Ilmiy tadqiqotlar va ularning yechimlari jurnali
Aoka guvohnoma № 323759 ISSN: 3060-4818

ETAN-PROPAN ARALASHMASI TERMIK PIROLIZI JARAYONIDA HARORATNING IKKILAMCHI MAHSULOTLAR UNUMIGA TA'SIRINI TADQIQ ETISH

Hamdamov Sobirjon Narzulloyevich
Toshkent kimyo-texnologiya instituti
Neft va gaz texnologiyalari fakulteti
Organik sintez texnologiyasi kafedrasi magistranti
E-mail: sobirhamdamov49@gmail.com

Annotatsiya: Ushbu maqolada etan-propan gaz aralashmasining termik pirolizi jarayonida maqsadli olefinlar hamda ikkilamchi aromatik mahsulotlar (BTK fraksiyasi) hosil bo'lish qonuniyatlari o'rganilgan. Jarayon oqimli trubkasimon reaktorda 750 °C dan 900 °C gacha bo'lgan harorat oralig'ida tadqiq etildi. Olingan mahsulotlar tarkibi "Agilent 7890B" gaz xromatografi yordamida sifat va miqdor jihatdan tahlil qilindi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, etilen va aromatik uglevodorodlar unumini muvofiqlashtiruvchi hamda koks hosil bo'lishini sekinlashtiruvchi eng maqbul texnologik parametrlar (harorat 850 °C va 30% suv bug'i) aniqlandi.
Kalit so'zlar: termik piroliz, etan, propan, etilen, benzol, gaz xromatografiyasi, GC-MS, aromatik karbo-halqalar, koks.

Аннотация:В данной статье изучены закономерности образования целевых олефинов и вторичных ароматических продуктов (БТК фракции) в процессе термического пиролиза этан-пропановой газовой смеси. Процесс исследован в проточном трубчатом реакторе в интервале температур от 750 °C до 900 °C. Состав полученных продуктов проанализирован качественно и количественно с помощью газового хроматографа "Agilent 7890B". По результатам исследования определены оптимальные технологические параметры (температура 850 °C и 30% водяного пара), координирующие выход этилена и ароматических углеводородов, а также замедляющие образование кокса.
Ключевые слова: термический пиролиз, этан, пропан, этилен, бензол, газовая хроматография, ГХ-МС, ароматические карбоциклы, кокс.

Abstract: This article investigates the regularities of the formation of target olefins and secondary aromatic products (BTX fraction) during the thermal pyrolysis of an ethane-propane gas mixture. The process was studied in a continuous tubular reactor within the temperature range of 750 °C to 900 °C. The composition of the obtained products was analyzed qualitatively and quantitatively using an "Agilent 7890B" gas chromatograph. Based on the research results, the optimal technological parameters (temperature of 850 °C and 30% steam) were determined, which coordinate the yield of ethylene and aromatic hydrocarbons, as well as slow down coke formation.
Keywords: thermal pyrolysis, ethane, propane, ethylene, benzene, gas chromatography, GC-MS, aromatic carbocycles, coke.

KIRISH

Jahon neft-kimyo sanoati rivojlanishining hozirgi bosqichida qazib olinayotgan tabiiy gazni chuqur qayta ishlab, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar olish ustuvor yo'nalish hisoblanadi [1,2]. Respublikamiz sharoitida faoliyat yuritayotgan yirik gaz-kimyo majmualarida etan va propan aralashmalarining termik pirolizi orqali asosiy monomerlar bilan bir qatorda, iqtisodiy jihatdan qimmatbaho bo'lgan ikkilamchi mahsulotlar: benzol, toluol, ksilollar (BTK) va og'ir piroliz smolasi olinadi[3]. Xorijiy olimlar I. Amghizar[4], L. Albright[5] va boshqalar tomonidan olib borilgan

izlanishlarda termik kreking jarayonlarida radikal zanjir reaksiyalarni boshqarish, o‘ta qizigan suv bug‘i va qisqa kontakt vaqtining ahamiyati keng yoritilgan. Shunga qaramay, aksariyat tadqiqotlar faqat maqsadli olefinlar unumini oshirishga qaratilgan bo‘lib, piroliz jarayonining oraliq bosqichlarida hosil bo‘luvchi Diels-Alder reaksiyalari va politsiklik aromatik halqalar shakllanishi yetarlicha chuqur tahlil qilinmagan. Qolaversa, mahalliy xomashyolar (xususan, Sho‘rtan va Ustyurt GKM gazlari) asosidagi etan-propan aralashmalari pirolizida suyuq smola tarkibini xromato-mass-spektrometriya usulida o‘rganish ishlari kam uchraydi. Haroratning ortishi reaktor devorlarida uglerodli cho‘kmalar (koks) hosil bo‘lishini tezlashtirib, qurilmalarning texnologik samaradorligi va yong‘in xavfsizligiga jiddiy salbiy ta’sir ko‘rsatadi. Shu sababli, ushbu tadqiqotning asosiy maqsadi – etan-propan xomashyosi pirolizi jarayonida harorat va suv bug‘i parametrlarini maqbullashtirish hamda hosil bo‘lgan ikkilamchi mahsulotlar tarkibini zamonaviy xromatografik usullarda aniq tahlil qilishdan iborat.

TADQIQOT OBYEKTI VA METODOLOGIYASI

Tajriba qurilmasi va reaksion sharoitlar. Tadqiqot obyektlari bo‘lgan tozalangan etan va propan gazlari aralashmasining termik pirolizi laboratoriya sharoitida maxsus yig‘ilgan oqimli trubkasimon reaktorda amalga oshirildi. Reaktor ichki diametri 12 mm va ishchi uzunligi 600 mm bo‘lgan, issiqlikka chidamli xrom-nikel qotishmali (Cr-Ni) po‘lat quvurdan ishlangan. Quvur uch zonali elektr qizdirish pechi ichiga o‘rnatilgan bo‘lib, har bir zonadagi harorat xrom-alumel termoparalari yordamida ±1 °C aniqlikda avtomatik nazorat qilib borildi. Tajribalar 750 °C dan 900 °C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida, atmosfera bosimida o‘tkazildi. Xomashyo gazlarining sarfi elektron sarf o‘lchagichlar (Mass Flow Controllers) yordamida boshqarildi. Dastlabki uglevodorodlarning parsial bosimini pasaytirish hamda devorda koks hosil bo‘lish tezligini tushirish maqsadida tizimga o‘ta qizigan suv bug‘i (massa nisbatida 10-40%) dozator orqali uzluksiz kiritib turildi.

Xromatografik tahlil uslubiyati. Reaktordan chiqayotgan mahsulotlar aralashmasi avval suvli sovitgichda kondensatsiyalanib, gaz va suyuq fazalarga ajratildi. Mahsulotlarning sifat va miqdoriy tarkibi Agilent 7890B (AQSh) gaz xromatografi apparatida tahlil qilindi. Gaz fazasidagi yengil uglevodorodlar va vodorodni aniqlash uchun issiqlik o‘tkazuvchanlik (TCD) hamda alangali-ionizatsiyali (FID) detektorlari tizimidan foydalanildi. Suyuq piroliz smolasi (BTK fraksiyasi) tarkibini tahlil qilish xromato-mass-spektrometriya (GC-MS) usulida, uzunligi 30 m va ichki diametri 0.25 mm bo‘lgan HP-5 kapillyar kolonkasi yordamida amalga oshirildi[6]. Gaz-tashuvchi sifatida yuqori tozalikdagi geliy (He) gazidan foydalanildi. Termostat harorati 40 °C dan 250 °C gacha chiziqli ravishda ko‘tarib borish dasturi bo‘yicha ishladi.

Matematik hisob-kitoblar.Jarayonning asosiy muhandislik-kimyoviy ko‘rsatkichlarini baholash uchun xromatografik tahlil natijalari ichki normallashtirish (internal normalization) usuli yordamida qayta ishlandi. Dastlabki xomashyoning konversiya darajasi (X), har bir mahsulotning massaviy unumi (Y) va maqsadli olefinlar bo‘yicha selektivlik (S) quyidagi tenglamalar yordamida hisoblab chiqildi:

$$X=\frac{m_{dast}-m_{qoldiq}}{m_{dast}}\times 100\%$$

$$Y=\frac{m_{mahsulot}}{m_{dast}}\times 100\%$$

$$S=\frac{X}{Y}$$

Bu yerda, m_{dast} – reaktorga uzatilgan dastlabki etan-propan aralashmasi massasi; m_{qoldiq} – reaksiyaga kirishmay qolgan xomashyo massasi; $m_{mahsulot}$ – hosil bo‘lgan aniq bir mahsulot (masalan, etilen yoki benzol) massasi.

NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

Haroratning maqsadli va ikkilamchi mahsulotlar unumiga ta'siri. Tadqiqotning dastlabki bosqichida etan-propan aralashmasi konversiyasi va mahsulotlar unumiga haroratning ta'siri 750 °C dan 850 °C gacha bo'lgan oraliqda o'rganildi. Olingan xromatografik tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki, haroratning ortishi endotermik parchalanish reaksiyalarini jadallashtirib, maqsadli quyi olefinlar (etilen va propilen) unumining barqaror o'sishiga olib keladi (1-jadval). Xususan, 850 °C da olefinlarning umumiy unumi 58.4% ga yetdi.Biroq, yuqori harorat zanjirning davom etish bosqichidagi metil radikallari (CH_3•) faolligini oshirib, tizimda metan gazining keskin ko'payishiga (18.6% gacha) sabab bo'lishi kuzatildi. Shuningdek, harorat ko'tarilishi bilan yonaki reaksiyalar hisobiga qoldiq suyuq faza – aromatik uglevodorodlar (BTK fraksiyasi) unumining ham 4.8% gacha ortishi qayd etildi.

1-jadval

1-jadval.Haroratning etan-propan aralashmasi pirolizi mahsulotlari unumiga ta'siri (Suv bug'i: 30%)

Harorat (°C)	Etilen va Propilen unumi (%)	Metan unumi (%)	BTK fraksiyasi unumi (%)
750	52.5	11.2	1.5
800	55.2	14.8	3.2
850	58.4	18.6	4.8

Aromatik uglevodorodlar (BTK) shakllanishi va GC-MS tahlili. Harorat 800 °C dan oshganda gaz fazasida aromatik halqalarning vujudga kelishi termodinamik jihatdan qulaylashadi. Kinetik tahlillarga ko'ra, oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan butadiyen-1,3 molekulasi etilen bilan klassik Diels-Alder reaksiyasiga kirishib, siklogeksen orqali benzol halqasi shakllanishini boshlab beradi:

$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$

Jarayonda hosil bo'lgan suyuq piroliz smolasi 850 °C haroratda xromato-mass-spektrometriya (GC-MS) usulida tahlil qilinganda , fraksiya tarkibining asosiy qismini sof benzol (48.5%) va toluol (18.2%) tashkil etishi tasdiqlandi. Etan-propan aralashmasida propan ulushining mavjudligi tizimda propilen va diyenlar konsentratsiyasini oshirib, sof etan piroliziga nisbatan aromatik mahsulotlar chiqishini sezilarli darajada kuchaytirishi isbotlandi.

Koks hosil bo'lish kinetikasi va suv bug'ining ta'siri. Jarayon harorati 850 °C dan oshirilganda maqsadli olefinlar unumi pasayib, reaktor devorlarida koks hosil bo'lish tezligining eksponensial o'sishi kuzatildi. Buning asosiy sababi ikkita mexanizm bilan izohlanadi: birinchidan, yuqori haroratda benzol halqalari kondensatsiyalanib politsiklik aromatik uglevodorodlarga (asimptotik koks) aylanadi; ikkinchidan, reaktor devoridagi Cr-Ni qotishmasi katalitik markaz vazifasini bajarib, gazning chuqur parchalanishiga (filamentli koks) olib keladi.

Ushbu salbiy holatni tormozlash maqsadida xomashyoga kiritiladigan o'ta qizigan suv bug'i miqdorining ta'siri o'rganildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, suv bug'ini 30% (massa nisbatida) miqdorda berish eng maqbul rejim hisoblanadi. Bug' uglevodorodlarning parsial bosimini pasaytirib, radikallarning o'zaro to'qnashish ehtimolini (polimerlanishni) kamaytiradi. Qolaversa, suv bug'i qisman gazlashish reaksiyasini ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) ishga tushirib, hosil bo'layotgan birlamchi koks qatlamini yuvib ketishi natijasida og'ir smola va koks miqdorini minimal darajaga tushirishi amaliy jihatdan isbotlandi.

XULOSA

Etan-propan aralashmasi pirolizida maqsadli quyi olefinlar va ikkilamchi suyuq aromatik mahsulotlar unumi o'rtasidagi termodinamik muvozanatni ta'minlash uchun 850 °C harorat eng maqbul ko'rsatkich sifatida aniqlandi. Suyuq piroliz qoldig'i tarkibida o'ta yuqori miqdorda benzol va toluol mavjudligi aniqlanib, kelgusida ushbu fraksiyani ajratib olish va mustaqil neft-kimyo xomashyosi sifatida sanoatga yo'naltirish korxonalar iqtisodiyoti uchun katta daromad keltirishi ilmiy jihatdan asoslandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI:

1. Брагинский О.Б. Нефтехимический комплекс мира. – Москва: Academia, 2009. – 800 с.
2. Qosimov A.A., Nurmurodov T.I. Neft va gazni qayta ishlash texnologiyalari. – Toshkent: Cho‘lpon, 2014. – 360 b.
3. Жагфаров Ф.Г., Коптелов А.В. Современные тенденции в технологии получения низших олефинов из углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – С. 163-175.
4. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. New trends in olefin production // Engineering. – 2017. – Vol. 3, Issue 2. – P. 171-178.
5. Albright L.F., Marek J.C. Coke formation during pyrolysis: mechanisms and control // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1988. – Vol. 27. – P. 755-759.
6. ASTM D5134 - 13. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography.