

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

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТУРСУНОВА НАРГИЗА САМАРИТДИНОВНА

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАРДАН ОЛИНГАН КАТАЛИЗАТОР
ИШТИРОКИДА МЕТАННИ ОКСИКОНДЕНСАТЛАШ
ЖАРАЁНИНИНГ ИЛМИЙ-ТЕХНОЛОГИК АСОСЛАРИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.08 – Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

Бухоро – 2021

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

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

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

Турсунова Наргиза Самаритдиновна

Маҳаллий хомашёлардан олнинган катализатор иштирокида метанни оксиконденсатлаш жараёнининг илмий-технологик асосларини ишлаб чиқиш..... 5

Турсунова Наргиза Самаритдиновна

Разработка научно-технологических основ процесса оксиконденсации метана с участием катализатора, полученного из местного сырья 21

Tursunova Nargiza Samaritdinovna

Development of scientific and technological foundations of the methane oxycondensation process with the participation of a catalyst obtained from local raw materials 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

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

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТУРСУНОВА НАРГИЗА САМАРИТДИНОВНА

**МАҲАЛЛИЙ ХОМАШЁЛАРДАН ОЛИНГАН КАТАЛИЗАТОР
ИШТИРОКИДА МЕТАННИ ОКСИКОНДЕНСАТЛАШ
ЖАРАЁНИНИНГ ИЛМий-ТЕХНОЛОГИК АСОСЛАРИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.08 – Нефть ва газ кимёси ва технологияси

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда бугунги кунда нефть микдори кундан-кунга камайиб бораётган бир вақтда табиий газ, нефть йўлдош газларини биринчи навбатда метанни оқилона ишлатиш глобал масаладир. Ҳозирги вақтда қазиб олинаётган табиий газнинг қарийб 5% и кимёвий қайта ишланмоқда, қолган қисми эса ёқилғи сифатида ишлатилмоқди. Метанни бир босқичда қайта ишлаш иқтисодий жиҳатдан самаралидир. Бундай усуллардан бири метанни каталитик қайта ишлаб, яъни каталитик оксиконденсатлаб бир босқичда этилен олишдир. Бу жараёни амалга ошириш учун юқори селективлик ва фаолликка эга бўлган янги авлод катализаторларини яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда бугунги кунда метандан этилен олиш жараёни бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда: метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун юқори унумдорликка, селективликка, фаолликка ва барқарорликка эга бўлган катализаторлар яратиш; метандан этилен олиш жараёнининг кинетикаси ва механизмини батафсил бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш, катализаторлар самарадорлигини ошириш ва этилен ишлаб чиқариш, табиий газдан этиленни максимал унум билан олиш мақсадида юқори унумдорликка эга бўлган катализаторлар танлаш ҳамда энергия ва ресурстежамкор технология яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда охириги йилларда саноатнинг турли соҳаларида бўлгани каби табиий газни қайта ишлашда ҳам хомашё базасини маҳаллийлаштириш ва улар асосида импортга йўналтирилган маҳсулотлар ишлаб чиқаришга катта эътибор қаратилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатдан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, табиий газдан этилен ишлаб чиқариш жараёнининг технологик ҳамда ишчи параметрларини моделлаштириш ва мақбуллаштириш, яратилган экологик хавфсиз, энергия ва ресурстежамкор технологияни ишлаб чиқаришга жорий этиш 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 29 августдаги ПҚ-3246-сон “Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2018 йил

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги” Фармони

17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида” ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг IV.«Кимё, кимёвий технологиянинг назарий асослари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этан ва этиленлар олиш, катализаторларнинг самарадорлигини ошириш, этилен ишлаб чиқаришнинг истиқболлари, этилен ишлаб чиқаришни ташкиллаштириш бўйича Миначев Х.М., Крылов О.В., Дедов А.Г., Меньшиков В.А., Синев М.Ю., Усачев Н.Я., Галанов С.И., Курина Л.Н., Сидиров О.И., Смирнов М.Ю., Махлин В.А., Жон Й.Л., Миначев Х.М., Дорогочинский А.З., Гюснет М., Олах Г.А., Бондаренко Т.Н., Капустин М.А., Локтев А.С., Туробжонов С.М. ва Файзуллаев Н.И.лар каби олимларнинг мактабларида мақсадли илмий изланишлар даврий равишда олиб борилган.

Шу билан бирга бугунги кунда метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни бўйича кўплаб тадқиқотлар олиб борилганига қарамасдан юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган, барқарорлиги юқори, турғун, мустаҳкам, арзон ва фаол, коксланишни камайтирадиган катализатор яратилмаган. Шунингдек, реакция тезлигига таъсир этувчи омилларни комплекс ўрганиш, оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиш механизмини ва кинетикасини батафсил ёритиш ҳамда саноатга жорий этиш, ишлаб чиқариш технологияларини яратиш йўналишида қатор илмий ишлар олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим ва илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №ОТ-А12-46 “Маҳаллий хомашёлар асосида метанни оксиконденсатлаш реакцияси учун катализаторлар яратиш, тадқиқ этиш ва жараённи мақбуллаштириш” (2017-2018 йй) мавзусидаги лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади маҳаллий хомашёлардан олинган катализаторлар иштирокида метанни оксиконденсатлаш жараёнининг илмий-технологик асосларини ишлаб чиқиш ва катализатор тайёрлаш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

юқори фаоллиги, термик барқарорлиги, унумдорлиги, селективлиги ва коксланишни камайтириши билан характерланадиган таркибида марганец ва молибден сақловчи катализаторнинг мақбул таркибини аниқлаш;

физик-кимёвий (термик, рентгеноструктур, электрон-микроскопик, хроматографик анализ, сканирловчи электрон микроскопия ва ИҚ-спектроскопия) усулларда катализаторнинг тузилишини ва таркибини ўрганиш ҳамда катализаторлар тузилишининг унинг каталитик фаоллигига боғлиқлигини аниқлаш;

даврий режимда молибден ва марганец сақловчи катализаторда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг кинетик қонуниятларини ўрганиш асосида реакциянинг кинетик моделларини танлаш ва бориш механизмларини таклиф этиш;

этилен синтезининг илмий асослари ишлаб чиқиш ҳамда ушбу жараёнларни ва катализаторни ишлаб чиқаришга жорий этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида табиий газ, ҳаво, этилен, ацетилен, этан, катализатор олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий ўзгаришлар, оксидлаш, жараёнлар кинетикаси, катализаторнинг физик-кимёвий кўрсаткичларини аниқлаш, метандан этилен синтез қилиш ва катализатор олиш технологиясини ишлаб чиқиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий (газ хроматографияси, сканирловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, рентгенфазовий таҳлил) усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашёлар асосида юқори фаоллиги, термик барқарорлиги, унумдорлиги, селективлиги ва коксланишга бардошлилиги билан характерланадиган янги таркибли марганец ва молибден сақловчи катализатор олинган ва мақбул таркиби танланган;

илк бор $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализаторнинг тузилиши ва таркиби физик-кимёвий усулларда текширилган ҳамда катализаторлар тузилиши билан унинг каталитик фаоллиги орасидаги боғлиқлиги аниқланган;

даврий режимда молибден ва марганец сақловчи $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализаторда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг кинетик қонуниятлари аниқланган;

танланган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор иштирокида жараёнларнинг кинетикасини тадқиқ этиш асосида реакциянинг кинетик моделлари танланган ва бориш механизмлари ишлаб чиқилган;

илк бор $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализаторни саноатда олиш технологияси яратилган;

метандан этилен олиш жараёни мақбуллаштирилган ва иккинчи тартибли квадратик модел таклиф этилган ҳамда жараённинг илмий асослари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

маҳсулот унуми бўйича реакция боришининг мақбул шароитлари танланган;

даврий режимда дифференциал реактор шароитида метандан этан ва этиленлар синтези унумини оширишга имкон берувчи шароитлар, юқори танлаб таъсир этувчи ва иш қобилияти юқори бўлган катализатор яратилган;

таркибида марганец ва молибден сақловчи катализатор олишнинг технологик регламентлари яратилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Яратилган катализаторни ва олинган маҳсулотларни таҳлил қилишда рентгенфазали, газ хроматографик тадқиқот усулларида ишлатилган асбоб-ускуналарнинг замонавийлиги, экспериментал тадқиқотларда стандартлаштирилган услубларнинг қўлланилиши, назарий ва экспериментал натижаларнинг бир хиллиги ишончли натижалар олишни таъминлайди. Олинган натижаларнинг ишончлилиги статистик усуллар ёрдамида баҳоланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш жараёнининг кинетик қонуниятлари ўрганилганлиги, реакциянинг бориш механизмлари ҳамда кинетик тенглама таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш жараёни учун маҳаллий хомашёлар асосида катализаторлар ишлаб чиқариш технологияси ишлаб чиқилганлиги натижасида органик синтез учун муҳим бўлган хомашё – этилен олиш имкониятини оширишга, табиий газдан унумли фойдаланишга ва табиий хомашё сарфларини тежашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. маҳаллий хомашёлардан олинган катализатор иштирокида метанни оксиконденсатлаш жараёнининг илмий-технологик асослари ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен синтези учун танланган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖнинг 2020 йил 30 августдаги №929/GK-08-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор импорт ўрнини босувчи катализатор сифатида қўллаш имконини берган;

метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен синтези учун танланган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор «НАВОИЙАЗОТ» АЖда ишлаб чиқаришга жорий этилган («НАВОИЙАЗОТ» АЖнинг 2020 йил 21 августдаги №15858-сонли маълумотномаси). Натижада $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализатор ишлаб чиқишнинг технологик схемасини ва унинг асосида пилот қурилмасини яратиш ҳамда иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 4 та халқаро ва 12 та Республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 23 та илмий иш нашр этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия қилинган илмий нашрларда 7 та мақола – 4 таси хорижий ва 3 таси республика илмий журналларида (шундан 1 таси SCOPUS базасига кирувчи журналларда) чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 100 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотнинг 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 очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Метанни оксиконденсатлаш жараёнининг кинетики ва кинетики**» 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 «**Метанни оксиконденсатлаш жараёни учун катализатор олиш ва унинг текстур характеристикаларини ўрганиш**» деб номланган иккинчи бобида табиий газ таркиби таҳлили, метанни оксиконденсатлаш жараёни учун катализатор тайёрлаш услуби ва технологияси, катализаторларнинг текстур характеристикаларини аниқлаш, катализаторнинг тузулиши ўрганилган. Реакция маҳсулотлари унуми ва таркиби газ-суюқлик хроматографияси усулида аниқланган.

Диссертациянинг «**Метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни механизми, термодинамикаси ва реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар**» деб номланган учинчи бобида метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясини ўтказиш қурилмаси, жараёнларнинг кинетик қонуниятлари ўрганилган ва кинетик моделлар ишлаб чиқилган.

Метаннинг каталитик оксиконденсатланиш реакцияси кинетик тенгламаси биринчи тартибли реакция тенгламаси каби бўлади:

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

$k_{\text{эф}}$ -реакциянинг эффектив константаси бўлиб, элементар реакцияларнинг юзага келишининг ҳақиқий тезлик константалари комбинацияларини, элементар реакцияларнинг ривожланишини ва тўхташини ифодалайди. C_{CH_4} -метаннинг концентрацияси.

Маълумки, оқимли усулни қўллашда идеал сиқиб чиқариш режимидаги тахминлар умумлаштирилади ва система квазистационар ҳолатда деб ҳисобланади. Бу ҳолда реакция зонасида идеал сиқиб чиқарувчи режим маҳсулотлари учун қуйидаги тенглама ўринли бўлади:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}, \quad c^{-1} \quad (2)$$

бунда, α -метаннинг конверсия даражаси; τ -контакт вақти (реактор орқали ўтувчи оқим ҳажмий тезлигининг реактор ҳажмига нисбати).

Фаолланиш энергияси энг кичик квадратлар методи ёрдамида олинган экспериментал маълумотлар асосида қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланди:

$$\ln k_{\text{эф}} = \ln A - \frac{E_{\alpha}^{\text{эф}}}{RT} \quad (3)$$

Метанни оксиконденсатлаш реакциясида ҳосил бўлган кокс сканирловчи зондли микроскоп (СЗМ Solver PRO) да электрон микроскопик таҳлил ёрдамида ўрганилди. Бу усулда олинган натижаларни ИҚ спектроскопия натижалари ҳам тасдиқлади:

Метанни оксиконденсатлаш реакциясининг кинетик ва фаолланиш параметрлари $\ln \frac{1}{1-\alpha}$ ва контакт вақти τ орасидаги боғлиқлик графигини тузиш орқали аниқланди.

1-жадвал

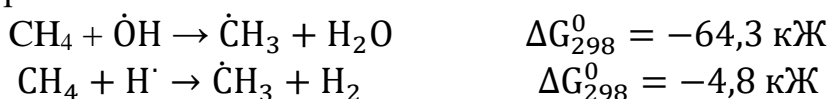
Метанни оксиконденсатлаш реакциясининг ўзига хос моделлари ва тажриба маълумотлари асосида ҳисобланган Аррениус параметрлари

№	Реакция тенгламаси	Кинетик тенглама	E_a , кЖ/моль
1	$4 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_1 = k_1 \cdot P_{\text{CH}_4}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$	49,86
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_2 = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{O}_2}$	41,42
3	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_3 = k_3 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	51,35
4	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$w_4 = k_4 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	41,46
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$w_5 = k_5 \cdot P_{\text{CH}_4}^{1,36} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,723}$	84,85
6	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_6 = k_6 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	84,85
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_7 = k_7 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	71,45
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$w_8 = k_8 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	92,11
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$w_9 = k_9 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$	74,60
10	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$w_{10} = k_{10} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$	26,47
11	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_{11} = k_{11} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	57,59
12	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$w_{12} = k_{12} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}$	27,23
13	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	$w_{13} = k_{13} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$	74,60

Фаолланиш энергиясини аниқлаш энг кичик квадратлар усулида ҳароратлар оралиғида амалга оширилди. Олинган кинетик параметрлар қийматларидан фойдаланиб, метаннинг конверсияси ва C₂-углеводородлар бўйича селективлик ҳисобланди.

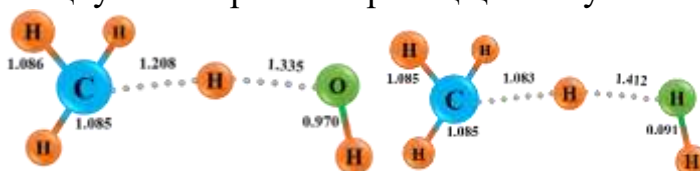
Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг гетероген-гомоген механизми шуни кўрсатдики, метан молекуласи катализатор дефектидаги атомар кислород билан таъсирлашиб, метил радикали CH₃• ни ҳосил қилади. Метил радикаллари CH₃• газ фазада рекомбинацияланиб C₂H₆ ни ҳосил қилади. Ҳосил бўлган C₂H₆ кристалл панжара дефектидаги кислород атомлари иштирокида этиленни ҳосил қилади. Галогенидлар билан модификацияланган оксидларнинг фаол маркази табиати ўзгаради.

Адабиётлардан маълумки, метанни фаоллашда секин боровчи босқич C-H боғнинг узилишидир. CH₄ + OZ → CH₃• + OHZ реакция бўйича метан молекуласини фаоллаштиришда энергетик барьер ≈ 230 кЖ/моль га тенг. Шуни ҳам таъкидлаш керакки, метан молекуласини OH• радикаллар билан фаоллаштириш энергияси ≈ 23 кЖ/молга тенг. Қуйида метан молекуласини гидроксил ва водород радикаллари билан фаоллашда Гиббс энергиясининг ўзгариши келтирилган:



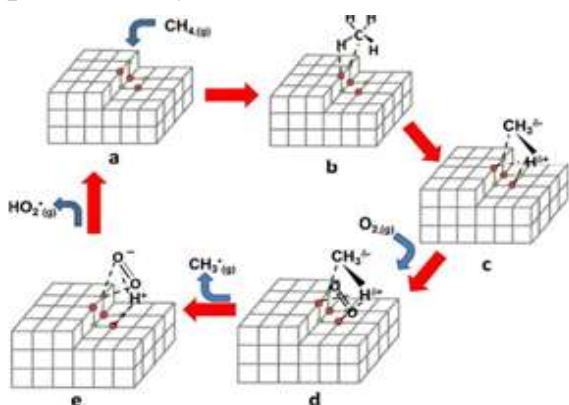
Метан молекуласини водород радикали билан фаоллаштириш энергиясининг ҳисобланган қиймати E_a = 40 кЖ/молга тенг.

Метан молекуласини OH• ва H• радикаллари билан фаоллаштириш реакцияларининг мақбуллаштирилган оралиқ ҳолат тузилиши (1-расм):



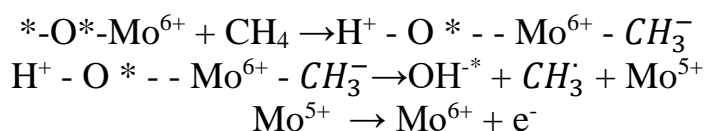
1-расм. Метан молекуласини OH• ва H• радикаллари билан фаоллаштириш реакцияларининг мақбуллаштирилган оралиқ ҳолат тузилиши

Метаннинг (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z таркибли мақбул катализатор иштирокида оксиконденсатланишида фаолланишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

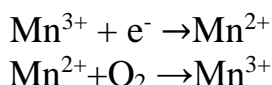


2-расм. Метаннинг (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z катализаторида фаолланиши

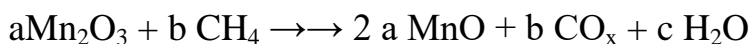
Молибденда метаннинг селектив активланиши



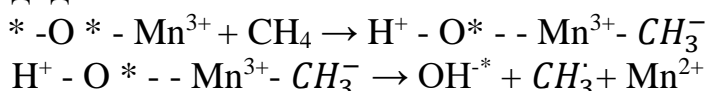
Оксидланиш қайтарилиш механизми



Метаннинг носелектив активланиши



Марганец оксидида метаннинг селектив активланиши



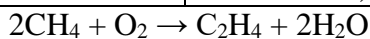
Дастлабки моддалар аралашмасини бир хил юбориб турган ҳолда солиштирма ҳажмий тезлик қийматини ўзгартиришга эришиш учун киритилган катализатор миқдори ўзгартириб турилди. Катализатор кўпроқ киритилганда солиштирма ҳажмий тезлик камаяди ва катализатор камроқ киритилганда солиштирма ҳажмий тезлик ортади. Реакцияда иштирок этаётган кислороднинг реакция механизмидаги ўрнини аниқлаш учун тажрибалар ўтказилди.

Метанни оксиконденсатлаб этилен олиш реакцияси термодинамик нуқтаи-назардан таҳлил қилинган ҳамда жараённинг кинетикаси ва механизми ёритилган. Метанни оксиконденсатлаш жараёнида содир бўладиган реакцияларнинг иссиқлик ва Гиббс энергиялари қиймати асосида ҳисоблаб топилган термодинамик кўрсаткичлари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Реакцияларнинг иссиқлик ва Гиббс энергияларининг ҳисобланган қийматлари

№	Реакциялар	ΔH_{298}^0 ; кЖ/моль	ΔG^0 , кЖ/моль
1	$4CH_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6 + 2H_2O$	-176,6	-197,296
2	$2C_2H_6 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4 + 2H_2O$	-104,7	-363,242
3	$2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	-281,314	-280,06
4	$C_2H_4 + 2O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2O$	-756,162	-937,574
5	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-801,724	-1006,544
6	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	-1321,716	-1286,186
7	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	-518,738	-609,026



Компонент	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	H ₂ O	H ₂	C ₂ H ₆
ΔH_0^0 , кЖ/моль	-66,89	0	60,78	-238,91		

$$\frac{-G_T^0 - H_0^0}{T}; \text{ ж/моль} \cdot \text{К}$$

Ҳарорат	CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄	H ₂ O	H ₂	C ₂ H ₆
900К	194,55	208,75	233,45	192,9	133,8	247,89
1000К	199,31	212,08	239,77	196,74	136,96	255,66
1100К	203,31	214,69	245,17	199,76	139,35	262,65

Ҳарорат ва ҳажмий тезликнинг турли қийматларида газ оқими чизиқли тезлигини доимий сақлаган ҳолда метан парциал босимининг оксиконденсатланиш жараёнига таъсирини ўрганишда олинган натижалар 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

С₂-углеводородлар унумига ва метаннинг конверсиясига СН₄ : О₂ лар моль нисбатларининг таъсири

T ^I , °C	n _{СН₄} ⁰ , моль/с	n _{О₂} ⁰ , моль/с	Метаннинг конверсияси, %	Унум, %				
				С ₂ Н ₂	С ₂ Н ₄	СО	СО ₂	С ₂ Н ₆
800	0,27	0,09	73,0	12,8	14,8	3,1	24,7	0,03
700	0,27	0,09	70,0	10,2	11,9	3,4	18,5	0,07
750	0,27	0,09	70,9	11,4	9,7	3,1	22,7	0,16
800	0,30	0,12	56,2	11,1	31,7	2,2	12,2	0,08
700	0,30	0,12	48,1	10,8	17,9	2,7	8,72	0,05
750	0,30	0,12	54,4	10,1	27,8	3,9	10,6	0,07
800	0,40	0,20	48,3	11,4	11,3	2,8	17,8	0,07
700	0,40	0,20	43,2	10,1	15,2	3,2	12,8	0,02
750	0,40	0,20	45,0	8,42	15,0	3,0	16,4	0,07
800	0,35	0,23	46,8	10,1	8,7	4,1	13,9	0,03
700	0,35	0,23	42,7	15,9	17,5	2,5	6,84	0,09
750	0,35	0,23	44,1	13,7	16,0	2,6	12,7	0,13

Жадвалдан кўришиб турибдики, реактордан чиқишда контакт газ таркибида С₂Н₂, С₂Н₄, С₂Н₆, СО ва СО₂ лар бўлади.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси тезлигига ва мақсадли маҳсулот унумига карбонат ангидрид ва инерт газлар билан реакция аралашмани султиришнинг таъсири ўрганилди. Олинган натижалар 4-5жадвалларда келтирилган.

4-жадвалдан кўришиб турибдики, карбонат ангидрид қўшилмаганда метаннинг конверсияси 52,6 % ва этиленнинг селективлиги 62,4 % ни ташкил этади. СН₄:О₂:СО₂ лар нисбати 3:1:0 дан 3:1:2 моль нисбатгача карбонат ангидрид киритилганда метаннинг конверсияси 52,6 % дан 63,1 % гача этиленга нисбатан селективлик 62,4 % дан 66.2 % гача, этанга нисбатан селективлик 19 % дан 20.7 % гача, этан ва этилен углеводородларига нисбатан селективлик эса 81,4 % дан 86,9 % гача ортади.

4-жадвал

Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси тезлигига ва мақсадли маҳсулот унумига карбонат ангидриднинг таъсири

СН ₄ :О ₂ :СО ₂	Конверсия (%)		Селективлик (%)				
	СН ₄	СО ₂	Н ₂	СО ₂	СО	С ₂ Н ₄	С ₂ Н ₆
3:1:0	52,6	-	6,2	13,4	16,8	62,4	19,0
3:1:1	57,2	-33,2	1,9	7,6	20,6	64,0	19,8
3:1:2	63,1	-14,0	2,6	4,1	21,0	66,2	20,7
3:1:2.5	57,1	-9,6	2,7	10,0	26,5	55,9	17,6
3:1:2.8	44,7	-1,6	3,3	3,1	70,4	45,0	11,5
3:1:3	42,7	2,0	3,1	-	92,6	32,2	5,2

Карбонат ангидриднинг миқдорини янада ошириш юқоридаги катталикларнинг камайишига олиб келади. Бироқ ис газига нисбатан селективлик ортади.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси тезлигига ва мақсадли маҳсулот унумига инерт газлар билан реакция аралашмани суюлтиришнинг таъсири. Тажриба шароитини ўзгартирмаган ҳолда карбонат ангидрид ўрнига аргон газини юбориб кўрганимизда реакция аралашмада аргоннинг миқдори ортиши билан метаннинг конверсияси ва C_2 -углеводородларга нисбатан селективлик камаяди.

5-жадвал

Метанни каталитик оксиконденсатлаш реакцияси тезлигига ва мақсадли маҳсулот унумига инерт газлар билан суюлтиришнинг таъсири

$CH_4:O_2:Ar$	CH_4	Селективлик (%)				
		CO_2	H_2	CO	C_2H_4	C_2H_6
3:1:0	52,6	13,4	6,2	16,8	52,4	19,0
3:1:1	56,5	16,1	5,6	17,2	50,5	17,5
3:1:2	55,5	17,1	7,1	19,5	48,1	17,3
3:1:3	29,7	18,7	9,4	22,3	45,8	15,5
3:1:4	12,5	28,2	18,6	26,4	33,9	7,7

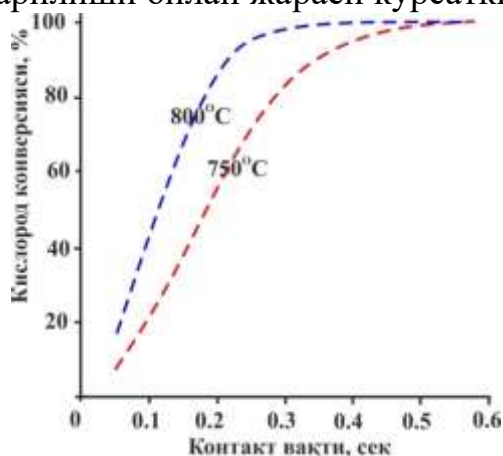
Танланган $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$ таркибли катализатор иштирокида метанни оксиконденсатлаш реакциясида кислород конверсиясининг реагентлар контакт вақтига ва ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди. Кислороднинг чуқур конверсиясига $750^\circ C$ да 0,6 сек да ва $800^\circ C$ да 0,3 сек да эришилади.

Кислород конверсиясига контакт вақтининг ва реагентлар нисбатининг таъсири $750-800^\circ C$ оралиғида, метан:ҳаво = 6:1 нисбат ва босим 0,1 МПа бўлганда ўрганилди.

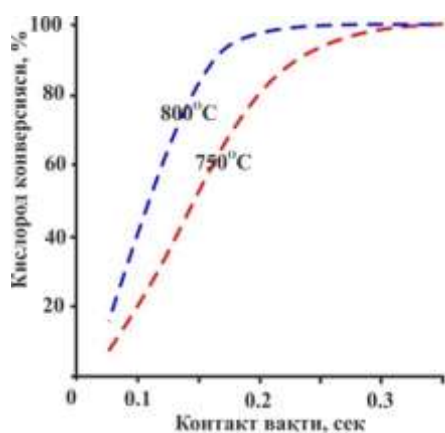
Кислород конверсиясига контакт вақтининг турли ҳароратларда ва реагентларнинг турли нисбатларида CH_4 :ҳаво (1:3 ва 1:6) ўрганиш натижаларини таққосласак, CH_4 :ҳаво нисбатининг ортиши билан кислороднинг тўлиқ конверсияланишига эришиш вақтининг камайишини кўриш мумкин. $800^\circ C$ да кислороднинг тўлиқ конверсияланиш вақти реагентлар нисбати 2:1 бўлганда 0,25 сек ни ташкил этса, худди шу ҳароратда нисбат 6:1 бўлганда 0,18 секни ташкил этади. Жараён селективлигига босим ва реагентлар нисбатининг таъсири ўрганилганда босим ортиши билан этан-этилен аралашмасининг ҳосил бўлиш селективлиги камаяди.

Реагентларнинг ҳажмий нисбатлари ортиши билан жараённинг селективлиги бир оз ортади: реагентлар 2:1 нисбатда бўлганда минимал селективлик 56,4%, реагентлар нисбати 6:1 бўлганда 76,2% га эришилади.

Кинетик тадқиқотлар натижасида контакт вақтининг ортиши ва ҳароратнинг кўтарилиши билан жараён кўрсаткичларининг яхшиланиши кузатилди.



3-расм. CH_4 :ҳаво=2:1 ва 0,1 МРа да кислород конверсиясининг реагентлар контакт вақтига ва ҳароратга боғлиқлиги



4-расм. CH_4 :ҳаво=6:1 ва 0,1 МРа да кислород конверсиясининг реагентлар контакт вақтига ва ҳароратга боғлиқлиги

Метанни оксиконденсатлаш жараёни ўтишининг кинетик схемасини аниқлаш учун катализатор қатламидан сўнг эркин ҳажми бўлган реакторда тажрибалар ўтказдик. Тажрибаларни ўтказиш шароитлари ва тадқиқот натижалари қуйидаги 6 – жадвалда берилган.

6-жадвал

Катализатор қатламидан сўнг эркин ҳажми бўлган реакторда ўтказилган тажриба натижалари

T, °C	$n_{\text{CH}_4}^0$, моль/с	$n_{\text{O}_2}^0$, моль/с	Унум, %			
			$V_{\text{эрк,ҳажм}} = 45 \text{ см}^3; V_{\text{cat}} = 0,5 \text{ см}^3$		$V_{\text{эрк,ҳажм}} = 25 \text{ см}^3; V_{\text{cat}} = 0,5 \text{ см}^3$	
			C_2H_6	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4
800	0,312	0,267	15,4	17,1	26,2	5,3
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,244	12,26	14,1	22,16	4,2
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,267	0,178	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,535	0,443	14,69	16,8	26,59	4,9
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,312	11,67	13,8	21,77	3,7

Жадвалдан кўришиб турибдики, катализаторнинг бир хил ўзгармас ҳажмида катализатор қатламидан сўнг реактор эркин ҳажмининг камайиши билан этилен унуми камайди, этаннинг унуми эса ортади. Бу реакторнинг кичик ҳажмида этаннинг этиленга пиролизи жараёнида контакт вақтининг камайиши билан тушунтирилади.

Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, метаннинг этанга димерланиши катализатор сиртида содир бўлади. Бунда адсорбиланган кислород молекуласи метан билан таъсирлашиб, кислород-углеводородли комплекс бирикма ($ZOCH_3$) ҳосил қилади. Ҳосил бўлган ушбу комплекс метан молекуласи билан таъсирлашиб, этанни ҳосил қилади. Реакторнинг эркин ҳажмида этан катализатор ва кислород иштирокида пиролизланиб этиленни ҳосил қилади.

Эксперимент шароитини танлаш учун метанни оксидланишли димерлаш реакцияси турли хил диаметрли бўш (катализаторсиз) кварц реакторда ва катализатор иштирокида газлар аралашмасининг турли хил йўналишлардаги оқимида тажрибалар ўтказилди. Олинган натижалар куйидаги жадвалларда келтирилган.

7-жадвал

Метанни оксиконденсатлаш реакциясида маҳсулотлар таркибига бўш реактор ҳажмининг таъсири

		$V = 38,3 \text{ см}^3$ $D = 11 \text{ мм}$	$V = 122,8 \text{ см}^3$ $D = 22 \text{ мм}$
Метаннинг конверсияси		56,8	38,4
Кислороднинг конверсияси		96,2	99,4
Селективлик, $S\%$	C_2H_2	6,4	19,3
	C_2H_4	20,2	25,2
	C_2H_6	5,0	5,8
	CO	46,4	18,4

Келтирилган маълумотлардан кўришиб турибдики, метанни оксиконденсатлаш реакциясида дастлабки моддалар конверсияси ва маҳсулотлар бўйича селективлик реакторнинг диаметрига ва газлар аралашмаси оқимини юбориш йўналишига кучли даражада боғлиқ.

8-жадвал

Метанни оксиконденсатлаш реакциясида катализатор фаоллигига реакция газлар оқими йўналишининг таъсири

		Пастдан юбориш	Юқоридан юбориш
Метаннинг конверсияси		58,6	61,3
Кислороднинг конверсияси		97,2	96,8
Селективлик, $S\%$	C_2H_2	6,4	4,7
	C_2H_4	21,2	16,5
	C_2H_6	3,8	2,8
	CO	20,9	40,1
$\Delta m \text{ kat, мг}$		+1,3	20,4

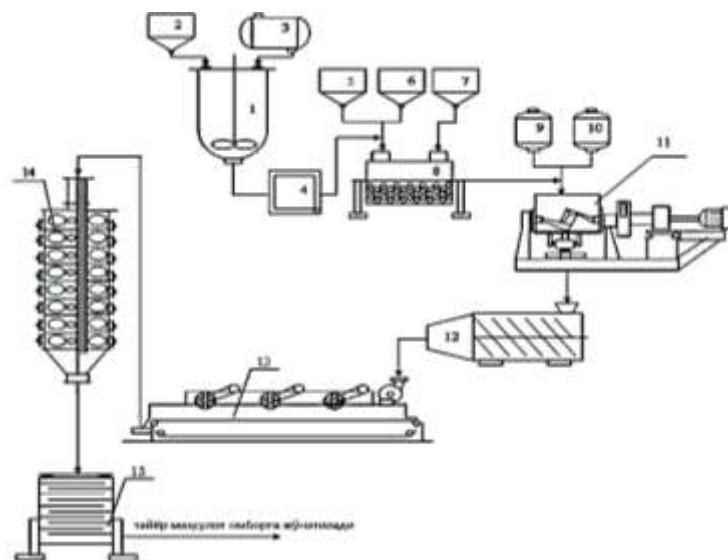
Диссертациянинг «Метанни оксиконденсатлаш жараёнини мақбуллаштириш ва катализатор ишлаб чиқариш технологияси» деб номланган тўртинчи бобида метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни мақбуллаштирилган ва катализатор ишлаб чиқаришнинг чиқиндисиз технологияси яратилган.

Метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёнини мақбуллаштирилган натижасида қуйидаги иккинчи тартибли квадратик модел таклиф этилган:

$$Y = -350,94 + 20,179X_1 + 0,712X_2 + 19,61X_3 - 0,018X_1 \cdot X_2 + 2,11X_1 \cdot X_3 - (6,13 \cdot 10^{-3})X_2 \cdot X_3 - 3,419X_1^2 - (4,16 \cdot 10^{-4})X_2^2 - 3,891X_3^2$$

Технологик жараён ва схема тавсифи. Марганец-молибден-натрий-цирконий/SiO₂ катализатор ишлаб чиқариш қуйидаги асосий босқичлардан иборат: кислотали ишлов бериш ва керамзитни фаоллаштириш линияси; аралаштириш ва шакллантириш линияси; катализаторни термик ишлов бериш. Кислотали ишлов бериш ва фаоллаштириш механик аралаштиргич билан жиҳозланган реакторда ўтказилади. Кремнеземнинг ҳисобланган миқдори реакторга (1) йўналтирилади ва худди ўша жойга маълум миқдорда 10 %ли сульфат кислота юборилади. Компонентлар 1 соат давомида аралаштирилади, ювилади, масса 95°С да 3 соат давомида қуритилади (2).

Бу вақтда тегирмонда (8) кўмир, рух оксиди ва темир майдаланади. Компонентлар аралашмаси аралаштиргичга йўналтирилади (11) ва жадал аралаштириш ҳолатида ³/₄ қисм пептизаторнинг сувли эритмаси қўшилади (пептизатор сифатида экстракцион фосфат кислота сувли эритмасидан фойдаланамиз). Аралаштириш бир жинсли масса олинишигача давом эттирилади.



5-расм. Марганец-молибден-натрий-цирконий/кремнеземли катализатор ишлаб чиқариш технологик схемаси:

1 – аралаштиргич-активатор; 2 – кремнезем учун бункер; 3 – 10 %-ли сульфат кислота учун сиғим; 4 – қуритиш шкафи; 5, 6, 7 – марганец, цирконий ва натрий молибдат учун сиғимлар; 8 – шарчали тегирмон; 9, 10 –дистилланган сув учун сиғим; 11– куракли аралаштиргич; 12 – шакл бериш машинаси; 13–транспортерли қуритгич; 14–шахтали қуйдириш печи; 15 – виброғалвир

Олдиндан тайёрланган тутиб турувчи–фаолланган керамзит куритишдан сўнг тегирмонда (8) майдаланади ва аралаштиргичга (11) қолдик компонентлар билан аралаштириш учун юборилади ва ¼ миқдор пептизатор қўшилади. Аралаштириш 30–40 дақиқа мобайнида давом эттирилади, шундан сўнг масса шакл беришга (12) йўналтирилади. Бунинг учун шнекли шакл бериш машинаси танланган, у 6-8 мм ли диаметри ва 8-10 мм узунликдаги гранулалар олишга имкон беради. Грануляторлар чиқадиган гранулалар 20–25 % намлик сақлайди. контакт массани куритиш куритгичда (13) $100\pm 5^\circ\text{C}$ да 5 соат давомида ўтказилди.

Катализаторга термик ишлов бериш барабанли типдаги печда (14) ўтказилади, бунда ёқиладиган газлар ва хомашё грануллар печь орқали қарши оқимда ўтиши керак. Куйдириш бошланғич ҳарорати 200°C , ҳароратни ҳар 30 дақ да 50°C га $450-500^\circ\text{C}$ гача кўтарилади. Катализаторни куйдиришдан сўнг виброғалвирда (14) элакдан ўтказилади ва тайёр маҳсулот омборига юборилади.

5-расмда келтирилган технологик схемада ажратиб олинадиган $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ таркибли катализаторнинг 1 йиллик ишлаб чиқариш материал баланси 9-жадвалда келтирилган.

9-жадвал

Марганец-молибден-натрий-цирконий/ SiO_2 катализатор ишлаб чиқариш сарфи

№	Сарф кўриниши	Катализатор сарфи, тонна
1	Марганец оксиди	15,0
2	Натрий молибдат	10,0
3	Цирконий оксиди	0,5
4	SiO_2	74,95
5	Кўмир	0,10

Ишлаб чиқариш химизми ва физик-кимёвий асослари. Катализатор синтезида ўтадиган кимёвий ва физикавий босқичлар формал-кинетик таҳлили маълум тенгламалар бўйича дериватографик усул орқали ноизотермик режимда ўтказилди:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = k\tau \quad (4) \quad \lg[-\ln(1 - \alpha)] = n \lg kt \quad (5)$$

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = k\tau \quad (6)$$

Рагинский-Тодес-Машнел тенгламаси (4), «сиқилувчи сфера» тенгламаси деб аталадиган, агар лимитловчи босқич бўлиб, муртақлар ўсиш босқичи ҳисоблангандаги ҳолатда мос келади. Ерофеев-Аврами тенгламаси (5) реакция кўп босқичли босқичли марказлари пайдо бўлиши учун хос; жараёнларнинг автокаталитик ўтиши учун Продт-Томпкинс тенгламаси. Ҳароратнинг чизикли ўзгаришини тавсифлайдиган Аррениус тенгламаси (7)

ва тенглама билан (8) биргалик қўшма дифференциал шаклдаги тенгламаларни (4)-(6) ечишда (8), (9) ва (10) тенгламаларни оламиз.

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

$$\frac{dT}{dr} = g - const \quad (8)$$

$$\ln \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k}{g} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha^{n/1-2}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

Бу ерда α – дериватограмма ТГ эрги чизиғи бўйича ҳисобланган парчаланиш даражаси, A – муртақлар ҳосил бўлиш реакция тезлиги механизмига ва геометриясига боғлиқ бўлган параметр; E , R – фаолланиш энергияси ва газ доимийси.

Тенгламалар бўйича (9)-(11) деривотографик маълумотларни ишлов бериш кўрсатадики, марганец-молибден-натрий-циркониий/SiO₂ ли катализаторнинг иссиқлик таъсирида парчаланиши тенгламага (9) бўйсунди.

Рентгенографик тадқиқотлар орқали марганец-молибден-натрий-циркониий/ SiO₂ ли катализаторлар етарлича юқори фаолликни намоён қилиш аниқланди.

ХУЛОСА

1. Метанни каталитик оксиконденсатлаш жараёни учун таркибида молибден ва марганец сақловчи (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z таркибли юқори унумдорлик ва селективликка эга бўлган катализатор танланди (бунда метаннинг умумий конверсияси 52,6%, C₂-углеводородларга нисбатан селективлик 81,4% ва C₂-углеводородларга нисбатан реакция унуми 42,8 % ни ташкил этди).

2. Физик-кимёвий усулларда (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z таркибли катализаторнинг тузилиши ва таркиби ўрганилди ҳамда катализаторлар тузилиши билан унинг каталитик фаоллиги орасидаги боғлиқлик текширилди.

3. Илк бор дифференциал реактор шароитида даврий режимда молибден ва марганец сақловчи катализаторда метанни каталитик оксиконденсатлаш реакциясининг кинетик қонуниятлари (ўзгариш схемаси, дастлабки моддаларнинг ўзгариш тезлиги, реакциянинг кинетик модели, конверсия тезлигига ва жараённинг мақбул режимини танлашга турли омилларнинг таъсири) ўрганилди.

4. Танланган катализатор иштирокида жараёнларнинг кинетикасини ўрганиш асосида реакциянинг кинетик моделлари танланди ва реакциянинг ўтишининг гетероген-гомоген механизмлари таклиф этилди;

5. Этилен синтезининг илмий асослари ишлаб чиқилган ҳамда ушбу жараёнлар ва катализаторлар “НАВОИЙАЗОТ” АЖ да ва «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ да ишлаб чиқаришга жорий этилган. Иқтисодий самарадорлик 1 йилда 101900716 сўмни ташкил қилган.

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

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТУРСУНОВА НАРГИЗА САМАРИТДИНОВНА

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА
ОКСИКОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРА,
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

02.00.08 – Химия и технология нефти и газа

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

Бухара – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.3.PhD/T1911

Диссертационная работа выполнена в Самаркандском государственном университете. Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский и английский (резюме)) размещён на веб-странице института (www.bmti.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель: **Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Икрамов Абдувахоб**
доктор технических наук, профессор

Атауллаев Шерзод Набиуллаевич
кандидат технических наук, доцент

Ведущая организация: **Каршинский инженерно-экономический институт**

Защита диссертации состоится «23» сентября 2021 года в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.T.101.01 при Бухарском инженерно-технологическом институте (Адрес: 200117, г. Бухара, ул. К.Муртазоева, дом-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 № 12). (Адрес: 200117, Бухара, ул. К. Муртазоева, дом-15. Тел.: (+99865) 223-78-84).

Автореферат диссертации разослан: «9» сентября 2021 года.
(реестр протокола рассылки № 12 «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., старший научный сотрудник

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире настоящее время рациональное использование природного газа, попутных нефтяных газов и других, в первую очередь метана, является глобальной задачей. На сегодняшний день около 5% добываемого природного газа подвергается химической переработке, остальное используется как топливо. Одностадийная обработка метана экономически эффективна. Одним из таких методов является каталитическая переработка метана, то есть получение этилена за одну стадию каталитической оксиконденсации. Поэтому для получения этилена из природного газа с максимальной эффективностью необходимо выбрать высокоэффективные катализаторы и создать энерго- и ресурсосберегающие технологии.

В мире ряд процессов производства этилена из метана, в том числе по следующим приоритетным направлениям: создание катализаторов с высокой эффективностью, селективностью, активностью и стабильностью для окисления метана; детальные исследования кинетики и механизма процесса получения этилена из метана продолжаются. В связи с этим особое внимание уделяется выбору катализаторов с высокой производительностью с целью получения этилена с каталитической оксигенацией метана, повышения эффективности катализаторов и производства этилена, получения этилена из природного газа с максимальным выходом, а также созданию энергосберегающих и ресурсосберегающих технологий.

В Республике в последние годы, как и в различных отраслях, уделяется большое внимание локализации сырьевой базы при переработке природного газа и производстве на их основе импортно-ориентированной продукции, и достигаются определенные результаты. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан включает такие важные задачи, как «дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности за счет перехода на качественно новый уровень высокотехнологичных перерабатывающих производств, особенно разработки готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья»¹. В связи с этим важное значение имеют моделирование и оптимизация технологических и рабочих параметров процесса получения этилена из природного газа, внедрение в производство созданной экологически безопасной, энерго-и ресурсоемкой технологии.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Указом Президента Республики Узбекистан УП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций

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

химической промышленности», Постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018, «О мерах по обеспечению устойчивого обеспечения экономики востребованной продукцией и сырьем», Указом Президента Республики Узбекистан УП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее инвестиционной привлекательности» и Указом Президента Республики Узбекистан УП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности по химии и биологии» а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики IV «Теоретические основы химии, химической технологии и нанотехнологий».

Степень изученности проблемы. Целевые научные исследования по производству C_2 -углеводородов каталитической оксиконденсацией метана, повышение эффективности катализаторов, перспективы производства этилена, организация производства этилена периодически проводились в школах ученых, таких как Миначев Х.М., Крылов О.В., Дедов А.Г., Меньшиков В.А., Синев М.Ю., Усачев Н.Я., Галанов С.И., Курина Л.Н., Сидиров О.И., Смирнов М.Ю., Махлин В.А., Джонг Й.Л., Миначев Х.М., Дорогочинский А.З., Гюснет М, Олах Г.А., Бондаренко Т.Н., Капустин М.А., Локтев А.С., Туробжонов С.М. и Файзуллаев Н.И.

Однако, несмотря на многочисленные исследования каталитического процесса оксиконденсации метана на сегодняшний день, не было разработано катализатора, который имел бы высокую производительность и селективность, высокую стабильность, стабильный, надежный, недорогой и активный, снижающий коксование. Кроме того, ведется ряд научных работ в области комплексного изучения факторов, влияющих на скорость реакции, детального освещения механизма и кинетики промежуточных продуктов и их внедрения в промышленность, создания технологий производства.

Не смотря на огромную проделанную работу множества исследований по каталитическим процессам оксиконденсации метана, не было разработано катализатора, который имел бы высокую производительность и селективность, высокую стабильность; стабильный, надежный, недорогой и активный, снижающий коксование. Однако всестороннее изучение факторов, влияющих на скорость реакции, детальное освещение механизма и кинетики образования промежуточных продуктов и их внедрение в промышленность по-прежнему актуально.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного учреждения.

Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана Самаркандского государственного университета и

проекта № ОТ-А12-46 «Разработка, исследование и оптимизация процесса катализаторов окисления метана на основе местного сырья» (2017-2018).

Целью исследования является разработка научно-технологических основ процесса окислительной конденсации метана с участием катализаторов из местного сырья и разработка технологии приготовления катализаторов.

Задачи исследования:

определение оптимального содержания марганцевых и молибденосодержащих катализаторов, характеризующихся высокой активностью, термической стабильностью, производительностью, селективностью и пониженным коксованием;

определить структуру и состав физико-химическими методами (термический, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический, хроматографический анализ, растровая электронная микроскопия и ИК-спектроскопия) и исследовать как структура катализатора зависит от его каталитической активности;

исследование кинетических закономерностей каталитической реакции окислительной конденсации метана в катализаторе-накопителе молибдена и марганца в периодическом режиме;

предложить механизмы выбора и протекания кинетических моделей реакции на основе изучения кинетики процессов в присутствии выбранного катализатора;

разработка научных основ синтеза этилена и внедрение этих процессов и получение катализатора..

Объекты исследования. Используются природный газ, воздух, этилен, ацетилен, этан, катализатор.

Предметом исследования является химическое превращение, окисление, кинетика процесса, определение физико-химических свойств катализатора, разработка технологии синтеза этилена из метана и производство катализатора

Методы исследований. В диссертации использованы физико-химические методы (газовая хроматография, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

на основе местного сырья выбран приемлемый состав марганец-молибденосодержащего катализатора, характеризующийся высокой активностью, термической стабильностью, производительностью, селективностью и пониженным коксованием;

впервые физико-химическими методами исследованы структура и состав катализатора, содержащего $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, и установлена взаимосвязь между структурой катализатора и его каталитической активностью.

изучены кинетические закономерности каталитической реакции окислительной конденсации метана в периодическом режиме на молибденовых и марганецсодержащих катализаторах $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$;

на основе изучения кинетики процессов в присутствии выбранного катализатора, содержащего $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ были выбраны кинетические модели реакции и предложены механизмы отбора;

разработаны научные основы синтеза этилена и внедрены в производство $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ катализатора.

оптимизирован процесс получения этилена из метана, предложена квадратичная модель второго порядка и разработаны научные основы процесса.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

оптимальные условия реакции подбирались по выходу продукта;

создан катализатор с высокой селективностью и высокими характеристиками, позволяющий повысить эффективность синтеза углеводородов этана и этилена из метана в дифференциальных условиях реактора в периодическом режиме;

создан технологический регламент производства марганцевых и молибденосодержащих катализаторов.

Достоверность полученных результатов исследований.

Современность оборудования, используемого в рентгеновских, газохроматографических методах исследования созданных катализаторов и полученных продуктов, применение стандартизированных методов в экспериментальных исследованиях, единообразие теоретических и экспериментальных результатов обеспечивают надежные результаты. Достоверность полученных результатов оценивалась статистическими методами.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследования объясняется изучением кинетических закономерностей процесса получения этилена каталитической оксиконденсацией метана, механизмов реакции и предложенного кинетического уравнения.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке технологии производства катализаторов на основе местного сырья для процесса получения этилена каталитической оксиконденсацией метана.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов изучения кинетических закономерностей каталитической реакции оксиконденсации метана:

Выборный для синтеза метана каталитический оксиконденсированный этилен катализатор $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ введен в эксплуатацию на АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка № 929/GK-08 от 30 августа 2020 года АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод»). Полученный катализатор $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ может быть использован как импортозамещающий катализатор.

Катализатор $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, выбранный для синтеза метанового каталитического оксиконденсированного этилена, введен в

производство в АО «НАВОИАЗОТ» (Справка №15858 от 21 августа 2020 года АО «НАВОИАЗОТ»). В результате была разработана технологическая схема разработки катализатора $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$ и на ее основе удалось создать опытную установку и добиться экономической эффективности.

Апробация результатов исследования. Основные положения работы доложены и обсуждены на 4 международных и 12 республиканских конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертации опубликовано 23 научных статьи, в том числе 7 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций - 4 в зарубежных и 3 в отечественных научных журналах (в том числе 1 база данных SCOPUS).

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 100 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность проведенного исследования, описывает цели и задачи, объект и предмет исследования, его соответствие приоритетам науки и техники, описывает научную новизну и практические результаты исследования, научную и практическую значимость результатов. информация о структуре диссертации, опубликованных работах и диссертациях.

В первой главе диссертации «**Химия и кинетика процесса оксиконденсации метана**», подробно описаны результаты исследования по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы. Обобщены данные и сделаны научно-аналитические выводы, определены цель, задачи, актуальность и важность диссертации на основании данных научной литературы.

Во второй главе диссертации «**Получение катализатора для процесса оксиконденсации метана и изучение его текстурных характеристик**», описывает экспериментальную установку для изучения кинетических закономерностей каталитической реакции оксиконденсации метана, методику проведения эксперимента и анализ продуктов реакции. Представлены исследования по синтезу катализаторов. Характеристики катализатора изучены физико-химическими методами. Исследованы текстурные характеристики катализатора. Выход и состав продуктов реакции определены методом газожидкостной хроматографии.

В третьей главе диссертации «**Механизм каталитической оксиконденсации метана, факторы, влияющие на термодинамику и**

скорость реакции», изучаются кинетические законы процессов и разрабатываются кинетические модели.

Кинетическое уравнение каталитической реакции оксиконденсации метана аналогично уравнению реакции первого порядка:

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

$k_{\text{эф}}$ - эффективная константа реакции, которая представляет собой комбинацию истинных констант скорости протекания элементарных реакций, развития и прекращения элементарных реакций.

C_{CH_4} - концентрация метана.

Известно, что при использовании поточного метода предположения об идеальном режиме сжатия обобщаются, и система считается находящейся в квазистационарном состоянии. В этом случае для продуктов идеального режима сжатия в зоне реакции подходит следующее уравнение:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha}, \quad \text{с}^{-1} \quad (2)$$

где, α - степень конверсии метана; τ - время контакта (отношение объемной скорости потока через реактор к объему реактора).

Энергия активации рассчитывалась по следующему уравнению на основе экспериментальных данных, полученных методом наименьших квадратов:

$$\ln k_{\text{эф}} = \ln A - \frac{E_{\alpha}^{\text{эф}}}{RT} \quad (3)$$

Кокс, образующийся в реакции оксиконденсации метана, исследовали с помощью электронно-микроскопического анализа на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ Solver PRO). Результаты, полученные этим методом, были подтверждены и результатами ИК-спектроскопии:

Кинетические и активационные параметры реакции оксиконденсации метана определяли путем построения графика зависимости между $\ln \frac{1}{1-\alpha}$ и временем контакта τ .

Определение энергии активации проводилось в температурном интервале методом наименьших квадратов. По значениям полученных кинетических параметров были рассчитаны конверсия метана и селективность по C_2 -углеводородам.

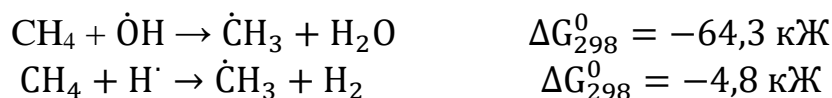
Гетерогенно-гомогенный механизм каталитической реакции оксиконденсации метана показал, что молекула метана взаимодействует с атомарным кислородом в дефекте катализатора с образованием метильного радикала CH_3 . Метильные радикалы CH_3 рекомбинируют в газовой фазе с образованием C_2H_6 . Образующийся кристалл C_2H_6 образует этилен в присутствии атомов кислорода в дефекте решетки. Меняется природа активного центра оксидов, модифицированных галогенидами.

Таблица 1

Параметры Аррениуса, рассчитанные на основе феноменологических моделей и экспериментальных данных реакции оксиконденсации метана

№	Уравнение реакции	Кинетическое уравнение	E_a , кЖ/моль
1	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_1 = k_1 \cdot P_{\text{CH}_4}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$	49,86
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_2 = k_2 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{O}_2}$	41,42
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_3 = k_3 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	51,35
4	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$w_4 = k_4 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	41,46
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$w_5 = k_5 \cdot P_{\text{CH}_4}^{1,36} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,723}$	84,85
6	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_6 = k_6 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	84,85
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_7 = k_7 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	71,45
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$w_8 = k_8 \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	92,11
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	$w_9 = k_9 \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$	74,60
10	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$w_{10} = k_{10} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$	26,47
11	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$w_{11} = k_{11} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{O}_2}$	57,59
12	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$w_{12} = k_{12} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}$	27,23
13	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	$w_{13} = k_{13} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$	74,60

Из литературы известно, что самой медленной стадией активации метана является разрыв связи С-Н. Энергетический барьер при активации молекулы метана реакцией $\text{CH}_4 + \text{OZ} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{OHZ}$ составляет ≈ 230 кДж / моль. Также следует отметить, что энергия активации молекулы метана радикалами $\text{OH}\cdot$ составляет ≈ 23 кДж / моль. Ниже приводится изменение энергии Гиббса при активации молекулы метана гидроксильными и водородными радикалами:



Расчетное значение энергии активации молекулы метана водородным радикалом равно $E_0=40$ кЖ/моль

Оптимизированная структура промежуточного состояния реакций активации молекул метана радикалами $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}\cdot$ (рис. 1):

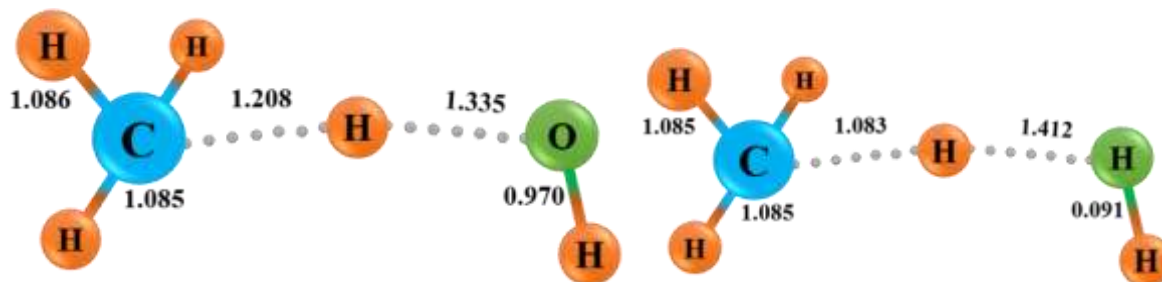


Рис. 1. Оптимальная структура промежуточного состояния реакций активации молекул метана радикалами $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}\cdot$

Активацию метана в оксиконденсации с присутствием приемлемого катализатора $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ можно выразить следующей схемой:

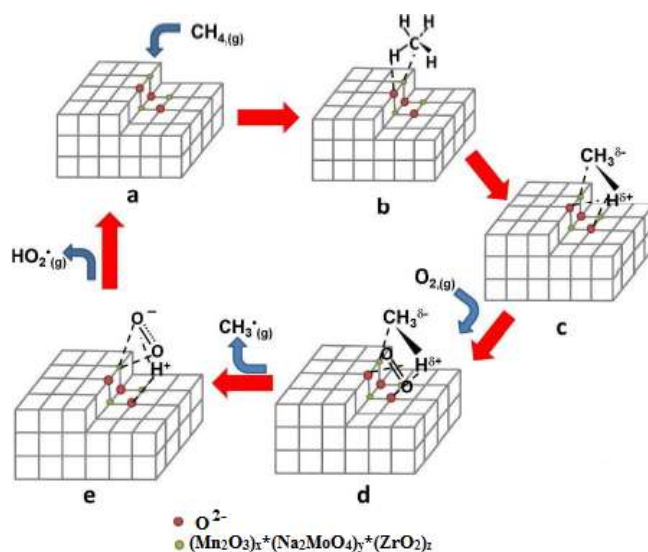
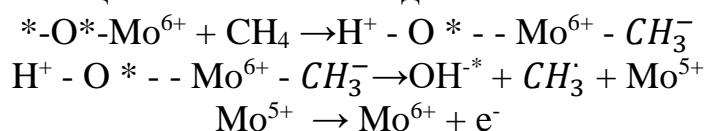
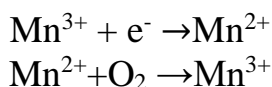


Рис. 2. Активация метана на катализаторе $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$

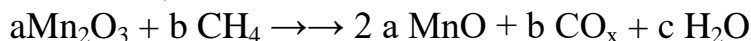
Селективная активация метана в молибдене



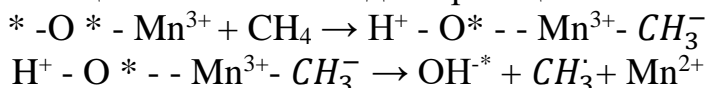
Механизм снижения окисления



Неселективная активация метана



селективная активация метана в оксиде марганца



Количество введенного катализатора было изменено для достижения изменения значения удельной объемной скорости путем подачи смеси исходных веществ равномерно. Чем выше объем катализатора, тем меньше удельный объем, и чем меньше объем катализатора, тем выше удельный объем.

Были проведены эксперименты, чтобы определить положение кислорода, участвующего в механизме реакции.

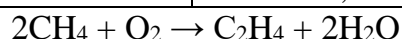
Реакция получения этилена оксиконденсацией метана была проанализирована с термодинамической точки зрения, описаны кинетика и механизм процесса.

Термодинамические параметры реакций, протекающих при оксиконденсации метана, исходя из значений теплоты и энергии Гиббса, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Расчетные значения теплоты и энергии Гиббса реакций

№	Реакции	ΔH_{298}^0 ; кЖ/моль	ΔG^0 , кЖ/моль
1	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-176,6	-197,296
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-104,7	-363,242
3	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-281,314	-280,06
4	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-756,162	-937,574
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-801,724	-1006,544
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1321,716	-1286,186
7	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-518,738	-609,026



Компонент	CH_4	O_2	C_2H_4	H_2O	H_2	C_2H_6
ΔH_0^0 , кЖ/моль	-66,89	0	60,78	-238,91		

$$\frac{-G_T^0 - H_0^0}{T}; \text{ ж/моль} \cdot \text{К}$$

Температура	CH_4	O_2	C_2H_4	H_2O	H_2	C_2H_6
900К	194,55	208,75	233,45	192,9	133,8	247,89
1000К	199,31	212,08	239,77	196,74	136,96	255,66
1100К	203,31	214,69	245,17	199,76	139,35	262,65

Результаты исследования влияния парциального давления метана на процесс оксиконденсации при сохранении линейной скорости газового потока при различных значениях температуры и объемной скорости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние мольных соотношений $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ на выход C_2 -углеводородов и конверсию метана

T^I , $^{\circ}\text{C}$	$n_{\text{CH}_4}^0$, моль/с	$n_{\text{O}_2}^0$, моль/с	Конверсия метана, %	Продукт, %				
				C_2H_2	C_2H_4	CO	CO_2	C_2H_6
800	0,27	0,09	73,0	12,8	14,8	3,1	24,7	0,03
700	0,27	0,09	70,0	10,2	11,9	3,4	18,5	0,07
750	0,27	0,09	70,9	11,4	9,7	3,1	22,7	0,16
800	0,30	0,12	56,2	11,1	31,7	2,2	12,2	0,08
700	0,30	0,12	48,1	10,8	17,9	2,7	8,72	0,05
750	0,30	0,12	54,4	10,1	27,8	3,9	10,6	0,07
800	0,40	0,20	48,3	11,4	11,3	2,8	17,8	0,07
700	0,40	0,20	43,2	10,1	15,2	3,2	12,8	0,02
750	0,40	0,20	45,0	8,42	15,0	3,0	16,4	0,07
800	0,35	0,23	46,8	10,1	8,7	4,1	13,9	0,03
700	0,35	0,23	42,7	15,9	17,5	2,5	6,84	0,09
750	0,35	0,23	44,1	13,7	16,0	2,6	12,7	0,13

Как видно из таблицы, контактный газ на выходе из реактора содержит C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO и CO_2 .

Изучено влияние разбавления реакционной смеси диоксидом углерода и инертными газами на скорость реакции каталитической оксиконденсации метана и выход целевого продукта. Полученные результаты представлены в таблицах 4-5.

Как видно из таблицы 4, конверсия метана без добавления диоксида углерода составляет 52,6%, а селективность по этилену составляет 62,4%. Соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2$ от 3:1:0 до 3:1:2 моль конверсии диоксида углерода Конверсия метана от 52,6% до 63,1% Селективность по этилену от 62,4% до 66,2% Селективность по этану и углеводородам этилена увеличивается с 19% до 20,7 % и с 81,4% до 86,9%.

Таблица 4

Влияние диоксида углерода на скорость каталитической оксиконденсации метана и выход целевого продукта

$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2$	Конверсия (%)		Селективность (%)				
	CH_4	CO_2	H_2	CO_2	CO	C_2H_4	C_2H_6
3:1:0	52,6	-	6,2	13,4	16,8	62,4	19,0
3:1:1	57,2	-33,2	1,9	7,6	20,6	64,0	19,8
3:1:2	63,1	-14,0	2,6	4,1	21,0	66,2	20,7
3:1:2.5	57,1	-9,6	2,7	10,0	26,5	55,9	17,6
3:1:2.8	44,7	-1,6	3,3	3,1	70,4	45,0	11,5
3:1:3	42,7	2,0	3,1	-	92,6	32,2	5,2

Дальнейшее увеличение количества углекислого газа приводит к уменьшению вышеуказанных размеров. Однако селективность по промышленному газу возрастает

Влияние разбавления реакционной смеси инертными газами на скорость реакции каталитической оксиконденсации метана и выход целевого продукта. Когда газообразный аргон заменяют диоксидом углерода без изменения условий эксперимента, конверсия метана и селективность по C_2 -углеводородам снижается с увеличением содержания аргона в реакционной смеси.

Таблица 5

Влияние разбавления метана инертными газами на скорость каталитической реакции оксиконденсации и выход целевого продукта

$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}$	CH_4	Селективность (%)				
		CO_2	H_2	CO	C_2H_4	C_2H_6
3:1:0	52,6	13,4	6,2	16,8	52,4	19,0
3:1:1	56,5	16,1	5,6	17,2	50,5	17,5
3:1:2	55,5	17,1	7,1	19,5	48,1	17,3
3:1:3	29,7	18,7	9,4	22,3	45,8	15,5
3:1:4	12,5	28,2	18,6	26,4	33,9	7,7

Исследована зависимость конверсии кислорода от времени контакта и температуры реагентов в реакции оксиконденсации метана в присутствии выбранного катализатора, составом $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$. Глубокая

конверсия кислорода достигается за 0,6 секунды при 750°C и 0,3 секунды при 800°C.

Влияние времени контакта и соотношения реагентов на конверсию кислорода изучали в диапазоне 750–800°C, соотношении метан: воздух = 6:1 и давлении 0,1 МПа.

Сравнивая результаты исследования CH_4 : воздух (1:3 и 1:6) при разных температурах и разных соотношениях реагентов с временем контакта до конверсии кислорода, мы видим, что время достижения полной конверсии кислорода уменьшается с увеличением отношения CH_4 : воздух.

Время полного преобразования кислорода при 800°C составляет 0,25 с при соотношении реагентов 2:1 и 0,18 с при соотношении 6:1 при той же температуре. Когда изучается влияние давления и соотношения реагентов на селективность процесса, селективность образования смеси этан-этилен снижается с увеличением давления.

По мере увеличения объемных соотношений реагентов селективность процесса немного увеличивается: минимальная селективность составляет 56,4%, когда соотношение реагентов составляет 2:1, и 76,2%, когда соотношение реагентов составляет 6:1.

Кинетические исследования показали улучшение характеристик процесса с увеличением времени контакта и повышением температуры.

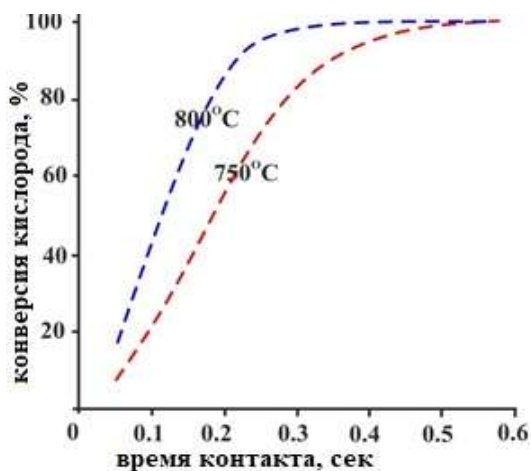


Рисунок-3. Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагента и температуры при CH_4 : воздух = 2:1 и 0,1 МПа

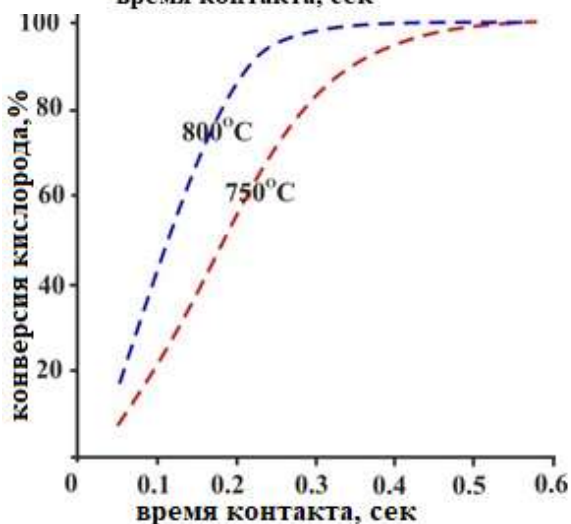


Рисунок-4. Зависимость конверсии кислорода от времени контакта реагента и температуры при CH_4 : воздух = 6:1 и 0,1 МПа

Для определения кинетической схемы перехода процесса оксиконденсации метана были проведены эксперименты в реакторе со свободным объемом после слоя катализатора. Условия экспериментов и результаты исследования приведены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты экспериментов в реакторе со свободным объемом после слоя катализатора

Т, °С	$n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$, моль/с	$n_{\text{O}_2}^0$, моль/с	Выход, %			
			$V_{\text{своб,объем}} = 45 \text{ см}^3; V_{\text{cat}} = 0,5 \text{ см}^3$		$V_{\text{своб,объем}} = 25 \text{ см}^3; V_{\text{cat}} = 0,5 \text{ см}^3$	
			C_2H_6	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4
800	0,312	0,267	15,4	17,1	26,2	5,3
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,402	0,244	12,26	14,1	22,16	4,2
800	0,402	0,267	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,267	0,178	12,49	14,9	22,69	4,7
800	0,535	0,443	14,69	16,8	26,59	4,9
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,343	12,78	14,6	22,88	4,5
800	0,535	0,312	11,67	13,8	21,77	3,7

Из таблицы видно, что выход этилена уменьшается с уменьшением свободного объема реактора после слоя катализатора при том же постоянном объеме катализатора, а выход этана увеличивается. Это объясняется сокращением времени контакта при пиролизе этана до этилена в небольшом объеме реактора.

Из этого можно сделать вывод, что димеризация метана в этан происходит на поверхности катализатора. В этом процессе молекула адсорбированного кислорода взаимодействует с метаном с образованием кислородно-углеводородного комплекса (ZOCH_3). Этот комплекс взаимодействует с молекулой метана с образованием этана. В свободном объеме реактора этан пиролизуется с образованием этилена без присутствия катализатора и кислорода.

Для выбора условий эксперимента реакцию окислительной димеризации метана проводили в пустотелом (бескатализаторном) кварцевом реакторе разного диаметра и в потоке смеси газов в разных направлениях в присутствии катализатора. Полученные результаты представлены в следующих таблицах.

Таблица 7

Влияние пустого объема реактора на состав продуктов реакции оксиконденсации метана

		V = 38,3 см ³ D = 11 мм	V = 122,8 см ³ D = 22 мм
Конверсия метана		56,8	38,4
Конверсия кислорода		96,2	99,4
Селективность, S%	C ₂ H ₂	6,4	19,3
	C ₂ H ₄	20,2	25,2
	C ₂ H ₆	5,0	5,8
	CO	46,4	18,4

Данные показывают, что конверсия исходных материалов и селективность продукта в реакции оксиконденсации метана сильно зависят от диаметра реактора и направления потока газовой смеси.

Таблица 8

Влияние направления потока реакционных газов на активность катализатора в реакции оксиконденсации метана

		Подача с верха	Подача с низа
Конверсия метана		58,6	61,3
Конверсия кислорода		97,2	96,8
Селективность, S%	C ₂ H ₂	6,4	4,7
	C ₂ H ₄	21,2	16,5
	C ₂ H ₆	3,8	2,8
	CO	20,9	40,1
Δm kat, мг		+1,3	20,4

Четвертая глава диссертации «**Оптимизация процесса окисления метана и технологии производства катализаторов**» оптимизирует процесс каталитической оксиконденсации метана и создает безотходную технологию производства катализаторов.

В результате оптимизации процесса каталитической оксиконденсации метана предлагается следующая квадратичная модель второго порядка:

$$Y = -350,94 + 20,179X_1 + 0,712X_2 + 19,61X_3 - 0,018X_1 \cdot X_2 + 2,11X_1 \cdot X_3 - (6,13 \cdot 10^{-3})X_2 \cdot X_3 - 3,419X_1^2 - (4,16 \cdot 10^{-4})X_2^2 - 3,891X_3^2$$

Описание технологического процесса и схемы. Производство катализатора марганец-молибден-натрий-цирконий/SiO₂ состоит из следующих основных этапов: линия кислотной обработки и активации керамзита; линия смешивания и формования; термическая обработка катализатора.

Кислотную обработку и активацию проводят в реакторе, оборудованном механической мешалкой. Рассчитанное количество кремнезема направляют в

реактор (1), и туда же направляют определенное количество 10% -ной серной кислоты. Компоненты перемешивают в течении 1 ч, промывают, затем сушат при 95°C в течение 3 ч (2).

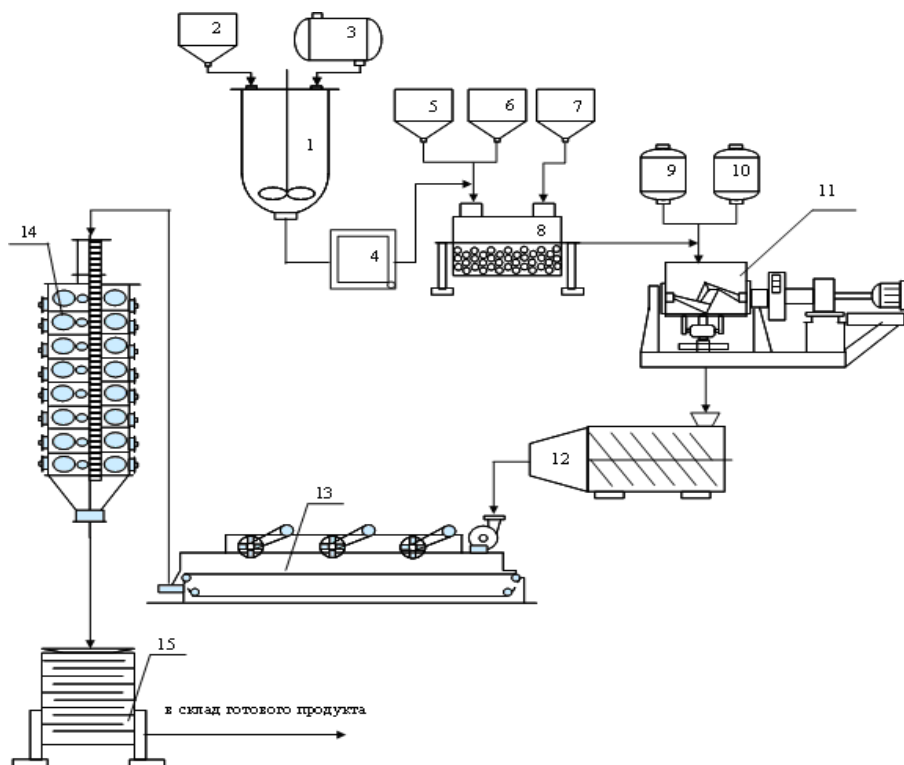


Рис. 5. Технологическая схема производства марганец-молибден-натрий-цирконий/кремнеземового катализатора:

1 - смеситель-активатор; 2 - бункер для кремнезема; 3- Емкость для 10% серной кислоты; 4-сушильный шкаф; 5, 6, 7 - емкости для марганца, циркония и молибдата натрия; 8 - шаровая мельница; 9, 10 - емкость для дистиллированной воды; 11 - лопаточный смеситель; 12 - формовочная машина; 13 - конвейерная сушилка; 14 - шахтная обжиговая; 15 – вибросито

В это время уголь, оксид цинка и железо измельчаются в мельнице (8). Смесь компонентов направляется в смеситель (11) и в случае быстрого перемешивания добавляется часть водного раствора пептизатора (в качестве пептизатора используется водный раствор экстракционной фосфатной кислоты). Перемешивание продолжают до получения однородной массы.

Предварительно подготовленный фиксатор - активированный керамзит после сушки измельчают в мельнице (8) и отправляют в смеситель (11) для смешивания с остаточными компонентами и добавляют $\frac{1}{4}$ количества пептизатора. Перемешивание продолжают 30–40 мин, после чего массу направляют на формирование (12). Для этого была выбрана шнековая формовочная машина, позволяющая получать гранулы диаметром 6-8 мм и длиной 8-10 мм. Гранулированные гранулы сохраняют влажность 20–25%. сушку контактной массы проводили в сушилке (13) при $100\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

Термическая обработка катализатора осуществляется в печи барабанного типа (14), в которой горючие газы и сырьевые гранулы должны проходить через печь встречным потоком. Начальная температура обжига - 200°C температура повышается с 50°C до 450-500°C каждые 30 минут. После обжига катализатор просеивается на вибросите (14) и отправляется на склад готовой продукции.

В технологической схеме, представленной на рисунке 5, годовой материальный баланс производства катализатора, содержащего $(Mn_2O_3)_x \cdot (Na_2MoO_4)_y \cdot (ZrO_2)_z$, представлен в таблице 9.

Таблица 9

Стоимость производства катализатора марганец-молибден-натрий-цирконий / SiO₂

№	Вид затрат	Расход тонна
1	Оксид марганца	15,0
2	Молибдат натрия	10,0
3	Оксид циркония	0,5
4	Каолин	74,95
5	Уголь	0,10

Химизм производства и физико-химические основы. Формально – кинетический анализ химических и физических стадий, протекающих при синтезе катализатора, был проведен в неизотермическом режиме дериватографическим методом по известным уравнениям:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{n}} = k\tau \quad (4) \quad \lg[-\ln(1 - \alpha)] = n \lg kt \quad (5)$$

$$[-\lg(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = k\tau \quad (6)$$

Уравнение Рагинского – Годеса – Машнела (4), называемое уравнением «сжимающейся сферы», соответствует случаю, когда лимитирующей стадией является стадия роста зародышей. Уравнение Ерофеева-Аврами (5) специфично для образования многоступенчатых центров реакции; уравнение Продта-Томпкина для автокаталитического перехода процессов. Решая уравнения (4)-(6) совместной дифференциальной формы уравнения Аррениуса (7) и уравнения (8), описывающего линейное изменение температуры, мы получаем уравнения (8), (9) и (10).

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

$$\frac{dT}{dr} = g - const \quad (8)$$

$$\ln \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k}{g} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha^{n/1-2}} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

$$\ln \left[\frac{1}{\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{g} - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

где α – степень разложения, рассчитанная по кривой ТГ деривотограмме, A – параметр, зависящий от механизма реакции скорости зародышей образования и геометрии и зародыша; E , R – энергия активации и газовая постоянная.

Обработка дериватографических данных по уравнениям (9)-(11) показывает, что разложение катализатора марганец-молибден-натрий-цирконий/SiO₂ под действием тепла подчиняется уравнению (9).

Рентгенографические исследования показали, что катализаторы марганец-молибден-натрий-цирконий/ SiO₂ обладают достаточно высокой активностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для процесса каталитической оксиконденсации метана выбран катализатор с высокой производительностью и селективностью, содержащий молибден и марганец (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z (с общей конверсией метана 52,6%) по отношению к углеводородам. 81,4%, а выход реакции по отношению к углеводородам C₂ составил 42,8%.

2. Физико-химическими методами изучена структура и состав катализатора, содержащего (Mn₂O₃)_x·(Na₂MoO₄)_y·(ZrO₂)_z, и изучена взаимосвязь между структурой катализатора и его каталитической активностью.

3. Впервые кинетические закономерности каталитической реакции оксиконденсации метана в периодическом режиме на катализаторе-накопителе молибдена и марганца в дифференциальных условиях реактора (схема изменения, скорость изменения исходных материалов, кинетическая модель реакции, влияние различных факторов на коэффициент конверсии и выбор оптимального технологического режима).

4. На основании изучения кинетики процессов в присутствии выбранного катализатора выбраны кинетические модели реакции и предложены гетерогенно-гомогенные механизмы реакции.

5. Разработаны научные основы синтеза этилена и эти процессы и катализаторы имеются в АО «НАВОИАЗОТ» и АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод». Экономическая эффективность за 1 год составила 101900716 сумов

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.03 / 30.12.2019.T.101.01 FOR
AWARDING AN ACADEMIC DEGREE AT THE BUKHARA
ENGINEERING TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

TURSUNOVA NARGIZA SAMARITDINOVNA

**DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL
FOUNDATIONS OF THE METHANE OXYCONDENSATION PROCESS
WITH THE PARTICIPATION OF A CATALYST OBTAINED FROM
LOCAL RAW MATERIALS**

02.00.08 – Chemistry and technology of oil and gas

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON TECHNICAL SCIENCES**

Bukhara – 2021

The topic of the dissertation of a Doctor of Philosophy (PhD) is registered with the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2021.3.PhD/T1911

Dissertation work performed at the National University of Uzbekistan.

The dissertation author's abstract in three languages (Uzbek, Russian and English (summary)) is posted on the website of the Institute (www.bmti.uz) and the information and educational portal «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Scientific consultant: **Fayzullaev Normurot**
Doctor of technical sciences, associate professor

Official opponents: **Ikromov Abdurahob**
Doctor of technical sciences, professor

Ataullaev Sherzod Nabiullaevich
Candidate of Technical Sciences, associate professor

Leading Organization: **Karshi Engineering and Economic Institute**

Thesis defense will take place «23» September 2021 in 14⁵⁰ hours at the meeting of the Scientific Council PhD.03 / 30.12.2019.T.101.01 at the Bukhara Engineering and Technology 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 thesis can be found at the Information Resource Center of the Bukhara Engineering Technological Institute (registered under № 12). (Address: 15, K. Murtazaev street, 200117, Bukhara, Uzbekistan. Phone: (+99865) 223-78-84.)

Thesis abstract has been sent : « 9 » September 2021 .
(distribution protocol register № 12 «23» July 2021)



N.R.Barakaev
Chairman of the Scientific Council for
award of a scientific degree, Doctor of
Technical Sciences, Professor

R.R.Haitov
Scientific secretary of the scientific council
for the award of a scientific degree, Doctor
of Technical Sciences, Senior Researcher

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

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is to develop scientific and technological foundations for the process of methane oxycondensation with the participation of catalysts from local raw materials and to develop a technology for preparing catalysts.

The object of the research work are natural gas, air, ethylene, acetylene, ethane, catalyst.

The scientific novelty of the research work consists of the following:

On the basis of local raw materials, an acceptable composition of a manganese-molybdenum-containing catalyst was selected, characterized by high activity, thermal stability, productivity, selectivity and reduced coking;

The structure and composition of a catalyst containing $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, have been studied for the first time by physicochemical methods, and the relationship between the structure of the catalyst and its catalytic activity has been established.

studied the kinetic regularities of the catalytic reaction of methane oxycondensation in a batch mode on molybdenum and manganese catalysts $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$;

based on the study of the kinetics of the processes in the presence of the selected catalyst containing $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, kinetic models of the reaction were selected and the selection mechanisms were proposed;

the scientific foundations of ethylene synthesis were developed and introduced into the production of $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ catalyst.

the process of obtaining ethylene from methane has been optimized, a quadratic model of the second order has been proposed, and the scientific foundations of the process have been developed.

Implementation of the research results. Based on the scientific results of studying the kinetic regularities of the catalytic reaction of methane oxycondensation:

The catalytic oxycondensed ethylene catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ selected for methane synthesis was put into operation at OJSC Mubarak Gas Processing Plant (OJSC Mubarak Gas Processing Plant Article No. 929 / GK-08). The resulting catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ can be used as an import-substituting catalyst.

The catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$, selected for the synthesis of methane catalytic oxycondensed ethylene, was put into production at JSC NAVOYAZOT. As a result, a technological scheme for the development of the catalyst $(\text{Mn}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Na}_2\text{MoO}_4)_y \cdot (\text{ZrO}_2)_z$ was developed and on its basis it was possible to create a pilot plant and achieve economic efficiency.

The structure and volume of dissertation.

The structure of the thesis consists of an introduction, four chapters, a conclusion, and a list of references. The volume of the thesis is 100 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И., Насимов Х.М. Метанни каталитик димерланиш реакцияси ёрдамида этилен олиш // СамДУ илмий ахборотномаси 2017. № 5 (105) 130 б. [02.00.00. №9].
2. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С. Марганец сакловчи катализаторларда метандан этилен олиш // Кимё ва кимё-технологияси илмий журнали Тошкент-2018. 1-сон, 24-29 б. [02.00.00. №3]
3. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Кинетика каталитической реакции димеризации метана с марганец и молибден содержащим катализатором // Universum: Химия и биология. №12(66). 05.12.2019 йил. [02.00.00. №2]
4. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метанни димерлаш реакциясининг кинетикаси // «Фан ва технологиялар тараққиёти» илмий –техникавий журнал. – Бухоро, 2020. - №2, 38-45 б. [02.00.00. №12]
5. Fayzullayev N.I., Tursunova N.S., Thermodynamic Basis of Methane Oxidation Dimerization Reaction and Process // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. ISSN: 2006-4238. Vol. 29, № 6, May 2020. pp.6622-6631., SJIF. IF: 6.1. [№3 Scopus]
6. Tursunova N.S., Kinetic laws and mechanisms of methane oxycondensation reaction// Academicia: An International Multidistinary Research Journal ISSN: 2249-7137 Vol. 10 Issue 9, Sept 2020. Impact Factor: SJIF 2020=7.13. [№5 Global Impact Factor, № 23. Scientific Journal Impact Factor, №25. Directory of Open Access Journals]
7. Турсунова Н.С., Исследование текстурных характеристик катализаторов молибдена и марганца // Universum: Химия и биология. №9(78), 09.2020 год, 81-86 стр. [02.00.00. №2]

II бўлим (II часть; II part)

8. Tursunova N.S., Fayzullayev N.I. Kinetics of the Reaction of Oxidative Dimerization of Methane // International Journal of Control and Automation. ISSN: 2005-4297. – Vol. 13, No2, 2020. – P. 440-446. [Scopus №3, №18. Ulrich’s Periodicals Directory]
9. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Шукуров Б.Ш. Метанни каталитик ароматлаш реакциясининг баъзи кинетик қонуниятлари // “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. – Самарқанд, 2018. – 41-43 Б.
10. Турсунова Н.С., Бурунов А.Ю., Рахматов Ш.Б. Табиий газдан этилен синтези реакторининг технологик параметрлари // “Нефть ва газ комплексидан бурғилаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий

технологиялари” Республика илмий-техник анжумани. – Қарши, 2018. – 155 Б.

11. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метанни каталитик оксиконденсатлаш. // “Кимё, нефть-газни қайта ишлаш ҳамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари” Республика илмий техника анжуманинг мақолалар тўплами. – Тошкент, 2017. – 205-207 Б.

12. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Оптимизация процесса окислительной конденсации метана // “Кимё, нефть-газни қайта ишлаш ҳамда озик-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари” Республика илмий техника анжуманинг мақолалар тўплами. – Тошкент, 2017. – С.202 -205.

13. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б. Нанокатализатор для процесса получения C_2 - углеводородов из природного газа // “Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани материаллари. – Қарши, 2019. – С.290-193.

14. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б. Метандан этилен олиш реакторининг технологик параметрлари // «Фаол инвестициялар ва ижтимоий ривожланиш йили»га бағишланган «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман материаллари. – Нукус, 2019. – 5-бўлим. – 313-316 Б.

15. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б., Маматов А.С. Метанни оксиконденсатлаш реакциясининг механизми // «Фаол инвестициялар ва ижтимоий ривожланиш йили»га бағишланган «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман материаллари. – Нукус, 2019. – 5-бўлим. – 316-318 Б.

16. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б., Табиий газдан этилен олиш учун катализатор // «Фаол инвестициялар ва ижтимоий ривожланиш йили»га бағишланган «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» мавзусидаги Республика илмий-назарий анжуман материаллари. – Нукус, 2019. – 5-бўлим. – 318-320 Б.

17. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метанни каталитик оксиконденсатлаб этилен олиш // «Биоорганик кимё фани муаммолари» IX Республика ёш кимёгарлар анжумани. Наманган, 2019. – II том. – 70-72 Б.

18. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метандан этилен олиш технологияси // «Биоорганик кимё фани муаммолари» IX Республика ёш кимёгарлар анжумани. Наманган, 2019. – II том. – 72-74 Б.

19. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Рахматов Ш.Б. Метандан этилен олишнинг истиқболли усуллари // «Биоорганик кимё фани муаммолари» IX Республика ёш кимёгарлар анжумани. Наманган, 2019. – II том. – 74-77 Б.

20. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Табиий газ (метан)дан этилен олишнинг истиқболли усуллари // “Ўзбекистоннинг иқтисодий

ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. – Самарқанд, 2018. – 39-41 Б.

21. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метанни каталитик димерлаш реакциясининг кинетик қонуниятлари // III халқаро анжуман симпозиуми. Илмий ютуқларни амалиётга жорий этиш ва унда коррупцияга барҳам бериш. – Тошкент, 2019. – 110-112 Б.

22. Турсунова Н.С., Файзуллаев Н.И. Метандан этилен олиш реакциясининг кинетикаси. // III халқаро анжуман симпозиуми. Илмий ютуқларни амалиётга жорий этиш ва унда коррупцияга барҳам бериш. – Тошкент, 2019. – 112-115 Б.

23. Файзуллаев Н.И., Турсунова Н.С., Бобомуродова С.Ю. Метанни оксидланишли димерлаш реакциясини термодинамик асослаш // Нефт ва газ саноатининг инновацион ривожланиши, замонавий энергия ва уларнинг долзарб муаммолари. Халқаро анжуман материаллари. Тошкент 2020. 167-169 Б.

Афтореферат «Фан ва технологиялар тараққиёти» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84 / "Times New Roman" гарнитура
босма усулида босилади. Шартли босма табоғи:3
Адади 100 Буюртма

"Yoqub Dovud" да чоп этилди.
Манзил Бухоро шаҳар, Ислон Каримов кўчаси 27-уй.
Тел: 99 707 – 50 – 70