57,8	23,7
0,2%	79,9	76,6	56,6	22,6
0,35%	78,8	77,4	56,4	21,4
0,7%	76,5	81,8	57,7	11,0
2,0%	67,4	84,6	52,8	9,3
3,0%	60,7	86,4	48,7	6,8

13.-жадвал.

Zn - ЮКЦ бўйича ПФФ ароматизациясининг реакция газлари таркибининг 650 ° C ва 600 с⁻¹ да темир таркибига боғлиқлиги.

Fe, %	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
	62,7	32,7	27,4	2,6	6,4	0,8
0,2%	62,9	31,1	26,5	2,6	8,2	2,3
0,35%	64,8	30,1	23,4	2,4	8,7	3,9
0,7%	61,5	30,3	22,9	2,8	10,6	5,4

2,0%	59,3	27,6	22,2	3,3	21,5	8,6
3,0%	51,8	21,7	7,8	3,8	28,7	28,6

14.-жадвал

ПБФ ароматланиш катализатори Zn - ЮКЦ таркибининг 600 °C ва 550 с⁻¹ да темир таркибига боғлиқлиги

Fe, %	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₊
	-	34,2	33,8	11,2	0,2	11,8	8,8
0,1%	-	30,6	36,2	17,2	2,2	7,9	6,0
0,25%	0,2	29,7	44,6	14,6	1,7	4,6	3,9
0,5%	0,5	21,6	48,3	19,5	3,2	3,6	3,8
1,0%	0,9	33,8	46,9	13,0	0,7	3,2	1,9
2,0 %	1,5	23,8	49,4	20,0	2,8	1,8	2,2

Натижаларни доимий ҳажмий тезликда таққослаш Zn - ЮКЦ нинг турли хил темир таркиби билан каталитик хусусиятларини сифат жиҳатидан солиштириш ва оптимал промотор концентрациясини аниқлаш имконини беради. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,1 дан 2,0% гача бўлган катализатордаги мис таркибига боғлиқлигини ўрганишда темир миқдори ортиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

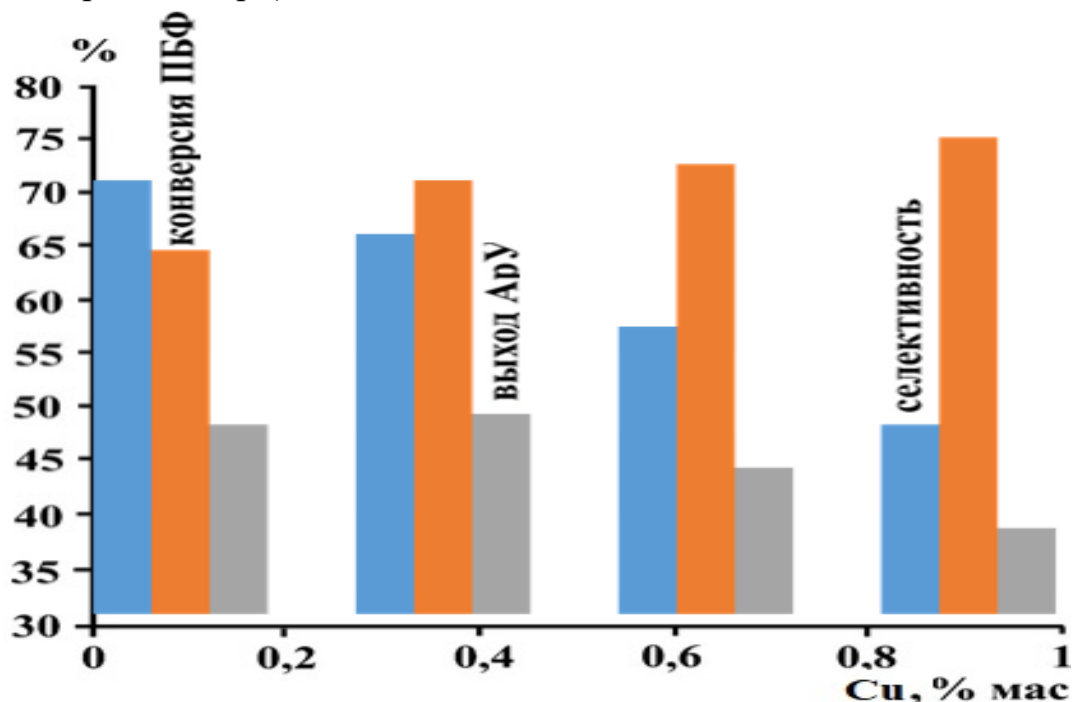
- ПБФ конверсияси 72,1% дан 50,6% гача камаяди;
- метаннинг унуми 13,6% дан 5,7% гача камаяди;
- АрУ унумининг қиймати максималдан ўтади.

Шундай қилиб, мис ва темир қўшимчаларидан фойдаланиш ПБФни ароматлашда 5% Zn -Н - ЮКЦ катализатори учун оқланади. Шунга қарамай, экспериментал маълумотларга асосланиб, мис ва темир бромидларини модификатор сифатида биргаликда қўллаш ижобий таъсир кўрсатмаслиги ҳақида баҳслашиш мумкин.

Zn -ЮКЦ нинг мис ва темир билан пассивацияси.

Катализаторнинг хусусиятларини солиштириш учун 600 °C ҳарорат ва 550 с⁻¹ (газ учун) ҳажмий тезлиги танланган. Cu - Zn -ЮКЦ да ПБФ нинг ароматизацияси ҳақидаги маълумотлар 3.33-3.35-жадвалларда ва 3.24-расмда келтирилган. Миснинг киритилиши конверсиянинг пасайишига, селективликнинг ошишига, метан унум бўлишининг пасайишига ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унум бўлишига олиб келади. Миснинг 0,25% гача

киритилиши билан жараён параметрлари яхшиланади (АрУ унуми 50,1%, полициклик АрУ унуми 6,8%, метан унум бўлиши 9,1%) ни ташкил қилади. Мис таркибини 1,0% гача ошириш селективлигининг бир оз ортиши билан АрУ унумдорлигини пасайтиради, шунинг учун 0,25% дан ортиқ мисни киритиш мақсадга мувофиқ эмас. ПБФ ароматизацияси маҳсулотларининг миқдорий таркиби мис таркибига боғлиқ (газлардаги ΣC_4 миқдори, суюқликдаги бензол ва полиадролли АрУ миқдори).



5.-расм. ПБФ ароматланиш параметрларининг Zn-ЮКЦ да 600°C ва 550 c⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Натижаларни доимий ҳажмий тезликда солиштириш Zn -ЮКЦ нинг турли мис таркиби билан каталитик хусусиятларини солиштириш ва оптимал промотор концентрациясини аниқлаш имконини беради. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,1 дан 2,0% гача бўлган катализатордаги мис таркибига боғлиқлигини ўрганишда мис таркибининг ошиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

- ПБФ конверсияси 73,7 дан 49,4% гача пасаяди;
- метаннинг унуми 13,7% дан 6,6% гача камаяди;
- жараённинг селективлиги 66,3 дан 78,0% гача ошади.

15-жадвал.

ПБФ ароматланиш жараёнининг Zn -ЮКЦ га 600 ° C ва 550 c⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Сu,%	Конверсия %	Селективлик , %	АрУ нинг унуми,%	CH ₄ нинг унуми,%
	73,7	66,3	48,9	13,7
0,1%	69,4	71,0	49,3	11,8
0,25%	68,1	73,6	50,1	9,1
0,5%	59,2	75,3	44,6	7,8
1,0%	49,4	78,0	38,5	6,6

16-жадвал.

Zn -ЮКЦ да ПБФ ароматизацияси реакция газлари таркибининг мис таркибига 600°C ва 550 c⁻¹ боғлиқлиги.

Сu,%	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
	35,8	19,3	22,2	1,3	17,5	3,9
0,1%	37,9	16,8	20,6	1,4	18,8	4,5
0,25%	38,8	15,7	19,5	1,7	19,0	5,3
0,5%	40,2	15,0	16,9	1,9	20,6	5,4
1,0%	36,8	13,5	14,5	2,1	25,8	7,3

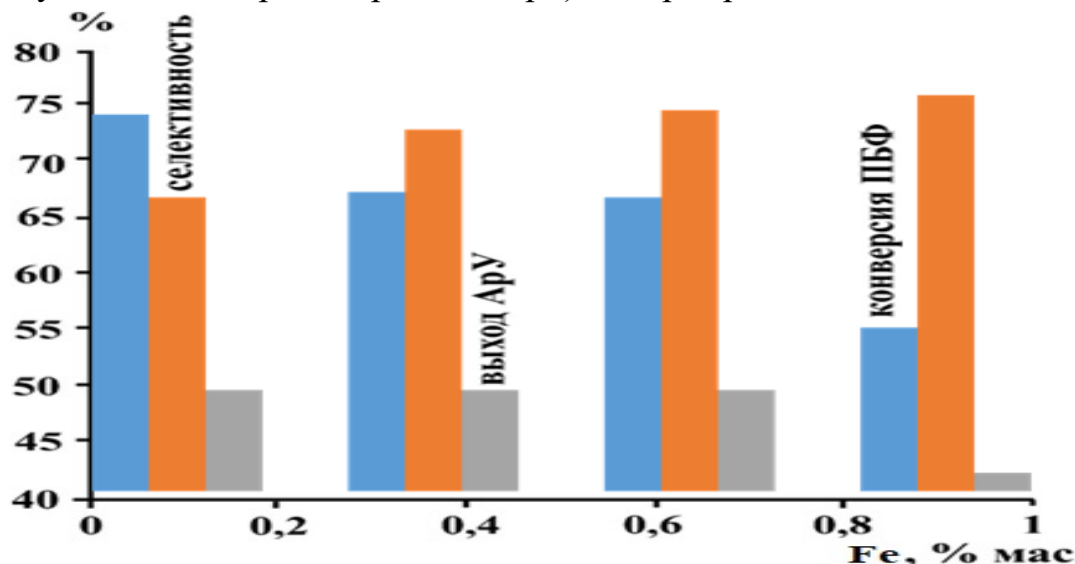
17-жадвал.

ПБФ ароматланиш катализати таркибининг Zn -ЮКЦ га 600 °C ва 550 c⁻¹ мис таркибига боғлиқлиги.

Cu, %	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₊
	0,8	30,8	37,4	13,5	2,0	10,5	6,0
0,1%	0,9	27,3	38,0	14,7	3,2	9,8	6,1
0,25%	1,0	26,4	40,0	15,9	3,9	8,0	5,6
0,5%	1,2	25,5	40,6	16,6	3,7	6,7	5,3
1,0%	1,5	28,4	41,8	16,1	3,6	4,1	3,5

Темирнинг киритилиши билан конверсиянинг пасайиши, селективликнинг ошиши, метан унум бўлишининг пасайиши ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унумининг пасайиши кузатилади (3.24-расм, 3.36-3.38-жадваллар). Темирнинг 0,5% гача (унумдорлиги 49,4%, полициклик АрХ унуми 5,2%, метан унум бўлиши 9,7%) киритилиши билан жараён параметрлари

яхшиланади. Темир таркибининг 2,0% гача кўтарилиши селективликнинг ошиши билан ПБФ конверсиясини сезиларли даражада камайтиради, шунинг учун 0,5% дан ортиқ темирни киритиш амалий эмас. ПБФ нинг ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби (газлардаги ΣC_4 миқдори, суюқликларда бензол, толуол ва полиадролли АрУ миқдори) темир таркибига боғлиқ.



6-расм. 600°C ва 550 с⁻¹ да Zn -ЮКЦ да ПБФ ароматланиш параметрларининг темир таркибига боғлиқлиги.

18-жадвал.

Zn -ЮКЦ га ПБФ ароматланиш жараёнининг 600 ° C ва 550 с⁻¹ ичида темир таркибига боғлиқлиги.

Fe,%	Конверсия %	Селективлик , %	АрУ нинг унуми,%	CH ₄ нинг унуми,%
	73,7	66,3	48,9	13,7
0,1%	70,9	68,4	48,5	12,8
0,25%	67,7	72,4	49,0	11,3
0,5%	66,3	74,5	49,4	9,7
1,0%	54,9	75,9	41,7	7,5

19-жадвал.

Zn -ЮКЦ да ПБФ ароматизацияси реакция газлари таркибининг 600 ° C ва 550 с⁻¹ темир таркибига боғлиқлиги .

Cu,%	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC_4

	35,7	19,3	22,2	1,3	17,5	3,9
0,1%	38,1	17,4	18,1	2,1	19,9	4,4
0,25%	40,9	15,7	15,3	2,4	20,4	5,3
0,5%	42,1	14,4	13,9	2,7	20,9	6,0
1,0%	44,2	13,5	11,7	3,4	20,6	6,6

20-жадвал.

ПБФ ароматланиш катализатори таркибининг Zn -ЮКЦ га боғлиқлиги

Fe, %	Катализатор таркиби, %						
	ΣC_5	C_6H_6	C_7H_8	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_8$	C_{11+}
	0,8	30,8	37,4	13,5	2,0	10,5	6,0
0,1%	0,9	30,2	37,1	14,6	2,8	8,7	5,7
0,25%	1,2	30,1	38,1	14,1	3,1	8,2	5,2
0,5%	1,5	27,5	41,5	15,5	3,5	5,9	4,6
1,0%	1,8	25,8	44,3	16,5	2,9	5,0	3,7

Натижаларни доимий ҳажмий тезликда таққослаш Zn -ЮКЦ нинг каталитик хусусиятларини турли темир таркиби билан солиштириш ва оптимал промотор концентрациясини аниқлаш имконини беради. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,1% дан 1,0% гача бўлган катализатордаги темир таркибига боғлиқлигини ўрганишда темир миқдори ортиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

- ПБФ конверсияси 73,7 дан 54,9% гача камаяди;
- метаннинг унуми 13,7 дан 7,5% гача камаяди.

Zn, Ti -ЮКЦ нинг мис ва темир билан пасивланиши.

ПБФ ароматланиш реакциясида рух-титан катализаторларининг фаоллиги бўйича олинган маълумотларга асосланиб, энг фаол катализатор 1% Ti 5% Zn - ЮКЦ ни мис билан 0,1-1,0% концентрацияда пасивлаштиришга қарор қилинди. Катализаторнинг хусусиятларини солиштириш учун биз 600 °C ҳарорат ва 550 с⁻¹ (газ учун) ҳажмий тезлигини танладик: Cu, Zn, Ti -ЮКЦ бўйича ПБФ ароматизацияси ҳақидаги маълумотлар 3.39-3.41-жадвалларда келтирилган. Миснинг киритилиши унум бўлган АрУ нинг конверсиясининг пасайишига, АрУ селективлигининг ошишига, метан унум бўлишининг пасайишига ва кўп ядроли ароматик углеводородлар унумдорлигининг пасайишига олиб келади. ПБФ нинг ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби (газлардаги ΣC_4 миқдори, суюқликдаги бензол полиядроли АрУ

микдори) мис таркибига боғлиқ. ПБФ ароматланиш жараёнининг асосий параметрларининг 0,1 дан 1,0% гача бўлган катализатордаги мис таркибига боғлиқлигини ўрганишда мис таркибининг ошиши билан қуйидаги қонуниятлар аниқланди:

- ПБФ конверсиясининг 78,7% дан 56,1% гача пасайиши
- жараённинг селективлигини 60,3 дан 66,9% гача ошириш
- АрУ унумдорлиги 0,25% мис таркибида максимал даражадан ўтади

21-жадвал.

ПБФ ароматланиш жараёни параметрларининг Zn,Ti - ЮКЦ га 600 °C ва 550 c⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Cu,%	Конверсия %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми,%	CH ₄ нинг унуми,%
	78,7	60,3	47,5	16,0
0,1%	77,6	61,4	47,6	15,8
0,25%	76,8	62,8	48,2	15,2
0,5%	61,6	64,7	39,8	9,3
1,0%	56,1	66,9	35,8	8,9

22-жадвал.

ПБФ ароматизацияси реакция газлари таркибининг Zn,Ti - ЮКЦ га 600°C ва 550 c⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Cu,%	Чиқаётган газ таркиби ҳажмий %					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	ΣC ₄
	42,7	22,6	15,8	2,4	14,3	2,1
0,1%	43,8	20,6	15,8	1,7	15,9	2,2
0,25%	44,0	18,8	14,6	1,9	16,0	2,7
0,5%	45,1	18,0	14,5	2,5	17,2	2,7
1,0%	45,1	16,8	13,2	2,8	18,8	3,2

23-жадвал.

ПБФ ароматланиш катализатори таркибининг Zn,Ti - ЮКЦ га 600°C ва 550 c⁻¹ да мис таркибига боғлиқлиги.

Cu, %	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₊
	0,9	29,6	31,0	13,9	2,7	13,9	8,0

0,1%	1,5	34,1	36,1	11,2	2,5	8,9	5,7
0,25%	1,9	30,3	38,8	10,8	2,8	9,3	6,1
0,5%	0,9	31,5	42,2	14,4	3,4	4,2	3,4
1,0%	1,0	31,2	43,6	15,4	3,3	2,9	2,6

Шундай қилиб, мис қўшилишидан фойдаланиш ПБФни ароматлашда рух-титанли цеолит катализаторлари учун асоссиздир.

Мис пассивланган рух-галлий катализатори синовлари, Галлий ароматланиш реакцияси учун паст цеолит модулига эга целит ўз ичига олган катализаторларнинг самарали модификаторидир. Мис киритиш билан Zn -ЮКЦ катализаторида ароматик углеводородлар унумининг ортиши ҳақидаги олинган маълумотларга асосланиб, ушбу катализаторни галлий қўшилиши билан синаб кўришга қарор қилинди. Адабиёт маълумотларига кўра, галлийнинг оптимал концентрацияси 2,0% дан ошмайди, шунинг учун тажрибаларда 0,25% Cu -2,0 Zr -5,0% Zn –ЮКЦ-5 катализатори ишлатилган. [76] Тажриба учун 600°C ҳарорат, 550 c^{-1} ҳажмий тезлиги (газ учун) танланди. ПБФ нинг ароматизацияси бўйича маълумотлар 3.42-3.45-жадвалларда келтирилган.

24-жадвал.

0,25% Cu -2,0 Zr -5,0% Zn –ЮКЦ-5 да 600°C ва 550 c^{-1} да ПБФ нинг ароматланиш жараёни параметрлари.

Конверсия %	Селективлик, %	АрУ нинг унуми, %	CH_4 нинг унуми, %
87,5	66,3	58,0	14,8

25-жадвал.

0,25% Cu -2,0 Zr -5,0% Zn –ЮКЦ-5 да 600 °C ва 550 c^{-1} да ПБФ ароматизациясининг реакция газларининг таркиби

H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	ΣC_4
55,6	17,1	14,4	3,3	6,7	2,9

26-жадвал.

0,25% Cu -2,0 Zr -5,0% Zn –ЮКЦ-5 да 600°C ва 550 c^{-1} да ПБФ ароматланиш катализаторининг таркиби.

ΣC_5	C_6H_6	C_7H_8	ΣC_8H_{10}	ΣC_9H_{12}	$C_{10}H_8$	C_{11+}
--------------	----------	----------	--------------------	--------------------	-------------	-----------

0,5	33,2	37,9	17,1	4,7	3,5	3,1
-----	------	------	------	-----	-----	-----

Шундай қилиб, мис-пассивланган рух-галлий катализаторидан фойдаланиш, кўп ядроли углеводородлар миқдори паст бўлган ароматик углеводородларнинг юқори унумдорлиги бўлган оқимда ПБФ ароматизациясини амалга оширишга имкон беради ва ушбу катализаторни саноатда фойдаланиш учун тавсия қилади.

Рух галлий цеолит катализаторини тайёрлаш усуллари солиштириш.

Углеводородларни конверсия қилиш учун металл ўз ичига олган цеолит катализаторларини айлантириш учун ион алмашинуви ёки цеолит таянчини тегишли элементларнинг тузлари эритмалари билан сингдириш усуллари қўлланилади, аммо бу усуллар утилизация қилишни талаб қиладиган заҳарли эритмалар ишлаб чиқариш билан тавсифланади. Бундай катализаторларнинг катта партияларини тайёрлашда қимматбаҳо чиқиндиларни йўқ қилиш муаммоси бўлиши мумкин. Шу муносабат билан оқова сувлар миқдорини минималлаштиришни таъминлайдиган металл сақловчи цеолит тизимларини тайёрлашнинг янги усуллари излаш вазифаси долзарбдир. Саноатда кенг қўлланиладиган бу усул қаттиқ фазада ташувчи ва тузларни аралаштириш, кейин эса пресслашдир. Бироқ, катализаторни тайёрлаш усулини ўзгартириш жараён параметрларини (конверсия, унум селективлиги) ўзгартириши мумкин, шунинг учун қаттиқ фазада модификация ва сингдириш орқали олинган **Cu-Zn- Zr** ичига олган катализаторларни қиёсий ўрганиш керак. Турли усуллар билан тайёрланган **Cu- Zn- Zr** -юқори кремнийли цеолитларда ПБФ нинг ароматизацияси ҳақидаги маълумотлар 3.45-жадвалда келтирилган. Жараёнлардаги катализаторлар цеолитни рух нитрат, мис бромид ва галлий нитратнинг сувли эритмасига ботириш, сўнгра эритувчини сув ҳаммомида буғлаш орқали олинган. Қаттиқ фазада аралаштиришда катализатор цеолит кукунини рух оксиди, мис бромид ва галлий оксиди билан аралаштириш, сўнгра пресслаш орқали олинган.

27-жадвал.

Катализаторнинг фаоллиги 0,35% Cu-3,0 Zr-7,0% Zn –ЮКЦ-5, 600 с⁻¹ ҳажмий тезликда турли усуллар билан тайёрланган.

Тайёрлаш усули	t, °C	Конверсия,%	Селективлик,%	АрУ нинг унуми,%
Сингдириш	650	97,6	76,4	68,1
Қаттиқ	650	94,6	72,1	66,1

фазаларни аралаштириш				
--------------------------	--	--	--	--

3.45-жадвал маълумотларидан маълум бўлишича, цеолитни сингдириш жараёнида катализатор унчалик фаол эмас (жараён пайтида 89,6% ва аралаштиришда 94,6%), лекин кўпроқ селектив (мос равишда 76,3 ва 70,2%) каттарокдир (мос равишда 68,0 ва 66,0%) ароматик углеводородлар унум бўлади.

Катализаторларда кокс унум бўлишини ўрганиш.

Ароматлаш катализаторларининг фаоллиги ва селективлигининг пасайиши, асосан, уларнинг юзасида одатда кокс деб аталадиган углеродли конларнинг шаклланишига олиб келадиган ён реакциялар туфайли юзага келади. Шу билан бирга, катализаторларни кокслаш реакция даврининг давомийлигини сезиларли даражада қисқартиришга олиб келади. Кокс конларининг углеводородларни конверсиялаш жараёнларида қўлланиладиган катализаторлар хоссаларига таъсири, бундай конларнинг кимёвий табиати, кокс унум бўлиш механизми кўплаб тадқиқотлар мавзуси бўлди. [186] Катализаторни кокслаш ароматланиш катализаторининг ишлаш вақтларининг пастлигининг асосий сабаби бўлганлиги сабабли, кўриб чиқиладиган ароматланиш катализаторларида кокс тўпланишини ўлчаш ва узоқ тажриба давомида темир ва мис қўшимчаларининг кокс тўпланишига таъсирини аниқлаш керак. Узоқ муддатли тажрибалар учун ароматик углеводородларнинг энг юқори унумдорлигини кўрсатадиган катализаторлар танланди: 5% Zn- ЮКЦ, 0,25% Cu 5% Zn- ЮКЦ ва 0,25% Cu 2% Zr 5% Zn- ЮКЦ. Тажрибалар 5, 10 ва 20 соат давом этган бўлиб, унум бўлган кокснинг % (катализаторга) аниқланди. Шундай қилиб, миснинг Zn-цеолит катализаторига киритилиши коксланишни 5 соатда 10% , 10 соатда 14% ва 20 соатда 18% га камайтиради. Ушбу натижалар миснинг энг фаол реакция марказларини блокировка қилишини ёки фаолиятини камайтиришини тасдиқлайди. Zn-цеолит катализаторига галлий ва миснинг киритилиши билан кокслаш қобиляти ҳам камайтирилади, бу катализаторнинг яхши ишлаш хусусиятларини ва маълум Zn-цеолит катализаторига нисбатан регенерациядан олдин узоқ вақт ишлашини кўрсатиши мумкин.

ХУЛОСА

5% ли Zn ЮКЦ катализаторининг мис ва темир билан пасивланишини текшириш сингдириш усулида металл тузларини қўшиш орқали амалга

оширилди. Сингдириш учун металл бромидлар танланган.

Темир таркибининг 2,0% гача кўтарилиши селективликнинг ошиши билан ПБФ конверсиясини сезиларли даражада камайтиради.

Мис таркибини 1,0% гача ошириш селективликнинг бир оз ортиши билан АрУ унумдорлигини пасайтиради, шунинг учун 0,25% дан ортиқ мисни киритиш мақсадга мувофиқ эмас.

ПБФ нинг ароматланиш маҳсулотларининг миқдорий таркиби (газлардаги ΣC_4 миқдори, суюқликларда бензол, толуол ва полиядроли АрУ миқдори) темир таркибига боғлиқ.

ПБФ ароматланиш реакциясида рух-титан катализаторларининг фаоллиги бўйича олинган маълумотларга асосланиб, энг фаол катализатор 1% Ti 5% Zn - ЮКЦ ни мис билан 0,1-1,0% концентрацияда пасивлаштиришга қарор қилинди.

Жараёнлардаги катализаторлар цеолитни рух нитрат, мис бромид ва галлий нитратнинг сувли эритмасига ботириш, сўнгра эритувчини сув ҳаммомида буғлаш орқали олинган.

Узоқ муддатли тажрибалар учун ароматик углеводородларнинг энг юқори унумдорлигини кўрсатадиган катализаторлар танланди: 5% Zn- ЮКЦ, 0,25% Cu 5% Zn- ЮКЦ ва 0,25% Cu 2% Zr 5% Zn- ЮКЦ.

Zn-цеолит катализаторига галлий ва миснинг киритилиши билан кокслаш қобиляти ҳам камайд, бу катализаторнинг яхши ишлаш хусусиятларини ва маълум Zn-цеолит катализаторига нисбатан регенерациядан олдин узоқ вақт ишлашини кўрсатиши мумкин.

Шундай қилиб, метан ароматизацияси реакцияларида молибдендан фойдаланишга қарамасдан, ПБФ трансформациясида ушбу промоутердан фойдаланиш тавсия этилмайди.

C_3 - C_4 углеводородларининг конверсия даражаси, маҳсулот таркиби ва маҳсулдорлиги модификация қилинадиган қўшимчаларнинг табиати ва миқдorigа боғлиқлиги аниқланди;

Нефть йўлдош газларидан ароматик углеводородлар олиш унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори танлаб таъсир этувчи ва иш қобиляти юқори бўлган катализаторлар яратилган;

Пропан-бутан фракцияларини каталитик ароматлаб, ароматик углеводородлар ва суюқ ёқилғи олиш реакциясида реакция унумига турли катализаторларнинг каталитик фаоллига ўрганилган;

Намуналар реакторга жойлаштирилди ва гелий оқимида 1 соат давомида 500 °C да куйдирилди. Кейин ҳарорат хона ҳароратига туширилди ва газсимон аммиак гелий оқимида 2,9 мл пулсларда намуна тўйингангача дозалаш крани ёрдамида юборилди. Физикавий адсорбцияланган аммиак гелий оқимида нол чизиғининг силжиши тўхтагунча тозаланди. Кейин реактор ҳарорати 20 °C / мин тезликда 600 °C гача кўтарилди. Десорбцияланган аммиак миқдори десорбция эгри чизиғи остидаги майдон билан калибрлаш тажрибалари остидаги майдонни солиштириш йўли билан ҳисобланди.

REFERENCES

1. Восмери́ков А.В., Кудря́шев С. В. Перспективные технологии химической переработки попутного нефтяного газа в ценные жидкие продукты // Газохимия, 2010, -март-апрель, -С, 62-68.
2. Гайсин Р. Обременительный попутчик //Нефть России,2008.-№11.-С.76-79.
3. Мельников В.Б., Грунь Е.А. Утилизация попутного нефтяного газа каталитическим сжиганием // Химическая технология, 2006. - № 2. С. 13-15.
4. Восмери́ков А.В. Катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов для процессов получения высокооктановых компонентов и моторных топлив из углеводородного сырья // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса, 2007. -№ 4. - С. 31-32.
5. Восмери́ков А.В., Галанов С.И., Ечевский Г.В. Каталитические процессы переработки углеводородного сырья //Бурение и нефть,2004. -№ 4. - С. 16-17.
6. Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. ЛИИ. № 4. С. 15–21.
7. Rasulov S.P., Mustafaeva G.P., Mahkmudova L.A. Perspective catalysts of aromatization of propane. Neftepererabotka i neftekhimya, 2012, no. 1, pp. 36– 41. (in Russian)
8. Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Catalytic Aromatization of Ethane on Zinc-Modified Zeolites of Various Framework Types. Petroleum Chemistry, 2014, V. 54, no. 6, pp. 420-425. (in Russian)
9. Восмери́кова Л.Н., Во́лынкина А.Н., Восмери́ков А.В., За́йковский В.И. Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах структурного типа ZSM-5 // НефтеГазоХимия. 2015. № 1. С. 37–41.
10. M. Tian, T.Q. Zhao, P.L. Chin, B.S. Liu, A.S.-C. Cheung, Methane and propane co-conversion study over zinc, molybdenum and gallium modified HZSM-5

catalysts using time-of-flight mass-spectrometry // Chemical Physics Letters 592. 2014. Pp. 36–40.

11. Bobomurodova, S. Y., Usmanova, K. A., & Fayzullaev, N. I. (2020). Catalytic aromatization of oil satellite gases. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29(5), 3031-3039.

12. Mamadoliev, I. I., Khalikov, K. M., & Fayzullaev, N. I. (2020). Synthesis of high silicon of zeolites and their sorption properties. *International Journal of Control and Automation*, 13(2), 703-709.

13. 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.

14. Mamadoliev, I. I., & Fayzullaev, N. I. (2020). Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29(3), 6807-6813.

15. Ibodullayevich, F. N., Yunusovna, B. S., & Anvarovna, X. D. (2020). Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst. *Journal of Critical Reviews*, 7(7), 917-920.

16. Aslanov, S.C., Buxorov, A.Q., Fayzullayev, N.I. Catalytic synthesis of C₂-C₄-alkenes from dimethyl ether// International Journal of Engineering Trends and Technology, 2021, 69(4), стр. 67–75

17. F N Temirov, J Kh Khamroyev, N I Fayzullayev, G Sh Haydarov and M Kh Jalilov. Hydrothermal synthesis of zeolite HSZ-30 based on kaolin //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – T. 839. – №. 4. – C. 042099.

18. Khamroyev, J.K., Akmalaiuly, K., Fayzullayev, N. Mechanical activation of Navbahorsk bentonite and its textural and adsorption characteristics//News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, 2022, 1(451), стр. 167–174.

19. Buronov F., Fayzullayev N. Synthesis and application of high silicon zeolites from natural sources //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – T. 2432. – №. 1. – C. 050004.