

UGLEVODORODLARNING TERMİK PIROLIZI MAHSULOTLARI HOSIL BO'LISHIGA REAKSIYA SHAROITINING TA'SIRI

Mizrobjon Xalim o'g'li Zaripov

Buxoro muhandislik-texnologiya instituti mustaqil-tadqiqotchisi

Saidjon Abdusalimovich G'aybullayev

Buxoro muhandislik-texnologiya instituti mustaqil-tadqiqotchisi

saidxontura@mail.ru

ANNOTATSIYA

Maqolada piroliz jarayonida uglevodorodlarning termik o'zgarishi, erkin radikallarning hosil bo'lish sharoitlari va ular saosida boradigan asosiy reaksiyalar haqida fikr yuritilgan.

Kalit so'zlar: olefinlar, piroliz, pirogaz, pirokondensat, erkin radikallar, birikish, parchalanish, izomerlanish rekombinatsiya.

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF REACTION ON THE FORMATION OF PRODUCTS OF THERMAL PYROLYSIS OF HYDROCARBONS

ABSTRACT

This article discusses the thermal transformation of hydrocarbons in the pyrolysis process, on the conditions for the formation of free radicals and the basic reactions that take place in them.

Keywords: Olefins, pyrolysis, pyrolysis gas, pyrocondensate, free radicals, compound, decomposition, recombined isomerization.

KIRISH

Organik sintez sanoatining xom ashyo bazasi alohida mamlakatlar va mintaqalarning yoqilg'i-energetika balansi tuzilishi bilan chambarchas bog'liqdir. Shu sababli, organik sintez sanoatining zamonaviy taraqqiyot darajasi "neftkimyoviy" (yoki, *olefin*) sanoatining rivojlanganlik ko'rsatkichiga ko'ra baholanadi.

Zamonaviy neftkimyosida etilen ishlab chiqarishning eng keng tarqalgan usuli piroliz bo'lib, uglevodorodli xomashyoni pirolizlash texnologik tizimining asosiy bo'g'inlari keng miqyosda takomillashtirildi. Piroliz reaktor-o'choqlari bloklari konstruksiyasidagi texnologik yechimlar maqsadli mahsulotlar maksimal chiqishiga va eng avvalo etilenni olishda jarayonni ancha og'ir sharoitlar imkoniyatida (harorat va xomashyoni bo'lish vaqti bo'yicha) o'tkazish hisobiga olishga qaratildi.

Quyida olefinlar ishlab chiqarish uchun uglevodorodlar pirolizi termodinamik hisoblash natijalari bilan mos jarayonni amalga oshirishni ancha yuqori haroratlar 600-700⁰S oshirib borish va etilenni olishda propilen ishlab chiqarishga qaraganda ancha yuqori harorat zarur bo'ladi. Jarayon haroratining yuqori chegarasi sezilarsiz miqdorgacha atsetilen hosil bo'ladigan qiymat bilan cheklanadi. Termodinamik hisoblashlardagi ma'lumotlarda muvofiq piroliz jarayoni past bosimda, atmosfera bosimiga yaqin va xomashyoga suv bug'ini yetarlicha qo'shish sharoitida o'tkazish kerak.

Uglevodorodlarni termik parchalash jarayoni ketma-ketlikda va bir vaqtda boruvchi ko'pgina elementlar reaksiyalardan tarkib topgan bo'lib, shartli ravishda ikkita ketma-ket bosqichga bo'linadi. Birinchi bosqichda alkan va sikloalkanlarni termik parchalanishining birlamchi reaksiyalari olefinlar, diolefinlar va uglerod atom soniga teng yoki dastlabki uglevodorodlarga qaraganda kam alkanlar hamda hatto vodorod hosil bo'lish bilan boradi. Ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan olefinlar va diolefinlar degidrogenlanish reaksiyalariga duchor bo'ladi. Kelgusi parchalanish va kondensasiyalanish to'yinmagan skilli (siklopolienlar) va aromatik uglevodorodlar hosil bo'lishi bilan boradi. Reaksiyaning davom etishi natijasida keyingi navbatda bir qancha ancha murakkab ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi. Bu birikmalar natijasida vodorod ajralishi va reaktorlar yuzasida qisman adsorbsiyalanib piroliz koksi deb ataluvchi uglerodli qattiq plyonkani hosil qiladi. Reaksiya yakuniy bosqichda uglevodorodlarning uglerod va vodorodga to'liq parchalanishi bilan nihoyasiga yetadi.

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishining ehtimolligi termodinamik jarayonda Gibbs erkin energiyasi kattaligining o'zgarishi bilan aniqlanadi. Reaksiya Gibbs energiyasining qiymati manfiy bo'lganda chapdan o'ngga qarab amalga oshadi (atsetilendan tashqari barcha uglevodorodlarda harorat oshishi bilan Gibbs energiyasi oshadi). Molekula qancha katta erkin energiya zahirasiga ega bo'lsa, u shuncha beqaror bo'ladi, ya'ni barcha uglevodorodlarning (atsetilendan tashqari) termodinamik barqarorligi harorat oshishi bilan pasayadi. Alkanlar va

sikloalkanlarning Gibbs energiyasi tez, alken va arenlarniki esa sekin oshadi. Buning natijasida turli sinf uglevodorodlarining termodinamik barqoroligi bilan harorat orasidagi nisbati o'zgaradi: 227 °S gacha bo'lgan haroratda eng barqarori alkanlardir. Undan yuqoriroq haroratda esa alken, alkadiyen va arenlar barqaror sanaladi.

Shu sababli, alkanlardan alkenlarni olish uchun yuqori haroratgacha qizdirishning o'zi yetarlidir. Ammo alkenlar yuqori haroratda ikkilamchi reaksiyalarga masalan, polimerlanishga beqarordir. Bundan tashqari, hatto nisbatan past haroratda termodinamik nuqta–nazardan uglevodorodlarning elementlarga parchalanishi mumkin bo'ladi. SHuning uchun sistemaning umumiy termodinamik muvozanati vaqt o'tishi bilan chuqur o'zgarishlar (vodorod, metan, smola, kokslarning hosil bo'lishi.) sodir bo'ladigan tomonga siljiydi hamda vaqt tizimning holatini belgilovchi asosiy parametrlardan biri bo'lib qoladi.

Yuqori haroratli jarayonlar mahsulotlarining natijaviy tarkibi ma`lum darajada kinetik qonuniyatlar bilan aniqlanadi. Agar jarayonning maqsadi alkenlarning maksimal chiqishini ta`minlash bo'lsa, unda reaksiyani alkenlarning konsentratsiyasi eng yuqori bo'lgan paytda to'xtatish va sistemani oxirgi termodinamik muvozanatga yaqinlashishiga imkon bermaslik talab etiladi.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Uglevodorodlarning termik reaksiyalari asosan radikal–zanjirli mexanizm bo'yicha amalga oshadi.

Alkanlar termik o'zgarishlarining radikal– zanjirli mexanizmi Amerikalik kimyogar F.Rays tomonidan 1934 yilda taklif qilingan edi. Uglevodorodlarning yuqori haroratli reaksiyalari nazariy asoslarini yaratishda akademik N.N. Semyonov tomonidan 1958 yilda yaratilgan zanjirli reaksiyalarning umumiy nazariyasi katta ahamiyatga ega.

Molekulyar reaksiyalar katta ahamiyatga ega emas, ionli reaksiyalar esa termik gaz fazali nokatalitik jarayonlar sharoitida deyarli ishtirok etmaydi, chunki C – C bog'ning geterolitik parchalanishi $\approx 1200 \text{ kJ/mol}$ energiyani talab qilsa gomolitigi esa $\approx 360 \text{ kJ/mol}$ ni talab qiladi. Geterolitik jarayonda energiyaning katta sarflari ionlarning elektro-statik o'zaro ta`sirini yengish zarurligi va ularning solvatlanmagan holatdagi barqaror emasligi bilan belgilangan.

Uglevodorodlarning termik parchalanishining radikal–zanjirli jarayoni barcha zanjirli jarayonlar kabi uchta bosqichdan iborat: zanjirni initsiirlash, zanjirning davomi, zanjirning uzulishi.Sanoat sharoitida piroliz jarayoni atmosfera bosimiga

yaqib yoki atmosfera bosimdan bir necha yuqori bosimlarda va 1000-1500 K haroratlar tartibida amalga oshiriladi. Bunday sharoitlarda uglevodorodlarining bo'linishi reaksiyalarning gaz fazasida erkin radikallar shaklida kechadi.

MUHOKAMA

Uglevodorodlar termik parchalanishining qonuniyatlari ma'lum darajada termik kreking sharoitidan (470–540 °S) piroliz sharoitida (700–1000 °S) o'tganda o'zgaradi. Harorat jarayon mexanizmiga va mahsulotlar tarkibiga ta'sir ko'rsatadi.

Piroliz va krekingda sodir bo'ladigan yig'indi reaksiyalarni quyidagi uchta guruhga bo'lish mumkin:

1) alkenlarning hosil bo'lishiga olib keladigan kreking va degidrogenlanishining birlamchi reaksiyalari:

2) alkenlar o'zgarishining ikkilamchi reaksiyalari polimerlanish va kondensatsiyalanish:

3) pirouglerod, vodorod va qisman atsetilen hosil bo'ladigan to'g'ridan– to'g'ri molekulyar parchalanish reaksiyalari.

Pirolizning yuqori haroratlari sharoitida molekullarning juda yuqori energoto'yinganligida radikallar konsentratsiyasi oshadi. Bu zanjir uzunligining kamayishiga va radikal– zanjirli bo'lmagan parchalanish rolining oshishiga olib keladi. Radikal–zanjirli bo'lmagan parchalanishda ayrim uglevodorodlar bir– biriga bog'liq bo'lmagan holda parchalanadi.

Haroratning oshishi faollanish energiyasining qiymatlari ancha yuqori bo'lgan reaksiyalarni tezlashtiradi, buning natijasida radikallarning turli reaksiyalar orasidagi nisbat o'zgaradi. Energiyani kam talab qiladigan birikish reaksiyalariga nisbatan radikallar parchalanishining energiyani ko'p talab qiladigan reaksiyalarning axamiyati oshadi. Alkenlar o'zgarishlarining ikkilamchi reaksiyalariga harorat ham ta'sir ko'rsatadi. Faollanish energiyasining ancha past qiymatlari bilan xarakterlanadigan alkenlarning kondensatsiyalanish reaksiyalariga nisbatan yuqori faollanish energiyasi bilan amalga oshadigan alkenlarning parchalanishi harorat oshishi bilan ancha tezlashadi. Va nihoyat harorat piroliz reaksiyalarning asosiy guruhlari orasidagi nisbatni belgilaydi. (birlamchilar, ikkilamchilar va pirouglerodlarning hosil bo'lishi). Bu reaksiya turlarining faollanish energiyasi qiymatlarini quyidagi qatorga joylashtirilish mumkin:

$$E_3 > E_1 > E_2$$

Bu yerda E_1 –birlamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi:

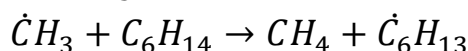
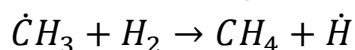
E_2 –ikkilamchi reaksiyalarning faollanish energiyasi:

E_3 –elementli parchalanishning faollanish energiyasi.

Agar termik jarayonning maqsadli vazifasi alkenlarni olish bo'lsa, unda reaksiyani yuqori haroratda o'tkazish kerakki birlamchi reaksiyalarning tezligi ikkilamchi jarayolarning tezligidan yuqori bo'lsin. Ammo haroratni 900 °S dan yuqori ko'tarish maqsadga muvofiq emas, chunki bunda ma'lum darajadagi tezlik bilan parchalanish reaksiyalari boshlanadi.

Past molekulari alkenlarni olish uchun jarayonni pastroq bosimda o'tkazish kerak. Reaksiyalarning kam davom etishini ta'minlash uchun xomashyo oqimining katta tezliklarini talab qiluvchi jarayonning texnologik xususiyatlari ancha katta gidravlik qarshiliklarini yengish bilan bog'liq, buning uchun reaksiyon zmayevikka kirish joyida oshirilgan bosim vujudga keltiriladi. Uglevodorodlar bosimining pasayishi xomashyoni inert moddalar (odatda suv bug'i bilan) yordamida suyultirish bilan amalga oshiriladi.

Uglevodorodlar pirolizining tezligi molekulyar vodorod ishtirokida oshadi. Atomar vodorod bilan bir qatorda pirolizning zanjirli jarayonini olib boradigan metil radikali molekulyar vodorod ishtirokida ikkita parallel bo'yicha tasirlashadi vodorod molekulari va dastlabki uglevodorod, masalan geksan bilan:



827 °S haroratda birinchi reaksiyaning tezlik konstantasi ikkinchisidan bir tartib yuqori ($H_2 = C_6H_{14}$) konsentratsiyasi bir hil bo'lganda). Metil radikalining alkenlar bilan reaksiyasi tezligi vodorod bilan o'zaro ta'sir tezligidan pastdir (1–buten uchun tezlik konstantasi 4 marta farq qiladi).

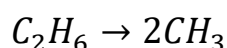
Hosil bo'layotgan atomar vodorod xomashyo uglevodorodlarining molekulari bilan ta'sirlashadi. Bu reaksiyaning tezlik konstantasi uglevodorodlarning metil radikali bilan o'zaro ta'sir tezlik konstantasida 2–3 tartibga ko'pdir.

Natijada molekulyar vodorod piroliz yig'indi jarayonining gomogen katalizatori rolini o'ynaydi. Bundan tashqari, u vinil radikallari bilan ta'sirlashib dienlar hosil bo'lish reaksiyasini ma'lum darajada yengadi va ularni etilenga birikishini oldini oladi. Buning natijasi bo'lib kondensatsiyaning og'ir mahsulotlarining chiqishining pasayishi hisoblanadi.

NATIJALAR

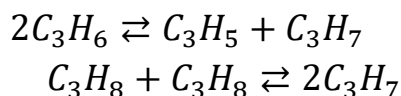
Uglevodorodlarni termik pirolizida hosil bo'ladigan uglevodorodli erkin radikallarda piroliz texnologik sharoitiga ko'ra quyidagi reaksiyalar kechishi mumkin.

Erkin radikallar hosil bo'lishi. Erkin radikallar termik bo'linish jarayonlarida dastlabki uglevodorod molekulasidan, ko'pincha $C - C$ bog'ini uzilishida hosil bo'lishi mumkin, masalan etanni pirolizida.



Pirolizni birlamchi dalolati sifatida $C - H$ bog'ni amaliy uzilishini e'tiborga olmasa ham bo'ladi. Alkanlar molekulasidagi $C - C$ va $C - H$ bog'larni bog'larni uzilish energiyasi barcha jinsli bog'liqligidan bog'lar uchun bir xil emas, molekular tuzilishi va undagi bog'lar holatiga bog'liqligidan bir qancha o'zgaradi. Olefinlar va aromatik uglevodorodlar molekularidagi $C - C$ va $C - H$ bog'i alkanlar molekulasidagi shunday bog'lariga qaraganda bu qo'shbog'lar ancha mustahkamdir.

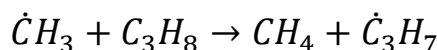
Radikallar faqatgina monomolekulyar reaksiyalardagina emas, bimolekulyar reaksiyalarda ham hosil bo'lishi mumkin.



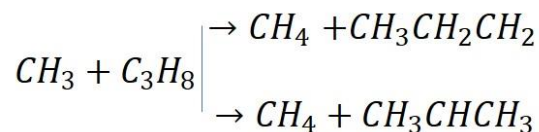
Reaksiyon tizimdagi harorat qancha past va yuqori bosim bo'lsa, bi va monomolekulyar yo'nalishdagi radikallar hosil bo'lish tezlik nisbati shuncha yuqori bo'ladi. Ba'zi sharoitlarda (past haroratda) bimolekulyar reaksiyalar bo'yicha radikallar hosil bo'lishi monomolekulyar jarayoniga qaraganda yuqori tezlikda boradi.

Ta'sirlanuchi uglevodorodlar molekularidagi turli $C - C$ va $C - H$ bog'lar uzilish energiyasi nisbati, radikallar reaksiya tezligini va reaksiya mahsulotlari tarkibidagi turli radikallarning hosil bo'lish miqdorini belgilaydi.

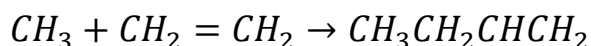
O'rin almashish reaksiyasi (vodorod atomini uzilish), masalan:



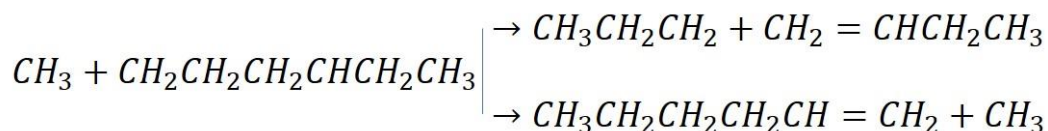
Molekuladagi vodorod atomining joylashgan holatiga ko'ra uzilish aktivlanish energiya kattaligi munosabatining bog'liqligidan bu atomlarning uzilish tezligi turlichadir, bu esa hosil bo'luvchi radikal strukturasi aniqlashda va keyinchalik molekular emirilishidagi mahsulot tarkibini ham aniqlaydi. Demak, radikalni propan bilan o'zaro ta'siri natijasida erkin valentlik holatidan farqlanuvchi C_3H_7 radikali hosil bo'lishi mumkin:



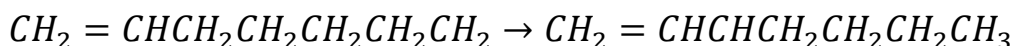
Birikish reaksiyasi. Radikallar to'yinmagan uglevodorodlar molekulariga karrali bog'lar bo'yicha birikishi mumkin, masalan:



Parchalanish reaksiyasi. Erkin valentlikka ega bo'lgan uglerod atomiga nisbatidan β -holatdagi bog'lar bo'yicha radikallarni parchalanish yo'nalishi alohida kuzatiladi. Parchalanish natijasida to'yinmagan uglevodorod molekulasida va oldingisida kichik molekulyar massali radikal, xususan H hosil bo'ladi. Masalan:



Izomerlanish reaksiyasi. Radikalning izomerlanishi erkin valentlikda aktiv uglerod atomidan vodorod atomini ichki molekulyar uzilishini namoyon etadi:

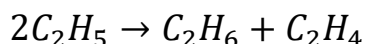


Izomerlanish reaksiyasi oraliq holatdagi siklik aktivlangan komplekslar orqali kechadi.

Olti a'zoli aktivlangan komplekslar oson hosil bo'ladi, besh-va yetti a'zolari qiyin kechadi. Boshqa uglerod atom sonini siklik tarkibli aktivlangan komplekslarni hosil bo'lish qiyin kechadi. Shuning uchun tarmoqlanmagan uglerodli zanjir radikallari n-dan (n+4) ga, (n+5) va (n+6) uglerod atomi erkin valentlikka o'tishi ehtimolga yaqindir.

Rekombinatsiya reaksiyasi. Bu radikallarni birikish reaksiyasi, masalan: $C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$. Reaksiya aktivlanish energiyasi nolga yaqin bo'ladi.

Disproporsionlanish reaksiyasi. Disproporsionlanish (vodorodning qayta taqsimlanishi) olefinlarni ikki molekulasida yoki ikki radikalning o'zaro ta'siri natijasida sodir bo'ladi, masalan:



Bunday reaksiyalarni ham aktivlanish energiyasi nolga yaqin. Ammo termik pirolizda radikallar konsitrasiyasi odatda uglerodli molekulaga nisbatan bir muncha kam bo'lganligi sababli rekoibinasialash va disproporsionlanish reaksiyalari tezligi va ularning so'ngi mahsulotlar hosil bo'lishidan roli odatda katta emas.

Birinchi bosqichda radikal zanjirli mehanizmga ega bo'lgan, hom ashyo komponentlarining parchalanish reaksiyalari boradi. Bunda vodorod, metan, etilen va

hom ashyo komponentlaridagi kabi yoki nisbatan qisqaroq uglerod zanjiriga ega bo'lgan olefinlar singari mahsulotlar hosil bo'ladi.

Ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan mahsulotlar ishtirokida, nisbatan murakkab mehanizmga ega bo'lgan, ikkilamchi reaksiyalar boradi. Bunda diolefinlar, benzol, atsetilen, yuqori molekulyar smolalar, koks singari mahsulotlar hosil bo'ladi.

XULOSA

Harorat 280 °S dan yuqori bo'lganda alkil radikallarning β -parchalanish reaksiyalarning tezligi o'rin olish tezligidan katta bo'ladi, shu sababli uzun alkil radikallari krekingga uchraydi.

Radikallarning alkenlar bilan reaksiyasi uchun monomolekulyar parchalanishning birikish va o'rin olishning bimolekulyar jarayonlari orasida raqobat bo'lishi mumkin. Reaksiyaning yo'nalishi va tezligi bu holda ko'p darajada bosim bilan belgilanadi: 727 °S dan yuqori bo'lgan haroratda va 0,1 MPa bosimda bimolekulyar reaksiyalar deyarli amalga oshmaydi. 427° S haroratda va xuddi shunday bosimda bimolekulyar reaksiyalar sodir bo'ladi, ammo sekin ularning tezligi parchalanish tezligidan taxminan 7 marta kam. 427 °S haroratda va 1 MPa bosimda bimolekulyar reaksiyalar ustun bo'ladi.

$\dot{C}H_3$, \dot{C}_3H_5 , \dot{C}_6H_5 va $C_6H_5 - \dot{C}H_2$ radikalar termik jarayonlar sharoitida parchalanmaydi. Ular uchun faqat bimolekulyar reaksiyalar ahamiyati ortadi.

REFERENCES

1. Гайбуллаев, С. А., Турсунов, Б. Ж., & Тимуров, Ш. М. (2019). Технология gtl-перспективное направление получения топлив с улучшенными экологическими свойствами. *Теория и практика современной науки*, (6), 168-172.
2. Турсунов, Б. Ж., Гайбуллаев, С. А., & Жумаев, К. К. (2020). Влияние технологических параметров на гликолевую осушку газа. *Sciences of Europe*, (55-1 (55)).
3. Гайбуллаев, С. А., & Турсунов, Б. Ж. (2020). ПИРОКОНДЕНСАТ-ВАЖНЕЙШЕЕ СЫРЬЕ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. *Universum: технические науки*, (6-2 (75)).
4. Гайбуллаев, С. А., Турсунов, Б. Ж., & Абдиев, Б. Б. (2019). Влияние октанового показателя бензина на количественное содержание бензола. *Теория и практика современной науки*, (6), 164-167.

5. Гайбуллаев, С. А., & Тураев, М. М. (2016). Октаноповышающие компоненты бензинов и их свойств. *Молодой ученый*, (3), 349-351.
6. Зарипов, Г. Б., & Гайбуллаев, С. А. (2016). Выбор режима работы процесса низкотемпературной сепарации углеводородных сырьевых ресурсов. *Молодой ученый*, (3), 98-100.
7. Urunov, N. S., & G'aybullayev, S. A. (2021). PIROKONDENSAT TARKIBINING KIMYOVIY TAHLILI. *Science and Education*, 2(3).
8. Sharipov, M. S., & G'aybullayev, S. A. (2021). TASHLAMA GAZLARNI NOAN'ANAVIY USULLARDA TOZALASH. *Science and Education*, 2(3).
9. Гайбуллаева А.Ф., Шарипов М.С., Гайбуллаев С.А. (2021 г.). ТАБИЙ ГАЗЛАРДАН ГЕЛИЙ ОЛИШНИНГ КРИОГЕН УСУЛИ. *Академические исследования в области педагогических наук*, 2 (4), 571-579.
10. G'Аybullayev, S. A. (2021). ТАБИЙ ГАЗЛАРНИ ABSORBSION QURITISH JARAYONIGA TA'SIR QILUVCHI OMILLAR. *Scientific progress*, 2(4), 659-668.
11. Абдулазизов, С. С. Ў., Шарипов, М. С., & Гайбуллаев, С. А. (2021). МОЙ ФРАКЦИЯЛАРИНИНГ КИМЁВИЙ ТАРКИБИ ВА РЕОЛОГИК ХОССАЛАРИ. *Science and Education*, 2(3).
12. G'Аybullayev, S. A. (2021). ТАБИЙ ГАЗЛАРНИ UZATISH VA QAYTA ISHLASHDA GIDRATLANISHGA QARSHI KURASH. *Scientific progress*, 2 (4), 675-681.
13. G'Аybullayev, S. A. (2021). QURITUVCHI ABSORBENTLARINING QIYOSIY TAHLILI. *Scientific progress*, 2 (4), 649-658.
14. Zaripov, M. X. O. G. L., & G'Аybullayev, S. A. (2021). PIROLIZ KINETIKASINING MATEMATIK MODELI. *Academic research in educational sciences*, 2(9), 619-625.
15. Jumaev, A. V. O. G. L., & G'Аybullayev S. A. (2021). Adsorbentlarning turlari va tasnifi. *Science and Education*, 2 (9), 145-154.
16. G'Аybullayev, S. A. (2021). MEMBRANALI USULDA TABIY GAZLARDAN GELIY AJRATIB OLISH. *Academic research in educational sciences*, 2 (5), 1594-1603. doi: 10.24411/2181-1385-2021-01074
17. Raupov, B. K. O. G. L., Mavlonov, B. A., & G'Аybullayev S. A. (2021). Bitumlarning ekspluatatsion xossalari va ularni yaxshilash. *Science and Education*, 2 (9), 170-179.