ЦЕОЛИТЛИ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СИНТЕЗ-ГАЗДАН СУЮҚ УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ

Файзуллаев Нормурот Ибодуллаевич
Профессор, техника фанлари доктори, Самарқанд давлат университети 140100, Ўзбекистон Республикаси, Самарканд ш Университет хиёбони к., 15-уй
E-mail:fayzullayev72@inbox.ru
Маматов Аслиддин Саитмуродович
Самарқанд давлат университети 140100, Ўзбекистон Республикаси, Самарканд ш .,Университет хиёбони к., 15-уй
E-mail:asliddin_mamatov1980@mail.ru
Tel: +998933470809

Аннотация. Ушбу ишда синтез-газ ($CO+H_2$) дан пентандан нонадекангача бўлган суюқ синтетик углеводородларни ҳосил қилиш жараёнида катализатор тайёрлаш усули, морфологияси ва иш шароитларининг таъсири комплекс ўрганилди. Газ ва суюқ маҳсулотлар таркиби “Кристаллюкс-4000М” газ хроматографида катарометр детектори ва СаА (3 м × 3 мм) сорбентли колонкада, изотермик (80 °С) режимда, гелий ташувчи (20 мл/мин)да таҳлил қилинди; миқдорий ҳисоб-китоблар “Chromatec-Analytic” дастури орқали амалга оширилди. Катализаторлар юттириш усулида тайёрланди; 1–3 марта кетма-кет юттириш орқали ҳосил қилинган намуналар солиштирилди. ПЭМ маълумотлари Co–Fe–B–Zr/ЮКЦ тизимида 10 нм атрофидаги юқори дисперсияли заррачалар ва очиқ пора тузилишига эга фаол марказлар шаклланишини кўрсатди; Zr қўшилиши кислород марказларини барқарорлаб, кобальт тикланишини яхшилади. Ҳарорат таъсирида C_5^+ унуми 190 °С да максимумга етди: 1, 2 ва 3 марта юттиришда мос равишда 136, 140 ва 145 г/м³. Метан селективлиги бутун диапазонда паст (≈6–7 %) сақланди. 3 марта юттириш фаол марказларни мувозанатли тақсимлаб, метанлашувни чеклади. $CO:H_2$ парциал босим нисбати 1:2–1:3 оралиғида конверсия ва C_5^+ селективлиги энг юқори бўлди. Zr миқдорини оптималлаштириш (≈3 %) C_5^+ селективлигини оширди ва изо-алканлар улушини кўпайтирди. Цеолитли ташувчилар металл марказларни бир текис жойлаштириб, узун занжирли углеводородлар ҳосил бўлишини рағбатлантирди ва назарий Фишер–Тропш тақсимотидан фойдали оғишни таъминлади.

Калит сўзлар: синтез-газ, Фишер–Тропш, юттириш усули, цеолит, Zr промотори, газ хроматографияси, C_5^+ селективлик, метан селективлиги, парциал босим.

Аннотация. В этой работе были комплексно изучены способ приготовления катализатора, морфология и влияние рабочих условий в процессе получения

ISSN 3030-3907

жидких синтетических углеводородов из синтез-газа (CO+H.), пентана и нонадекана. Состав газовых и жидких продуктов анализировали на газовом хроматографе "Кристаллукс-4000м" в катарометрическом детекторе и колонке-сорбенте Saa (3 м ×3 мм), изотермическом (80°C) режиме, гелиевый носитель (20 мл/мин); количественные расчеты проводили с помощью программа "Chromatec-Analytical". Катализаторы были приготовлены методом приема внутрь; Сравнивали образцы, полученные путем проглатывания 1-3 раза подряд. Данные ПЭМ показали образование высокодисперсных частиц размером около 10 нм в системе Co–Fe–B–Zr/YUKS и активных центров с открытой структурой; добавление стабилизированных кислородом центров Zr и улучшенное извлечение кобальта. Под воздействием температуры содержание углерода достигало максимума при температуре 190°C: 1, 2 и 3 раза при проглатывании, соответственно, 136, 140 и 145 г/м3. Селективность по метану сохранялась на низком уровне (≈6-7 %) во всем диапазоне. Трехкратное проглатывание ограничивало образование метана за счет сбалансированного распределения активных центров. Соотношение парциального давления so:n_2 было самым высоким в диапазоне конверсии 1:2-1: 3 и селективности по C_5^+. Оптимизировано количество Zr (≈3 %) Повышена селективность по C_5^+ и увеличена доля ИЗО-алканов. Цеолитные носители равномерно распределяли металлические центры, стимулируя образование длинноцепочечных углеводородов и обеспечивая полезное отклонение от теоретического распределения Фишера–Тропша.

Ключевые слова: синтез-газ, метод Фишера–Тропша, абсорбционный метод, цеолит, ZR-промотор, газовая хроматография, селективность по C_5^+, селективность по метану, парциальное давление.

Annotation. In this work, the method of Catalyst preparation, morphology and effect of working conditions in the process of generating liquid synthetic hydrocarbons from synthesis-gas (CO+H.) to pentane to nonadecane were studied in a complex way. The composition of gas and liquid products was analyzed in the gas chromatograph "Crystalluks-4000m" in a catharometer detector and a sorbent column of Saa (3 m × 3 mm), isothermal (80 °C) mode, helium carrier (20 ml/min); quantitative calculations were carried out through the program "Chromatec-Analytic". Catalysts were prepared in the method of ingestion; Samples produced by swallowing 1-3 times in a row were compared. PEM data showed the formation of high dispersion particles around 10 nm in the Co–Fe–B–Zr/YUKS system and active centers with open bribery structures; the addition of Zr stabilized oxygen centers and improved cobalt recovery. Under the influence of temperature, the C un sum reached a maximum at 190 °C: 1, 2 and 3 times in swallowing, respectively,

ISSN 3030-3907

136, 140 and 145 g/m3. Methane selectivity was kept low (≈6-7 %) throughout the range. 3-fold swallowing restricted methanation by distributing the active centers in a balanced manner. The so:N_2 partial pressure ratio was the highest in the 1:2-1: 3 range of conversion and c_5^+ selectivity. Optimizing the amount of Zr (≈3 %) Increased the selectivity of C_5^+ and increased the proportion of ISO-alkanes. Tseolithic carriers placed metal centers evenly, stimulating the formation of long–chain hydrocarbons, and providing a useful deviation from the theoretical Fisher-Tropsch distribution.

Keywords: synthesis-gas, Fisher–Tropsh, absorption method, ceolite, ZR promoter, gas chromatography, C_5^+ selectivity, methane selectivity, partial pressure.

Кириш

Транспорт соҳаси дунё миқёсида энергия истеъмоли бўйича саноатдан кейинги иккинчи ўринни эгаллайди. Шу боис, углеводород ёқилғиларини ёқишдан ҳосил бўладиган иссиқхона газлари атмосферадаги CO_2 концентрациясининг ортишига олиб келади, бу эса глобал исиш жараёнини тезлаштиради. Шу нуқтаи назардан, Фишер–Тропш синтези фақатгина ёқилғи манбаи эмас, балки экологик барқарор энергетика тизимини шакллантиришда ҳам муҳим аҳамият касб этади.

Сўнгги йилларда атмосферадаги CO_2 миқдорини камайтириш ҳамда уни қайта ишлаб фойдали маҳсулотларга айлантириш бўйича изланишлар фаол олиб борилмоқда. Плазма технологияларидан фойдаланиб, CO_2 ни CO га айлантириш ($2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$) самарали йўналиш сифатида эътироф этилмоқда [9–14]. Олинган CO кейинчалик синтез-газ таркибига кириб, метан ёки бошқа углеводородларнинг оксидланишли конверсияси билан биргаликда юқори қийматли маҳсулотларга айлантирилади.

Асл ҳолда CO ва H_2 нинг аралашмаси, яъни синтез-газ, ҳозирги замон C_1-кимёсида энг муҳим оралиқ босқич ҳисобланади [15–21]. Шунинг учун ҳам, унинг таркибини оптималлаштириш, реакция параметрларини моделлаш ва конверсия самарадорлигини ошириш бўйича кўплаб илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда [22–28].

Фишер–Тропш синтези учун катализатор суспензияларини тайёрлашда асосий муаммолардан бири — катализаторни барқарор ҳолда ушлаб турувчи стабилизаторлар таркибида каталитик заҳар моддаларнинг мавжудлигидир. Бу эса реакция самарадорлигини пасайтиради. Муаммонинг ечимларидан бири сифатида полимер моддаларни стабилизацияловчи муҳит сифатида қўллаш тавсия этилмоқда [29–35]. Полимер тизимлар катализаторни агрегатланишдан ҳимоя қилиб, унинг фаол марказларини узоқ вақт давомида сақлаб туради.

ISSN 3030-3907

Тадқиқот ишида уч фазали тизим шароитида (газ–суюқ–қаттиқ) Фишер–Тропш синтези жараёнида ультрадисперс темир асосли катализаторларнинг фаоллигига полимер қўшимчалар таъсири ўрганилди. Шунингдек, полимер билан стабилизацияланган наноўлчамли каталитик дисперсиялар иштирокидаги синтезнинг кинетик қонуниятлари таҳлил қилинди [36–40]. Бу тадқиқот натижалари катализаторнинг фаоллигини ошириш, синтез маҳсулотлари селективлигини яхшилаш ва саноат миқёсида ФТ жараёнини оптималлаштиришда янги илмий асос яратиши мумкин [41-50].

ТАЖРИБА ҚИСМИ

Дастлабки моддалар ва реакция маҳсулотларини хроматографик усулда таҳлил қилиш. Ис гази (CO) ва водород (H_2) аралашмасидан суюқ синтетик углеводородлар — пентандан нонадекангача бўлган маҳсулотларни ҳосил қилиш жараёнида олинадиган газсимон ва суюқ маҳсулотларнинг сифат ва миқдорий таркиби газ-адсорбцион хроматография усули ёрдамида таҳлил қилинди [69].

Таҳлиллар “Кристаллюкс-4000М” маркали замонавий газ хроматографида амалга оширилди. Ушбу қурилма катарометр типидаги универсал детектор билан жиҳозланган бўлиб, изотермик ва дастурланган ҳарорат режимларида таҳлил ўтказиш имконини беради. Хроматографда икки та мустақил колонка ўрнатилган бўлиб, улар турли газ компонентларини ажратиш учун мослаштирилган.

Ис гази ва водородни ажратиш учун СаА (3 м × 3 мм) сорбент билан тўлдирилган колонка қўлланилди. Бу колонка изотермик режимда 80 °C ҳароратда ишлатилди. Ташувчи газ сифатида гелий танланди ва унинг сарфи 20 мл/мин этиб белгиланди. Гелий инерт муҳит яратиб, компонентларнинг колонкадаги адсорбция-десорбция мувозанатини барқарорлаштиради.

Натижаларни қайта ишлаш. Олинган хроматограммалар махсус “Chromatec-Analytic” дастурида қайта ишланди. Компонентларнинг хроматографик чизиқлари остидаги майдонлари бўйича уларнинг миқдорий миқдори аниқланди. Ҳисоб-китоблар стандарт намуналар (бутан, пентан, гексан ва ҳ.к.) билан таққосланиб, углеводородлар таркиби ва реакция селективлиги баҳоланди.

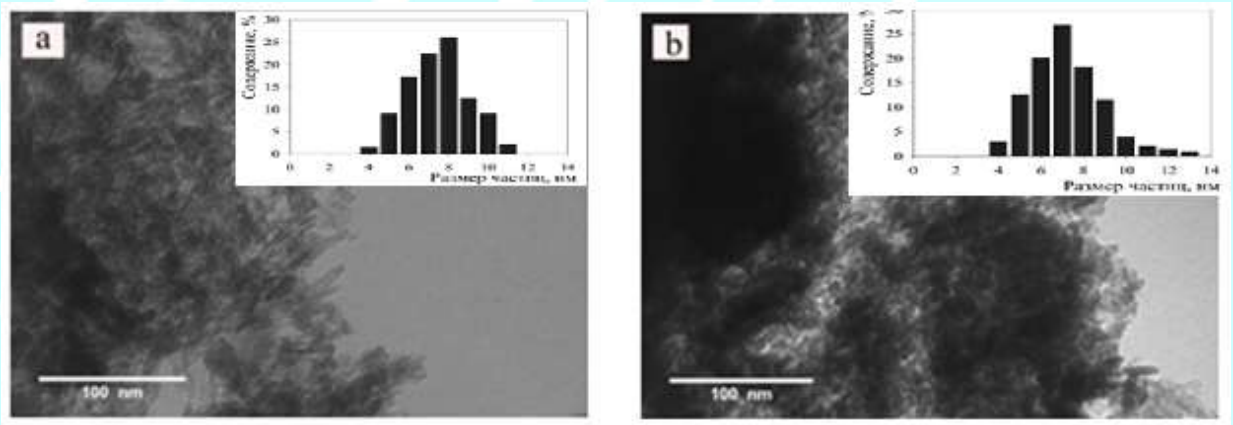
Бу усул реакциянинг бориш даражасини, синтез-газ конверсиясини ва углеводородлар тақсимланишини аниқлаш имконини беради. Шу орқали катализаторнинг фаоллиги ва маҳсулотлар селективлиги ҳақида хулосалар чиқарилди.

Морфология ва каталитик фаоллик ўртасидаги боғлиқлик. Олинган микроструктуравий маълумотлар катализатор морфологиясининг

ISSN 3030-3907

унинг каталитик хоссаларига бевосита таъсирини намоён этди. Заррачаларнинг кичик ўлчамда бўлиши (10 нм атрофида) CO ва H_2 молекулаларининг сиртдаги адсорбциясини тезлаштиради, бу эса углеводород занжири узайиши учун қулай шароит яратади. Шунингдек, цирконийнинг қўшилиши катализатор сиртидаги кислород марказларини барқарорлаштириб, кобальтнинг тикланиш даражасини оширади.

Натижада, Co–Fe–B–Zr/ЮКЦ тизими юқори дисперсияли, пораси очиқ ва электрон жадаллиги юқори бўлган фаол марказларга эга материал сифатида тавсифланди. Бундай морфология катализаторнинг узоқ муддатли барқарор ишлашини ҳамда синтез-газдан пентан–нонандекан оралиғидаги углеводородларни юқори селективлик билан ҳосил қилиш имконини берди.

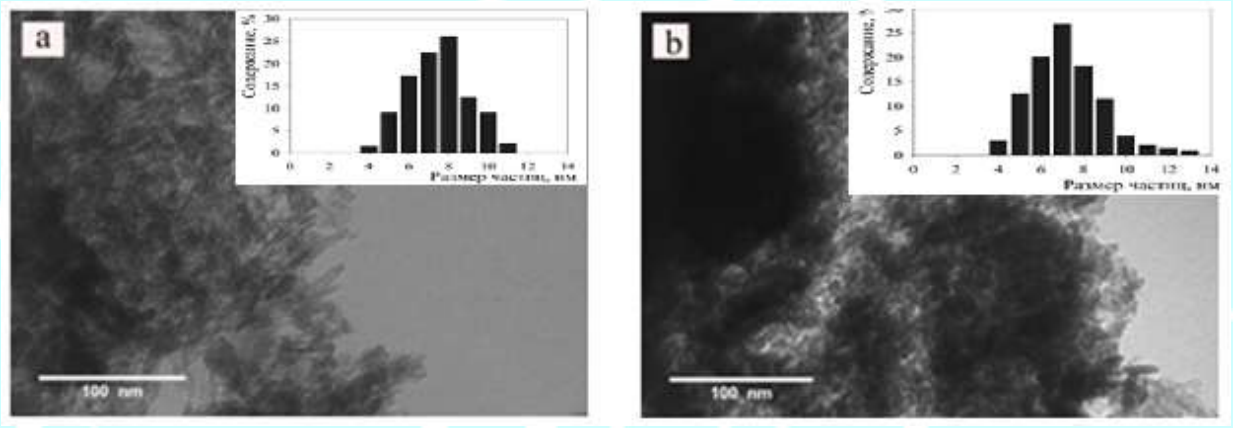


2-расм. Регенерацияланган турли таркибли Co-Fe-B-Zr/ЮКЦ катализаторларнинг ПЭМ микрофотографлари %: a – 3%B-2%Zr; b – 5%B-0.5%Zr

Морфология ва каталитик фаоллик ўртасидаги боғлиқлик. Олинган микроструктуравий маълумотлар катализатор морфологиясининг унинг каталитик хоссаларига бевосита таъсирини намоён этди. Заррачаларнинг кичик ўлчамда бўлиши (10 нм атрофида) CO ва H_2 молекулаларининг сиртдаги адсорбциясини тезлаштиради, бу эса углеводород занжири узайиши учун қулай шароит яратади. Шунингдек, цирконийнинг қўшилиши катализатор сиртидаги кислород марказларини барқарорлаштириб, кобальтнинг тикланиш даражасини оширади.

Натижада, Co–Fe–B–Zr/ЮКЦ тизими юқори дисперсияли, пораси очиқ ва электрон жадаллиги юқори бўлган фаол марказларга эга материал сифатида тавсифланди. Бундай морфология катализаторнинг узоқ муддатли барқарор ишлашини ҳамда синтез-газдан пентан–нонандекан оралиғидаги углеводородларни юқори селективлик билан ҳосил қилиш имконини берди.

ISSN 3030-3907



2-расм. Регенерацияланган турли таркибли Co-Fe-B-Zr/ЮКЦ катализаторларнинг ПЭМ микрофотографлари %: a – 3%B-2%Zr; b – 5%B-0.5%Zr

ТАЖРИБА НАТИЖАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ МУҲОКАМАСИ

Синтез-газдан юқори молекуляр углеводородлар олиш учун мўлжалланган катализатор тайёрлаш усулининг реакция унумига таъсири. Синтез-газдан (CO + H_2) юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш жараёнида катализаторнинг физик-кимёвий хусусиятлари ва тайёрлаш усули реакциянинг самарадорлигига ҳал қилувчи таъсир кўрсатади. Юқори каталитик фаолликка эга бўлган катализаторлар фаол марказларнинг тузилиши, металл заррачаларнинг тақсимланиши ва носитель билан ўзаро таъсирига кўра фарқ қилади. Шу боис, катализаторни тайёрлаш методологиясини тўғри танлаш реакцияда юқори конверсия ва селективликни таъминлашда муҳим омил ҳисобланади.

Ҳароратнинг катализатор фаоллиги ва маҳсулотлар унумига таъсири. Синтез-газдан (CO + H_2) юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш жараёнида ҳарорат, босим ва катализатор тайёрлаш усули реакциянинг боришига катта таъсир кўрсатади. Тажрибаларда турли усулда — 1, 2 ва 3 марта кетма-кет юттириш орқали тайёрланган катализатор намуналари ўзаро солиштирилди.

Ис гази конверсиясининг ҳароратга боғлиқлиги. 3-расмда келтирилган маълумотларга кўра, бутун ҳарорат интервалида (160–200 °C) уч марта юттиришда тайёрланган катализатор намунаси анча фаоллик кўрсатган. Ундаги CO конверсияси бошқа иккита (бир ва икки марта юттирилган) намуналарга нисбатан 5–10 % га юқори бўлган. Бир ва икки марта юттиришда тайёрланган катализаторлар фаоллиги ўзаро деярли фарқ қилмаган.

Бу натижа цирконий модификаторининг катализатор сиртида фаол марказлар сонини кўпайтириши ва металл заррачаларининг тикланиш қобилиятини яхшилаши билан изоҳланади. Натижада синтез-газнинг CO

ISSN 3030-3907

молекулалари сиртга самарали адсорбцияланиб, гидрогенланиш жараёни фаоллашган.

Метан ҳосил бўлиши ва унинг ҳарорат билан ўзгариши. 4-расмда турли катализаторлар учун метан (CH_4) ҳосил бўлиши унумининг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Паст ҳароратлар оралиғида (160–180 °C) барча намуналарда метан ҳосил бўлиши деярли бир хил бўлган: 160 °C да — 1 г/м³; 180 °C да — 5–6 г/м³.

Бироқ, ҳарорат 200 °C гача кўтарилганда, 1 марта юттиришда тайёрланган катализаторда метан ҳосил бўлиши кескин ўсиб, 30 г/м³ га етган. Бу кўрсаткич 2 ва 3 марта юттирилган намуналардаги 20–22 г/м³ кўрсаткичларга нисбатан анча юқори.

Метан ҳосил бўлишининг ортиши катализатор сиртидаги металл марказларнинг юқори концентрацияси ва уларнинг ҳаддан зиёд гидрогенланиш фаоллиги билан боғлиқ. Демак, юттириш босқичлари кўпайтирилганда фаол марказлар мувозанатли тақсимланиб, ортиқча гидрогенланиш чекланади, бу эса узун занжирли углеводородлар ҳосил бўлиш селективлигини оширади.

Газсимон углеводородлар (C_2–C_4 ва C_2–C_4=) ҳосил бўлиши. 5-расмда этан, пропан, бутан ҳамда этилен, пропен ва бутенлар ҳосил бўлиши унумининг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Барча учта катализатор намунасида бу фракциялар ҳосил бўлишида катта фарқ кузатилмаган. 160 °C да ушбу углеводородлар чиқишда фақат қолдиқ миқдорларда аниқланган. Ҳарорат оширилиши билан уларнинг ҳосил бўлиш унуми босқичма-босқич ўсиб борган ва 200 °C да 10–13 г/м³ гача етган. Бу тенденция углеводород занжири узайиши билан бирга, қўшимча дегидрогенланиш реакцияларининг фаоллашиши билан изоҳланади.

Суюқ углеводородлар (C_5^+) унумининг ҳароратга боғлиқлиги. 6-расмда суюқ синтетик углеводородлар (C_5^+ фракциялар) унумининг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Экспериментал натижаларга кўра, ҳарорат ошиши билан суюқ фракциялар ҳосил бўлиши аввал ортади ва 190 °C да максимум қийматга етади.

Оптимал ҳароратда (190 °C) суюқ синтетик углеводородлар унуми қуйидагича аниқланди:

1 марта юттирилган катализаторда — 136 г/м³, 2 марта юттирилганда — 140 г/м³, 3 марта юттирилганда — 145 г/м³.

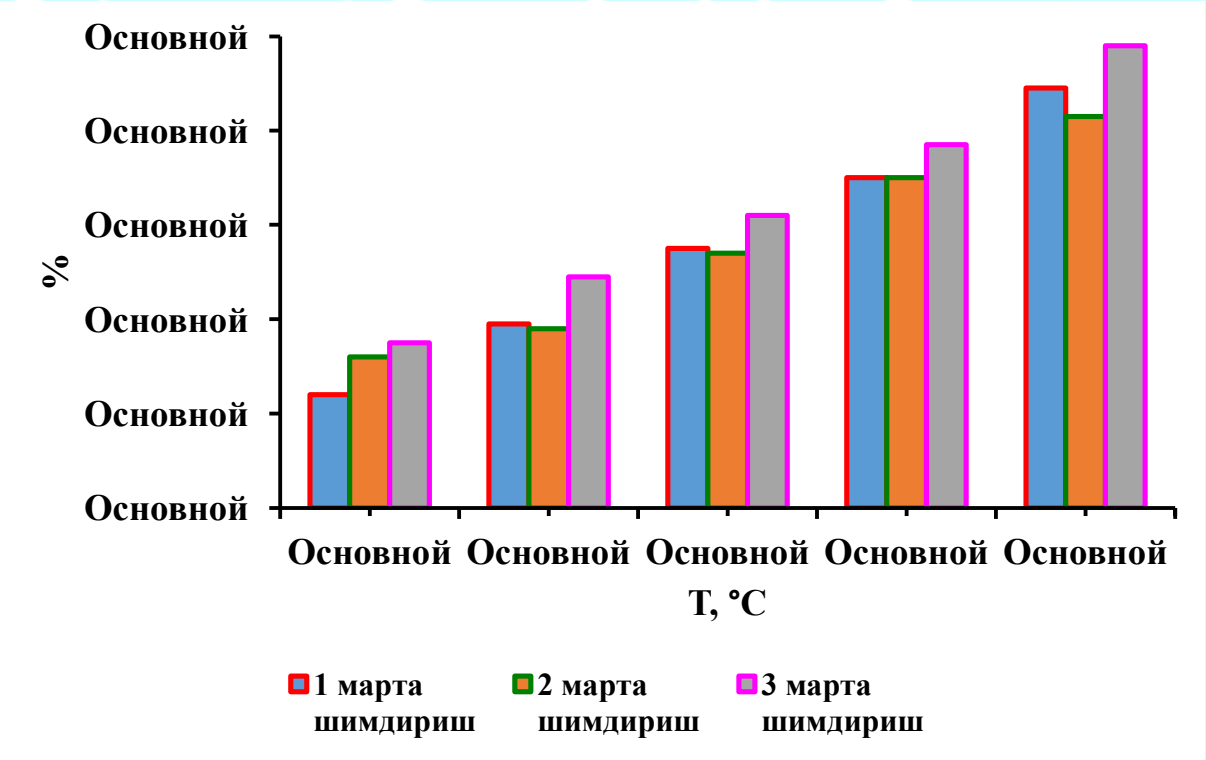
Бу натижалар кўп босқичли юттириш усули катализаторда фаол марказларнинг мувозанатли тақсимланишини ва реакция маҳсулотларининг селективлигини оширишини тасдиқлайди. Цирконий қўшилган ҳолда тайёрланган катализатор фаол марказларнинг оксидланишини чеклаб,

ISSN 3030-3907

уларнинг тикланишини енгиллаштиргани сабабли углерод занжир узайиши учун қулай термодинамик шароит яратилган.

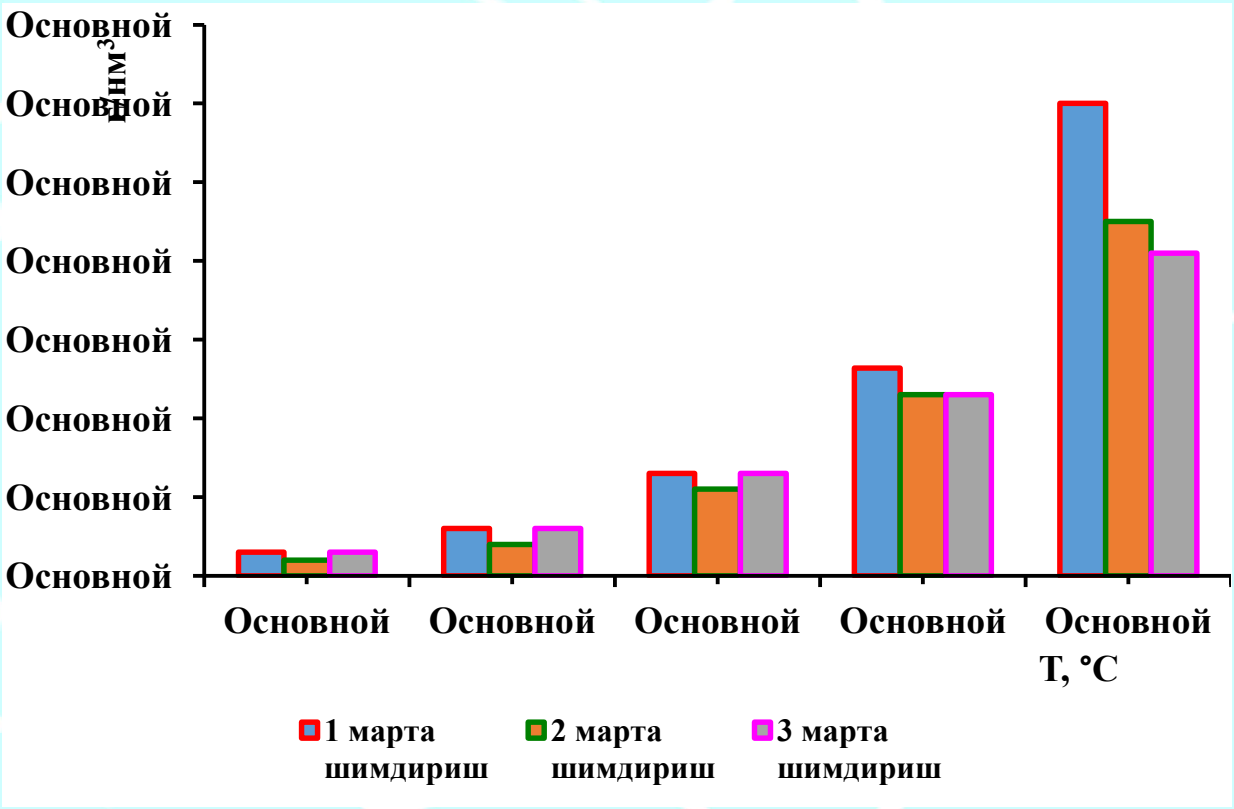
Шундай қилиб, тадқиқот натижаларига кўра: уч марта кетма-кет юттириш усули билан тайёрланган катализатор энг юқори CO конверсияси ва C_5^+ фракциялар учун селективликка эга бўлган; метан ҳосил бўлиши паст бўлиб, суюқ углеводородлар унуми максимал қийматга етган; реакция учун оптимал ҳарорат — 190 °C деб аниқланди.

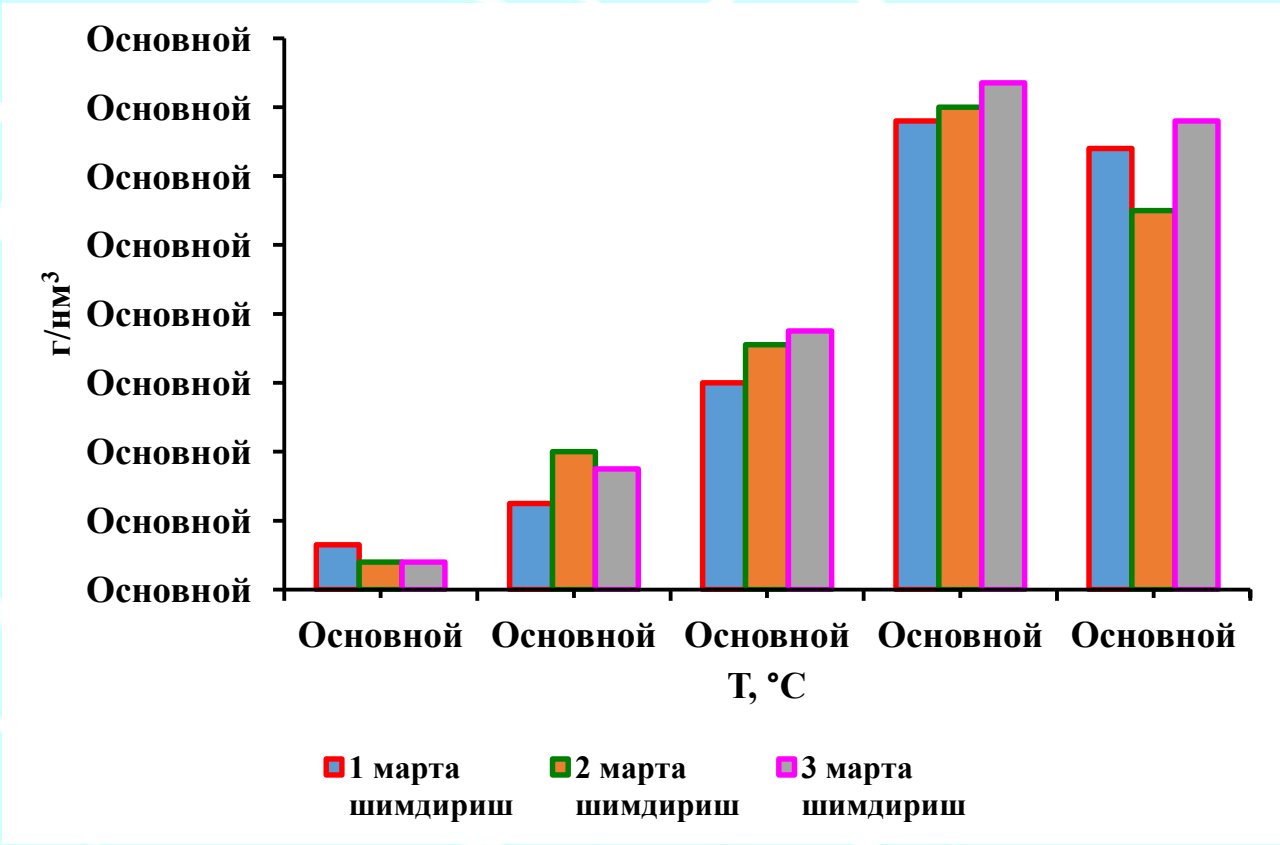
Бу натижалар катализатор тайёрлаш усули ва реакция параметрларини тўғри танлаш Фишер–Тропш синтези жараёни самарадорлигини кескин оширишини исботлайди.



3-расм. Ис гази конверсиясининг синтез ҳароратига боғлиқлиги

ISSN 3030-3907


Основной
Основной
Основной



6-расм. Суюқ синтетик углеводородлар унумининг синтез ҳароратига боғлиқлиги

Синтез-газдан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олишда селективлик ва маҳсулот тақсимоти. Синтез-газдан ($CO + H_2$) суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлиши жараёнида катализаторнинг селективлиги унинг фаол марказларининг хусусияти, металл заррачаларнинг тақсимланиши ва тайёрлаш усули билан чамбарчас боғлиқдир. Бу омиллар реакция маҳсулотларининг тақсимотига — хусусан, метан ва узун занжирли углеводородлар нисбатига сезиларли таъсир кўрсатади.

Метан ҳосил бўлишига нисбатан селективлик. Эксперимент натижаларига кўра, ис гази ва водороддан суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлишида метан ҳосил бўлишига нисбатан селективлик бутун ҳарорат оралиғида деярли ўзгаришсиз қолган. Барча турдаги катализаторлар учун бу кўрсаткич 6–7 % даражасида сақланган.

Бу ҳолат катализаторнинг фаол марказларида метанатизация реакциясининг чекланганлигини, яъни ортиқча гидрогенланиш жараёнининг камайганини кўрсатади. Цирконий қўшилган ҳолда тайёрланган катализаторларда металл марказларининг тикланиш даражаси юқори бўлгани сабабли, улар асосан C–C занжир узайиши реакцияларини фаоллаштирган. Шунинг учун метан ҳосил бўлиши паст даражада бўлиб қолган.

ISSN 3030-3907

Юттириш босқичлари кўпайтирилганда метан ҳосил бўлишига нисбатан селективлик сезиларли даражада ўзгармаган, бу катализатор сиртидаги гидрогенланиш фаол марказларининг барқарор тақсимланганлигини тасдиқлайди.

Изотўйинган углеводородлар ҳосил бўлиши. Юттириш сони камайганда, яъни катализатор тайёрлашнинг 1 босқичли усулида, ҳосил бўлган изотўйинган углеводородлар (парафинлар) нисбати кескин ошгани кузатилди. Бу ҳолатда маҳсулот таркибидаги изопарафинлар миқдори икки бараваргача ўсиб, 33 % гача етган.

Кўп босқичли (уч марта) юттириш усулида тайёрланган катализаторларда бу кўрсаткич паст бўлиб, изотўйинган углеводородлар миқдори 15–16 % атрофида сақланган. Бу ҳолат цирконий қўшилган катализаторларда актив марказлар мувозанатли тақсимланиб, углеводородлар занжири узайиши реакциялари устунлик қилишини англатади.

Катализатор функциясининг барқарорлиги. Тажрибалар шуни кўрсатдики, катализатор тайёрлаш усули ўзгариши билан унинг асосий каталитик функциялари — яъни CO адсорбцияси, H_2 диссоциацияси ва углеводород занжири узайиши — сифат жиҳатдан ўзгармаган. Барча ҳолатларда катализаторлар фаоллигини узоқ муддатли реакция шароитида ҳам сақлаб қолган, бу эса уларнинг термик ва механик барқарорлигини тасдиқлайди.

Шундай қилиб, юттириш босқичларини оптималлаштириш катализаторнинг морфологиясини барқарорлаштиради, фаол марказлар сонини мувозанатли тақсимлайди ва метан ҳосил бўлишига нисбатан селективликни паст даражада ушлаб туриб, узун занжирли суюқ углеводородлар ҳосил бўлишини максималлаштиради.

1-жадвал

Катализаторни тайёрлаш усулининг синтез кўрсаткичига таъсири

Юттириш-лар сони усули	$T_{олп}$ °C	K_{CO}> %	Унум, г/м^3				S_{CH4} %	$S_{СУЮҚ}$ СИНТЕТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР %
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2		
1 марта	190	74	14	10	139	16	8	86
2 марта	190	75	12	9	141	14	7	87
3 марта	190	81	11	9	147	13	6	88

ISSN 3030-3907

2-жадвал

Ккатализаторни тайёрлаш усулининг катализат таркибига таъсири

Юттиришлар сони	Суюқ синтетик углеводородлар таркиби.%			Тўйинган углеводородлар таркиби, %		
	олефины	н-алканы	и-алканы	C_5—C_{10}	C_{11}-C_{18}	C_{19+}
1 марта	9	60	35	64	36	8
2 марта	9	64	31	59	35	11
3 марта	9	76	19	42	44	19

Катализатор тайёрлаш тартибининг синтез натижаларига таъсири

Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, синтез-газдан (CO + H_2) юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш учун мўлжалланган катализаторларни тайёрлашда юттириш босқичлари сони реакция самарадорлигига сезиларли таъсир кўрсатади. Тайёрлаш жараёнини соддалаштириш, яъни юттириш босқичлари сонини камайтириш, катализаторнинг умумий фаоллигини ва маҳсулот тақсимотини маълум даражада ўзгартиради.

Тадқиқот натижаларига кўра, тайёрлаш тартиби соддалаштирилганда: катализаторнинг фаоллиги бир оз пасаяди; мақсадли суюқ синтетик углеводородлар (C_5^+) ҳосил бўлишидаги унум ва селективлик камаяди; ҳосил бўлган углеводородларнинг ўртача молекуляр массаси пасаяди; аммо метан ҳосил бўлиши селективлиги деярли ўзгаришсиз ҳолда сақланиб қолади (6–7 % атрофида).

Бу тенденция катализатор сиртида фаол марказларнинг тақсимланиши ва уларнинг ўзаро таъсиридаги ноаниқлик билан изоҳланади. Яъни, юттириш босқичлари сони қисқарганда, фаол металл заррачаларнинг бир қисми носитель сиртида йирик агломератлар ҳосил қилади, бу эса CO адсорбция майдонини камайтиради ва углеводород занжири узайиши реакциясининг самарадорлигини пасайтиради.

Изомерланиш қобилияти ва сирт хусусиятлари. Шу билан бирга, юттириш босқичлари сони камайтирилганда **20%Co–20%Fe–5%B–1.5%Zr/ЮКЦ** таркибли катализаторда изомерланиш реакциялари фаоллашгани кузатилди. Бу ҳолат, катализатор сиртининг умумий кислоталилигида сезиларли ўзгариш кузатилмаган бўлса-да, унинг изомерланиш қобилиятининг ошиши билан тавсифланди.

Бу жараённи икки омил билан изоҳлаш мумкин:

Металл заррачаларнинг кичик агломератлари сиртда янги қирралар ва дефект нуқталар ҳосил қилиб, изомеризация реакцияларига мос фаол марказлар сонини кўпайтирган; цирконий модификаторининг таъсирида

ISSN 3030-3907

металл–носитель ўзаро таъсири мувозанатлашиб, кобальт ва темирнинг электрон зичлигидаги локал ўзгаришлар олефин изомеризациясини енгиллаштирган.

Натижада, ютториш босқичлари сони камайиши катализаторнинг умумий фаоллигини ва мақсадли суюқ маҳсулотлар ҳосил бўлиш селективлигини бир оз пасайтирса-да, изомерланган углеводородларнинг нисбатини ошириш орқали маҳсулот таркибининг структуравий хилма-хиллигини таъминлайди.

Шундай қилиб, катализатор тайёрлашнинг соддалаштирилган усули суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлиши самарадорлигини маълум даражада камайтирган бўлса-да, изомерланиш реакцияларининг фаоллашиши ҳисобига маҳсулотнинг таркибий мувозанати яхшиланган. Шу боис, амалиётда катализатор тайёрлаш усулини танлашда реакциянинг мақсадидан келиб чиқиб — ёки юқори молекуляр, узун занжирли фракциялар ҳосил қилиш, ёки структуравий изомерларни кўпайтириш устувор бўлишига қараб технология мослаштирилиши лозим.

3-жадвал

Промотор таркибининг углеводородлар синтези кўрсаткичларига таъсири

Таркиби Zr, %	$T_{опт}$, °C	K_{CO}, %	**Унум,** г/м³•соат				S_{CH4} %	$S_{пентан}$ ва ундан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар %
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2		
1	200	72	21	**20**	**101**	**14**	**15**	**72**
3	**190**	**76**	**14**	9	**138**	**14**	**8**	**87**
5	200	**69**	**18**	21	**105**	10	13	**75**

Катализатор ишлаш кўрсаткичларининг таҳлили. Синтез-газдан ($CO + H_2$) юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш жараёнида катализаторнинг ишлаш самарадорлиги унинг таркибидаги модификатор элементлар миқдори ва уларнинг ўзаро таъсирига боғлиқ. Катализаторда цирконий (Zr) қўшимчаси фаол марказларнинг электрон хусусиятларини, сирт кислород марказларининг фаоллигини ва металл заррачаларнинг тикланиш даражасини белгилайди. Шу сабабли, Zr миқдорини

ISSN 3030-3907

оптималлаштириш реакциянинг мақсадли маҳсулотлари бўлган C_5^+ фракциялар ҳосил бўлишига сезиларли таъсир кўрсатади.

Тадқиқотлар натижаларига кўра, Zr қўшимчасининг миқдори 0,5–3 % оралиғида ўзгартирилганда катализатор фаоллиги ва селективлигида аниқ тенденциялар кузатилди. Цирконийнинг паст миқдорлари (0,5–1 %) катализаторнинг умумий фаоллигини бир оз оширган бўлса-да, юқори молекуляр суюқ углеводородлар ҳосил бўлишидаги селективлик чекланган даражада қолган.

Zr миқдорининг C_5^+ селективликка таъсири. Синтез-газдан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш учун танланган, юқори каталитик фаолликка эга бўлган катализаторларнинг ишлаш кўрсаткичлари 3 ва 4-жадвалларда келтирилган. Натижалардан кўриниб турибдики, цирконийнинг оптимал миқдори 3 % бўлган ҳолда катализатор фаоллиги ва C_5^+ фракциялар учун селективлик энг юқори қийматга етган.

3-жадвал маълумотларига кўра, Zr 3 % бўлган ҳолда катализаторнинг C_5^+ бўйича селективлиги 85 % ни ташкил этган. Солиштириш учун, Zr миқдори 2 % ва 0,5 % бўлган катализаторларда бу кўрсаткич мос равишда 74–75 % даражасида бўлган.

Бу натижалар катализатор таркибидаги цирконийнинг фаол марказларнинг электрон тузилишига ва металл заррачаларнинг тикланиш механизмига ижобий таъсир кўрсатишини кўрсатади. Цирконийнинг оптимал миқдорда қўшилиши металл заррачаларнинг кичик ўлчамдаги ва барқарор тақсимланишини таъминлайди, бу эса синтез-газ молекулаларининг адсорбция ва реакция тезлигини оширади.

4-жадвал

Промотор таркибининг суюқ углеводородлар таркибига таъсири

Zr, %	олефинлар	н-алканлар	и-алканлар	C_5-C_{10}	C_{11}-C_{18}	C_{19+}
1	10	62	33	67	31	8
3	9	60	36	63	34	9
5	8	54	41	65	32	8

Синтез-газдан ($CO + H_2$) юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлишида катализатор модификаторлари (B ва Zr) реакция маҳсулотларининг гуруҳий таркибига маълум даражада таъсир кўрсатади. Аммо айрим компонентлар миқдори цирконий оксиди миқдоридан қатъи назар барқарор сақланади.

Тадқиқотлар натижасига кўра, тўйинмаган этилен қатори бирикмалари (олефинлар) миқдори барча намунада деярли ўзгармаган бўлиб, 8,5–9 %

ISSN 3030-3907

атрофида сақланган. Бу ҳолат синтез-газ конверсиясида асосий реакциялар барқарор механизм бўйича кечаётганини кўрсатади.

Модификатор (фаолликни оширувчи модда) миқдори ортиши билан катализаторнинг изомерлашиш қобилияти кучайгани кузатилди. Ҳусусан, фаол модда миқдори энг юқори бўлган намунада изотузилишли углеводородлар миқдори 40 % ни ташкил этди, бу эса бошқа икки намунадаги 31–33 % кўрсаткичларга нисбатан юқоридир. Бу натижа катализатор сиртидаги металл марказлар электрон табиатидаги ўзгаришлар натижасида изомеризация реакциялари фаоллашганини англатади.

Катализатнинг гуруҳий таркиби ҳам катализатор таркибига катта даражада боғлиқ бўлмаган. Ҳисобот маълумотларига кўра: бензин фракцияси (C_5–C_9) миқдори 60–65 % ни ташкил қилган; қаттиқ тўйинган углеводородлар (C_{20}^+) миқдори 7–8 % атрофида бўлган; олефин ва изомер фракциялар нисбати барқарор сақланган.

Бу маълумотлар 4-жадвалда келтирилган бўлиб, улар катализатор модификатор таркибининг асосий маҳсулотлар гуруҳий тақсимотига сезиларли таъсир кўрсатмаслигини, аммо изомерланиш даражасига таъсир кўрсатишини кўрсатади.

Ис гази ва водород парциал босимларининг юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар синтези кўрсаткичларига таъсири. Ис гази (CO) ва водород (H_2) парциал босимларининг ўзгариши юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлиш жараёнидаги асосий кинетик ва технологик кўрсаткичларга сезиларли таъсир кўрсатади. Бу параметрларнинг таъсирини ўрганиш катта илмий ва амалий аҳамиятга эга, чунки олинган натижалар асосида ис гази ва водороддан суюқ синтетик углеводородлар ҳосил қилиш учун мўлжалланган реакторнинг математик модели ишлаб чиқилади.

Ис гази ва водород парциал босимларининг реакция жараёнига таъсирини ўрганишдан мақсад — синтез-газ таркибидаги $CO:H_2$ нисбатининг ўзгариши билан реакция тезлиги, маҳсулот селективлиги ва углеводород занжирларининг узунлиги ўртасидаги боғланишни аниқлашдир. Бу маълумотлар асосида реактордаги иш шароитларини оптималлаштириш, суюқ маҳсулот чиқишини кўпайтириш ҳамда метан ва енгил фракциялар ҳосил бўлишини камайтириш имкони яратилади.

Тадқиқот ишлари махсус ишлаб чиқилган юкори босимда ишлайдиган каталитик қурилмада амалга оширилди. Газларнинг парциал босимларини аниқ назорат қилиш учун CO ва H_2 алоҳида линиялар орқали реакторга узатилди. Ҳар бир линия пўкакли сарф ўлчагич (ротаметр) билан жиҳозланган бўлиб, бу орқали газ оқимининг миқдори таъминланди.

ISSN 3030-3907

Синтез-газ таркиби тажрибалар давомида ўзгариб борди, яъни CO:H_2 нисбати 1:4 дан 4:1 гача бўлган кенг диапазонда ўзгартирилди (1-жадвал). Бу орқали реакциядаги парциал босимлар нисбатининг конверсия даражаси, селективлик ва маҳсулот тақсимотига таъсири тадқиқ этилди.

CO:H_2 нисбати 1:2–1:3 оралиғида бўлган ҳолларда реакция фаоллиги ва суюқ маҳсулотлар ҳосил бўлиш селективлиги энг юқори қийматларга эришди. Бу шароитда пентан, гексан, гептан, октан ва нонадекан каби юқори молекуляр углеводородлар ҳосил бўлиши устувор бўлди. Водороднинг ҳаддан ортиқча миқдори реакцияни метан ҳосил бўлиши йўналишига бурса, ис газининг ортиқча миқдори катализатор юзасида углероднинг тўпланишига ва унинг фаоллигининг пасайишига сабаб бўлди.

Олинган экспериментал маълумотлар ис гази ва водород парциал босимлари нисбати синтетик суюқ углеводородлар ҳосил бўлиш жараёнининг асосий параметри эканлигини тасдиқлади. Шу боис CO:H_2 нисбати 1:2–1:3 атрофида ушлаб турилган шароит реакциянинг максимал самарадорлигини таъминлайди. Ушбу натижалар кейинчалик реакторнинг математик моделини яратишда ва реакция кинетикасини ҳисоблашда қўлланилди.

1-жадвал

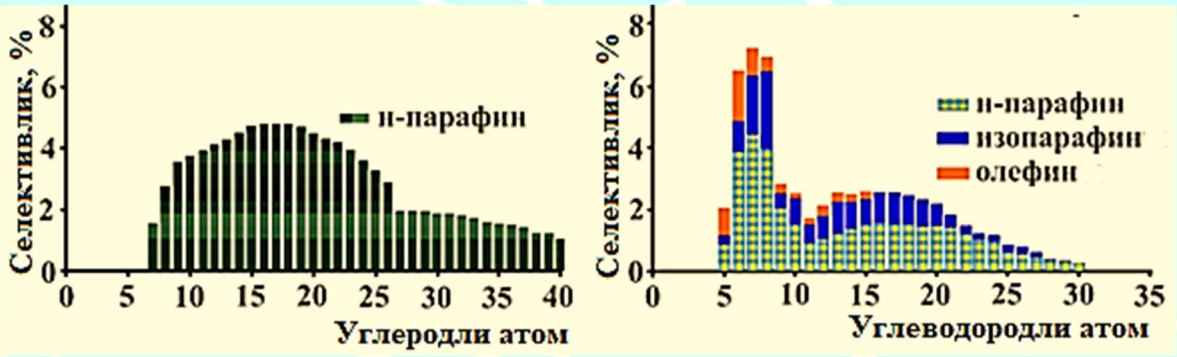
Ис гази ва водород парциал босимнинг синтез кўрсаткичларига таъсири бўйича тажрибалар ўтказиш схемаси

T=190°C, ҳажмий тезлик 2000 соат$^{-1}$

№	P, МПа		∑берилган., МПа	Сарфи,		% CO хомашё	CO:H_2
	CO	H_2		CO	H_2		
1	0.5	0.5	1.0	10.8	11.4	54	1:1
2	0.5	1.0	1.5	7.2	14.4	37	1:2
3	0.5	1.5	2.0	5.9	15.8	29	1:3
4	0.5	2.0	2.5	4.8	16.8	25	1:4
5	1.0	0.5	1.5	14.4	8.2	68	2:1
6	1.5	0.5	2.0	15.9	5.6	78	3:1
7	2.0	0.5	2.5	16.5	4.7	81	4:1

Пентан ва ундан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородларнинг молекуляр-масса тақсимоти

ISSN 3030-3907



2-расм. Синтез-газдан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар олиш учун танланган юқори каталитик фаолликка эга бўлган синтез-газдан юқори молекуляр углеводородлар олиш учун мўлжалланган катализаторлар иштирокида олинган C_{5+} углеводородларнинг молекуляр-масса тақсимоти: a - Co-Fe-Ni-ZrO_2/ЮКЦ; b - Танланган, таркибида 6,5% кобальт.

Синтез-газ (CO + H_2) дан юқори молекуляр суюқ синтетик углеводородлар ҳосил қилиш жараёнида катализатор таркибида цеолитларнинг қўлланилиши катта самара беради. Цеолитли ташувчилар каталитик тизимнинг тузилишини мувозанатлаштириб, металл марказларнинг тақсимланиш даражасини оширади ҳамда реакция маҳсулотларининг углеводород занжири узунлигини кенгайтиради. Шу сабабли, бундай катализаторлар молекуляр-масса тақсимоти тенгламасига бўйсунмайдиган, яъни назарий Фишер-Тропш тақсимоти моделидан оғишадиган юқори молекуляр маҳсулотларни ҳосил қилиш имконини беради.

Цеолитлар ўзининг юқори бўшлиқли (мезо- ва микроғовакли) тузилиши орқали катализаторда фаол металл ионлар — асосан кобальт, темир ва никельнинг бир текис тақсимланишини таъминлайди. Бу эса реакция жараёнидаги массалар алмашинувини енгиллаштиради ва ҳосил бўлаётган углеводород радикалларининг десорбция жараёнини тезлаштиради. Натижада пентан ва ундан юқори молекуляр парафин ҳамда олефин углеводородларнинг ҳосил бўлишига шароит яратилади.

Тадқиқотлар натижалари шуни кўрсатдики, танланган юқори каталитик фаолликка эга бўлган цеолитли катализаторлар асосан суюқ синтетик углеводородлар ҳосил бўлишига олиб келади. Реакция маҳсулотлари таркибининг асосий қисмини C_5–C_{18} оралиғидаги углеводородлар ташкил этади.

Цеолитли катализаторлар учун C_5–C_{18} фракциядаги углеводородларни ҳосил бўлишида селективлик 46–49 %, композицион (яъни металл компонентлар билан модификацияланган) катализаторларда эса 62,6 % ни ташкил этди.

ISSN 3030-3907

Юттириш усули орқали металл компонентлар (Co, Fe, Ni ва Zr) ташувчи сиртига капилляр кучлар ёрдамида сингдирилади. Лекин бу жараёнда металл ионлари ғовак тузилиш ичида нотекис тақсимланиши ёки баъзан ғовакларни қисман ёпиб қўйиши мумкин. Шунинг натижасида газ ва суюқ реагентларнинг фаол марказларга кириши қийинлашади, бу эса диффузия чекловларини кучайтиради.

Бундан ташқари, катализаторни ишлатиш жараёнида кобальтнинг бир қисми ташувчидаги алюминий оксиди билан мураккаб оксид бирикмалар ҳосил қилиб, тикланиши қийин бўлган Co–Al–O фазаларини вужудга келтиради. Бу фаза катализаторнинг фаол марказларини пассивлаштиради ва унинг каталитик фаоллигини камайтиради. Шу сабабли, юттириш усули орқали тайёрланган катализаторларда реакция тезлиги ва маҳсулот селективлиги нисбатан паст бўлади.

ХУЛОСА

Ушбу ишда синтез-газдан ($CO+H_2$) пентандан нонадекангача бўлган суюқ синтетик углеводородлар олиш учун тайёрланган Co–Fe–B–Zr асосидаги катализаторларнинг тайёрлаш усули, морфологияси ва иш шароити реакция самарадорлигига қандай таъсир кўрсатиши аниқланди.

Таҳлил усули: Газ ва суюқ маҳсулотлар “Кристаллюкс-4000М” ГХ (катарометр, СаА 3 м×3 мм, 80 °C, He 20 мл/мин) орқали ишончли равишда сифат-миқдорий баҳоланди; ҳисоб-китоблар “Chromatec-Analytic” дастури билан амалга оширилди.

Тайёрлаш методологияси: юттириш (impregnation) босқичларини 3 мартагача кўпайтириш фаол марказларни мувозанатли тақсимлади, агломерацияни камайтирди ва **метанлашувни чеклаб**, C_5^+ ҳосил бўлишини максималлаштирди.

Оптимал ҳарорат: C_5^+ фракция унуми **190 °C** да максимумга етди (≈136→145 г/м³); юқорироқ ёки паст ҳароратларда самара камайди.

Метан селективлиги: бутун диапазонда **≈6–7 %** даражасида паст бўлиб қолди; кўп босқичли юттиришда CH_4 чиқиши янада назоратда сақланди.

Zr промотори: цирконий қўшилиши кислород марказларини барқарорлади, Co тикланишини яхшилади; **≈3 % Zr** атрофи C_5^+ селективлик/унум учун оптимал диапазон сифатида намоён бўлди.

Парциал босимлар: $CO:H_2$ нисбатининг **1:2–1:3** диапазонида конверсия ва C_5^+ селективлиги энг юқори қийматларга эришди; H_2 ортиши метанлашувни, CO ортиши юзавий коксланиш хавфини оширади.

ISSN 3030-3907

Морфология–фаоллик боғланиши: ПЭМда 10 нм атрофидаги юқори дисперсияли заррачалар ва очиқ пора тузилмаси адсорбция/активацияни тезлаштириб, занжир узайишини рағбатлантирди.

Ташувчи/цеолит таъсири: цеолитли (ЮКЦ) тизимлар металл марказларни бир текис жойлаштириб, узун занжирли C_5–C_{18} маҳсулотлар улушини оширди ва идеал Фишер–Тропш тақсимотидан фойдали оғиш берди.

Импрегнация чекловлари: оддий юттиришда диффузион тўсиқлар ва **фаол эмас Co–Al–O фазалари** вужудга келиш эҳтимоли мавжуд; бу ҳолат фаоллик/селективликни чеклаши мумкин.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Snehesh A. S., Mukunda H. S., Mahapatra S., Dasappa S. Fischer-Tropsch route for the conversion of biomass to liquid fuels - Technical and economic analysis // Energy. 2017. T. 130. C. 182-191.
2. Tagomori I. S., Rochedo P. R. R., Szklo A. Techno-economic and georeferenced analysis of forestry residues-based Fischer-Tropsch diesel with carbon capture in Brazil // Biomass and Bioenergy. 2019. T. 123. C. 134-148.
3. Dimitriou I., Goldingay H., Bridgwater A. V. Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. T. 88. C. 160-175.
4. Cheng S., Shang N., Feng C., Gao S., Wang C., Wang Z. Efficient multicomponent synthesis of propargylamines catalyzed by copper nanoparticles supported on metal-organic framework derived nanoporous carbon // Catalysis Communications. 2017. T. 89. C. 91-95.
5. Куйбокаров О. Э. и др. Синтез высокомолекулярных углеродов из синтетического газа при участии Co-Fe-Ni-ZrO2/ВКЦ //Universum: технические науки. – 2021. – №. 12-4 (93). – С. 72-79.
6. Wang X., Meng F., Chen H., Gao F., Wang Y., Han X., Fan C., Sun C., Wang S., Wang L. Synthesis of a hierarchical ZSM-11/5 composite zeolite of high SiO2/Al2O3 ratio and catalytic performance in the methanol-to-olefins reaction // Comptes Rendus Chimie. 2017. T. 20, № 11. C. 1083-1092.
7. Catizzone E., Cirelli Z., Aloise A., Lanzafame P., Migliori M., Giordano G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production // Catalysis Today. 2018. T. 304. C. 39-50.
8. Zhao X., Wang L., Li J., Xu S., Zhang W., Wei Y., Guo X., Tian P., Liu Z. Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity // Catalysis Science & Technology. 2017. T. 7, № 24. C. 5882-5892.

ISSN 3030-3907

9. Han L., Zhao X., Yu H., Hu Y., Li D., Sun D., Liu M., Chang L., Bao W., Wang J. Preparation of SSZ-13 zeolites and their NH3-selective catalytic reduction activity // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. T. 261. C. 126-136.
10. Bohstrom Z., Arstad B., Lillerud K. P. Preparation of high silica chabazite with controllable particle size // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. T. 195. C. 294-302.
11. Bohstrom Z., Lillerud K. P. Crystal growth kinetics of unseeded high silica chabazite // Journal of Crystal Growth. 2018. T. 498. C. 154-159.
12. Zhang M., Xu S., Wei Y., Li J., Wang J., Zhang W., Gao S., Liu Z. Changing the balance of the MTO reaction dual-cycle mechanism: Reactions over ZSM-5 with varying contact times // Chinese Journal of Catalysis. 2016. T. 37, № 8. C. 1413-1422.
13. Pinilla-Herrero I., Olsbye U., Marquez-Alvarez C., Sastre E. Effect of framework topology of SAPO catalysts on selectivity and deactivation profile in the methanol-to-olefins reaction // Journal of Catalysis. 2017. T. 352. C. 191-207.
14. Zhu J., Li Y., Muhammad U., Wang D., Wang Y. Effect of alkene co-feed on the MTO reactions over SAPO-34 // Chemical Engineering Journal. 2017. T. 316. C. 187-195.
15. Zhong S., Song S., Wang B., Bu N., Ding X., Zhou R., Jin W. Fast preparation of ERI-structure AlPO-17 and SAPO-17 in the presences of isomorphous and heterogeneous seeds // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. T. 263. C. 11-20.
16. Losch P., Pinar A. B., Willinger M. G., Soukup K., Chavan S., Vincent B., Pale P., Louis B. t. H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis // Journal of Catalysis. 2017. T. 345. C. 11-23.
17. Bobomurodova, S.Y., et al. Catalytic aromatization of oil satellite gases//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(5), стр. 3031–3039.
18. Mamadoliev, I.I., et al.. Synthesis of high silicon of zeolites and their sorption properties//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 703–709.
19. Mamadoliev, I.I., et al. Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(3), стр. 6807–6813
20. F N Temirov, et al. Hydrothermal synthesis of zeolite HSZ-30 based on kaolin //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – Т. 839. – №. 4. – С. 042099.

ISSN 3030-3907

21. Khamroyev, J.K., et al. Mechanical activation of Navbahorsk bentonite and its textural and adsorption characteristics//News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences, 2022, 1(451), стр. 167–174.
22. Sarimsakova, N.S., et al. Kinetics and mechanism of reaction for producing ethyl acetate from acetic acid//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 373–382.
23. Omanov, B.S., et al. Optimization of vinyl acetate synthesis process//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(1), стр. 231–238
24. Omanov, B.S., et al. Vinyl acetate production technology//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(3), стр. 4923–4930
25. Aslanov, S.C., et al. Catalytic synthesis of C2-C4-alkenes from dimethyl ether// International Journal of Engineering Trends and Technology, 2021, 69(4), стр. 67–75
26. Bukhorov A. Q., et al. Catalyst deactivation in synthesis of olefins below methanol //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2432. – №. 1. – С. 050010.
27. Bukhorov A. Q., et al. Conversion of dimethyl ether to lower olefines //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2432. – №. 1. – С. 050011.
28. Bukhorov A. Q., et al. Kinetic laws of dimethyl ether synthesis in synthesis gas //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2432. – №. 1. – С. 050012.
29. Bukhorov A. Q., et al. Direct extraction of dimethyl ether from synthesis gas //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2432. – №. 1. – С. 050013.
30. Sarimsakova N., et al.. Investigation of the adsorption properties of the sorbent obtained in the process of modification of clinoptilothite in the purification of natural gas from sulfur compounds //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 383. – С. 04014.
31. Kholmirzaeva K. N., et al.. Study of kinetical laws of process of the catalytic synthesis of nanocarbon from methane //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 383. – С. 04015.
32. Sarimsakova N., et al. Investigation of adsorption processes of sulfur compounds with natural gas in modified forms of clinoptilotite //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – Т. 2789. – №. 1.

ISSN 3030-3907

33. Omanov B. et al. Optimizing vinyl acetate production process and selecting of appropriate reactor type //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – T. 2789. – №. 1.
34. Omanov B. et al. Energy and resource saving technology of vinylacetate production from acetylene //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – T. 2789. – №. 1.
35. Ortikov N. et al. Study of methane carbonate conversion process in fixed catalyst layer in different membrane reactors //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – T. 402. – C. 14013.
36. Shukurov B., et al. Catalyst selection for the catalytic dehydroaromation reaction of methane //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.
37. Ibraheem Shelash Al-Hawary S. et al. Synthesis of N, N′-alkylidene bisamides and Suzuki–Miyaura coupling reaction derivatives with Pd organometallic catalyst anchored to channels of mesoporous silica MCM-41 //Scientific Reports. – 2024. – T. 14. – №. 1. – C. 7688.
38. Parsaee F. et al. Co-Fe dual-atom isolated in N-doped graphydine as an efficient sulfur conversion catalyst in Li-S batteries //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – T. 988. – C. 174136.
39. Shukurov B. et al. Characteristics of mesoporous aluminosilicate obtained from Navbahor bentonite for the process of obtaining benzene homologues flavoring methane //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3244. – №. 1.
40. Mamadoliev I. et al. Enrichment and modification of bentonite clay processes influence on structural characteristics //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3244. – №. 1.
41. Egamberdiyev N., et al. Thermodynamics and kinetics of the process of preparation of alkenes from dimethyl ether //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3244. – №. 1.
42. Sarimsakova N., et al.. Chemical changes in the structure as a result of mechanical activation of clinoptilolite //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.
43. Shukurov B., et al. Catalyst selection for the catalytic dehydroaromation reaction of methane //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.
44. Nurbek O. et al. Dependence of the product yield in the conversion of methane to carbonate on the type of reactor intended for receiving synthesis gas by converting methane //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.

ISSN 3030-3907

45. Ortikov N. et al. Study of the kinetic laws of the conversion reaction of a mixture of water vapor, carbonate anhydrium and methane into synthesis gas //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.
46. Tursunova N., et al. Modification and functionalization of mesoporous carbon //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2024. – T. 3045. – №. 1.
47. Mahmoud M. M. A. et al. Fabrication of CF/WS2/MoS2 Composite Counter Electrodes for Enhancing Efficiency in Fiber-Shaped Dye-Sensitized Solar Cells (FDSSCs) //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – C. 177276.
48. Yuldasheva S. et al. Enhanced tetracycline degradation in pharmaceutical wastewater via S-scheme photocatalysis using graphydine quantum dots/Janus MoSSe heterostructures //Journal of Water Process Engineering. – 2024. – T. 68. – C. 106470.
49. Abohassan M. et al. Supercritical Extraction of Salicin, Aspirin Precursor, From the Willow Bark, Laboratory Optimization via Response Surface Methodology and Mathematical Modeling //The Journal of Supercritical Fluids. – 2025. – C. 106540.
50. Hayek S. S. Y. et al. High-efficiency fiber-shaped dye-sensitized solar cells with cost-effective ZnCo2O4/Carbon fiber counter electrodes for low-light environments //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2025. – T. 192. – C. 109432.

ISSN 3030-3907