

- [9] Н.И.Файзуллаев, Б.Ш.Оманов, Г.К.Аухадиева. Гетерогенно-каталитический синтез винилацетата из ацетиленна. Казахстан Республики Акимат атырауской области НАО «Атырауский университет нефти и газа» 22-23 февраля 2018 г. С-137-138
- [10] Н.И. Файзуллаев, Р.Б. Жуманазаров, У.М. Норқулов, Б.Ш.Оманов. (2018). Винилацетат ишлаб чиқаришнинг ихчамлаштирилган технологияси. СамДУ илмий ахборотномаси, 1-сон, С-107-114.
- [11] Н.И.Файзуллаев Н.Х.Мусурмонов, Б.Ш.Оманов. Бифункционал катализаторларда ацетиленнинг каталитик ўзгаришлари. Монография. СамДУ нашриёти, 2019 йил.
- [12] Omanov, B. S., Fayzullayev, N. I., & Xatamova, M. S. (2019). VINYLACETATE Production Out of ACETYLENE. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 6(12).
- [13] B.Sh. Omanov, N.I. Fayzullayev, M.S. Xatamova. (2020). Catalytic synthesis of acetylene ut of vynil acetate and texture characteristics of catalysts. *Asian Journal of Multidimensional Research (AJMR)*. Special Issue, March, pp=157-164.
- [14] Omanov, B. Sh., Fayzullaev, N. I., Ernazarov, K. A., & Khatamova, M. S. (2020). Production of vinyl acetate from acetylene. *ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal*, 10(6).
- [15] Fayzullaev, N. I., Saginaev, A. T., Shukurov, B. S., & Holliyev, S. K. Catalytic dehydroaromatization oil associated gas. *С. Өтебаев атындағы атырау мұнай және газ университетінің хабаршысы*, 27.
- [16] Нурбоев, Х. И., Каржавов, А. Р., & Рузиев, Э. А. Реакция алкилирования 2-тиоксо-6-метилпиримидин-4-она с4-с9 алкилгалогенидами. *Ilmiy axborotnoma*, 128.
- [17] Файзуллаев, Н. И. (2002). Д. Юсупов., ТМ Миркомиллов. *Докл. акад. наук. Респ. Узбекистан*, (5), 47.

DOI 10.36074/21.08.2020.v1.45

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИЯ НЕФТЯННОГО ПОПУТНОГО ГАЗА

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА:

ORCID ID: 0000-0001-5838-3743

**Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич**  
д-р. техн. наук, профессор  
*Самаркандский государственный университет*  
РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН

**Сагинаев А.Т.**  
*НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева»*

**Шукуров Б.Ш.**  
*НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева»*

**Холлиев Ш.Х.**  
*НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева»*

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

**Аннотация.** Молибденсодержащие катализаторы обладают высокой каталитической активностью при реакции ароматизации низших углеводородов без участия окислителей. Изучено влияние соотношения активных компонентов на активность и эффективность катализатора и доказана возможность достижения высокого результата при добавлении циркония в состав катализатора на основе молибдена. В результате исследований выбран катализатор оптимального состава 6,0% Mo•1,0% Zr•1,0% Zn/бентонит.

**Введение.** В настоящее время ароматические соединения получают в процессе каталитического риформинга и крекинга нефтяных фракций. Одним из альтернативных источников производства ароматических углеводородов является природный газ, нефтяный попутный газ и биогаз [1-6]. В настоящее время проводится ряд научных исследований по производству моторных топлив и ароматических углеводородов из природного газа, нефти и газового конденсата на цеолитных катализаторах [7-13].

Целью данной работы является синтез экологически чистого жидкого топлива путем каталитической ароматизации нефтяного попутного газа. В качестве катализатора использовали нано размерные  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO}_2)_z$  по технологии золь-гель.

**Экспериментальная часть.** В последнее время золь-гель метод активно используется для синтеза неорганических и органо-неорганических матриц при низкой температуре. Этот метод имеет ряд особенностей, в том числе простоту, экономичность, экологическую безопасность, низкую стоимость, гибкость технологий. Катализатор для прямой ароматизация  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -углеводородов был приготовлен по методу "золя-геля". Конверсию низших углеводородов проводили в реакторе с неокисляющим флюсом при 500-700 °С, давлении метана и аргона (1:1) 0,1 МПа, объемной скорости 200-1000 час<sup>-1</sup>. Размер катализатора в кварцевом реакторе (диаметр реактора 12 мм) составлял 1 см<sup>3</sup>. Размер частиц катализатора составляет 0,5-1,0 мм. Катализатор нагревали в течение 20 мин при 750 °С в потоке гелия перед экспериментом.

**Результаты и их обсуждение.** Из литературы известно, что Мо-содержащие катализаторы обладают высокой каталитической активностью в реакции ароматизации метана без окислителей [1-9].

Для исследования кинетики и механизма каталитической реакции дегидроароматизации низших алканов было изучено влияние различных факторов на скорость реакции, влияние температуры и продолжительности процесса на скорость конверсии и состава ароматических углеводородов в присутствии катализатора  $(\text{MoO}_3)_x \cdot (\text{ZrO}_2)_y \cdot (\text{ZnO}_2)_z$ . Результаты представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, самая высокая конверсия низших алканов при температурах 650 и 700 °С наблюдается после 120 минут реакции (36,5% и 37,3% соответственно), а при 750 °С – после 390 мин (52,5%). Однако, здесь выход ароматических углеводородов невысок. Наибольшие выходы ароматических углеводородов наблюдаются при 650 °С после 390 мин, 700 °С после 480 мин, а при 750 °С длительности реакции 360 минут. По мере увеличения времени контакта выход алкена уменьшается. Снижение выхода алкена по мере увеличения времени контакта объясняется тем, что алкены более активны, чем метан, и легко превращаются в ароматические углеводороды. Выход бензола увеличивается почти вдвое с удлинением времени контакта.

Таблица 1

**Влияние температуры и длительности процесса на скорость конверсии низших алканов и состав ароматических углеводородов**

Температура, °С	Длительность т, мин	Конверсия алканов, %	Выход продукта, %		
			бензол	толуол	ксилол
650	120	36,5	6,2	-	-
	270	32,3	10,8	-	-
	360	27,0	19,9	0,87	1,15
	390	23,6	23,5	1,04	2,30
	420	18,2	15,4	1,67	2,10
	450	11,6	10,4	1,18	1,02

Продолжение табл. 1

Температура, °С	Длительность т, мин	Конверсия алканов, %	Выход продукта, %		
			бензол	толуол	ксилол
700	120	37,3	14,8	0,92	1,35
	240	36,2	19,3	1,08	1,70
	360	35,2	25,7	1,16	1,98
	420	32,2	27,5	1,40	1,88
	480	30,4	27,9	1,56	1,91
	510	28,9	26,5	1,48	1,78
	540	28,5	25,3	1,48	1,56
750	120	35,2	15,6	-	0,82
	240	50,8	25,4	-	1,78
	360	47,2	35,9	1,88	2,28
	390	52,5	31,5	1,12	2,12
	420	40,7	30,4	1,02	2,12
	450	40,0	29,5	0,96	2,02
	480	51,6	28,9	0,98	1,98
	510	51,8	27,6	0,82	1,90
	540	40,2	24,7	0,78	1,82
570	50,6	23,2	0,71	1,78	

Снижение общей конверсии алканов с течением времени обусловлено образованием кокса на поверхности катализатора и увеличением выхода ароматических углеводородов из-за увеличения числа  $C_2H_4$ -фрагментов. Чтобы повысить стабильность катализатора, к нему добавляли промоторы, такие как Zr, La, Pt и Ni. Функция металл-промоторов связана с двумя их функциями: во-первых, они контролируют скорость обращения  $MoO_3$  в реакции  $Me^{n+} + Mo^{6+} \rightarrow Me^{m+} + Mo^{5+}$ , а во-вторых, снижают скорость образования кокса из-за его сильных гидрирующих свойств.

Исследования показали, что активность и селективность катализатора зависят от свойств катализатора и способа его приготовления. Наиболее высокой активностью в реакции дегидроароматизации был синтезированный  $(MoO_3)_x \cdot (ZrO_2)_y \cdot (ZnO_2)_z$ /бентонитовый катализатор на основе бикарбоната аммония и гексаметилендиамина. В таблице 2 представлено влияние температуры на состав продуктов и конверсию низших алканов на выбранных катализаторах.

Таблица 2

**Влияние температуры на конверсию метана и состав продукта в модифицированном 1,0% Zr-1,0% Zn-6,0% Mo катализаторе**

T, °С	K, %	Продукты реакция							ВЫХОД Д АрУ, %	S <sub>Ар</sub> , %
		H <sub>2</sub>	Алкан C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Алкен C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		
<b>6,0% Mo/бентонит</b>										
600	7,9	1,65	85,14	8,87	4,34	-	-	-	4,00	54,9
650	17,7	2,22	80,96	5,74	10,72	0,15	0,21	-	11,1	62,7
700	26,4	4,12	75,00	3,18	15,78	0,28	0,68	0,46	17,2	65,2
750	35,8	5,08	68,90	2,86	20,83	0,40	0,84	0,62	22,7	63,4
<b>1,0% Zr + 6,0% Mo/бентонит</b>										
600	9,6	1,74	82,80	9,56	5,84	0,06	-	-	5,9	61,5
650	22,0	4,85	71,90	6,48	15,35	0,17	0,26	0,38	16,2	73,4
700	29,5	5,78	65,70	4,35	21,20	0,45	0,85	0,76	23,3	78,8
750	38,7	7,82	56,64	2,78	29,80	0,52	1,04	0,94	32,3	83,5

Продолжение табл. 2

Т, °С	К, %	Продукты реакция							Выход Ару, %	S <sub>ар</sub> , %
		H <sub>2</sub>	Алкан C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Алкен C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		
<b>1,0% Zn + 1,0% Zr + 6,0% Мо/бентонит</b>										
600	10,9	2,18	80,36	8,78	6,80	0,18	0,94	0,76	8,7	80,5
650	27,0	6,08	65,12	5,92	19,86	0,87	1,15	1,02	22,9	84,8
700	35,2	6,98	58,50	3,78	25,74	1,16	1,98	1,84	30,7	87,3
750	47,2	7,78	48,92	1,02	35,98	1,88	2,28	2,14	42,3	89,6
<b>1,0% Zn + 6,0% Мо/бентонит</b>										
600	10,2	2,68	81,36	9,35	6,08	0,08	0,18	0,26	6,1	64,7
650	24,2	5,23	70,18	6,13	16,96	0,69	0,98	0,51	18,3	75,6
700	33,2	6,52	62,61	3,94	23,87	1,02	1,22	0,62	26,7	80,6
750	41,0	7,74	55,08	1,98	30,52	1,34	1,76	1,08	34,7	84,6

Как видно из таблицы 2, с увеличением температуры конверсия исходного материала и выход ароматических углеводородов увеличивается. Жидкими продуктами реакции являются в основном бензол, толуол, ксилол и нафталин. В газообразном продукте количество водорода увеличивается с повышением температуры, но ниже C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов и алкенов. Образец 6,0% Мо/бентонит обладает достаточной каталитической активностью, при этом конверсия алканов и ароматических углеводородов при 750 °С достигают 35,8% и 22,7% соответственно. Селективность по ароматическим углеводородам составляет от 54,9 до 63,4% при температуре 600-750 °С. При добавлении 1,0% Zr к образцу 6,0% Мо/бентонит общая конверсия метана в интервале 600-750 °С увеличилась с 9,6 до 38,7%, выход ароматических углеводородов увеличился с 5,9% до 32,2%, а селективность ароматических углеводородов - с 61,5% до 83,5%. , Общая конверсия алканов в интервале температур 600-750 °С на катализаторе, содержащем 1,0% Zn + 1,0% Zr + 6,0% Мо/бентонит составляет от 10,9% до 47,2%, выход ароматических углеводородов от 8,68 до 48,28% и селективность увеличивается с 80,5% до 89,6%.

#### Список использованных источников:

- [1] Лapidус, А. Л., Костина, В. А., Дергачев, А. А., & Силакова, А. А. (2008). Ароматизация этана и пропана (компонентов природного и попутных газов) на цеолитах ZnO+ ZSM-5. *Наука и техника в газовой промышленности*, (1), 71-78.
- [2] Ерофеев, В. И., Хасанов, В. В., Вайсбеккер, М. С., & Егорова, Л. А. (2017). Конверсия попутных нефтяных газов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями состава Мо-Р-Со. *Успехи современного естествознания*, (7), 7-11.
- [3] Восмерикова, Л. Н., Барбашин, Я. Е., & Восмерилов, А. В. (2014). Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком. *Нефтехимия*, 54(6), 430-430.
- [4] Хасанова, Э. И., Назмиева, И. Ф., Зиятдинов, А. Ш., Салахов, И. И., & Копылов, А. Ю. (2012). Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al. *Нефтехимия*, 52(2), 97-97.
- [5] Fayzullayev, N. I., & Turobjonov, S. M. (2015). Catalytic Aromatization of Methane. *International Journal of Chemical and Physical Science*, 4, 27-34.
- [6] Fayzullaev, N. I. (2018). C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanlarning katalitik o'zgarishlari. *СамДУ, Илмий ахборотномаси*, 3-son (109), 135-142.
- [7] Fayzullaev, N. I., & Sh, S. B. (2018). CATALYTIC AROMATIZATION OF METHANE WITH NON-MO-CONTAINED CATALYSTS. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (7-8).
- [8] Fayzullaev, N. I., & Shukurov, B. S. (2017). Kinetics and Mechanism of the Reaction of Catalytic Dehydroaromatization of Methane. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, 5(6), 124.

- [9] Fayzullaev, N. I., Bobomurodova, S. Y., & Xolmuminova, D. A. (2020). Physico-chemical and texture characteristics of Zn-Zr/VKTS catalyst. *Journal of Critical Reviews*. Vol. 7, Issue 7, -2020.P.. 917-920
- [10] Fayzullaev, N. I., Bobomurodova, S. Y., Avalboev, G. A., Matchanova, M. B., & Norqulova, Z. T. (2020). Catalytic Change of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanes. *International Journal of Control and Automation* Vol. 13, No. 2, pp. 827 – 835
- [11] S. Yu. Bobomurodova., N. I. Fayzullaev., & K.A. Usmanova. (2020). Catalytic Aromatization of Oil Satellite Gases. *International Journal of Advanced Science and Technology* Vol. 29, No. 5, pp. 3031 – 3039
- [12] N. I. Fayzullaev., S. Yu. Bobomurodova., L.M. Kurbanova., & A.Yu. Buronov. (2020). The Physicochemical and Textural Characteristics of Catalysts in the Catalytic Aromatization Reaction of Propane- Butane Fractions. *International Journal of Control and Automation* Vol. 13, No. 4, pp. 888 – 896
- [13] N. I. Fayzullaev., S. Yu. Bobomurodova. (2020). Laws of Catalytic Aromatization Reaction of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbohydrates and Texture Characteristics of Catalysts. *International Journal of Psychosocial Rehabilitation*, Vol. 24, Issue 04, ISSN: 1475-7192

DOI 10.36074/21.08.2020.v1.46

## НОВЫЙ НАНОКАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА АЦЕТОНА

ORCID ID: 0000-0001-5838-3743

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич

д-р. техн. наук, профессор

*Самаркандский государственный университет*

Кенжабек Акмалайұлы

д-р. техн. наук, профессор

*Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева (Satbayev University)*

Хакимов Фируз Халикович

канд. хим. наук. доцент

*Самаркандский государственный университет*

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН

В последнее время золь-гель метод интенсивно используется для синтеза неорганических и органо-неорганических матриц, при низких температурах. Этот метод обладает целым рядом преимуществ: простотой используемого оборудования приборов, экономичностью, экологической безопасностью, низкой себестоимостью, приспособляемостью технологий и другие. На этом рисунке приведена общая схема получения нанокатализаторов методом золь-гель технологии. (Рис. 1.)

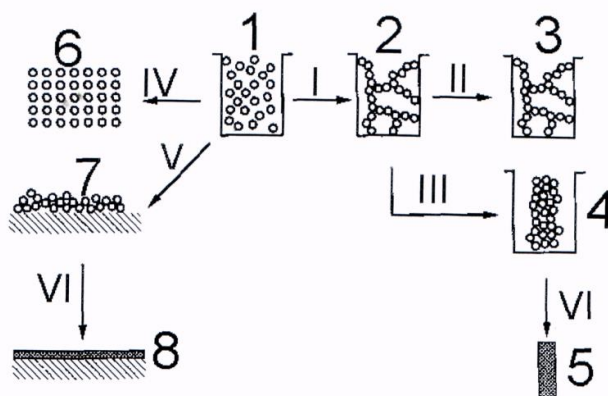


Рис. 1. Общая схема получения нанокатализаторов методом золь-гель технологии