


UO‘K: 665.644.44

 10.70769/3030-3214.SRT.3.1.2025.34

DEGIDROTSIKLIZATSIYA KATALIZATORLARINING BIFUNKSIONALLIK XUSUSIYATLARI



Toshqobilov Javoxir Shaymardon o'g'li

Mustaqil izlanuvchi, yetakchi mutaxassisi "O'zbekistan GTL" MChJ, Qarshi, O'zbekiston
E-mail: javohirbek0818@gmail.com

Annotatsiya. Siklizatsiya mahsulotlari 5 yoki 6 a'zoli halqali birikmalar bo'lishi mumkin. Ushbu uglevodorodlarning hosil bo'lishiga olib keladigan reaksiyalar C_5 va C_6 -sikliksizatsiya reaksiyalarini ifodalaydi. Parafinlarni degidriqlash uchun platina katalizatorlari rivojlangan sirtga ega issiqlikka bardoshli oksid tashuvchi kiritilgan yuqori darajada dispers ko'p komponentli tizim hisoblanadi. Platina va promotorlarning konsentratsiyasi odatda 1% mass. dan oshmaydi. Eng keng tarqalgan tashuvchisi γ -alyuminiy oksididir. Ilgari shunga o'xshash platina katalizatorlari past bosimli riforming jarayonida keng qo'llanilgan.

Bimetall alyuminiy-platina degidriqlash katalizatorlarining yuqori samaradorligini hatto katalizatorning og'irligi bo'yicha 10% dan ortiq koks bilan ham saqlanishini tushuntirishga imkon beradi. Sintetik nafta asosida aromatik uglevodorodlar sintezida katalitik tizimlar Cr_2O_7 katalizatori va $AlNiMo$ +bentonit katalizatori bilan qo'llanilganda na'munalarning aromatik uglevodorodlarga birinchi bohqichdayoq o'tishi isbotlandi. Ushbu katalizatorlardan birgalikda foydalani n-geksan, n-geptan, n-oktan massa ulushi yuqori bo'lgan nafta uglevodorodlar aralashmasidan monoaromatik uglevodorodlarni yuqori unum bilan hosil bo'lishi hamda ushbu sintez uchun yuqori selektivlikni namoyon etdi.

Kalit so'zlar: siklizatsiya reaksiyasi, bifunksional katalizatorlar, parafinlarni degidrotsikliksizatsiyasi, n-geksan, karbonlanish, sintetik nafta.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ

Тошқобилов Джавахир Шаймардон угли

Независимый соискатель, ведущий специалист ООО «Uzbekistan GTL», Қарши, Узбекистан

Аннотация. Продукты циклизации могут представлять собой 5- или 6-членные кольцевые соединения. Реакции, приводящие к образованию этих углеводородов, представляют собой реакции C_5 и C_6 -циклизации. Платиновые катализаторы дегидрирования парафинов представляют собой высокодисперсные многокомпонентные системы, включающие термостойкий оксидный носитель с развитой поверхностью. Концентрация платины и промоторов обычно составляет 1% по массе, не превышает Наиболее распространенным носителем является γ -оксид алюминия. Ранее подобные платиновые катализаторы широко применялись в riformинге низкого давления.

Можно объяснить, что высокая эффективность биметаллических алюминиево-платиновых катализаторов дегидрирования сохраняется даже при содержании кокса более 10 % от массы катализатора. При синтезе ароматических углеводородов на основе синтетической нефти доказано, что при использовании каталитических систем с катализатором Cr_2O_7 и катализа -

тором $AlNiMo$ +бентонит на первой стадии происходит превращение образцов в ароматические углеводороды. Совместное использование этих катализаторов показало высокий выход моноароматических углеводородов из смеси нефтяных углеводородов с высокой массовой долей *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана, а также высокую селективность этого синтеза.

Ключевые слова: реакция циклизации, бифункциональные катализаторы, дегидроциклизация парафинов, *n*-гексан, карбонизация, синтетическая нефтя.

BIFUNCTIONAL PROPERTIES OF DEHYDROCYCLIZATION CATALYSTS

Toshkobilov Javokhir Shaymardon ugli

Independent researcher, leading specialist LLC "Uzbekistan GTL", Karshi, Uzbekistan

Abstract. Cyclization products can be 5- or 6-membered ring compounds. The reactions leading to the formation of these hydrocarbons represent C_5 and C_6 -cyclization reactions. Platinum catalysts for the dehydrogenation of paraffins are highly dispersed multicomponent systems embedded in a heat-resistant oxide support with a developed surface. The concentration of platinum and promoters usually does not exceed 1% wt. The most common support is γ -alumina. Previously, similar platinum catalysts were widely used in the low-pressure reforming process.

This allows us to explain the high efficiency of bimetallic aluminum-platinum dehydrogenation catalysts, which is maintained even with coke content of more than 10% by weight of the catalyst. In the synthesis of aromatic hydrocarbons based on synthetic naphtha, it was proven that the samples converted to aromatic hydrocarbons in the first pass when using the catalytic systems Cr_2O_7 catalyst and $AlNiMo$ +bentonite catalyst. The combined use of these catalysts resulted in the formation of monoaromatic hydrocarbons from a mixture of naphtha hydrocarbons with a high mass fraction of *n*-hexane, *n*-heptane, and *n*-octane in high yield and demonstrated high selectivity for this synthesis.

Keywords: cyclization reaction, bifunctional catalysts, dehydrocyclization of paraffins, *n*-hexane, carbonation, synthetic naphtha.

Кирish. Katalitik riforming sanoat jarayoni keng ko'lamda yo'lga qo'yilib, tarmoqlanmagan uglevodorodlarni qimmatroq mahsulotlarga, birinchi navbatda, aromatik C_6 va tsiklik C_5 uglevodorodlariga aylantirish imkonini beradi.

Uglevodorodlarning metall katalizatorlar asosida sikllanishi haqida ma'lumotlar, odatda, oksidli va bifunksional katalizatorlarda tsiklik uglevodorodlarning hosil bo'lish tamoyillari muhokama qilinganda qo'llaniladi. Ma'lumki, siklizatsiya jarayonida C_5 va C_6 halqali birikmalar hosil bo'lishi mumkin. Ochiq zanjirli uglevodorodlarning siklizatsiyasi halqaning yopilishi va ikkita vodorod atomining ajralishi bilan kuzatiladi [1].

Uglevodorodlarning metall katalizatorlar ishtirokida siklizatsiyasi jarayonida metallning turi va tizimdagi stexiometrik komponentlarning mavjudligi muhim rol o'ynaydi. C_6 siklizatsiya reaksiyasida katalizatorning faolligi uning degidrlash xususiyatlariga bog'liq. C_5 siklizatsiyasining yuzaga kelish ehtimoli esa metall yuzasida atomlarning o'ziga xos joylashuvi bilan belgilanadi. Besh a'zoli halqa-

larning yopilishi faqat platina, palladiy, iridiy va rodiiy kabi metallar ishtirokida kuzatiladi.

Tizimda vodorod va uglerodning mavjudligi siklizatsiya reaksiyalariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi, chunki metall uglerod bilan kontaktda bo'lganda, vodorod tashilish reaksiyalarida faol markazlar bo'lib xizmat qiluvchi sirt komplekslari hosil bo'ladi. Ushbu tizimlar ishtirokida degidrlash, parafinlarning degidrotsiklizatsiyasi va siklizatsiya reaksiyalarini amalga oshiriladi.

Adabiyotlar tahlili va metodlar. Parafinlarni degidrlash uchun platina katalizatorlari rivojlangan sirtga ega issiqlikka bardoshli oksid tashuvchi kiritilgan yuqori darajada dispers ko'p komponentli tizim hisoblanadi. Platina va promotorlarning konsentratsiyasi odatda 1% mass. dan oshmaydi. Eng keng tarqalgan tashuvchisi γ -alyuminiy oksididir [1-3]. Ilgari shunga o'xshash platina katalizatorlari past bosimli riforming jarayonida keng qo'llanilgan.

Taxminan 600°C haroratda suv bug'i ishtirokida degidrlash jarayoni amalga oshiril-

ganda, tashuvchi sifatida magniy [PO] yoki rux bo'lgan alyuminiy oksidi asosidagi juda barqaror shpinellar qo'llaniladi [2-4].

Kislotalikni so'ndirish uchun katalizatorga gidroksidi yoki gidroksidi tuproqli metallar kiritiladi va shuningdek, galogen (xlor) chiqariladi. Davriy jadvalning I - VI guruhlarining kichik guruhlari elementlarini qo'shish birinchi navbatda platinani modifikatsiyalashga qaratilgan.

Tsiklizatsiyaning bifunksional katalizatorlari kislotali va degidriqlash funksiyasi uning samaradorligi bilan xarakterlanadi. Pt tarkibli tizimlar eng yaxshi degidrosiklizatsiya katalizatorlari hisoblanadi. Tsiklizatsiya katalizatorining muhim parametri Pt zarrachalarining o'lchami bo'lib, u ko'p jihatdan yon reaksiyalarining paydo bo'lishini belgilaydi (asosan alkanlarning gidrogenolizi). Gidrogenoliz ulushini kamaytirish uchun kamroq faol metallga ega bo'lgan platina qotishmasi ishlatiladi. Faol metallning dispersiyasi yuqori bo'lgan katalizatorning afzalligi uning faolligining oshishi va faol markazlarning ishdan chiqishi darajasining pasayishi hisoblanadi.

0,6% Pt/Al₂O₃ katalizatori ishtirokida n-geksanning konversiyasi kontakt vaqtining ta'sirini o'rganilgan. N-geksan konversiya qilish jarayoni 400-500°C haroratda va 0,3-2 MPa bosimda amalga oshirildi. Reaksiya mahsulotlarining tarkibi xom ashyoning massaviy uzatish tezligini 10 dan 150 soat⁻¹ gacha o'zgartirish orqali olib borilgan [4].

Olimlar ilmiy izlanishlarida KL, KY, NaY, K-Al₂O₃, SiO₂ asosidagi Pt tarkibli namunalari ([Pt]=1%) n-geksanning o'zgarishi o'rganilgan. Vodород bilan qaytarilgan barcha namunalarni shaffof elektron mikroskopida tekshirish metall zarrachalarining o'lchamlari 10-20 Å oralig'ida ekanligini ko'rsatdi. KL, KY va NaY zeolitlaridan iborat kislotali bo'lmagan tashuvchilarda 10 Å o'lchamdagi platina zarralari bir tekis taqsimlangan. Ushbu katalizatorlarda n-geksanning konversiyasi C₆ siklizatsiya bosqichi orqali benzol hosil bo'lishiga olib keldi. C₁ – C₅ alkanlari bo'ladigan gidrokreking reaksiyasi ham boradi. Turli platina katalizatorlarida olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

Faollik – katalizatorning grammiga nisbatan nisbiy faollik (boshlang'ich Pt/KL katalizatorga nisbatan);

Benzol bo'yicha S – benzol olish uchun sarflangan n-geksanning reaksiyaga kirishgan n-geksan umumiy miqdoriga nisbati, %;

TOF – Pt atomining birlik yuzada daqiqadagi olingan mahsulot molekulasi miqdori;

C₅ - siklizatsiyasi – metilsiklopentan, 2-metilpentan; 3-metilpentan yig'indisi;

TCI – “terminal krekning” indeksi, nol n-geksan konversiyasi uchun ekstrapolyatsiya qilingan C₅/C₄ molyar nisbati.

1-jadval

420°C haroratda Pt katalizatorlarida n-geksan siklizatsiya jarayonining ko'rsatkichlari

Katalizator	Pt/KL	Pt/KY	Pt/NaY	Pt/KAl ₂ O ₃	Pt/SiO ₂
Faollik	100	18	16	5	3
S benzol bo'yicha	0.57	0.32	0.32	0.25	0.18
TOF:					
-Benzol	1.44	0.141	0.155	0.051	0.032
-C ₅ - siklizatsiya	0.70	0.21	0.27	0.12	0.084
TCI	1.8	3.1	1.5	1.7	1.0

Ilmiy tadqiqot ishlarida n-geksanning degidrotsikllanishida ion almashinuvi va 1% Pt/SiO₂ tomonidan tayyorlangan 0,6% Pt/KL tizimining katalitik xususiyatlarini solishtirdi. Pt/KL katalizatori Pt/SiO₂ tizimiga nisbatan n-geksanni benzolga aylantirish jarayonida yuqori faollik va selektivlikni ko'rsatdi. Ushbu ishda platina zarrachalarining o'lchamlari to'g'risidagi ma'lumotlar berilmagan, ammo Pt/KL namunalari tarkibida platina ikki mintada - kanallarda va tashqi katalitik sirtidagi kanallardan tashqarida taqsimlangan deb taxmin qilinadi. Pt/SiO₂ katalizatori ishtirokida C₅ ga nisbatan ko'proq C₄ mahsulotlari, Pt/KL tizimi ishtirokida esa asosan C₁ va C₅ uglevodorodlar hosil bo'ladi, kam miqdorda esa C₂ – C₄ mahsulotlari olinishi aniqlangan.

Reaksiya sharoitida degidriqlashning platina katalizatorlarini dezaktivatsiyalash asosiy sababi koksning cho'kishidir. Platinaning uglevodorod muhiti bilan kontakti metall sirtini va tashuvchi teshiklarini koks bilan to'sib qo'yishdan tashqari, uning kristallanishi yoki alyuminiy oksidi bilan shpinel hosil bo'lishi tufayli metall yuzasining pasayishiga olib keladi [5-10].

Karbonlanish natijasida n-geksanning gidrogenoliz, izomerizatsiyasi va degidrotsikllanishi va siklogeksenning degidriqlanishi o'zgaradi. Katalizatorning koks bilan zaharlanishining intensivligi faqat uning konsentratsiyasi bilan belgilanmaydi va koks hosil bo'lish shartlariga va katalitik reaksiyaning tabiatiga qarab sezilarli darajada farq qilishi

mumkin. Koks zaharliligining o'zgarishi sabablari quyidagilar bo'lishi mumkin: a) koks qatlamlari tuzilishidagi farqlar (xususan, koksning tartibli va tartibsiz qatlamlarining ta'siri sezilarli darajada farq qilishi mumkin; b) koks hosil bo'lish shartlari o'zgaranda metall va tashuvchi o'rtasida koks miqdoriy taqsimotining o'zgarishi; v) berilgan reaksiyani katalizlovchi metall markazlarining tanlab zaharlanishi (deyteriy almashinuvi, degidrilanish, gidrogenoliz [7]).

Zamonaviy polimetall katalizatorlarning eng muhim xususiyati koks hosil bo'lish sharoitida ularning barqarorligini oshirishdir. O'xshash katalizatorlarning koksga chidamliligining sabablari kuchli kislota markazlarining promotorlari tomonidan zaharlanishi (qalay kiritilishi bilan), oraliq mahsulotlarning (reniy) koks moddalari to'yinganligi yoki uglerod qatlamlarini gidrirlanish natijasida koks cho'kish intensivligining pasayishi hisoblanadi.

Shu bilan birga, so'nggi yillarda rux, gallyiy va germaniy kabi kichik guruhlar elementlari bilan promotorlangan degidrilash katalizatorlarida koksning umumiy kontsentratsiyasini kamaytirmasdan, platina karbonizatsiyasining keskin cheklanishini ko'rsatadigan ma'lumotlar olindi va benzol xemosorbatsiyasi [8] ning IQ spektroskopiyasi ma'lumotlariga ko'ra, reaktivlarning platinadagi adsorbatsiyasining zaiflashishi bilan bog'liq bo'lgan bunday koks himoya ta'siri koksning faol metall yuzasidan tashqarida to'planishi natijasida mahsuldorlik kuza-tiladi.

Reniy-oltingugurt tizimi koksni shunday himoya qiluvchi xususiyatlariga ega, bu reniy sulfidlarining yuqori barqarorligi bilan izohlanadi. Reni-ning promotorlash ta'sirining platina katalizatorlarida oltingugurt mavjudligiga bog'liq.

Bimetall alyuminiy-platina degidrilash katalizatorlarining yuqori samaradorligini hatto katalizatorning og'irligi bo'yicha 10% dan ortiq koks bilan ham saqlanishini tushuntirishga imkon beradi.

Neftkimyo sanoatidan aromatik uglevodorodlar olishning asosiy manbalaridan biri neft fraksiyalaridir. Ilmiy tadqiqot izlanishlari sintetik nafta asosida aromatik uglevodorodlar sintezini amalga oshirishdan iborat [9].

Sintetik nafta tarkibini asosan parafin uglevodorodlar tashkil etadi. Sintetik nafta tarkibidagi

uglevodorodlar va ularning miqdoriy massa ulushi xromotografik tahlili 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

Sintetik nafta tarkibidagi uglevodorodlarning miqdoriy massa ulushi

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
3	0,0019	-	-
4	2,3921	0,0063	-
5	13,8227	2,2181	0,0089
6	15,3571	2,6081	-
7	15,3702	3,0958	-
8	14,4928	2,2922	-
9	9,2066	4,1002	0,7729
10	-	4,7743	-
11	0,5046	0,2751	-
12	0,9086	4,8976	-
13	0,5916	-	-
14	1,3344	0,2726	-

Xaromotografik tahlil natijalaridan ko'rishimiz mumkinki, sintetik nafta tarkibida n-pentan, n-geksan, n-septan, n-oktan, n-nonan uglevodorodlari eng yuqori massaviy ulushni tashkil etadi [10].

Olib borilgan izlanishlarga ko'ra, n-pentandan n-oktangacha uglevodorodlar degidrosiklizasiya jarayoni bir xil sharoit va katalizatorida amalga oshirilishi, sintetik nafta tarkibidan qaynash harorati farqi bilan ajratish olingan n-oktangacha bo'lgan uglevodorodlardan monosiklik aromatik uglevodorodlar olish natijalariga erishildi.

Natijalar. Olingan namunalar xromotografik tahlili orqali uglevodorod tarkibi namunalar asosida o'rganildi (3-, 4-jadvallar).

1. O'zbekiston GTL naftasini (yuqorida ko'rsatilgan tarkibdagi) 200 ml hajmda 50 smli deflegmator va suvli sovitgich bilan jihozlangan Vyurs kolbasiga solib, suvli vannada 80-90°C qizdirildi. Deflegmator yuqori qismi 50-55°C haroratda haydab olindi. Haydab olingan suyuqlik umumiy hajmga nisbatan 25% ni, ya'ni 50 ml tashkil etdi.

2. Birinchi tajribadan qolgan naftani suvli vanna haroratini 100-105°C ga oshirib, deflegmator yuqosi haroratni 70°C da ikkinchi namuna olindi. Haydab olingan suyuqlik umumiy hajmga nisbatan 40% ni, ya'ni 60 ml tashkil etdi.

3. Ikki xil haroratda haydab olingandan keyin kolbada qolgan qoldiq 80 ml ni tashkil etdi.

Ikkinchi namuna 67-70°C haydab olingan namunadagi uglevodorodlar miqdori.

Nafta tarkibida ajratib olingan (1) va (2) namunalar tarkibida n-C₅-C₈ parafin uglevodorodlar

miqdor ulushi ko'pligini ko'rsatdi. Aromatik uglevodorodlar sintezini, degidrosiklizasiya tajribalarini amalga oshirishda shu ikki na'munadan foydalanildi.

3-jadval

50-55°C da haydab olingan namuna tarkibidagi uglevodorodlar miqdori (mass.ulush, %)

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
4	7.3024	0.0507	-
5	50.1284	8.3658	0.0231
6	22.2129	4.9980	
7	2.9713	1.1049	-
8	0.3238	0.1190	-

4-jadval

67-70°C da haydab olingan namuna tarkibidagi uglevodorodlar miqdori (mass.ulush, %)

Uglevodorod uglerod soni, n.	n-parfin mass. ulush, %	Izo-parafin mass. ulush, %	Olefin uglevodorodlar mass. ulush, %
4	3.4469	0.0240	-
5	45.3701	6.5498	0.029
6	31.8108	7.0306	
7	3.4788	1.4187	-
8	0.3068	0.1305	-

Muhokama. Birinchi (1) va ikkinchi (2) na'munalarni sikllash reaksiyalarini o'tkasish:

Birinchi namuna nafta 30ml, katalizator sifatida 5 gr Cr₂O₇ hamda 15 gr AlNiMo+bentonit

katanizatorlari olindi. Reaktorga oqim yo'nalishi bo'ylab birinchi Cr₂O₇, keyin AlNiMo+bentonit solindi.

Tajriba qurilmasi termometr va manometr bilan jihozlangan reaktorda amalga oshirildi.

Bizning tadqiqotimiz shuni ko'rsatdiki, n-pentan haqiqatan ham o'zining barcha o'rganilgan gomologlari kabi sikllanmadi, n-geksan esa n-oktan kabi sikllanadi. Shunday qilib, 350°C va fazoviy tezlik 0,2 soat⁻¹ bo'lganda, yangi tayyorlangan katalizatorlarda n-pentan o'zgarishsiz qoldi, n-geksan n-oktan esa 3,5-4,5% aromatik uglevodorodlarga aylandi.

Xulosa. Sintetik nafta na'munalari (1), (2)ning aromatik uglevodorodlarga aylanishi va sintezi uchun yangi katalitik tizimlar ishlab chiqilgan. Cr₂O₇ katalizatori AlNiMo+bentonit katalizatori bilan qo'llanilganda na'munalarning aromatik uglevodorodlarga birinchi bochqichdayoq o'tishi isbotlandi. Ushbu katalizatorlardan birgalikda foydalani n-geksan, n-geptan, n-oktan massa ulushi yuqori bo'lgan nafta uglevodorodlar aralashmasidan monoaromatik uglevodorodlarni yuqori unum bilan hosil bo'lishi hamda ushbu sintez uchun yuqori selektivlikni namoyon etdi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов, М.: Мир, 1988-265. с.
2. Серебряков Б. Р., Пласкунов Т. К., Аншелес В. Р., Далин М. А. Высшие олефины. Производство и применение/Под ред. М. А. Далина. Л.: Химия, 1984. 264 с.
3. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Трувер В. Ш., Боруцкий П. Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. 50 с.
4. Пат. 4191846 США//РЖХим. 1980. 22П231.
5. Tauster S.J., Steger J.J. // J. Catal.. 1990. V. 125. P. 387.
6. Somorjai G. A. Chemistry in Two Dimensions. Ithaca — L.: Cornell Univ. Press, 1981. 515 p.
7. Bursian N. R., Zharkov B. B., Kogan S. B. Intern. Congress Catal. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1984. V. 2. P. 481.
8. Gulnora Djuraeva, Javoxir Toshqobilov. Research of the process of aromatization of paraffin fractions from synthetic oil. Samarkand. 313/4 01.05. 2024.
9. Gulnora Djuraeva, Javoxir Toshqobilov. Sintetik nafta asosidagi aromatic uglevodorodlar sintezida katalizatorlar selektivligi. Toshkent 633/197 11.10.2024.
10. Javoxir Toshqobilov, Gulnora Djuraeva. Parafin uglevodorodlarning tanlangan katalizator asosida sikllanish xususiyatlari. Buxoro. 865/315 16.10.2024.