

Nuraliyev Shuxrat Baxtiyorovich
O‘zbekiston Milliy Universiteti tayanch doktoranti.
Nurmonov Suvonqul Erxonovich
O‘zbekiston Milliy Universiteti “Umumiy va neft gaz” kafedrası professori.
e-mail: shnuraliyev3112@gmail.com

PIROLIZ CHIQINDISI TAR-MAHSULOTIDAN POLISIKLİK AROMATİK UGLEVODORODLARNI AJRATIB OLISH

Annotatsiya: Ushbu ilmiy tadqiqot ishida Qoraqalpog‘iston Respublikasi Qo‘ng‘irot tumanida barpo etilgan «Uz-Kor Gas chemical» MCHJ korxonasida tabiiy gazni qayta ishlash natijasida hosil bo‘ladigan qoldiq mahsulotlardan biri «Tar-mahsulot» ni qayta ishlash va fraksiyalarga ajratish, ajratib olingan fraksiyalar tarkibidan erituvchilar bilan qayta ishlab trisiklik aromatik uglevodorodlar: fenantren, antrasen va ularning gomologlarini ajratib olish va tozalash usuli haqida ma’lumot beriladi.

Kalit so‘zlar: piroliz jarayoni, tar-maxsulot, aromatik uglevodorodlar, antrasen, fenantren, fluoren, 2-metilantrasen, 9-metilantrasen, vaakumli haydash, benzol, etanol, tozalash.

Нуралиев Шухрат Бахтиёрович
Докторант Национального университета Узбекистана.
Нурмонов Сувонкул Ерханович
д-р техн. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана,
Республика Узбекистан.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИСИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОТХОДОВ ПИРОЛИЗА

Аннотация: В данной научно-исследовательской работе на предприятии ООО «Uz-Kor Gas Chemical», построенном в Кунградском районе Республики Каракалпакстан, одним из остаточных продуктов переработки природного газа является переработка и фракционирование «Tar-Product», выделение из состава выделенных фракций трициклических ароматических углеводородов с растворителями: фенантрена, антрацена и их гомологов. Будет предоставлена информация о способе извлечения и очистки.

Ключевые слова: Процесс пиролиза, тар-продукт, ароматические углеводороды, антрацен, фенантрен, флуорен, 2-метилантрацен, 9-метилантрацен, вакуумный привод, бензол, этанол, очистка.

Nuraliev Shukhrat Bakhtiyorovich
Doctoral student at the National University of Uzbekistan.
Nurmonov Suvonkul Erkhanovich
Dr. Tech. Sciences, Professor, National University of Uzbekistan,
The Republic of Uzbekistan.

ISOLATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM PYROLYSIS WASTE BY-PRODUCTS

Abstract: *In this research work at the Uz-Kor Gas Chemical LLC enterprise, built in the Kungrat district of the Republic of Carakalpacstan, one of the residual products of natural gas processing is the processing and fractionation of “Tar-Product”, the separation of tricyclic aromatics from the isolated fractions hydrocarbons with solvents: phenanthrene, anthracene and their homologues. Information on extraction and cleaning methods will be provided.*

Key words: *Pyrolysis process, tar product, aromatic hydrocarbons, anthracene, phenanthrene, fluorene, 2-methylantracene, 9-methylantracene, vacuum drive, benzene, ethanol, purification.*

Kirish

O‘zbekistonning yoqilg‘i energetika sohasidagi islohotlari (ishlab chiqarish quvvatlarini chuqur modernizatsiya qilish hamda texnik va texnologik qayta jihozlash siyosati) – uglevodorod xomashyosini chuqur qayta ishlash negizida eksportga yo‘naltirilgan tayyor mahsulotlar ishlab chiqarishni ko‘paytirish va ularning raqobatbardoshligini oshirishga qaratilgan [1].

Shunday korxonalardan biri Qoraqalpog‘iston Respublikasi Qo‘ng‘irot tumanida barpo etilgan «Uz-Kor Gas chemical» MCHJ korxonasida tabiiy gazning qayta ishlash natijasida hosil bo‘ladigan qoldiq mahsulotlardan biri «Tar-mahsulot» hisoblanadi. Majmuaning yillik umumiy ishlab chiqarish quvvati 387 ming tonna polietilen va 83 ming tonna polipropilenni tashkil etadi. Bundan tashqari jarayonda 102 ming tonnadan ortiq piroliz distillyati, 8 ming tonna piroliz moyi va 10 ming tonna og‘ir piroliz smolasi – «Tar-mahsulot» hosil bo‘ladi [2].

Sanoat miqyosida piroliz uchun ishlatiladigan xomashyo odatda xilma-xillik bilan tavsiflanadi. Ilmiy-texnik adabiyotlardan ma‘lumki, piroliz jarayonida asosiy xomashyo sifatida: etan, propan, bog‘langan va qayta ishlash gazlari tarkibidagi butanlar [3], tabiiy va yo‘ldosh gazlar yoki neftni qayta ishlashda hosil bo‘ladigan gaz fraksiyalari ishlatiladi.

Aromatik uglevodorodlar tarkibining 40% gacha ortishi bilan koksning hosil bo'lish tezligi 10 baravardan ko'proq oshadi. Uglevodorodlar sinfiga qarab, uglevodorod xomashyosining termik pirolizida koksning hosil bo'lish tezligini oshirish uchun quyidagi ketma-ketlik aniqlangan:

n-parafinlar < izo-parafinlar < naftenlar < monoarenlar < olefinlar < diolefinlar < poliarenlar [4].

Tar-mahsulotning tarkibi barqaror emas va piroliz jarayonining ta'siriga bog'liq. Tar-mahsulot qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Tar-mahsulotning tarkibi o'rganilganda uning tarkibida ko'p halqali aromatik uglevodorodlardan antrasen, naftalin, fenantren, fluorenlar va sanoat uchun zarur bo'lgan boshqa qimmatli kimyoviy mahsulotlar borligi aniqlangan [5].

“Tar-maxsuloti”– qora-qo'ng'ir rangli, shishasimon, biroz mo'rt, qattiq massa bo'lib, oddiy atmosfera bosimida 60-70 °C haroratda suyuqlanadi, 270-280 °C da qaynashni boshlaydi. TAR-mahsulot benzol, toluol, xloroform va uglerod (IV)-xlorid, DMSO, DMF kabi erituvchilarda yaxshi eriydi. “Tar-maxsuloti”ning asosiy tarkibini bi-, tri- va polisiklik aromatik uglevodorodlar (60–85%), qatronlar va asfaltenlar (10–15%) tashkil qiladi. Hozirda “Tar-maxsuloti” tarkibida aromatik uglevodorodlar miqdori yuqori bo'lgani uchun asosan qurum va texnik uglerod ishlab chiqarish uchun xom ashyo sifatida keng qo'llaniladi [6].

Aromatik uglevodorodlarning tabiati va fizik-kimyoviy xususiyatlari asosan ekstraksiya uchun reagentlarni tanlashni talab qiladi. Bunday ekstraksiya sistemalarida qutbsiz faza sifatida alifatik uglevodorod ishlatiladi, ikkinchi faza esa qutbli organik eritma agenti yoki uning suvli eritmasi hisoblanadi [7].

Tadqiqot metodologiyasi

“Tar-maxsuloti” ni turli xil erituvchilarda erish xususiyatni o'rganildi, 1-jadvalda ko'rsatilgan.

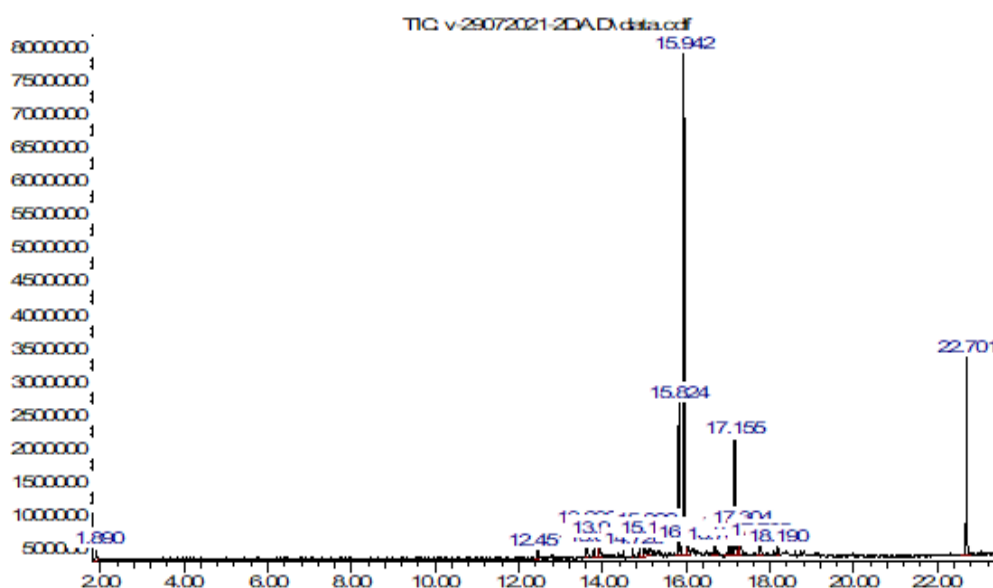
1-jadval

№	Erituvchilar	Eruvchanklik darajasi 25±1 °C
1	Dimetilformiad	72,4
2	Xloroform	63,7

3	Atseton	65
4	Methanol	67,6
5	Etil atsetat	66,6

“Tar-maxsulot” tarbibida ko’plab biologik faol moddalarning asosi hisoblangan antrasen, fenantren va ularning gomologlaridan iborat ekanligi aniqlash maqsadida, maxsus yasalgan qurilmada 180-360 °C dagi fraksiyasi ajratib olindi. Ajratib olingan fraksiya, qoramrir, to’q sigarrang rangli, yoqimsiz hidsiz, qaynash harorati 180-200 °C, $\rho = 1.13$ g/ml, xona haroratida doimiy suyuq holati o’zgartirmaydi.

Ishda ikkilamchi xomashyo hisoblangan tar-mahsulotning tarkibi yuqori haroratda vakuumli fraksion haydash orqali o’rganildi va olingan fraksiyalar fizik-kimyoviy tahlil qilindi.



1-Rasm. Tar-mahsulotni vakuumli haydash natijasida olingan fraksiyaning mass-spektral analizi. Mass-spektral analiz natijalari shuni ko’rsatadiki, olingan fraksiyaning tarkibida sanoat uchun qimmatli bo’lgan bir qancha moddalar mavjud.

Tar-mahsulotni vakuumli haydash natijalari

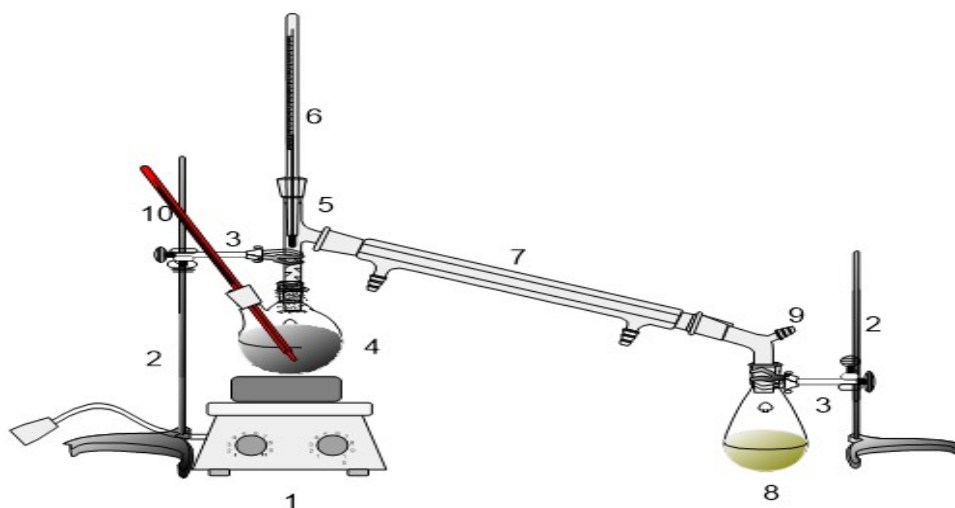
2 -jadval

No	Modda nomi	Chiqish vaqti (min)	Komponentning ulushi (%)
1	Fluoren	13,63	2,17
2	9-metilfluoren	14,95	2,86
3	Fenantren	15,82	10,44
4	2-metilfenantren	15,94	3,64
5	4-metilfenantren	16,71	1,02
6	3-metilfenantren	17,01	1,4
7	2-metilantrasen	17,07	1,79
8	Antrasen	17,16	8,69
9	9-metilantrasen	17,26	2,7
10	1-metilantrasen	17,30	2,09
11	1,2-benzendikarbon kislota	22,70	13,46
12	aniqlanmagan maxsulot	>22,70	41,25

“Tar-maxsuloti” ning fraksiyon tarkibini aniqlash uchun, avval haydash yoli bilan ajratib olingan 340-360 °C dagi fraksiyasidan 700 ml olinib, 3-4 gr kaynatgish bilan 1000 ml kolbaga quyildi va haydash qurulmasiga (2-rasm) joylandi. Harorat daqiqasiga 10-15 °C ko’tarib borildi, fraksiya 180 °C dan boshlab haydala boshlandi. Bu ishga kerakli bo’lgan moddalarni asosiy fraksiyadan 335-345 va 345-360 °C dagi fraksiyalari ajratildi va olingan na’munalar tarkibi taxlil qilindi. Dastlabki fraksiyaning 55-60% atrofida fenantren, 38-43% antrasen, 1-2 % fluorendan tashkil topgan bo’lsa, ikkinchi fraksiya tarkibida asosan antrasen va fenantren gomologlari ekanligi aniqlandi.

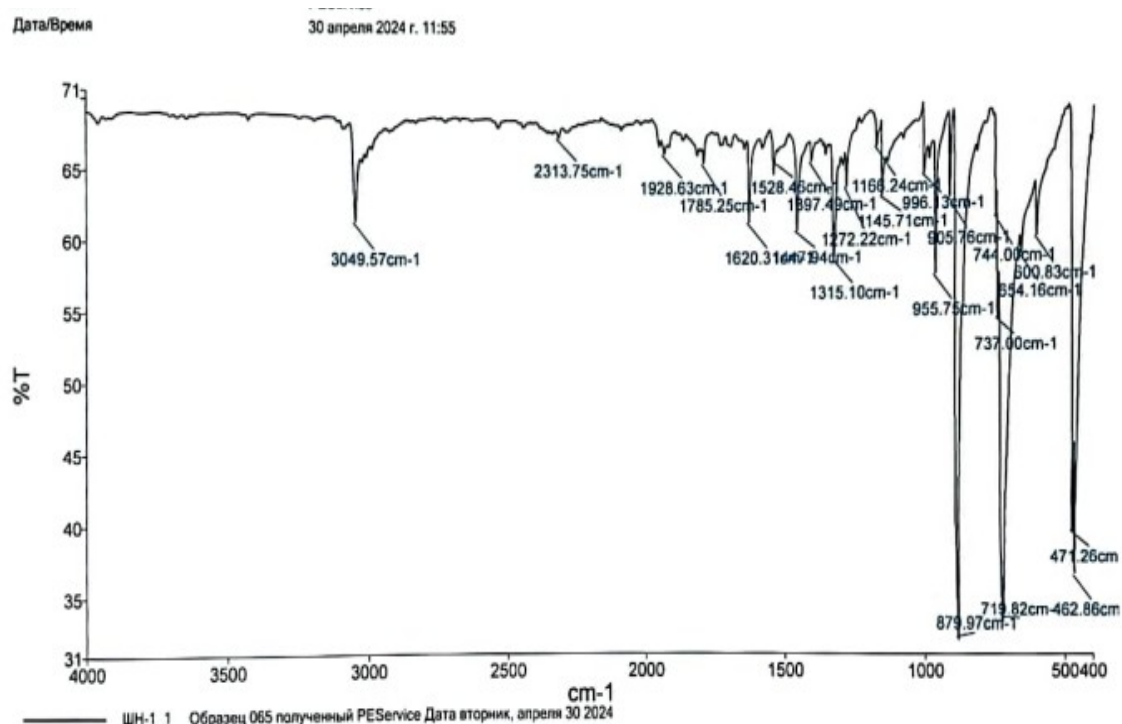
Olandan 1-fraksiyadan antrasen-fenantren aralashmasi biri biridan ajratib olish uchun 7-10°C dagi benzol erituvchisi (aralashma va erituvchining massa nisbati 1:3-5) bilan ishlanadi. Fenantrenni o'z ichiga olgan birinchi asosiy fraksiyadan 80% antrasen kristallari cho'kadi. Jarayonning birinchi bosqichida kristallar sovuq benzolda eritiladi. To'yingan eritmaga suv qo'shiladi (erituvchining og'irligi 20-30% ga to'g'ri keladigan miqdorda). Natijada, 95% antratsen kristallari hosil bo'ladi va asosiy fraksiyadan ajralib chiqariladi. Bu yerda hosil bo'lgan kristall (asosiy fraksiyaning 30-32% ni) antrasen hisoblanadi va suyuqlikdan ajratilib, qo'shimcha yuqori tozalikdagi antratsenni ajratish jarayonining birinchi bosqichiga qaytariladi va antratsen-fenantren aralashmasini dastlabki boyitishda olingan 80% li antrasen kristallari bilan birlashtiriladi, natijada asosiy fraksiyaning 93-95 % tozalikdagi, 38-42% miqdorda antrasen kristallari ajratib olinadi.

Jarayonning ikkinchi bosqichida boyitilgan fenantrenni ajratib olish uchun antrasen kristallari ajratib olingan suyuqliklar aralashtiriladi va 1:1 nisbatda suv va toluol bilan ishlov beriladi. 96,5% fenantren kristallari hosil bo'ladi va keyinchalik erituvchidan haydash yo'li bilan ajratib olinadi. Olingan na'muna IQ-spektri (2-rasm) tahlili qilindi.



2-rasm. Rektifikatsion haydash qurilmasi

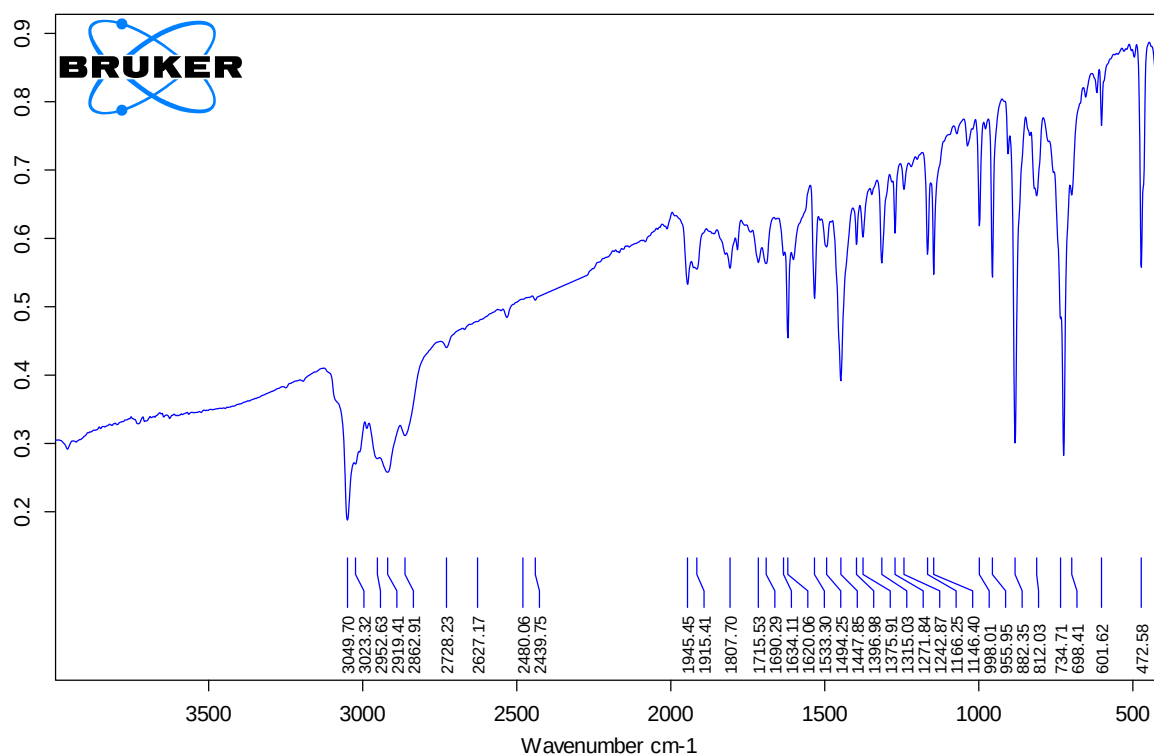
1- qizdirish pechi, 2- shtativ, 3- qisgich, 4- haydash kolbasi, 5- deflegmaterli perehodnik, 6- termometr, 7- sovutgich, 8- yig'uvchi kolba, 9- alonj, 10-kapilyar.



3-rasm. Antrasenning IQ-spektri.

Olingan IQ-spektri tahlil qilganda $3049,57 \text{ cm}^{-1}$ valent tebranishlar aromarik halqadagi C-H bog'ining mavjudligini, $1620\text{-}1528 \text{ cm}^{-1}$ valent tebranishlar esa aromatik halqa mavjudligini ko'rsatadi.

Tar-mahsulotidan antrasen va fenantren gomologlarini ajratib olish uchun $345\text{-}360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gadi fraksiyasi qayta ishlandi. Dastlab 2-metilantrasen ajratib olish uchun etil spirti yaxshi erishligi aniqlandi va texnik etil spirt bilan qayta ishlanadi. Dastlab xomashyo sanoat etanol bilan qizdiriladi, isitish orqali eritilgandan so'ng, aralashma $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ga sovutish uchun qoldiriladi va aralashmalar filtrlanadi. Filtratni xona haroratiga qadar sovutish davom ettirildi va filtrlanadi. Filtrlangan massa pH 2-3 bo'lguncha 10% sulfat kislota qo'shib filtrlanadi, keyin pH 7-8 ga qadar 10% natriy gidroksid eritmasi qo'shib so'ngra filtrlanadi. Olingan kristallar piridindan qayta kristallanadi yoki etanoldan qayta kristallanishni davom ettiradi, erish nuqtasi $200,5\text{-}203 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bo'lgan 2-metilantrasen kristallar olinadi. 2-metilantrasenni spirtidan haydash yo'li bilan tozalandi, olingan na'muna IQ-spektri (4-rasm) tahlili qilindi.



4-rasm. 2-Metilantrazen IQ-spektri.

Olingan IQ-spektri tahlil qilganda 3050 cm^{-1} valent tebranishlar aromatik halqadagi C-H bog'ining mavjudligini, $2918\text{--}2862\text{ cm}^{-1}$ valent tebranishlari molekulada CH_3 guruhining mavjudligini, $1620\text{--}1533\text{--}1494\text{--}1447\text{ cm}^{-1}$ valent tebranishlar esa aromatik halqa mavjudligini ko'rsatadi.

Xulosa

Xulosa qilib shuni aytishi mumkinki, «Uz-Kor Gas Shemical» MCHJ korxonasida uglevodorodlar pirolizi jarayonida hosil bo'ladigan ikkilamchi mahsulot – tar mahsulotini qayta ishlab, turli zamonaviy analizlar yordamida tadqiq etildi. Tar-mahsuloti esa qimmatli xossalarni o'zida saqlagan – antrasen, fenantren hamda ularning gomologlaridan iborat aralashma ekanligi o'rganildi. Tar-mahsulotni qayta ishlab yurtimizga import qilinadigan va eksportga yo'nalgan mahsulotlar sintez qilish mumkinligi o'rganildi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. G'aybullayev, S. A. (2024). Uglevodorodlar Pirolizi Jarayonining Kinetikasi. Journal Of Multidisciplinary Bulletin, 7(1), 137-142.
2. Ofisialniy sayt SP OOO "Uz-Kor Gas Chemical"
<http://www.uz-kor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 g.

3. Жағфаров Ф.Г., Гуськов П.О., Лapidус А.Л. Тенденции переработки газового углеводородного сырья в процессе пиролиза // Газохимия. — 2011, № 3-4 (19-20), с. 26-31.
4. Ерофеев В.И., Маскаев Г.П. Получение Низших Олефинов Из Углеводородного Сырья. Термический Пиролиз Прямогонных Бензинов // Международный Журнал Прикладных И Фундаментальных Исследований. – 2015. – № 8-5. – С. 880-883;
5. Nuraliyev Sh.B., G'oyipov A.R., Nurmonov S.E., Soliyev M.I., Mahalliy tar-produkt chiqindisi tarkibidan moddalarni ajratishning dastlabki bosqichlari. “Oziq-ovqat va kimyo sanoatida innovasion texnologiyalarni joriy qilish” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari. NamMTI. 2023 yil 2-3 iyun. 129-130 betlar.
6. Кодиров О. Ш., Мирзакулов Х. Ч., Бердиев Х. У., & Шарипова В. В. // Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства. Universum: технические науки, (9 (54)), 59-64.
7. Gritsok, Dmitrij. (2020). Extraction of Polyaromatic Hydrocarbons and Their Derivatives by Solutions of Organic Salts in Methyl Alcohol. 24-b 10.13140/RG.2.2.34070.22080.
8. Nurmonov S.E., G'oyipov A.R., Nuraliyev Sh.B., Uglevodorodlar pirolizi chiqindisi tarkibidan antrasen olish va xossalarini o'rganish. Namangan muxandislik- qurulish institute. Mexanika va texnologiya ilmiy jurnal. 1(4), 2023. Maxsus son. 166-170 betlar.