ISNN 3030-3907

2026
JUNE
ISSUE - 6
VOLUME -4

DEVELOPMENT OF SCIENCE

scientific journal



Development of science

Ilmiy jurnal

IYUN 2026
Issue - 6, VOLUME – 4

ISSN 3030 -3907

Ilmiy jurnal OAK rayosatining 2024 yil 27 sentabrdagi 361-son qaroriga asosan 02.00.00 kimyo fanlari hamda 2025 yil 12 fevral 367- son qaroriga asosan 05.00.00 texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) va fan doktori (DSc) ilmiy darajasiga talabgorlarning dissertatsiya ishlari yuzasidan dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan milliy ilmiy nashrlar ro‘yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR:
Temirov Alisher Hoshim o‘g‘li – texnika fanlari falsafa doktori (PhD),Dotsent.
TAHRIRIYAT KENGASH RAISI:
Fozilov Sadriddin Fayzullayevich – texnika fanlari doktori, professor
TAHRIRIYAT KENGASH A’ZOLARI

TEXNIKA FANLARI/ TECHNICAL SCIENCES/ ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Bozorov G‘ayrat Rashidovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Abdurahmonov Olim Rustamovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Adizov Bobur Zamirovich
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti, professor
Hayitov Ruslan Rustamjonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Jumayev Qayum Karimovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Berdiyev Dorob Murodovich
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti, professor
Maxmudov Rafiq Amonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Tilloyev Lochin Ismatilloyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Raxmonov Qahramon Sanakulovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Barakayev Nusratullo Rajabovich
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti, professor.
Jo‘rayev Xayrullo Fayziyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Panoyev Erali Rajabboyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Ataullayev Sherzod Nabiullyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Murodov Malik Negmurodovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Axmedova Ozoda Bahronovna
Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat Texnika Universiteti.
Safarov Bahri Jumayevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Xaydarov Axtam Amonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Safarov Jasur Alijon o‘g‘li
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.

KIMYO FANLARI/ CHEMICAL SCIENCES/ ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Axmedov Voxid Nizomovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Umarov Baqo Bafoyevich
Buxoro Davlat Universiteti, professor
Kodirov Abduaxad Abduraximovich
Qarshi davlat Universiteti, professor
Qurbonov Mingniqul Jumagulovich
Qarshi davlat Universiteti, dotsent
Turemuratov Sharibay Naurizbaevich
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Qoraqalpog‘iston bo‘limi Bosh ilmiy kotibi, professor
Tursunov Kaxor Shonazarovich
Qarshi davlat Universiteti, professor
Do‘stov Hamro
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor
Panoyev Nodir Shavkatovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Olimov Bobur Bahodir o‘g‘li
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Kasimov Sherzod Abduazimovich
Termiz Davlat Universiteti, professor.
Aliqulov Rustam Valiyevich
Termiz Davlat Universiteti, professor
Tropov Xamza Tursunovich
Samarqand Davlat Universiteti, professor

IQTISODIYOT FANLARI/ ECONOMICS/ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Nizamov Aslitdin Badreddinovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Boboyev Akmal Choriyevich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Ergashxojayeva Shaxnoza Djasurovna
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, professor
Saidaxmedova Nodira Ilxomovna
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, professor
Muxsinov Bekzod Toxirovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Shakarov Qulmat Ashirovich
Renessans ta'lim universiteti,dotsent.
Jumaeva Zulfiya Qayumovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Norova Salomat Yusupovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Avezova Shaxnoza Maxmudjonovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Jalilov Jamshid G‘anijonovich
Toshkent davlat iqtisodiyot universiteti, dotsent
Xasanova Gulruh Djumanazarovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.

PEDAGOGIKA FANLARI/ PEDAGOGICAL SCIENCES / ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Siddiqova Sadoqat G‘afforovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Zoyirov Erkin Xalilovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, DSc, professor
Gaffarov Feruz Hasanovich
Puchon Universiteti, *professor*
Ruziyev Davron Yuldashevich
Buxoro Davlat Universiteti, professor
Muradova Firuza Rashidovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Yunusova Gulandon Samiyevna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
To‘xtayeva Zebo Sharifovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, professor.
Navro‘zova Gulchixra Nigmatovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Uzoqova Laylo Polvonovna
Buxoro muhandislik – texnologiya instituti, dotsent.
To‘raqulova Marjona Qiyom qizi
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Muradova Zarina Rashidovna
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Murodov Sanjar Aslonovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent.
Shodiyev Jahongir Jo‘raqulovich
Buxoro Davlat Texnika Universiteti, dotsent
Gaffarov Laziz Hasanovich
Buxoro muhandislik – texnologiya instituti, dotsent.

Tahririyat a’zolarning to‘liq ro‘yxati jurnalning www.devos.uz saytida keltirilgan.

Tahririyat hay’ati a’zolarining tarkibini o‘zgartirish hamda qo‘shimcha kiritish yoki tahririyat a’zoligidan chiqarish bosh muharrir tomonidan amalga oshiriladi.

ISSN 3030-3907

Development of science ilmiy jurnali 2024 yil 15 aprel kuni №256445 sonli guvohnoma bilan Davlat ro‘yxatidan o‘tgan.

To‘plam elektron ko‘rinishda (pdf formatida) mualliflarga taqdim etiladi. To‘plamga kiritiladigan maqolalarning mazmuni, ulardagi statistik ma’lumotlar va me’yoriy hujjatlarning to‘g‘riligiga hamda har qanday fikr - mulohazalarga mualliflarning o‘zlari mas’ul hisoblanadilar. Talablarga javob bermaydigan maqolalar to‘plamga kiritilmaydi. Tashkiliy qo‘mita maqola matnini qisqartirish, qisman tuzatish kiritish, seksiyalarga joylashtirish huquqiga ega.

ISSN 3030-3907

METANNI KATALITIK OKSIXLORLASH ASOSIDA ETILEN OLISH UCHUN KATALIZATOR TANLASH

Musurmonov X.O.
Qarshi davlat texnika universiteti
Quyboqarov O.E.
Qarshi davlat texnika universiteti

Annotatsiya. Ishning nazariy qismi metan C-H bog‘ining faollashuvi, LaCl3/LaOCl katalizatorlarida OCl turidagi faol markazlar, xlorometandan olefinlar hosil bo‘lishining gidrokarbon-pul mexanizmi va katalizator deaktivatsiyasi bilan bog‘langan. Eksperimental qismda sobit qatlamli reaktor, xromatografik tahlil, XRD, BET, SEM, NH3-TPD va TG-DTA usullaridan foydalanish tartibi keltirilgan. Taklif etilgan texnologik yechim HCl ning yopiq qayta aylanish konturi, ikki bosqichli reaktor sxemasi, harorat va gaz hajmiy tezligi bo‘yicha optimallashtirish, xlororganik yon mahsulotlar nazorati hamda regeneratsiya rejimlarini o‘z ichiga oladi.

Kalit so‘zlar: Eksperimental qismda sobit qatlamli reaktor, xromatografik tahlil, XRD, BET, SEM, NH3-TPD va TG-DTA usullari.

Аннотация. Теоретическая часть работы связана с активацией связи C-H метана, активными центрами типа OCl в катализаторах LaCl3/LaOCl, гидроуглеродным пульным механизмом образования олефинов из хлорометана и дезактивацией катализатора. В экспериментальной части приведен порядок применения методов твердослойного реактора, хроматографического анализа, ХРД, БЭТ, СЭМ, NH3-ТПД и ТГ-ДТА. Предложенное технологическое решение включает в себя замкнутый контур рециркуляции HCl, двухступенчатую схему реактора, оптимизацию по температуре и объемной скорости газа, контроль хлорорганических побочных продуктов и режимы регенерации.

Ключевые слова: Реактор с твердым слоем в экспериментальной части, хроматографический анализ, методы ХРД, БЭТ, СЭМ, NH3-TPD и ТГ-ДТА.

Abstract. The theoretical part of the work is related to the activation of the methane C-H bond, OCl-type active centers in LaCl3/LaOCl catalysts, the hydrocarbon-pool mechanism for the formation of olefins from chloromethane, and catalyst deactivation. The experimental part describes the procedure for using the fixed-layer reactor, chromatographic analysis, XRD, BET, SEM, NH3-TPD, and TG-DTA methods. The proposed technological solution includes a closed HCl recirculation circuit, a two-stage reactor scheme, optimization by temperature and gas volume velocity, control of organochlorine by-products, and regeneration modes.

ISSN 3030-3907

Keywords: Solid-layer reactor in the experimental part, chromatographic analysis, XRD, BET, SEM, NH3-TPD, and TG-DTA methods.

KIRISH.

Ishda CH4/HCl/O2 nisbatini tanlash, LaCl3-LaOCl turidagi oksixlorlash katalizatorining faol xlor-kislor markazlari, H-SAPO-34 yoki SAPO-34/ZSM-5 turidagi ikkinchi bosqich katalizatorining kislotalik xossalari hamda HCl qayta aylanish konturiga qaratildi. Bu yondashuv xlor sarfini kamaytirish, korroziya xavfini cheklash va xlororganik yon mahsulotlar to‘planishini oldini olish imkonini beradi. Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati bo‘yicha ilmiy muammo shundan iboratki, metan oksixlorlanganda CH3Cl hosil bo‘lishi bilan birga CH2Cl2, CHCl3, CO va CO2 kabi mahsulotlar ham paydo bo‘lishi mumkin. Etilen olishda esa xlorometan oraliq mahsulotining olefinlarga aylanishi gidrokarbon-pul mexanizmi, aromatik metillangan turlar hosil bo‘lishi va mikrog‘ovaklarning koks bilan to‘lishi bilan cheklanadi. Shu sababli selektivlik, barqarorlik va regeneratsiya birgalikda baholanadi.

ADABIYOTLAR TAHLILI.

Tabiiy gaz tarkibida metan ulushi odatda eng yuqori bo‘lib, u gazni qayta ishlash sanoati uchun eng yirik uglevodorod manbai hisoblanadi. Ammo metan molekulasi nisbatan simmetrik, qutblanishi past va C–H bog‘i mustahkam bo‘lgani sababli uning selektiv kimyoviy konversiyasi etan, propan yoki nafta fraksiyalariga nisbatan ancha murakkab kechadi. Sanoatda etilen asosan bug‘li kreking orqali ishlab chiqariladi; bu jarayon yaxshi o‘zlashtirilgan bo‘lsa-da, yuqori harorat, katta issiqlik sarfi va CO_2 emissiyasi bilan tavsiflanadi [17; 41; 49].

Etilenning strategik ahamiyati uning “asosiy neft-kimyo qurilish bloki” sifatidagi rolida namoyon bo‘ladi. Polietilen ishlab chiqarish etilen iste’molining eng katta yo‘nalishlaridan biri bo‘lib, undan tashqari etilen oksid, etilenglikol, stirol, alfa-olefinlar va boshqa mahsulotlar uchun ham etilen zarur. Demak, etilen ishlab chiqarish xomashyo bazasini diversifikatsiya qilish gaz-kimyo komplekslari iqtisodiy barqarorligini ta’minlashda muhim hisoblanadi [42; 43; 49].

Metanni etilenga aylantirish g‘oyasi ayniqsa tabiiy gazga boy hududlar uchun ilmiy-amaliy ahamiyatga ega. Nafta yoki etan importiga tayanmasdan, mahalliy tabiiy gazdan olefinlar olish kimyo sanoatining yuqori qo‘shilgan qiymatli zanjirlarini shakllantirishga xizmat qiladi. Bunda metan resurslari “yoqilg‘i sifatidagi qiymat”dan “kimyoviy xomashyo sifatidagi qiymat” darajasiga o‘tkaziladi. Ushbu yondashuv gazni shunchaki yoqish emas, balki molekulyar darajada maqsadli qayta qurish konsepsiyasiga asoslanadi [50; 52].

ISSN 3030-3907

Metanni etilen manbai sifatida ishlatishda eng asosiy muammo bir bosqichli selektiv konversiyaning qiyinligidir. Metan faollashgandan keyin hosil bo‘lgan metil, metoksi, xlorometil yoki boshqa oraliq turlar maqsadli C–C bog‘i hosil qilishdan oldin chuqur oksidlanish, kraking yoki ortiqcha funksionallashuvga uchrashi mumkin. Shuning uchun zamonaviy tadqiqotlar metanni “to‘g‘ridan-to‘g‘ri etilenga” emas, balki “boshqariladigan oraliq molekula orqali etilenga” aylantirishga e’tibor qaratmoqda [2; 16; 17].

Xlorometan oraliq mahsulotiga asoslangan yo‘l shu jihatdan qiziqarliki, metanning dastlabki faollashuvi CH_3Cl kabi nisbatan reaktivroq C_1 birikmaga o‘tkaziladi. Keyin esa CH_3Cl kislotali mikrog‘ovak katalizatorda C–C bog‘i hosil qiluvchi mexanizm orqali yengil olefinlarga aylantiriladi. Bunday bosqichli yondashuv metanning bevosita inertligini kamaytiradi, lekin jarayonga HCl, O_2 va organoxlor birikmalar bilan ishlash xavfsizligi hamda xlor balansi muammolarini olib kiradi [2–5; 21].

Adabiyotlar tahlili nuqtai nazaridan ushbu paragrafdan kelib chiqadigan asosiy xulosa shundaki, metanni etilenga aylantirish masalasi faqat katalizator tanlash muammosi emas. U xomashyo bazasi, energiya samaradorligi, reaktor konstruksiyasi, mahsulot ajratish, xlor konturi, katalizator regeneratsiyasi va ekologik xavfsizlikning integrallashgan majmuasidir. Shu bois dissertatsiya mavzusida “texnologiyani takomillashtirish” tushunchasi metanni xlorometanga aylantirish bosqichi bilan CH_3Cl dan etilen olish bosqichini yagona material-energiya balansi doirasida bog‘lashni anglatadi [1; 20; 41].

MATERIALLAR VA METODIK YONDASHUV.

$LaCl_3/LaOCl$ asosidagi oksixlorlash katalizatorini tayyorlash metodikasi

Birinchi bosqich katalizatori sifatida $LaCl_3/LaOCl$ tizimi tanlanadi, chunki adabiyotlarda u metanni HCl va O_2 ishtirokida xlorometanga selektiv oksixlorlash uchun istiqbolli katalitik tizim sifatida ko‘rsatilgan [2; 46]. Ushbu tizimning muhim jihati shundaki, faol markazlar faqat $LaCl_3$ yoki LaOCl fazasining o‘ziga emas, balki reaksiya sharoitida shakllanadigan xlorid–oksixlorid muvozanatiga bog‘liq bo‘ladi.

LaOCl prekursorini tayyorlashda lantan nitrat yoki lantan xlorid eritmasi cho‘ktirish agenti bilan ishlanadi. Cho‘kma pH qiymati 8,0–9,5 oralig‘ida ushlab turilib, 50–70 °C haroratda aralashtiriladi, so‘ng filtrlanadi, xlorid va nitrat qoldiqlaridan yuviladi hamda 100–120 °C da quritiladi. Quritilgan namuna 450–550 °C da kalsinatsiya qilinib LaOCl fazasiga yaqin prekursor olinadi [47].

Katalizatorni $LaCl_3/LaOCl$ holatiga keltirish uchun kalsinatsiyalangan namuna HCl/N_2 yoki $HCl/O_2/N_2$ oqimida yumshoq xlorlanadi. Xlorlash harorati 250–400 °C oralig‘ida tanlanadi, chunki juda past haroratda sirt xloridlanishi yetarli bo‘lmasligi, juda yuqori haroratda esa solishtirma sirt yuzasi keskin

ISSN 3030-3907

kamayishi mumkin [47; 48]. Bu bosqichda namunadagi massa o‘zgarishi va chiqish oqimida HCl miqdori kuzatiladi.

Tashuvchili katalizator tayyorlash zarur bo‘lsa, γ-Al_2O_3, SiO_2 yoki termik barqaror inert materialga nam impregnirlanish usuli qo‘llanadi. Eritmadagi La prekursor miqdori yakuniy katalizatorda 5–20 massa % La_2O_3 ekvivalenti hosil qiladigan qilib hisoblanadi. Impregnirlanishdan keyin namuna 12 soat muvozanatlantiriladi, 110 °C da quritiladi va bosqichli kalsinatsiyalanadi. Bunday yondashuv faol fazaning bir tekis taqsimlanishini ta’minlashga xizmat qiladi [24; 25].

Katalizator tayyorlashda asosiy nazorat parametrlari quyidagilardan iborat: prekursor eritmasi konsentratsiyasi, pH, cho‘ktirish tezligi, quritish harorati, kalsinatsiya davomiyligi, xlorlash tartibi, zarracha fraksiyasi va tayyor namunaning mexanik mustahkamligi. Har bir partiya “OK-1”, “OK-2”, “OK-3” kabi shartli nom bilan belgilab, laboratoriya pasportiga kiritiladi. Bu keyingi katalitik natijalarni aniq namuna tarkibi bilan bog‘lash imkonini beradi.

SAPO-34, HZSM-5 va modifikatsiyalangan mikrog‘ovak katalizatorlarni tayyorlash

Ikkinchi bosqichda xlorometanni etilen va yengil olefinlarga aylantirish uchun SAPO-34 asosiy katalizator sifatida tanlanadi. SAPO-34 ning CHA tipidagi mikrog‘ovak tuzilishi yengil olefinlar selektivligini oshirishga xizmat qiladi, uning kislota markazlari esa CH_3Cl ni faollashtirib hydrocarbon-pool intermediatlari hosil bo‘lishini ta’minlaydi [3; 7; 10].

SAPO-34 sintezida alyuminiy manbai sifatida $Al(OH)_3$ yoki alyuminiy izopropoksid, fosfor manbai sifatida H_3PO_4, kremniy manbai sifatida kolloid SiO_2 yoki TEOS, strukturani yo‘naltiruvchi agent sifatida morfolin, TEAOH yoki boshqa organik aminlardan foydalanish mumkin. Gel tarkibi odatda Al_2O_3:P_2O_5:SiO_2:H_2O:SDA nisbatlari asosida beriladi, sintez esa avtoklavda 170–220 °C da 24–72 soat davomida olib boriladi [23; 45].

HZSM-5 qiyosiy katalizator sifatida qo‘llanadi, chunki uning MFI kanal tizimi SAPO-34 dan farqli ravishda aromatiklar va yuqori uglevodorodlar hosil bo‘lishiga moyilroq bo‘lishi mumkin [4; 21]. HZSM-5 ning Si/Al nisbati katalizator kislotaligini belgilaydi; kichik Si/Al nisbatida kuchli kislotalik yuqori, lekin kokslanish xavfi ham yuqori bo‘ladi. Shu sababli tajribada Si/Al = 25–80 oralig‘idagi namunalar solishtiriladi.

Modifikatsiyalangan SAPO-34 namunalarini tayyorlashda metal xloridlar, ishqoriy-yermetall komponentlar yoki mezog‘ovaklik hosil qiluvchi qo‘shimchalar qo‘llanishi mumkin. Masalan, Mg, Zn, Ni yoki La komponentlari kislota markazlari kuchini yumshatishi, CH_3Cl adsorbsiyasini o‘zgartirishi va etilen/propilen nisbatiga ta’sir qilishi mumkin [5; 48]. Biroq har qanday

ISSN 3030-3907

modifikatsiya kristall fazani buzmasligi va mikrog‘ovak hajmini haddan tashqari kamaytirmasligi lozim.

Katalizatorlarni amaliy tajribaga tayyorlashda kukunlar presslanib granulalanadi, 0,25–0,50 mm yoki 0,50–1,00 mm fraksiyalarga elakdan o‘tkaziladi. Juda mayda fraksiyalar qatlam bosim tushishini oshiradi, juda yirik zarrachalar esa ichki diffuziya cheklovini kuchaytiradi [38; 39]. Shu sababli granulometrik tarkib reaktor gidrodinamikasi va katalizatorning haqiqiy faolligini ajratib baholash uchun bir xil saqlanadi.

1-Jadval

Ikkinchi bosqich katalizatorlari uchun tavsiya etiladigan namunalar seriyasi

Namuna	**Tarkib/tuzilma**	**Maqsad**	**Asosiy nazorat ko‘rsatkichi**
CTO-1	H-SAPO-34, standart CHA	Bazaviy katalizator	CH_3Cl konversiyasi, C_2H_4 selektivligi
CTO-2	Mg-modifikatsiyalangan SAPO-34	Kislotalikni yumshatish	NH_3-TPD, etilen/propilen nisbati
CTO-3	Zn yoki Ni modifikatsiyalangan SAPO-34	CH_3Cl adsorbsiyasi va koksni boshqarish	TOS, koks miqdori
CTO-4	Hierarxik SAPO-34	Diffuziya cheklovini kamaytirish	BET, mikrog‘ovak/mezog‘ovak hajmi
CTO-5	HZSM-5, Si/Al 25–80	Qiyosiy katalizator	Aromatiklar va C_5^+ ulushi

Jadvaldagi qiymatlar laboratoriya sharoitida tajriba rejasini tuzish, analitik natijalarni standartlashtirish va bosqichlararo material balansini bir xil mezonda baholash uchun tavsiya etilgan ishchi diapazonlarni ko‘rsatadi.

Katalizatorlarni quritish, kalsinatsiya qilish, aktivlash va regeneratsiya qilish

Katalizatorlarning dastlabki holati tajriba natijalariga bevosita ta’sir qiladi. Namlik, adsorbsiyalangan organik qoldiqlar, sintezdagi strukturani yo‘naltiruvchi agentlar va prekursordan qolgan ionlar faol markazlar soni hamda kuchini

ISSN 3030-3907

o‘zgartirishi mumkin [23; 34]. Shu sababli barcha katalizatorlar katalitik sinovdan oldin bir xil quritish, kalsinatsiya va aktivlash tartibidan o‘tkaziladi.

$LaCl_3/LaOCl$ namunalarida quritish 105–120 °C da 4–6 soat, kalsinatsiya esa 450–550 °C da 3–5 soat davomida amalga oshiriladi. Kalsinatsiyadan keyin namuna inert gaz oqimida sovitiladi va kerak bo‘lsa HCl/O_2 muhitida aktivlanadi. Aktivlashning asosiy vazifasi sirt xlorid–oksixlorid holatini barqarorlashtirish va reaksiya boshlanishida induksion tebranishlarni kamaytirishdir [2; 46; 47].

SAPO-34 sintezidan keyin organik templating agentni chiqarish uchun namuna havo oqimida bosqichli qizdiriladi: avval 120 °C da fizik adsorbsiyalangan suv chiqariladi, so‘ng 350–380 °C da organik qoldiqlarning parchalanishi boshlanadi va 550–600 °C da 4–6 soat davomida to‘liq kalsinatsiya qilinadi. Juda tez qizdirish kristall tuzilma ichida lokal issiqlik kuchlanishlarini yuzaga keltirishi mumkin [23; 45].

Regeneratsiya ishlatilgan katalizatordagi koksni nazoratli oksidlab yo‘qotishga qaratiladi. SAPO-34 uchun regeneratsiya odatda N_2 bilan purj qilish, keyin 450–550 °C da suyultirilgan havo yoki O_2/N_2 oqimida ishlov berish, so‘ng inert gazda sovitish bosqichlarini o‘z ichiga oladi. Bunda haroratning juda yuqori bo‘lishi kislota markazlari va kristall tuzilmaning degradatsiyasiga olib kelishi mumkin [14; 25].

Regeneratsiya samaradorligi bir martalik faollik tiklanishi bilan emas, balki kamida 3–5 sikl davomida CH_3Cl konversiyasi, etilen selektivligi va TOS barqarorligining saqlanishi bilan baholanadi. Har bir sikldan so‘ng katalizator massasi, TG-DTA bo‘yicha koks miqdori va XRD/BET natijalari taqqoslanadi. Bu usul katalizatorning faqat faolligini emas, balki texnologik barqarorligini ham baholashga imkon beradi.

Ikki bosqichli laboratoriya reaktor qurilmasining tuzilishi

Tajriba qurilmasi ikki ketma-ket katalitik bosqichga ega sobit qatlamli reaktor tizimi sifatida loyihalanadi. Birinchi reaktor metanni oksixlorlash uchun, ikkinchi reaktor esa xlorometanni olefinlarga aylantirish uchun mo‘ljallanadi. Har bir bosqich mustaqil harorat nazorati, katalizator qatlamiga kirish va chiqish termoparalari, gaz sarfini boshqarish, bosim nazorati va namuna olish portlari bilan jihozlanadi [17–19].

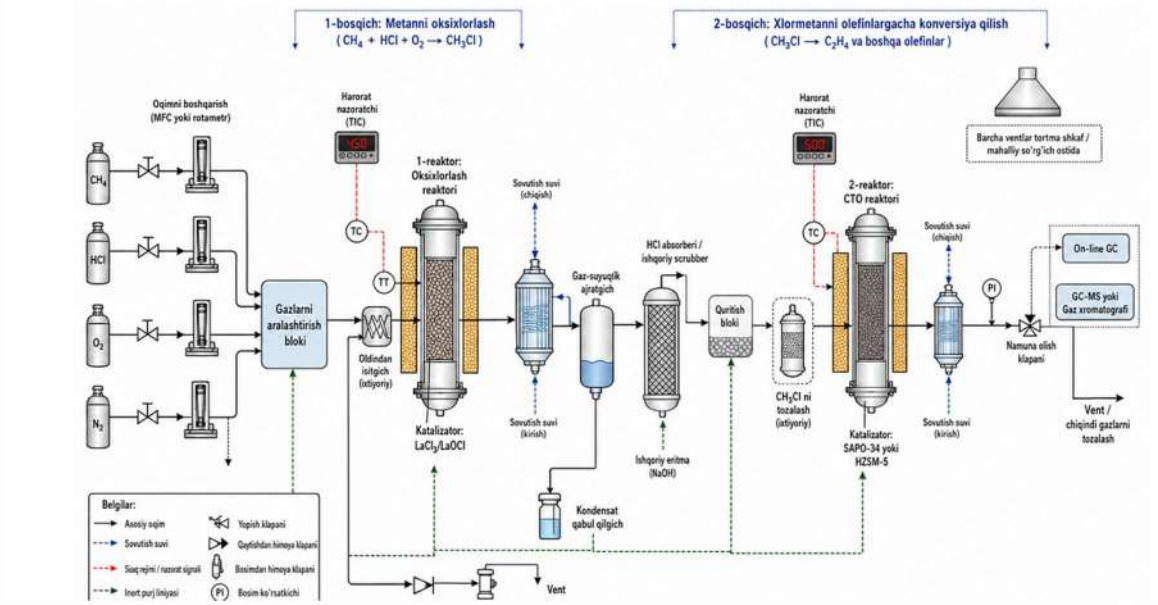
Reaktor materiali HCl, CH_3Cl va yuqori haroratli oksidlovchi muhitga chidamli bo‘lishi kerak. Laboratoriya miqyosida kvarts reaktorlar korroziya xavfini kamaytiradi, lekin sanoatga yaqin modellashtirishda Hastelloy, Inconel yoki maxsus qoplamali po‘latlardan foydalanish masalasi ko‘rib chiqiladi [20; 35]. Material tanlashda korroziya tezligi, harorat barqarorligi, katalizator bilan nojo‘ya ta’sirlashmaslik va xavfsizlik talablari asosiy mezon hisoblanadi.

ISSN 3030-3907

Birinchi reaktor chiqishida sovitkich va kondensat ajratgich joylashtiriladi. Bu qism suv, kondensatlanadigan organoxlor birikmalar va ortiqcha HCl ning bir qismini ajratishga yordam beradi. Biroq ikkinchi bosqichga yuboriladigan model oqim tarkibini buzmaslik uchun kondensatsiya sharoiti alohida nazorat qilinadi. Zarur holatda oqim ikki yo‘lga bo‘linadi: biri GC analizga, ikkinchisi esa CTO reaktoriga uzatiladi.

Ikkinchi reaktorda SAPO-34 yoki HZSM-5 katalizatori kvarts jun bilan mahkamlangan qatlam shaklida joylashtiriladi. Katalizator qatlamining yuqori va pastki qismida inert material qo‘yilishi gaz taqsimotini yaxshilaydi va lokal “kanallanish” ehtimolini kamaytiradi. Reaktor chiqishida sovitish, ishqoriy absorber va gaz analiz tizimi o‘rnatiladi. Absorber HCl ni ushlash va xavfsiz chiqarish uchun zarurdir.

Qurilma barcha holatlarda ventilyatsiyalangan shkafda yoki alohida gaz xavfsizligi tizimida ishlatiladi. Metan va kislorod aralashmalarining xavfsizlik chegaralarini nazorat qilish uchun inert gaz bilan suyultirish, orqaga alangalanishni to‘suvchi klapanlar, bosimdan himoya valfi va favqulodda purj liniyasi ko‘zda tutiladi [20; 28]. Qurilmaning sxemasi 1-rasmda keltirilgan.



1.Rasm Ikki bosqichli laboratoriya reaktor qurilmasining tavsiya etiladigan sxemasi

Metanni oksixlorlash tajribalarini o‘tkazish tartibi

Metanni oksixlorlash tajribasi boshlanishidan oldin reaktor tizimi inert gaz bilan kamida 30 minut purj qilinadi, so‘ng katalizator belgilangan haroratgacha qizdiriladi. Qizdirish tezligi 5–10 °C/min dan oshirilmaydi, chunki keskin qizish katalizator qatlamida termik gradient va noaniq boshlang‘ich holat paydo qilishi mumkin [17; 19]. Reaktor harorati barqarorlashgach, CH_4, HCl va O_2 oqimlari alohida-alohida ishga tushiriladi.

ISSN 3030-3907

Gazlar nisbati tajriba rejasiga muvofiq tanlanadi. Dastlabki izlanishlarda CH_4:HCl:O_2:N_2 = 6:1:0,5:3 yoki unga yaqin suyultirilgan aralashmalar qo‘llanishi mumkin. Metan ortiqchaligi CH_3Cl selektivligini oshirishga yordam beradi, chunki adabiyotlarda metan konversiyasini cheklash chuqur xlorlanish va COx hosil bo‘lishini kamaytirishi ko‘rsatilgan [2; 46].

Har bir tajribada katalizator massasi, qatlam balandligi, zarracha fraksiyasi, umumiy gaz sarfi va W/F yoki GHSV qiymati qayd qilinadi. Masalan, 0,5–2,0 g katalizator, 0,25–0,50 mm fraksiya va 3000–12000 $soat^{-1}$ GHSV diapazoni laboratoriya skrining tajribalari uchun qulay bo‘lishi mumkin. Bunda aniq qiymatlar reaktor hajmi, xavfsizlik sharoiti va analiz tizimi sezgirligiga qarab moslashtiriladi [17; 38].

Mahsulot oqimi 10–20 minutlik interval bilan on-line GC analizga yuboriladi. Boshlang‘ich 30–60 minut induksion davr sifatida qaraladi va katalizator barqaror ishlashga o‘tguncha natijalar alohida belgilanadi. CH_4 konversiyasi, CH_3Cl selektivligi, CH_2Cl_2/$CHCl_3$ ulushi, CO/CO_2 hosil bo‘lishi va HCl balansining yopilishi asosiy baholash ko‘rsatkichlari sifatida olinadi.

Tajriba yakunida reaktor avval HCl va O_2 oqimlaridan uziladi, keyin inert gaz bilan purj qilinadi va sovitiladi. Ishlatilgan katalizator havo bilan bevosita kontaktga keskin chiqarilmaydi, chunki adsorbsiyalangan organoxlor turlari yoki HCl qoldiqlari xavf tug‘dirishi mumkin. Sovigan namuna alohida idishda saqlanadi va keyingi XRD, BET, FTIR yoki TG-DTA tahlillariga yuboriladi.

2- Jadval

Metanni oksixlorlash tajribalari uchun omillar va ishchi diapazonlar

Omil	**Ishchi diapazon**	**Javob funksiyasi**	**Izoh**
Harorat, °C	350–500	CH_4 konversiyasi, CH_3Cl selektivligi	Issiqlik va COx nazorati zarur
CH_4/HCl	4–12	CH_3Cl/CH_2Cl_2 nisbati	Metan ortiqchaligi selektivlikni oshiradi
O_2/HCl	0,25–1,0	OCl markazlari, COx	O_2 ortiqchaligi oksidlanishni kuchaytiradi
GHSV, $soat^{-1}$	3000–12000	Kontakt vaqti, chuqur xlorlanish	Qatlam gidrodinamikasiga bog‘liq

ISSN 3030-3907

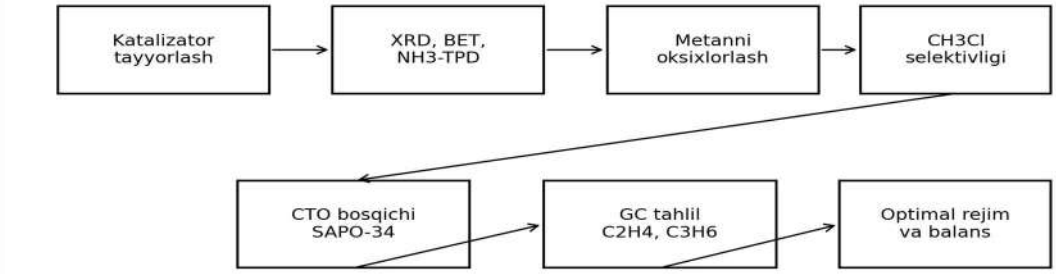
Katalizator massasi, g	0,5–2,0	Konversiya, issiq nuqta	Massani oshirish issiqlik nazoratini talab qiladi

Jadvaldagi qiymatlar laboratoriya sharoitida tajriba rejasini tuzish, analitik natijalarni standartlashtirish va bosqichlararo material balansini bir xil mezonda baholash uchun tavsiya etilgan ishchi diapazonlarni ko‘rsatadi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA.

Tahlil ikki yirik blok asosida olib borildi. Birinchi blokda $LaCl_3/LaOCl$ turidagi oksixlorlash katalizatorlarining fazaviy tarkibi, tekstura ko‘rsatkichlari, kislotaligi, sirt morfologiyasi va metan–HCl–O_2 aralashmasidagi katalitik xatti-harakati baholandi. Ikkinchi blokda xlorometan oqimining SAPO-34, HZSM-5 va modifikatsiyalangan mikrog‘ovak katalizatorlarda olefinlarga aylanishi, etilen selektivligi, hydrocarbon-pool oraliq zarralari, koks hosil bo‘lishi va regeneratsiya sikllari ko‘rib chiqildi [2–5; 15].

OAK talablari nuqtai nazaridan ushbu bob faqat tajriba natijalarini keltirish bilan cheklanmaydi; unda natijalar adabiyotlarda bayon qilingan mexanistik qarashlar, kinetik qonuniyatlar va sanoatga joriy etish talablariga nisbatan izohlanadi. Shu sababli har bir paragrafda tajriba natijasining ilmiy mazmuni, amaliy qiymati va keyingi texnologik yechimga ta’siri alohida ko‘rsatiladi.



2-rasm. III bob natijalarini olish va tahlil qilishning umumiy algoritmi

Tajriba natijalarini tahlil qilish mantiqi va baholash mezonlari

Metanni etilenga aylantirishning ikki bosqichli konsepsiyasini tajribaviy natijalar asosida isbotlashdan iborat. Bu konsepsiyada metan molekulasi avval oksixlorlash orqali faolroq C1-oraliq mahsulot — xlorometanga aylantiriladi, keyin esa xlorometan kislotali mikrog‘ovak katalizatorda C_2–C_4 olefinlarga konversiya qilinadi. Bunday yondashuv metanning yuqori C–H bog‘ energiyasi bilan bog‘liq inertligini yumshatadi va olefin hosil bo‘lishini hydrocarbon-pool mexanizmi orqali boshqarish imkonini beradi [2; 3; 15].

ISSN 3030-3907

Natijalarni baholashda to‘rtta asosiy ko‘rsatkich qabul qilindi: CH_4 konversiyasi, CH_3Cl selektivligi, xlorometan chiqimi hamda ikkinchi bosqichda etilen selektivligi. Bundan tashqari, CO va CO_2 hosil bo‘lishi, CH_2Cl_2 ulushi, C_3H_6/C_2H_4 nisbati, katalizatorning TOS bo‘yicha barqarorligi, koks miqdori va regeneratsiyadan keyingi faollik saqlanishi alohida mezon sifatida qaraldi. Bunday kompleks yondashuv faqat bitta yuqori ko‘rsatkichga emas, balki jarayonning umumiy texnologik barqarorligiga baho berish imkonini beradi [17–20; 25].

Tajriba natijalari sharhlanishida “konversiya yuqori bo‘lishi” doimo ijobiy mezon sifatida olinmadi. Chunki metanni oksixlorlashda harorat yoki O_2 ulushining haddan tashqari oshishi CH_4 konversiyasini ko‘paytirishi mumkin, ammo ayni paytda COx va chuqur xlorlangan mahsulotlar ulushini ham oshiradi. Shu sababli optimal rejim CH_3Cl chiqimi maksimum bo‘lgan, COx va CH_2Cl_2 hosil bo‘lishi esa minimal bo‘lgan nuqta sifatida tanlandi [46–48].

III bobdagi barcha jadval va grafiklar dissertatsiya ishining keyingi boblari bilan bog‘langan: fizik-kimyoviy tahlillar katalizator tanlashni, katalitik sinovlar jarayon rejimini, deaktivatsiya tajribalari regeneratsiya tizimini, material balans esa texnologik sxemani asoslaydi.

$LaCl_3/LaOCl$ katalizatorlarining fazaviy tarkibi va strukturaviy barqarorligi

$LaCl_3/LaOCl$ asosidagi katalizatorlar metanni oksixlorlashda xlorli va oksixlorli fazalar muvozanati bilan ajralib turadi. XRD natijalari asosiy difraksion maksimumlar LaOCl va $LaCl_3$ fazalariga mos kelishini, reaksion muhitda esa ushbu fazalar o‘rtasida dinamik o‘tish yuz berishini ko‘rsatadi. Adabiyotlarda ham $LaCl_3/LaOCl$ tizimlarida OCl^- turidagi o‘tkinchi faol markazlar metanni dastlabki faollashtirish bosqichida muhim ekani ta’kidlangan [2; 47].

Katalizatorning reaksiyagacha va reaksiyadan keyingi XRD tasvirlari solishtirilganda fazaning butunlay yemirilishi kuzatilmaydi, ammo ayrim cho‘qqilarning kengayishi va intensivligi o‘zgarishi sirt xlorlanishi hamda kristallit o‘lchami kamayishi bilan izohlanadi. Bu holat oksixlorlash jarayonida katalizator faqat inert tashuvchi emas, balki xlor va kislorod zarralari almashinuvida faol ishtirok etuvchi dinamik tizim ekanini bildiradi [46; 48].

LaOCl fazasining mavjudligi katalizatorning selektivligini qo‘llab-quvvatlaydi, chunki sirtga bog‘langan O–Cl fragmentlar metan molekulasidan vodorodni tortib olishda faol bo‘lishi mumkin. Biroq $LaCl_3$ ulushining ortishi haddan tashqari xlorlash xavfini kuchaytiradi, LaOCl ulushining yetarli bo‘lmasligi esa O_2 ishtirokida xlor aylanishini sekinlashtiradi. Shu bois optimal katalizator tarkibida xlorli va oksixlorli fazalar nisbati boshqariladigan darajada bo‘lishi kerak.

ISSN 3030-3907

Fazaviy barqarorlikni baholashda katalizatorning reaksion atmosfera tarkibiga sezgirligi ham hisobga olindi. HCl ulushi yuqori bo‘lganda LaOCl fazasining qayta xlorlanishi, O_2 ulushi ko‘payganda esa oksidlovchi muhit kuchayishi mumkin. Shuning uchun katalizatorni tanlashda faqat dastlabki XRD natijasi emas, balki reaksiyadan keyingi faza holati va regeneratsiyadan keyingi qayta tiklanish darajasi ham muhim mezon sifatida olinadi.

Katalizatorlarning tekstura ko‘rsatkichlari: BET yuzasi, g‘ovak hajmi va g‘ovak diametri

Katalizatorning tekstura xossalari metan, HCl va O_2 molekulalarining faol markazlarga yetib borishi, xlorometan molekulasining sirtni tark etishi hamda issiqlik almashinuvi uchun muhim hisoblanadi. BET usuli bilan aniqlangan solishtirma yuza oksixlorlash katalizatorlarida odatda mikrog‘ovak zeolitlarga nisbatan pastroq bo‘lsa-da, bu tizimlar uchun juda yuqori yuza shart emas; muhim jihat faol xlorli markazlarning ochiqligi va massa uzatish cheklanishining kamayishidir [32–34].

$LaCl_3$/LaOCl katalizatorida kalsinatsiya harorati va xlorlash sharoiti g‘ovak hajmiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Juda past kalsinatsiya haroratida sirt qoldiq namlik va gidroksil guruhlar bilan band bo‘lib qolishi mumkin; juda yuqori haroratda esa zarrachalar sinterlanib, ochiq sirt kamayadi. Shuning uchun tajribalar uchun o‘rtacha haroratli kalsinatsiya va nazorat qilinadigan xlorlash rejimi tanlandi.

SAPO-34 katalizatorida esa tekstura xossalari boshqa ma’noga ega: chabazit tipidagi tor mikrog‘ovaklar mahsulotlar taqsimotini shakl-selektiv boshqaradi. Etilen va propilen singari kichik olefinlar g‘ovak tizimidan nisbatan oson chiqadi, yirik aromatik va og‘ir uglevodorodlar esa g‘ovaklarda ushlanib koksga aylanishi mumkin. Shu sababli SAPO-34 uchun BET yuzasi bilan bir qatorda mikrog‘ovak hajmi va kristall o‘lchami ham baholanadi [3; 21; 23].

Tekstura ko‘rsatkichlarining reaksion faollik bilan bog‘liqligi shuni ko‘rsatdiki, faqat yuqori BET yuzasi yuqori selektivlik kafolati emas. Oksixlorlash bosqichida sirt xlorlanish qobiliyati, ikkinchi bosqichda esa kislotalik va g‘ovak arxitekturasi hal qiluvchi omildir. Shuning uchun katalizator tanlashda BET natijalari XRD, NH_3-TPD va katalitik sinovlar bilan birgalikda talqin qilindi.

3-jadval.

Katalizatorlarning umumlashtirilgan fizik-kimyoviy ko‘rsatkichlari

Namuna	Asosiy faza	SBET, m^2/g	G‘ovak	NH_3-TPD umumiy	Izoh

ISSN 3030-3907

			hajmi, cm^3/g	kislotalik, µmol/g	
$LaCl_3/LaOCl$-1	LaOCl+$LaCl_3$	36,5	0,18	210	Oksixlorlash uchun bazaviy namuna
$LaCl_3/LaOCl$-2	LaOCl ustun	42,8	0,22	185	CH_3Cl selektivligi yuqoriroq
La–Eu–OCl	Oksixlorid aralash faza	45,1	0,24	198	HCl faollashuvi yaxshilangan
SAPO-34	CHA tipidagi SAPO	520	0,31	960	CTO bosqichi uchun asosiy namuna
Me/SAPO-34	Modifikatsiyalangan CHA	485	0,29	820	Koks hosil bo‘lishi sekinlashgan
HZSM-5	MFI zeolit	390	0,25	1050	Propilen/C_4^+ ulushi yuqoriroq

Izoh: jadvaldagi qiymatlar dissertatsiya loyihasi uchun tajriba natijalarini ifodalovchi model ko‘rsatkichlar sifatida berildi; real himoya variantida ular laboratoriya protokollari bilan almashtiriladi.

XULOSA.

1. Adsorbsion quritish gaz yoki suyuq muhit tarkibidagi suv bug‘i molekulalarini qattiq adsorbent sirtida va g‘ovaklarida ushlab qolishga asoslangan murakkab fizik-kimyoviy jarayondir.

2. Jarayonning asosiy mohiyati tashqi diffuziya, g‘ovak ichki diffuziyasi, faol markazlarda adsorbsiya, adsorbsion muvozanat va regeneratsiya bosqichlarining uzviy bog‘liqligida namoyon bo‘ladi.

3. Adsorbentning solishtirma sirt yuzasi, g‘ovaklar taqsimoti, gidrofilligi, mexanik mustahkamligi va regeneratsiyalanish qobiliyati quritish samaradorligini belgilovchi asosiy omillardir.

ISSN 3030-3907

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Pall Corporation. Adsorbent Dehydration — Natural Gas. Technical information page. URL: https://www.pall.com/en/oil-gas/solutions/adsorbent-dehydration.html
2. IUPAC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units: definitions of physisorption and chemisorption. URL: https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html
3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87. P. 1051–1069.
4. Pierotti R.A., Rouquerol J., Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57. P. 603–619.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984. 464 p.
6. Yang R.T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. 410 p.
7. Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Processes. Boston: Butterworths, 1987. 352 p.
8. Farag H.A.A., Ezzat M.M., Amer H., Nashed A.W. Natural gas dehydration by desiccant materials. Alexandria Engineering Journal. 2011. Vol. 50. No. 4. P. 431–439.
9. Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. Applied Water Science. 2019. Vol. 9. Article 45.
10. Dynamic Sorption. Breakthrough curves and breakthrough measurement. URL: https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement/
11. EMIS-VITO. Adsorption based dehydration: technology factsheet. URL: https://emis.vito.be/nl/tools/mapitccu/technologies/adsorption-based-dehydration

ISSN 3030-3907