

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО МУХАНДИСЛИК ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳуқуқида

УДК 665.65

ҒУЛОМОВ ШОХНУР НОҒҚУЛ ўғли

**«УГЛЕВОДОРОДЛИ ХОМАШЁНИ КАТАЛИТИК ПИРОЛИЗ
ЖАРАЁНИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ»**

Мутахассислик: 5А 321401- “Кимёвий ва нефтгазкимёвий технологиялар”

Магистр академик даражасини олиш учун

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар: доц.Бозоров Ғ.Р.

Бухоро-2018й.

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена разработке процесса каталитического пиролиза с использованием более эффективных носителей и катализаторов на его основе, а также подбору модификаторов, снижающих коксообразование на катализаторах пиролиза и изучению закономерностей коксообразования в присутствии модифицированных катализаторов на лабораторных установках.

АННОТАЦИЯ

Мазкур илмий иш самарали ташувчилардан ва унинг асосидаги катализаторлардан фойдаланиб каталитик пиролиз жараёнини ишлаб чиқиш, шунингдек пиролиз катализаторларида кокс ҳосил бўлишни пасайтирувчи модификаторларни танлаш, лаборатория қурилмаларида модификацияланган катализаторлар иштирокида кокс ҳосил бўлиш қонуниятларини ўрганишга бағишланган.

ANNOTATION

This work is devoted to the development of catalytic pyrolysis process more efficient using the supports and catalysts based on it, as well as the selection of modifiers that reduce coke formation on catalysts pyrolysis and coking study regularities in the presence of modified catalysts in laboratory settings.

МУНДАРИЖА

	Бет
КИРИШ.....	4
I-БОБ. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ.....	10
1.1. Углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи механизми.....	10
1.2. Пиролиз катализаторлари.....	13
1.3. Каталитик системада ташувчиларнинг аҳамияти.....	23
1.4. $Al_2O_3-SiO_2$ системасининг донадор керамик материаллари структураси.....	29
1.5. Кокс чўкиндиларнинг табиати ва хоссалари.....	34
1.6. Каталитик жараёнларда кокс ҳосил бўлиши.....	37
1.7. Пиролизда кокс ҳосил бўлишини ингибиторлаш.....	50
II-БОБ. ТАДҚИҚОТ ОБЪЕКТЛАРИ ВА УСУЛЛАРИ.....	57
2.1. Тажрибаларни ўтказиш методикаси.....	57
2.2. Пиролиз маҳсулотлари таҳлили методикаси.....	60
2.3. Хом-ашё ва реагентлар характеристикаси.....	61
2.4. Ташувчи ва катализаторларни тайёрлаш ва тадқиқ қилиш методикаси.....	65
III- БОБ. ПИРОЛИЗ КАТАЛИЗАТОРИ УЧУН САНОАТ ТАШУВЧИЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ.....	67
3.1. Турли ташувчилар асосидаги катализаторларни синовдан ўтказиш	67
3.2. Пиролиз катализаторларида кокс ҳосил бўлиш жараёнини тадқиқ қилиш.....	68
3.3. Каталитик пиролиз жараёнини тажриба қурилмасида тадқиқ қилиш. Тажриба қурилмаси технологик схемаси ва реактор конструкцияси	80
3.3.1. Тажриба қурилмасида каталитик пиролиз тадқиқотлари натижалари.....	83
3.3.2. Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини каталитик пиролизи.....	85
3.3.3. Бензин-рафинат каталитик пиролизи.....	85
3.3.4. Этан фракция каталитик пиролизи.....	90
3.3.5. Енгил углеводородлар кенг фракцияси (ЕУКФ) каталитик пиролизи.....	92
3.3.6. Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин ва бензин-рафинат суюқ маҳсулотлари характеристикаси.....	94
3.3.7. Каталитик пиролизга босимнинг таъсири.....	97
3.3.8. Реакцион қувур босимининг реакцион қувур диаметрига таъсири	98
3.3.9. Кокс ҳосил бўлиши.....	99
3.3.10. Катализатор регенерацияси.....	101
3.3.11. Пиролиз жараёнида катализаторнинг коррозия хоссаларини ўрганиш.....	101
3.3.12. Катализаторнинг иш давомийлигига синовдан ўтказиш.....	102
Хулосалар.....	103
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати.....	107

КИРИШ

Бугунги кунда Ўзбекистон нефть-газ саноати нафақат ер ости бойликларини қазиб олиш, балки хомашёни қайта ишлаш ва маҳсулот ишлаб чиқарувчи мажмуалар тизимига айланди. Бу тармоқ юксак ривожланган саноат ички ва ташқи бозорларда талаб юқори бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва сотиш бўйича қатор йирик корхоналарни бирлаштирди.

Ҳозирги босқичда тармоқнинг асосий иқтисодий йўналишларидан бири углеводород хомашёсини чуқур қайта ишлаш ва ундан кўшимча қийматга эга маҳсулотлар ишлаб чиқариш, хорижий инвестицияларни жалб этиш ҳамда экспорт географиясини кенгайтириш ҳисобланади. Бу борадаги лойиҳаларни амалга ошириш учун мамлакатимизга нефть ва газни қазиб чиқаришда етакчи қатор йирик чет эл компаниялари жалб этилмоқда.

Давлатимиз раҳбари Ҳаракатлар стратегиясига мувофиқ амалга оширилаётган ишлар саноатнинг етакчи йўналишларини изчил ривожлантиришга хизмат қилаётганини таъкидлади. Шунингдек, 2016 йил 28 сентябрдаги «2016 – 2020 йилларда углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлаш негизида экспортга йўналтирилган тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кўпайтириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори асосида бу борадаги ишлар изчил ривожлантирилади.

Ўзбекистон узоқ муддатли лойиҳаларни амалга ошириш имконини берадиган муҳим углеводородли салоҳиятга эга. Ҳисоб-китобларга кўра, Марказий Осиёдаги барча минерал захираларнинг учдан бир қисми Ўзбекистонда жойлашган. Мамлакатимиз газни қазиб чиқариш бўйича дунёнинг илғор йигирматалигига киради.

«Ўзбекнефтьгаз» АЖнинг халқаро ҳамкорлиги

Қулай инвестицион муҳит халқаро ҳамкорларга кенг имкониятларни тақдим этмоқда. Мослашувчан солиқ сиёсати, лойиҳаларнинг салоҳиятли йўналишларини танлаш имкони, истиқболли минтақаларни ўрганиш ва тадқиқ

этишда кўрсатилаётган ёрдам самарали ҳамкорлик қилиш ва энергетика соҳасидаги кооперацияни ривожлантириш учун замин яратмоқда.

Хорижий шериклар билан фаол ҳамкорлик юритиш йилларида мамлакатимизга тўғридан-тўғри хорижий инвестициялар оқими анча кенгайди. Тармоқ объектларининг техник жиҳозланганлик даражаси ҳам сезиларли ортди. Уларнинг аксариятида жиддий модернизация ва кенг кўламли реконструкция жараёнлари амалга оширилди. Конларда босимни янада кучайтирувчи замонавий компрессор станциялари, ерости газ омборлари барпо этилди. «Ўзбекнефтгаз» АЖнинг ишончли ҳамкорлари қаторида Хитой, Малайзия, Корея Республикаси, Россия ва бошқа мамлакатларнинг энг йирик компаниялари мавжуд.

Мустақиллик йилларида Ўзбекистон энг устувор йўналишлар сифатида иқтисодиётни диверсификация қилиш ва модернизациялаш, импорт ўрнини босувчи товарлар ва юқори технологик, рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш ва кенгайтиришга асосий эътибор қаратмоқда.

Нефт-газ тармоғида нафақат хом ашёни қазиб чиқариш ва экспорт қилиш ҳажмларини ошириш, балки қайта ишланган маҳсулот улушини сезиларли кўпайтиришга эришилди. Углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлашга мўлжалланган мажмуаларни куришга йўналган стратегия натижасида Ўзбекистонда илғор технологияларга асосланган нефт ва газкимё индустрияси шаклланди ва изчил ривож топмоқда.

Нефт мустақиллигига эришишга қаратилган давлат сиёсати туфайли мамлакатимиз нафақат табиий газ қазиб чиқариш бўйича дунёда саккизинчи ўринга чиқишга, балки газни қайта ишлаш масалаларида энг муҳим шериклардан бирига айланишга муваффақ бўлди. Бу эса инвестицион ҳамкорлик ва, демакки, мамлакат иқтисодиётининг жаҳон бозоридаги истиқболлари тубдан янги поғонага кўтарилганидан далолатдир.

Ишнинг долзарблиги. Сўнгги 30 йил ичида мамлакатимиз ва жаҳон нефть кимёси соҳасининг хом-ашё базасида асосий ўрин қуйи олефинларга - этилен ва

пропиленга берилади. Уларни ишлаб чиқаришнинг асосий манбаи бўлиб углеводородни сув буғи билан термик пиролизи жараёни ҳисобланади. Айнан пиролиз қурилмаларида ҳозирги кунда бирламчи маҳсулотлар олиниб, улар пластик массалар, синтетик қатронлар, каучук ва толала ишлаб чиқариш учун хом-ашё вазифасини бажаради. Мамлакатимизда турли углеводород хом-ашёсининг пиролизи тизимлари бўйича миллий ва хорижий жиҳозларни эксплуатацияси, янги техник ечимларни ишлаб чиқиш ва ўзлаштириш бўйича етарли тажрибага эришилган.

Нефть кимёси саноатида этиленга бўлган талабнинг, шунингдек пиролиз хом-ашёси дефицити ошиб бораётган пайтда пиролиз жараёни селективлигини ошириш зарур бўлмоқда. Шу сабабли мамлакатимизда ва хорижда арзонроқ ва ҳаммабоп хом-ашёнинг оғир турларини қўллашнинг имкониятларини топиш, шунингдек водород, кислород, галоген сақлаган и пероксид бирикмалар иштирокида пиролизнинг янги турларини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда [1-5]. Бир вақтнинг ўзида пиролиз печларини мукаммаллаштириш ва янги конструкцияларини ишлаб чиқиш, хом-ашёнинг ҳам енг–ил ҳам оғир турларини қайта ишлашда иш режимларини ўзгартириш бўйича тадқиқотлар олиб борилиб, улар хом-ашё сарфини камайтириш ва иқтисодий самарадорликни оширишга қаратилган.

Пиролиз жараёнини мукаммаллаштиришнинг истиқболли йўналишларидан бири катализаторлардан фойдаланиш бўлиб, улар хом-ашёнинг енгил ва оғир турларини қайта ишлашда газсимон тўйинмаган углеводородларнинг чиқишини ошириш, кокс ва бошқа қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишини камайтириш имконини беради. Ундан ташқари, пиролиз катализаторлари пиролизнинг суяқ маҳсулотлари кимёвий таркибига жиддий таъсир кўрсата олиб, ароматик ва алкилароматик углеводородлар чиқишини оширади, ва бу оғир хом-ашёни қайта ишлашда мақсадга мувофиқдир. Катализаторлар иштирокида пиролиз жараёнини олиб бориш углеводородлар парчаланишини тезлаштириш ва юмшоқроқ шароитларни

қўллаш имконини беради: ҳарорат пасайиши, контакт вақтининг кичикроқ қийматлари (соф термик пиролиз билан таққосланганда). Ҳароратнинг 720 - 800 °C интервалида катализаторлар қўлланилиши пиролиз жараёнида этилен, бутадиен чиқишини сезиларли ошириш, оғир углеводородлар ва кокс чиқишини камайтириш имконини беради. Пиролиз катализаторлари сифатида турли металллар, металллар оксидлари ва уларнинг бирикмалари ишлатилди [6-11], бироқ бу катализаторлар самарасиз бўлиб чиқди, чунки улар углеводородларнинг чуқур парчаланишини ва натижада водород, метан ва кокс ҳосил бўлишини тезлаштирди.

Замонавий катализининг вазифаларидан бири бўлиб катализаторларни танлаш илмий асосларини ишлаб чиқиш ҳисобланади. Бу соҳада кенг қўламдаги ишлар олиб борилмаганига қармай, вазифа ҳали ҳам тўлиқ ечимини топмаган. Яна бир тор доирадаги муҳим вазифа – аниқ мақсаддаги самарали катализаторларни синтезлаш илмий асосларини ишлаб чиқиш.

Ҳозирги вақтда пиролиз катализаторлари учун ҳаммабоп ташувчиларни яратишга катта эътибор қаратилмоқда. Пиролиз катализаторлари учун ташувчилар мустаҳкамлик, йирик ғовақлар ва паст коксланиш каби хусусиятларга эга бўлиши лозим. Катализаторлар ва ташувчиларнинг фаоллиги ва коксланиши орасида маълум боғлиқлик мавжуд. Ташувчиларнинг ўзи каталитик фаолликка эга бўлади, катализаторларнинг коксланиши ташувчиларнинг коксланишидан аниқ боғланган бўлади. Катализаторларда кокснинг чиқиши тоза ташувчиларга нисбатан 2 марта кичикроқ бўлади. Бу маълумотлар пиролиз катализаторларининг коксланишини пасайтирувчи модификаторларни танлаш йўли билан кокс чиқишини камайтириш эҳтимоллиги ҳақида хулоса қилиш имконини беради.

Адабиётлар маълумотлари шуни кўрсатадики, охириги йилларда углеводород хом-ашёсини турли хил каталитик тизимлар қўлланилиши билан каталитик пиролизлаш соҳасида кенг қўламда тадқиқотлар олиб борилмоқда. Пиролиз катализаторлари учун муҳим характеристикалар бўлиб қўйидагилар

ҳисобланади: юқори фаоллик (қуйи олефинлар чиқиши бўйича); мустаҳкамлик; паст коксланиш. Аммо адабиётларда пиролиз катализаторлари учун самарали ташувчилар, катализаторларда кокс ҳосил бўлиши, кокс тўпланиши ва уни камайтириш йўллари ҳақида маълумотлар мавжуд эмас.

Ишнинг мақсади: Пиролиз катализаторларида кокс ҳосил бўлишни пасайтирувчи модификаторларни танлаш, модификацияланган катализаторлар иштирокида кокс ҳосил бўлиш қонуниятларини ўрганиш

Тадқиқот объекти ва предмети. Тадқиқот объекти пиролиз катализаторлари учун самарали ташувчилар, катализаторларда кокс ҳосил бўлиши ҳисобланади.

Тадқиқот предмети: углеводород хом-ашёсини турли хил каталитик тизимлар қўлланилиши билан каталитик пиролизлаш

Тадқиқотнинг асосий вазифалари:

- Углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи механизми, катализаторлари ва каталитик жараёнларда кокс ҳосил бўлишини ўрганиш;
- Пиролиз маҳсулотлари таҳлили ва тажриба ўтказиш методикасини ўрганиш;
- Пиролиз катализатори учун саноат ташувчиларини тадқиқ қилиш.

Қўйилган масалаларни ечиш усуллари

- Углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи механизми ва пиролиз катализаторларини ўрганиш;
- Каталитик системада ташувчиларнинг аҳамияти, $Al_2O_3-SiO_2$ системасининг донадор керамик материаллари структурасини таҳлил қилиш;
- Кокс чўкиндиларнинг табиати ва хоссалари, каталитик жараёнларда кокс ҳосил бўлиши ва ингибиторлаш усулларни таҳлил қилиш;
- Пиролиз маҳсулотлари таҳлили методикаси, хом-ашё ва реагентлар характеристикасини ўрганиш;
- Ташувчи ва катализаторларни тайёрлаш ва тадқиқ қилиш методикасини ўрганиш;

- Турли ташувчилар асосидаги катализаторларни синовдан ўтказиш;
- Пиролиз катализаторларида кокс ҳосил бўлиш жараёнини тадқиқ қилиш.

Чоп этилган ишлар.

1. Гуломов Ш.Н., Базаров Г.Р. Конструкция печей, проводящих пиролиз углеводородного сырья. «Вопросы науки и образования». Издательство проблемы науки. 2017. №3(4).С.32-33.
2. Гуломов Ш.Н., Базаров Г.Р. Новые варианты осуществления пиролиза. Бухарский инженерно-технологический институт, материалы международной научно-практической конференции. “Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в научных исследованиях и в системе подготовки кадров”. Бухара. 2017. С.79-82.
3. Гуломов Ш.Н., Базаров Г.Р. “Углеводород хомашёсининг каталитик пиролиз жараёнини тадқиқ қилиш”. Бухоро мухандислик –технология институти. “Инновацион техника ва технологиялар тадбиғи фаол тадбиркорликни ривожлантиришнинг устивор йўналишлари сифатида” мавзусида педагог-ходимлар, илмий-тадқиқотчилар ва талабалар илмий – амалий анжумани материали.Бухоро.2018.388-390 б.

Ишнинг ҳажми. Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, шу жумладан матн 77 саҳифадан, 10 та чизмадан ва 23 та жадвалдан ташкил топган.

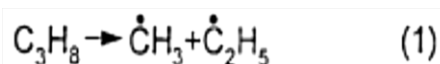
I-БОБ. АДАБИЁТ ТАҲЛИЛИ

1.1. Углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи механизми

Пиролиз каталитик жараёни қонуниятлари пропан, н-бутан, этилен, пропилен ва уларнинг аралашмалари мисолида ўрганиб чиқилди [3].

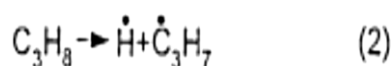
Аниқландики, барча ўрганилган углеводородлар каталитик пиролизида термик пиролиз шароитларига қараганда конверсиянинг айнан қийматида водород, метан, этилен ва углерод оксидлари бўйича парчаланган хом-ашё чиқиши юқорироқ, пропилен, бутен ва кокс бўйича эса камроқ бўлади.

Пропан мисолида муаллифлар [3] томонидан таклиф қилинган каталитик пиролиз эҳтимолли механизмини кўриб чиқамиз. Катализаторнинг анча юқори фаоллиги фақатгина юқори ҳароратларда намоён бўлиб, бу занжирнинг гомоген пайдо бўлишнинг катта аҳамияти борлигини кўрсатади. Пропан учун у қўйидаги тенглама бўйича боради:

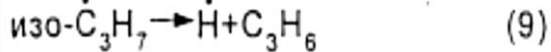
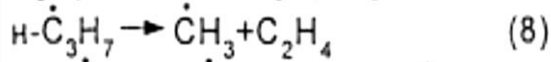
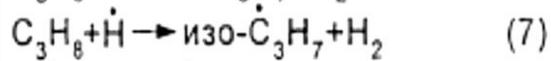
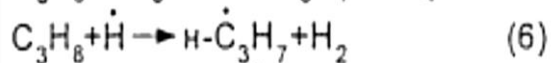
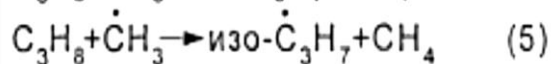
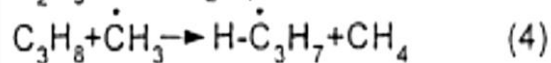


Қисман мазкур реакция катализатор сиртида ҳам бориши мумкин. Бу тахминни муаллифлар [3] томонидан ҳисоблаб чиқилган каталитик пиролизни фаоллаштириш энергияси ҳам тасдиқлаб, унинг қиймати термик пиролиздаги 239 кДж/моль дан фарқли равишда 182,1 кДж/моль ни ташкил қилади, ва радикалларнинг пайдо бўлиш босқичида гетероген ташкил қилувчи мавжудлигини кўрсатади.

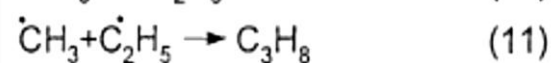
Шу қаторда таъкидлаб ўтиш лозимки, катализатор сиртида энергетик қийинлашган бошланиш реакцияси эҳтимоли юқори бўлиб, бу нисбатан фаолроқ бўлган водород атомининг C_3H_8 молекуласидан ажралиши билан изоҳланади:



Занжирни ривожлантириш учун муаллифлар пропаннинг термик пиролизига ўхшаш схемани танлашди. Тажриба маълумотлари шуни кўрсатишдики, пропан пиролизи маҳсулотлари таркиби мазкур схемага:



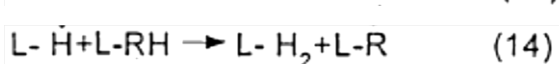
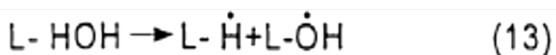
ва рекомбинацияга:



мувофик келади

Каталитик пиролизнинг ўзига хос хусусияти шундаки, схемада кўрсатилган алоҳида реакциялар катализатор сиртида кечади, бу эса каталитик ва термик пиролиз маҳсулотлари тақсимланишида маълум фарқликларни пайдо қилади.

Бир хил конверсия шароитларида каталитик ва термик пиролизда реакция маҳсулотларининг тақсимланиши таҳлил қилинган ва гетероген тарзда кечадиган каталитик пиролиз босқичлари алоҳида ажратилган. Тажрибадан келиб чиқадики, пропан каби бошқа углеводородларнинг каталитик пиролизда кўпроқ микдорда водород ҳосил бўлади. Муаллифларнинг [3] тахминига кўра, каталитик пиролизда Н- донори бўлиб сув ҳисобланиб, у катализатор сиртида парчаланади ва қўйидаги схема бўйича водороднинг ажралиб чиқишига ёрдам беради:

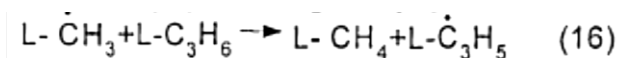
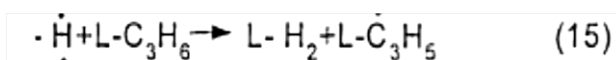


Бу ерда L - R – сирт туридаги углеводород радикал.

Каталитик пиролизда водороднинг қўшимча микдори ажралиб чиқишининг бошқа сабаби бўлиб катализаторнинг кокс газификацияси реакциясини сув

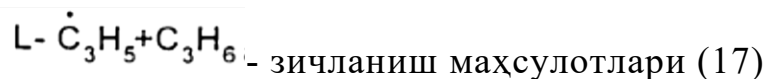
буғи билан кучайтириши ҳисобланади. Буни барча тадқиқ қилинган углеводородларнинг каталитик пиролизда CO ва CO₂ га чиқиб кетадиган C нинг юқорироқ улуши кўрсатади, каталитик ва термик пиролизда эса CO ва CO₂ таркибидаги C нинг қийматлари эса бунчалик фарқланмайди.

H-алканлар – пропан ва н-бутан каталитик пиролизда термик пиролизга нисбатан этилен кўпроқ, пропилен эса камроқ ҳосил бўлади. Мазкур қонуният ҳам нолга яқин конверсияда, ҳам юқорироқ ўзгариш даражаларида бажарилади. Каталитик пиролиз пайтида этилен миқдори ошиши, эҳтимол, шундан дарак берадики, катализатор иштирокида изопропил ва иккиламчи бутил радикалларга нисбатан н-пропил ва бирламчи бутил радикалларнинг кўпроқ ҳосил бўлиши содир бўлади, ёки изопропил ва иккиламчи бутил радикалларнинг бирламчи радикалларга изомеризацияси содир бўлади. Ўзгаришнинг нисбатан юқори даражасида этилен ва пропилен чиқишларидаги фарқлик шунингдек термик ва каталитик пиролиз шароитларида олефинлар ўзгариши иккиламчи реакцияларининг бориш чуқурлиги билан ҳам тушунтирилиши мумкин. Этилен ва C₃H₆ термик пиролиз шароитларида конвериясига нисбатан каталитик пиролизда CO ва CO₂ таркибидаги C улушининг этиленда (1.4 марта) ва айниқса C₃H₆ да (2.5 марта) сезиларли ошиши алоҳида эътиборга молик. Пропилендан коксининг интенсив ҳосил бўлиши сабабини пропан-пропилен аралашмаси каталитик пиролизи натижалари, пропан парчаланишини пропилен билан ингибиторлаш таклиф қилинган механизми [3] асосида тушунтириш мумкин. Каталитик пиролиз пайтида кузатиладиган пропан парчаланишини пропилен билан тўхтатилиши катализатор сиртида адсорбцияланган пропилен иштирокида қўйидаги реакциялар бориши натижаси бўлиб ҳисобланади:



Ҳосил бўладиган аллил туридаги сирт бирикмалар кам фаол бўлади ва парчаланиш занжири давом этишига қобилияти бўлмайди, балки фақатгина

зичланиш занжирини регенерациялайди, ва бу орқали парчаланиш занжирини узади



Бу 100 моль ўзгартирилган пропан ҳисобида CO, CO₂ ва кокс таркибидаги C миқдорининг кескин ошиши билан тасдиқланади. 40% C₃H₆ сақлаган пропан-пропилен аралашмаси учун CO, CO₂ ва кокс таркибидаги C миқдори тоза пропанга нисбатан 2 марта юқори. Бошланғич аралашмада пропилен миқдорини 40% гача оширишда водород ва метан чиқиши ўзгармас қолади, ва бу ҳам келтирилган ингибиторлаш механизмини тажрибада тасдиғи ҳисобланади. Аралашмада C₃H₆ миқдорини 40 дан 100% масс. гача оширишда H₂ чиқиши ошиши, эҳтимол, пропилендан зичланиш реакцияларида иштироки натижасида водород юқори миқдорлари ҳисобидан содир бўлади.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган далиллар асосида муаллифлар каталитик пиролиз механизми тўғрисида қўйидаги хулосаларга келишди:

- каталитик пиролиз - гетероген босқичли гомоген реакция бўлиб, у эҳтимол, эркин радикаллар (ҳажмда) ва сирт туридаги радикаллар иштирокида содир бўлади;

- олинган тажриба маълумотлари ҳажмда занжир пайдо бўлиш реакцияларида сезиларли аҳамиятини, занжирнинг давом этиши босқичида сиртнинг аҳамиятини тахмин қилиш имконини беради.

1.2. Пиролиз катализаторлари

Пиролиз катализаторлари қидируви анча йиллар олдин бошланганди. Дастлаб металллар - никель, молибден, вольфрам, алюминий, темир, мис ва бошқ. ишлатилган эди. Мазкур катализаторлар самарасиз бўлиб чиқди, чунки водород, метан ва кокс ҳосил бўлиши билан асосан углеводородларнинг чуқур парчаланишини катализларди. Шу қаторда ўша пайтда тадқиқ қилинган оксидловчи катализаторлар ҳам самарасиз бўлиб чиқди [4].

Хусусий углеводородларнинг ва уларнинг аралашмаларининг каталитик пиролизи бўйича адабиётларнинг таҳлили натижасида катализаторларни қўйидаги гуруҳларга ажратиш мумкин:

- 1) металллар;
- 2) металл оксидлари;
- 3) металлларнинг анорганик тузлари;
- 4) силикатлар;
- 5) табиий алюмосиликатлар;
- 6) синтетик цеолитлар.

Биз таклиф қилаётган катализаторлар кўп ҳолатларда ўзгарувчан валентликли металл оксидлари ва уларнинг композицияларидан иборат бўлади [5]. Муаллифларнинг маълумотларига кўра [6] катализаторлар сифатида ишқорий-ер металлларнинг хлоридларидан фойдаланиш мумкин.

Пиролиз жараёнини катализлай оладиган системалар турли-туман бўлади. Ундан ташқари, кўп сонли тажрибалар асосида муаллифлар [5] шундай хулосага келишдики, пиролиз жараёнида эҳтимол, инерт сиртлар мавжуд бўла олмайди. Улар синовдан ўтказган барча материаллар, шу жумладан кварц, у ёки бу даражада углеводород хом-ашёси пиролизини катализлайди. Масалан, кварц насадка иштирокида газ ва тўйингмаган углеводородлар чиқиши термик пиролиз билан таққослаганда нафақат контактнинг бир хил вақтида, балки контактнинг 2,5 марта кичик вақтида (0,2 с кварц насадкали реакторда ва 0,5 с бўш реакторда) юқорироқ бўлади [6].

Катализаторлар сифатида турли хил индивидуал ва мураккаб оксидлар ишлатилиб, улар 800 - 1000°C да паст молекуляр олефинларнинг юқори чиқишларини олиш имконини беради. Цеолитларнинг ишқорий катионли шакллари 823 — 923°C да тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин пиролизи кўрсаткичларига сезиларли таъсир кўрсатади, бунда цеолит структураси катализатор фаоллигини белгилаб берувчи энг муҳим факторлардан бири бўлиб ҳисобланади. Аниқланишича, модернит туридаги цеолит ўзининг термик

барқарорлиги, паст кокслаш қобилияти ва паст молекуляр углеводородларни ҳосил қилишдаги юқори фаоллиги туфайли бензин пиролизининг самарали катализатори бўлиб ҳисобланади [8]. Модернит таркибидаги катион табиатини тадқиқ қилиш шуни кўрсатадики, газсимон маҳсулотларнинг энг юқори чиқиши ва паст молекуляр олефинлар юқори концентрацияси Ni ва Co шаклларнинг иштирокида кузатилади. Cr ва Mn шаклларга – модернит шаклларига ўтганда ҳам газнинг чиқишида, ҳам газ таркибидаги олефинлар миқдорида ҳам пасайиш кузатилади. Кокс миқдори катализатор бошланғич массасидан 5% ни ташкил қилади. Тажриба-регенерация кўп сонли циклларидан сўнг бирламчи фаоллик пасаймайди [8]. Бироқ муаллифларнинг [5] маълумотларига кўра никель ва кобальт интенсив кокс ҳосил бўлишини чақиради.

Муаллифлар [5] томонидан VII гуруҳ ўзгарувчан валентликка эга металл бирикмалари асосида катализатор – $MnCl_2$ таклиф қилинган. Катализатор синтетик корундни тўйинтириш (ташувчида 1 - 8%) йўли билан синтезланган, ва юқори коксланиш билан характерланади. Модификацияловчи қўшимча сифатида $MgSO_4$ ишлатилди. Катализатор таркиби қўйидагича: 4% $MnCl_2$, 1% $MgSO_4$ (ташувчида). Модификацияланган катализатор Mn-Mg юқори фаолликка (40% C_2H_4 , 6,7% C_4H_6), тўйинмаган C_4 углеводородлар бўйича селективликка (5,5% C_4H_8 ва 6,7% C_4H_6) эга.

Муаллифлар [3] томонидан индивидуал углеводородлар ва техник аралашмаларнинг каталитик пиролизи бўйича ўтказилган тадқиқотлар бир қатор қонуниятларни ўрнатиш имконини берди:

- аралашмаларда бир синф углеводородлари (парафинлар, олефинлар) ўзаро таъсирни кўрсатмайди, мазкур аралашмаларнинг каталитик пиролизи маҳсулотлари таркиби эса аддитивлик қонуниятига бўйсунди;
- индивидуал углеводородлар ва техник аралашмалар учун реакция тартиби биринчисидан фарқланади.

Масалан, пропаннинг каталитик пиролизи реакцияси тартиби KVO_3 иштирокида 1,5 га тенг [3]. Турли углеводородларнинг каталитик пиролизини фаоллаштириш энергияси катализатор туридан боғлиқ равишда кенг миқёсда ўзгариши мумкин. Муаллифлар томонидан ишлаб чиқилган барча катализаторлар ва қўлланиладиган ташувчилар ноль кислоталиликка эга, каталитик ва термик пиролиз маҳсулотлари тақсимотида эса фарқлик кузатилса ҳам, жараён механизми тубдан ўзгаришини тахмин қиладиган даражада деб айтиб бўлмайди. Мазкур маълумотлар муаллифлар [3] томонидан ишлаб чиқилган катализаторларда каталитик пиролиз радикал заррачалар иштирокида боришини айтиш учун асос бўлади.

Катализатор фаоллиги фақатгина юқори ҳароратларда намоён бўлади, бу эса гомоген инициациянинг катта ролини кўрсатади.

Жараён катализаторлари сифатида металл оксидлари ва синтетик алюмосиликатлар асосидаги контактлар [9], оксид-индий катализатори [5], α - Al_2O_3 даги металл оксидлари [5], цеолит сақлаган катализатор [5] ўрганиб чиқилди. K_2O билан модификацияланган Al_2O_3 - MgO ва Al_2O_3 - CaA катализаторларда, шунингдек ўзгарувчан n-қийматли $nSiO_2:Al_2O_3$ декатионлаштирилган синтетик алюмосиликатларда n-гептаннынг пиролизи кинетикасини ўрганишда олинган натижалар контакт таркибининг жараён кинетик параметрларига таъсирини аниқлаш имконини берди. Реакция тезлиги ва фаоллаштириш энергияси n қийматидан боғлиқ бўлади.

Оксид контактнинг (умумий формуласи $nMe_2O_4:Al_2O_3$, бунда Me – Mn, Cr, Fe, K) каталитик пиролиз жараёни кўрсаткичларига таъсири Варшава политехника институтида амалга оширилди [5]. Илмий ишда кўрсатилганидек, термик пиролизга таққослаганда этиленнинг бир хил чиқиши енгилроқ шароитларда ҳам бўлиши мумкин.

Баку нефть университетидаги илмий ишда цеолит сақлаган катализаторларнинг структураси ва таркибининг пропилен ва бутилен чиқишига таъсири ўрганиб чиқилди. Тажриба проток реакторида юмшоқ

шароитларда (ҳарорат 680°C) ўтказилди, пропиленбутилен фракция чиқиши цеолит структураси ва таркибидан боғлиқ равишда 28 дан 44,2% масс. гача ошди. Алюмомагнийсиликат матрица таркибига кирувчи цеолит таркиби ўзгариши ҳисобидан индивидуал олефинлар чиқишига таъсир кўрсатиш эҳтимоли ҳам қизиқиш уйғотади [5].

Na ва K – феоназит туридаги синтетик цеолитлар шакллари иштирокида турли хил хом-ашёларнинг пиролизи француз олимлари томонидан ўрганиб чиқилди [11]. Илмий ишда [10] модернит туридаги синтетик цеолитнинг турли катион шаклларида пастоктан бензин пиролизидида олинган натижалар, шунингдек цеолит сақлаган ишлатилган катализаторда углеводород хом-ашёси пиролизи жараёнини ишлаб чиқиш ва автоматизацияси келтирилган. Аниқландики, пирогазда олефин ва парафин углеводородларнинг чиқиш нисбати ҳам катионларнинг табиатидан, ҳам реакция шароитларидан боғлиқ бўлади. Ҳарорат кўтарилиши инициация босқичида гомоген ташкил қилувчи аҳамияти ошишига ва пирогазда олефинлар миқдори пасайишига олиб келади. Тажриба маълумотларига кўра, энг фаол шакллар бўлиб модернитнинг Co ва Ni шакллари бўлди. Цеолитнинг бошқа шакллари айнан олефин углеводородлар бўйича юқори селективликни таъминласа ҳам, ёки газ ҳосил бўлишини тезлаштирмайди, ёки олефинларнинг кам миқдorigа эга газнинг нисбатан юқори чиқишини таъминлайди.

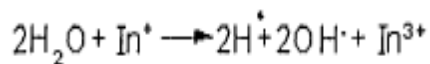
Эҳтимол, мазкур системаларда ҳам, суртилган катализаторлар [12] мисолидаги каби, турли элемент атомларини кристаллик структурага киритиш контакт зонасида электр майдон ўзгаришига олиб келади.

РФА СО катализ институтида турли контактларнинг пиролиз жараёнига таъсири ўрганилди. Натижалар кварц насадка билан тўлдирилган реакторда олинган натижалар билан таққосланди [8].

Пиролиз натижаларини таққослаш ($t = 650^{\circ}\text{C}$) шуни кўрсатдики, MgO , $\text{MgO} + 5\% \text{K}_2\text{O}$, Al_2O_3 каби оксид контактларда газ чиқиши 2 марта ошади. Термик ва каталитик пиролизда маҳсулотлар тақсимланиши ўхшашлиги

асосида муаллифлар катализаторларнинг инициация жараёнига таъсири тўғрисида хулосага келишди.

Темир, хром, калий сақлаган оксид катализаторларни тадқиқ қилишга илмий иш [5] бағишланган. Анча самарали пиролиз катализатори бўлиб индий оксиди асосидаги катализатор ҳисобланади [7]. 780°C ҳароратда катализатор In_2O_3 иштирокида этилен чиқиши 7 - 8% га ошади, $\text{C}_2\text{-C}_4$ суммаси ошади. Мазкур илмий ишда шу ҳақида хулоса қилинганки, In_2O_3 каталитик фаолияти табиати индий катионининг оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштироки билан боғлиқ бўлади. Оксидланиш реакциясининг сув иштирокида бир вақтда боришини назарда тутадиган инициация схемаси таклиф қилинди:



Мазкур схема қайтарилиш босқичида углеводород радикаллариининг ва оксидланиш босқичида водород атомлариининг ҳосил бўлишини назарда тутди. Шундай қилиб, оксидланиш-қайтарилиш жараёнининг иккала босқичи ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан бориб, улар пиролизнинг радикал-занжирли назарисига мувофиқ реакцияларда иштирок этади.

Тажриба давомида катализаторнинг қайтарилган шаклининг оксидланиши реакциясида сув буғининг роли аниқланди. Мазкур ҳолат $\text{In}_2\text{O}_3^{18}$ и H_2O^{16} орасидаги кислороднинг изотоп алмашиши тажрибаларида тасдиқланди.

Сув буғи иштирокида индий оксидининг қайтарилиши билан бир вақтда қайтар жараён содир бўлади.

АҚШ да углеводородлар олишнинг қўйидаги усули патентлаштирилган: Zr (0,1 - 10%) ва ишқорий металллардан иборат аморф аралашма бўлган катализаторда углеводород хом-ашёси сув буғи билан пиролизланади. 750°C ҳароратда, H_2O : бензин масса нисбати = 0.6 : 1 шароитларида катализаторда (93,3% ZrO_2 , 6,5% V_2O_5) бензиннинг пиролизида этилен чиқиши 29,5%, пропилен чиқиши 18,9% [13].

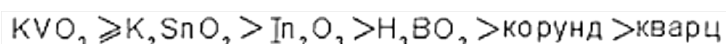
Миллий ишланмалар хом-ашёда 40% гача ва ундан ортиқ миқдорда этилен олиш имконини беради. Масалан, сув буғи: хом-ашё масса нисбати 0,5 дан 1 гача бўлганида 750-800°C ҳароратда ва $T = 0,05-0,1$ с вақтда KCl катализаторида пемзада нефть хом-ашёси пиролизидида 42,5% гача этилен олинади [7].

РФА СО катализ институтида MgO дан фойдаланиб силикагелдаги мураккаб катализаторлар ($MgO + 5\% K_2O_5$, $Re_2O_3 + Cr_2O_3 - K_2O + Al_2O_3$; $Al_2O_3 + MgO$) ишлаб чиқилган бўлиб, улар ҳам яхши натижаларни беради [33].

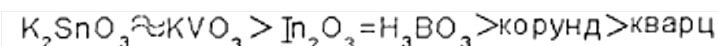
Муаллифлар [5] томонидан ташувчиларда $KNbO_3$, K_2SnO_3 асосидаги катализаторлар ишлаб чиқилган. Мазкур катализаторларнинг ишлатилиши хом-ашё сарфини 1 т этиленга ҳисоблаганда 1,25 - 1,3 мартага, 1 т тўйинмаган углеводородларга ҳисоблаганда 1,2 мартага камайтириш, ва жараёни термик пиролизга нисбатан 40 - 80°C пастроқ ҳароратда олиб бориш имконини беради. Этилен чиқиши 40% гача етади.

Муаллифлар [5] томонидан турли синф ва тузилишли углеводородларнинг каталитик пиролизи тадқиқ қилинди. Аниқландики, катализаторларнинг фаоллиги бўйича жойлашуви пиролизланадиган углеводород тузилишидан боғлиқ равишда ўзгаради, ва контактларнинг қўйидаги фаоллик қаторлари таклиф қилинади:

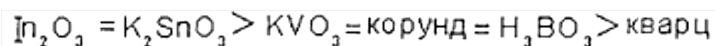
- нормал парафин углеводородларнинг пиролизидида фаоллик (этилен ва газ чиқиши) бўйича [5]:



- изооктан пиролизи асосий маҳсулоти – бутенлар чиқиши бўйича:



- циклогексан пиролизидида фаоллик (этилен, бутадиен ва газ чиқиши бўйича):



- изопропилбензол пиролизидида селективлик (этилен чиқиши) бўйича:



Муаллифлар [5] томонидан C3-C4 углеводородлари учун темир оксиди асосидаги пиролиз катализатори таклиф қилинган бўлиб, унинг таркибида MgO, V2O3, шунингдек нодир ишқорий-ер металллар оксидлари (La2O3, GeO2,)+Fe2O3 ва Nb2O3+ Fe2O3 мавжуд бўлади.

Бугун иштирокида 709°C ҳароратда бутан пиролизида MgO (4%Fe) катализаторда бутаннинг 57% конверсияси, этилен ва пропилен бўйича мувофиқ равишда, 36 ва 28% селективлик таъминланади. Re2O3+MgO, Fe2O3+MnO+MgO, Fe2O3+GeO2 ёки (La2O3) дан иборат катализатор таклиф қилинди. Улардан биринчиси яхши фаолликни ва селективликни кўрсатди - 709°C ҳароратда этилен чиқиши 28% ни ташкил қилди.

Phillips Petrol. Co. фирмаси томонидан C3-C4 углеводородларни тўйинмаган углеводородларга пиролиз катализаторлари учун патентлар эълон қилинган. C3-C4 углеводородлар марганец оксиди-марганец оксиди катализаторида оқим кириш ҳарорати 400 - 760 °C да этиленга селектив пиролизланади, бунда чиқишда 100 - 200°C дан юқорида бутан пиролизида этилен бўйича 37%, пропилен бўйича 26% селективликда ва хом-ашё : сув буғи нисбати = 1:1 бўлганида 67% конверсияни беради [10]. MgO да 1% Mn2O3 катализаторида 678°C ҳароратда ва буғ:бутан =1:1 нисбатида этилен бўйича 36%, пропилен бўйича 30% ва этан бўйича 15% селективликда 50% конверсияга эришилган [9].

Phillips Petrol. Co. ходимлари J.H. Kolts ва C.A. Delzer парфинлардан олефинларнинг чиқишини ошириш учун "эркин-радикал" катализаторларни таклиф қилишди. Анқланишича, магний оксидидаги марганец ва темир катализаторлари енгил углеводородлар - н-бутан, изобутан ва пропан пиролизида этилен ва этанга юқорироқ конверсия ва селективликни беради. Катализатор иши давомийлиги хом-ашёга буғ ва катализаторга 2-7% кальций қўшиш орқали узайтирилди. Муаллифлар фикрича, пиролизда мазкур катализатор иштирокида метил ва этил радикаллар, термик пиролизда эса фақат метил радикаллар ҳосил бўлади [9].

Муаллифлар [5] томонидан силикагель асосидаги катализатор иштирокида н-бутан ва н-декан крекинги тадқиқ қилинди. Катализатор ўтувчи металлларни (Re,Cr,W) сақлайди. Хом-ашёга 0,1-10% мол. H₂S қўшилди. Қайд этилдики, мазкур ҳолда конверсия ошади, бироқ этилен чиқиши пасаяди, ва крекинг асосий маҳсулоти бўлиб фақатгина пропилен ҳосил бўлади.

Al₂O₃ даги рутений ва барийдан иборат бўлган катализатор ишлаб чиқилди. Мазкур компонентларнинг катализатордаги миқдори мувофиқ равишда 0,01 -20% мас. ва 0,1 - 12% мас. Катализаторни Ru ва Ba сақлаган эритма билан Al₂O₃ ни тўйинтириш ва металлларнинг Al₂O₃ га чўктириш орқали тайёрланади. Мазкур компонентлар аралашмаси углеводородлар пиролизда энг юқори фаолликка эга бўлади [41].

Мицубиси фирмаси томонидан церий оксиди (Ce₂O₃) асосидаги пиролиз катализатори таклиф қилинган. 800°C ҳароратда этилен чиқиши 32 -34%, CaO-CeO₂ да 37,9% гача етади. Бироқ газдаги CO₂ миқдори сезиарли бўлади, ва 25 - 30% ни ташкил қилади, C₃H₆ - 7-8%, H₂ - 3-5%, CH₄ - 16-20% масс. Хом-ашё сифатида тўғридан-тўғри хайдалган бензин ва атмосфера газойли ишлатилди [5,8].

Алкенлар олиш мақсадида сув буғли углеводородларнинг каталитик парчаланиши махсус катализатор иштирокида амалга оширилиб, унинг таркибига қўйидагилар киради:

- А) оловбардош ташувчи (CaO, Al₂O₃ ёки TiO₂);
- Б) VI гуруҳ металлари оксид гурупи (Cr₂O₃, MoO₃ ёки VO₃);
- В) ишқорий металл оксидлари (Na₂O, K₂O).

Катализатор композицияси 1 моль А компонентга 1-4 моль Б компоненти ва А + Б умумий миқдorigа 1-10% В компоненти сақлайди. Катализатор СО, СО₂ ва кокс кам ҳосил бўлиши билан алкенларнинг юқори чиқишини таъминлайди [5,8].

Олефинларни VI металл оксидлари ва ишқорий металллар оксидларини сақлаган оловбардош ташувчидаги катализаторда буғ иштирокида

углеводородларни парчалаш йўли билан олинади. $\text{TiO}_2\text{-}2\text{C}_{72}\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ катализаторда 850°C ҳароратда, сув буғи:зом-ашё = 0,6:1 нисбатида реакция маҳсулотларида 33,3% C_2H_4 ва 22,2% C_3H_6 [5,8] ҳосил бўлади.

Уфа нефть университетида Ғарбий Сибирь мазути мисолида нефть қолдиқларини металлургия саноати ярим тайёр маҳсулотлари иштирокида сув буғи муҳитида каталитик пиролизлашнинг комплекс чиқиндисиз жараёни ишлаб чиқилди. Тадқиқотларнинг мақсади бўлиб нефть қолдиқларидан қимматли нефть ва нефть кимё маҳсулотларини, шунингдек металлургия саноати яхшиланган сифатли ярим тайёр маҳсулотини олиш имкониятини аниқлаш бўлди [5].

Ҳозирги кунда углеводород хом-ашёси турли хилларини каталитик пиролизлаш бўйича жараённинг самарадорлигини ва каталитик характерини асосли тасдиқлаган катта материал йиғилган [5,14]. Шунингдек юқори ҳароратларда катализни амалга ошириш ҳақидаги тасаввур ҳам ўзгарди. Турли тадқиқотчилар томонидан таклиф қилинган углеводород хом-ашёси пиролизи катализаторлари орасида бор оксиди билан модификацияланган ташувчидаги ванадийли катализатор энг тўлиқроқ ишланган [5].

Кўрсатилган катализатордан фойдаланиб углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи соҳасидаги тадқиқотлар [5,8] шни аниқладики, суяқ ва газсимон углеводород хом-ашёсини (этандан вакуум газойлгача) қайта ишлашда этилен чиқиши термик пиролиз билан таққослаганга нисбатан 20 - 30% га оширилиши мумкин, бунда каталитик пиролиз ҳарорати термик пиролиз ҳароратидан $40 - 80^\circ\text{C}$ кичик бўлади.

Саноатда қўллаш учун мувофиқ бўлган пиролиз катализаторларини ишлаб чиқиш назарий ва технологик тадқиқотларнинг катта ҳажмини амалга оширишни талаб қилди. Индивидуал углеводородлар ва уларнинг аралашмалари каталитик пиролизини тадқиқ қилиш асосида жараён механизми тўғрисидаги асосий тушунчалар ишлаб чиқилди, унинг хусусиятлари ва асосий қонуниятлари аниқланди.

1.3. Каталитик системада ташувчиларнинг аҳамияти

Исталган каталитик жараён учун каталитик система хоссаларини шакллантиришда ташувчиларнинг аҳамияти жуда юқори ҳисобланади. Ташувчининг кимёвий табиати ва унинг ғовакли структураси ташувчи катализаторларнинг барқарорлиги ва фаоллигига сезиларли таъсир кўрсатади.

Тарли хил жараёнлар учун каталитик системалар ташувчилари маълум талабларга: юқори механик мустаҳкамлик, термик барқарорлик жавоб бериши, ва ҳар бир жараён учун бошқа талабларга индивидуал тарзда мувофиқ келиши лозим.

Сўнгги йилларда каталитик жараёнлар учун арзонроқ ва оммабоп ташувчиларни яратишга катта аҳамият берилмоқда.

Нефть кимёси ва нефтни қайта ишлаш саноатларида юқори ҳароратли каталитик жараёнларда гил, фаол алюминий оксиди, турли хил силикагеллар, цеолитлар ва бошқ. асосидаги турли хил ташувчилар ишлатилмоқда [15].

Аксарият юқори ҳароратли каталитик жараёнлар учун ташувчи сифатида алюминий оксиди турли хил шакллари ишлатилади. Таъкидлаб ўтиш лозимки, алюминий оксиди а-шакли анча қаттиқ материал бўлиб ҳисобланади. Қаттиқлиги бўйича у олмосдан кейин туради, ва бу иккита ҳолат билан шартланади: бир томондан, у юқори ҳароратлар ва босимда, қаттиқ ейилиш шароитларида анча мустаҳкам қолади, иккинчи томондан эса жуда яхши сайқаллаш материали бўлиб ҳисобланади, бу эса реакторлар, насослар, вентиллар ва коммуникацияларга салбий таъсир кўрсатади [15].

Глинозём (алюминий оксиди) структурасини ўрганиш билан кўплаб олимлар шуғулланишган [55, 56]. Улар орасида алюминий оксиди структураси ҳақида замонавий билимларимизнинг асоси бўлиб хизмат қилган учта илмий ишни алоҳида қайд этиб ўтамиз – булар Штрumpf ва унинг ходимлари [57], Тертинси ва Пейти [58] ва Липпенс [59, 60] илмий ишлари.

Муаллифлар [61] алюминий оксиди ишлатила олмаган ҳолатда крекинг катализаторлари ташувчиси сифатида кремний оксидидан фойдаланишди.

Аввало, кремний оксиди кислотали муҳит таъсирига анча чидамли, демак, мазкур муҳитларда алюминий оксидига нисбатан анча фойдалироқ бўлади. Бироқ ишқорий муҳит ҳам кремний оксиди ҳам алюминий оксидига ҳалокатли таъсир кўрсатади, ва уларнинг биронтаси ҳам ишқорий муҳитларда ишлатиш учун мос келмайди.

Сўнгги вақтларда ташувчи сифатида Американинг "Thermal American Quartz" компанияси томонидан ишлаб чиқариладиган эритилган кварцдан тайёрланган чипслар ишлатилади. Бу кремнезем эритилган алюминий оксиди каби деяли инерт, шу сабабли катализатор билан ўзаро таъсирлашмайди ва ўрганиладиган реакцияга ҳеч қандай ҳисса қўшмайди. Юқори ҳароратли жараёнлар учун шунингдек диатомит ҳам қўлланилади.

Саноат бозорида диатомитларнинг ҳар хил турлари мавжуд. Уларнинг баъзилари чўғлантирилади, бошқалари ишқорли ёки кислотали ишлов берилади ва экстракцияланган компонентларни йўқотиш учун ювилади. Мазкур формалар $pH = 7,5$ ли ишқорга нисбатан фаолликни намоён қилмайди, бироқ унинг фаоллигини SiO_2 5% золини қўшиш йўли билан ошириш мумкин [62].

Сўнгги пайтларда ташувчи сифатида нодир-ер металллар (лантан, церий ва бошқ.) оксидлари ишлатилади. Улар юқори ҳароратли жараёнлар учун жуда яхши ташувчи сифатида белгиловчи кўплаб характеристикаларга эга: эриш юқори ҳарорати, яхши термик барқарорлик, улар қаттиқ фазали реакцияларда анча реакцияга мойил, шунингдек ҳам индивидуал оксидлар, ҳам сал арзонроқ аралашмалар кўринишида анча оммабоп бўлади. Нодир-ер металллар оксидларининг бошқа кўплаб ташувчиларда бўлмаган хоссаларидан бири шундаки, улар, айниқса церий оксиди, $400^{\circ}C$ ҳароратда термолюминесцент бўлади. Нодир-ер металллар оксидларининг ташувчи сифатида ишлатилишида ташувчи нурлантириб чиқарувчи энергия катализаторда таъсирлашадиган молекулалар томонидан ютилиши мумкин, натижада реакция осонлашиши ёки қийинлашиши мумкин [63].

Катализатор ишлаши шароитларида ташувчи синергетик таъсир кўрсатиши мумкин, ва катализатор ва ташувчи бошқа комбинацияси томонидан чақирилмайдиган эффектларга олиб келиши мумкин. Масалан, нефть крекинги ҳолатида бир вақтнинг ўзида церий ва лантан сақлаган цеолит катализаторларнинг атвори цеолитларнинг монометалл формалари индивидуал атворидан фарқланади [63].

Босимнинг катта фарқланишига эга реакторларда ўтказиладиган жараёнларда уяли ташувчилар кенг қўлланилиб, улар алюминий оксиди, кордиерит, муллит, бошқа нOMETALL моддалардан, шунингдек турли хил қийин эрувчан металллардан тайёрланади [64].

Бироқ иссиқликни девор орқали олиб келиш ёки чиқариш мосламали реакторларда катта иссиқлик эффектларида улар ҳароратлар катта кўндаланг градиенти сабабли доимо ҳам ишлатилмайди.

Муаллифлар [65] томонидан метан конверсиясида катализатор ичидаги қаттиқ ташувчининг эҳтимолли реакциялари ўрганилди.

Al_2O_3 турли шакллари сақлаган ташувчиларда $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1,16:1-3,55:1) нисбатидан ва ҳароратдан (1173-1213K) боғлиқ равишда саноат никелли катализаторларнинг фаоллиги, селективлиги, барқарорлиги ўрганилди. Фаоллаштиришни 10-124 соат давомида 1173 K ҳароратда ва 10^5Па босимда, реакторни кейинчалик айнан шу ҳароратда ва босимда $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ кириртишдан олдин 20 минут давомида сиқилган азот билан тозалаш йўли билан амалга оширилди.

Аниқландики, α - Al_2O_3 асосидаги катализатор ишлатилиши метан конверсиясининг паст даражасини беради, бироқ α - Al_2O_3 мазкур жараён учун ягона барқарор ташувчи ҳисобланади.

АҚШ да сўнгги пайтларда метанни юқори молекуляр углеводородларга айлантириш катализатори учун ташувчи ишлаб чиқилди. Мазкур катализатор таркиби қўйидагича: бир ёки бир нечта металлларнинг еттитадан ортиқ қайтариладиган оксидлар, улар CH_4 билан таъсирлашганда 500 - 1000°C

ҳароратда юқори молекуляр углеводородлар ва сув ҳосил бўлиши билан қайтарилади (Mn, Sn, Zn, Ge, Sb, Pb, Bi оксидлари ёки уларнинг аралашмалари); битта ёки бир нечта ишқорий металллар (Na, Na бирикмалари ёки унинг аралашмалари), ва $Mg(OH)_2$ ёки Mg-сақлаган компонент ($MgCl_2$) OH-сақлаган материал билан таъсирлашишидан (узоқ вақт мобайнида қайноқ сув билан таъсирлашиши) олинган ташувчи. Ташувчи $300-1200^{\circ}C$ да қайтариладиган металл оксидлари яна қўшилишигача чўғлантирилади [66].

РФА СО катализ институтида ғовакли корунд – парциал оксидланиш катализаторлари ташувчиси олиш жараёни ишлаб чиқилди [67].

Пиролиз катализатори учун ташувчи сифатида муаллифлар [68] томонидан пемза ишлатилди. Ташувчи сифатида пемза ишлатилган катализатор учун яхши натижалар олинган бўлса ҳам, у бир қатор камчиликларга эга: юқори бўлмаган механик чидамлилиқ, турли конларда қазиб олиниши туфайли кимёвий таркиб доимий бўлмаслиги.

Муаллифлар [69] томонидан каталитик пиролиз жараёнида синетик ташувчилар - Si-2,5; Si-5, АШНЦ-3, АС ва унинг асосидаги катализаторлар ишлатилди. Таҷрибалар кўрсатишича, катализаторлар ва ташувчилар фаоллиги ва коксланиши орасида маълум боғлиқлик мавжуд. Синовдан ўтказилган ташувчиларнинг ўзи каталитик фаолликка эга, бироқ катализаторлар ва ташувчилар фаоллиги орасида аниқ корреляция мавжуд бўлмайди. Катализаторлар коксланиши ташувчилар коксланишидан боғлиқ бўлади. Мазкур ташувчиларда кокс миқдори анча юқори бўлади.

Илмий ишда [8] метан конверсияси пиролиз катализатори ташувчиси сифатида α - Al_2O_3 қўлланилиши эҳтимоллиги ўрганилди. Кўрсатилдики, α - Al_2O_3 қўлланилиши қуйи олефинлар чиқиши бўйича анча юқори фаолликка эга бўлади, бироқ уларда кокснинг катта миқдори йиғилади ва водород ва СО юқори чиқиши кузатилади, чунки α - Al_2O_3 анча юқорироқ солиштирма сирт ва майда ғоваклар билан характерланади, шунингдек унда никель қолдиқлари ҳам сақланиши мумкин.

Шу илмий ишнинг ўзида α - Al_2O_3 саноат намуналарида сақланган аралашмалар ролини аниқлаш мақсадида кимёвий тоза α - Al_2O_3 ишлаб чиқилди ва синовдан ўтказилди.

Кўрсатилдики, кимёвий тоза α - Al_2O_3 да этилен чиқиши синтетик корунд асосидаги ванадийли катализаторда олинган этилен чиқишига яқинлашади. Бироқ кокс чиқиши анча юқорироқ бўлади.

Ўтказилган тадқиқот α - Al_2O_3 намуналари энг катта ғовакларининг диаметри корундга нисбатан анча кичикроқ бўлганини кўрсатди. Эҳтимол, айнан шу ҳолат мазкур катализаторларда кокснинг юқори чиқишини кўрсатади.

Муаллифлар томонидан хулоса қилиндики, синовдан ўтказилган ташувчилар ва уларнинг асосидаги катализаторлар юқори коксланишга эга, кўп миқдорда CO ҳосил қилади ва каталитик пиролизда ишлатиш учун мос келмайди.

Муаллифлар [5] томонидан углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи учун ташувчи ишлаб чиқилди. Каолин, гил ва ёниб чиқувчи қўшимали кварц қумини аралаштириш, кейинчалик уни формовкалаш ва чўғлантириш йўли билан ташувчи олиш таклиф қилинди. Кўрсатилдики, мазкур ташувчилар ва уларнинг асосидаги катализаторлар ишлатилиши пиролиз жараёнида асосий пиролиз маҳсулотлари чиқишини, шунингдек механик мустаҳкамликни оширади.

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида муаллифлар [5] томонидан паст коксланиш ва юқори механик мустаҳкамликка эга муллитокорунд ташувчи ишлаб чиқилди. Аниқландики [5], пиролиз катализатори хоссаларини белгилашда ташувчи роли анча аҳамиятли бўлади. Бензин пиролизи катализаторларининг каталитик хоссаларининг муллитокорунд ташувчи ғовакли структурасидан боғлиқлиги аниқланди: каталитик хоссаларнинг ўзгариши учун жавоб берадиган асосий структуравий характеристика бўлиб ташувчи ғоваклари самарали диаметри ҳисобланади.

Илмий ишда [5] каолин, гил, кварц, пегматит сақлаган саноат керамик массаси асосидаги ташувчи олинди ва турли хил қўшимчалар қўшилди: ёниб чиқмайдиган юқори ғовакли қўшимчалар (пемза, керамзит), қисман ёниб чиқадиган (шунтит) тўлиқ ёниб чиқадиган қўшимча - натрий триметафосфат. Керамик массага ёниб чиқадиган қўшимча сифатида кўмир қўшилишида энг катта самарага эришилади.

Шунингдек керамик массага СКТ маркали 15% кўмир қўшилиши мақсадга мувофиқ бўлади, ва намунанинг механик мустаҳкамлигини ошириш учун таркибга 1-2% масс натрий триметафосфат киритилади. Олинган ташувчилар ва уларнинг асосидаги катализаторлар юқори мустаҳкамликка ва фаолликка эга бўлади.

Катализ соҳасида ташувчилар қўлланилиши асосий йўналишлари бўйича келтирилган таҳлил, албатта, тўлиқ бўла олмайди. Бошқа йўналишлар ҳам мавжуд. Ҳар бир ҳолатда ташувчи танланиши доимо текстуравий (солиштира сирт, ғоваклар тақсимланиши), структуравий ва морфологик (шакл, кристаллар ориентацияси), кимёвий (аралашмалар миқдори, сирт марказлари кучи), шунингдек ўлчам ва механик параметрларнинг оптимал кўрсаткичларига асосланади. Барча мазкур сифатлар турли хил металл оксидлари ишлатилиши тарқалганлигини белгилайди. Металл оксидлари асосидаги янада самаралироқ ташувчиларни яратиш учун кукунларни синтезлаш ва формовкалаш бўйича кўп сонли тажрибалар керамика ва шишасозлик соҳасида бажарилган тадқиқотлар [13,15] сабабли янги кучли туртки олди. Келажакда мазкур тадқиқотлар яхшиланган хоссали ташувчиларнинг янги намуналарини яратиш учун манба ва асос бўлиб хизмат қилади.

Юқорида айтиб ўтилганлар билан боғлиқ равишда керамик ташувчиларнинг физик-кимёвий ва керамик хоссаларини ва уларнинг тайёрлаш технологиясидан боғлиқлигини батафсилроқ кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ бўлади.

1.4. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ системасининг донатор керамик материаллари структураси

Ғовакли структура кимёвий таркиб ва кристалл панжара билан биргаликда деярли исталган катализаторнинг фаоллигини белгилаб беради. Каталитик хоссалар ва ғовакли структура ўзаро боғлиқлиги характери бензин пиролизи учун катализаторлар ташувчиси сифатида турли хил материалларнинг қўлланилиши учун мувофиқлигини баҳолаш имконини беради. Ғовакларнинг тақсимланиши ва уларнинг шакли шундай бўлиши мумкинки, катализатор сирти реакцияга киришадиган катта диаметрли кўплаб молекулалар учун умуман мос келмайди. Ундан ташқари, реагентларнинг якуний маҳсулотларга айланиши тезлиги ғоваклар ичида қийинлашган диффузия сабабли ҳам камайиши мумкин.

Катализатор характеристикалари мажмуасида ғовакли структура аҳамияти туфайли, берилган ғовакли структурага эга ташувчини тайёрлаш технологиясини ишлаб чиқиш ва уни назорат қилиш усуллари масалалари алоҳида долзарбликка эга. Унинг тавсифи учун энг мувофиқ характеристика бўлиб ташувчи ғоваклари самарали диаметри ва солиштирма сирти ҳисобланади. Ғовакли структурани танлаш ва унинг каталитик хоссаларга таъсири масаласи адабиётларда батафсил ёритилмаган. Ташувчининг оптимал ғовакли структурасини танлаш эмпирик усулда амалга оширилади. Масалан, муаллифлар томонидан [16] солиштирма сирти $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ва йирик ғовакли ташувчи таклиф қилинган бўлиб, у паст коксланишга эга пиролиз катализаторини олиш имконини беради. Ундан ташқари, оловбардош материалларнинг углерод моно- ва диоксиди сақлаган газ муҳитлари билан ўзаро таъсирланиши ҳақида маълумотлар ҳам мавжуд [12]. Таъкидлаб ўтилганки, газ муҳитидан қаттиқ углероднинг чўкиндиси тушиши тезлиги микроғоваклар ҳажми функцияси ҳисобланади. Демак, ташувчи мазкур туркум ғовакларининг имкон қадар кам миқдорига эга бўлиши лозим. Мазкур талабларга оловбардош материаллар жавоб бериб, уларнинг микроғоваклари

(радиуси 10 нм дан кам) ҳажми уларнинг умумий ҳажмининг 6-8% дан ошмайди, қолганлари эса оралик ва макроғоваклар туркумига мансуб бўлади. Унинг структураси ғовакли, солиштирма сирти 0,14 м²/г. Букилишга мустаҳкамлик чегараси маҳсулот структурасини билвосита характерлайди.

Структураси қанчалик бир жинсли бўлса, зичлик ҳам шунча юқори бўлади. Юқори механик мустаҳкамликка эга оловбардош гил афзаллиги бўлиб системада муллит ва таолит ҳосил қилиниши ҳисобланади. Сиқишдаги мустаҳкамлик чегараси маҳсулот структурасини билвосита характерлайди. Маҳсулот структураси қанчалик бир жинсли, зич бўлса, унда узилишлар қанча кам бўлиб, шамот доналари ва боғлама (гил) орасида контакт қанча зич бўлса, сиқишдаги мустаҳкамлик ҳам шунча юқори бўлади.

Муаллифлар [5] томонидан кўрсатилишича, юқори механик мустаҳкамликка эга оловбардош материаллар олиш учун кристалл фаза муллити ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$) ва таолит ($(\text{Al}_2\text{TiO}_5)$) ҳосил бўлиши асос бўлиб хизмат қилади.

Сувни ютиб олиш қобиляти кимёвий таркибдан ва қизиш (ёниш) натижасида яхлитланиш ҳароратидан боғлиқ бўлади. $t = 1360^\circ\text{C}$ да сувни ютиб олиш қобиляти 10 - 20% чегарасида ўзгаради, ҳароратни 1390° гаа оширишда 9 - 19% гача пасаяди, 1420°C да эса 7 - 13% гача пасаяди. Системада Al_2O_3 миқдори ошиши билан сувни ютиб олиш қобиляти ошади, SiO_2 миқдори ошиши билан эса сувни ютиб олиш қобиляти пасаяди. Корунд Al_2O_3 ($d=2,55$; $2,08x$) миқдори пасайишида эхтимоллин зичлик ошиб боради. Жараён ҳарорати ошишида корунд миқдори камаяди, муллит кристалл фазаси ошади. Оловбардош материаллар характеристикалари оптимал қийматлари эришиладиган оптимал ҳарорат бўлиб $1400 - 1420^\circ\text{C}$ ҳисобланади. Мазкур ҳароратларда мустаҳкамлик чегараси катталиги 31,4 - 77,8 МПа, сувни ютиб олиш қобиляти эса 6,6- 7,5% га тенг. Шундай қилиб, олинган маълумотлар оловбардош гилдан пиролиз катализатори учун ташувчи таркибий қисмларидан бири сифатида фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади. Бироқ мазкур

ташувчиларнинг характеристикалари, тайёрлаш усуллари ҳақида аниқ маълумотлар мавжуд эмас.

Юқорида қайд этиб ўтилганидек, пиролиз катализатори учун ташувчи сифатида алюминий ва кремний оксидлари асосидаги материалдан фойдаланиш мумкин. Бунда ташувчи кичик солиштира сиртга эга бўлиши, ташувчи ғоваклари радиуси 10 нм ва ундан ортиқ, берк ғоваклар улуши кичик бўлиши мақсадга мувофиқ деб тахмин қилинади. Шу қаторда таъкидлаб ўтиладики, мазкур талабларга алюминий ва кремний оксидлари асосидаги донатор керамика жавоб беради [16].

Керамик материаллар хоссалари тўғрисидаги адабиётлар маълумотлари шуни кўрсатадики, фаол масса таъсирига бардошлилик, экологик, оммабоплиги, соддалиги нуқтаи назаридан энг мувофиқ бўлиб муллит-корунд керамика ҳисобланади. Алюминий ва кремний оксидлари асосидаги керамиканинг фаза таркиби ўзгаришидаги қонуниятлар $Al_2O_3-SiO_2$ ҳолати диаграммасида намоён бўлади. Диаграммадан қўйидаги асосий ҳолатлар келиб чиқади [16]: бу таркибларнинг аралашмалари ноҳиясида мувозанат ҳолатига етишганда учта кристалл фаза - муллит, кристобалит, корунд мавжуд бўлиши мумкин. Муллит ва корунд мазкур таркибли аралашмалар учун белгиловчи моддалар бўлиб ҳисобланади. Муллитгача таркибли (Al_2O_3 миқдори 72% дан кам) материалларда кристобалит мавжудлиги характерли бўлиб ҳисобланмайди. Маълум миқдорда аралашмалар сақлаган табиий хом-ашё “бўйини” техник маҳсулотидан олинган аралашмаларида материал куйдирилишида кристобалит ушбу аралашмалар билан реакцияга киришиб, кремнезем шиша ҳосил қилади. Каолинит таркибли материалда ушбу шишанинг миқдори 40-50% мас. гача етади. Бошланғич аралашмада алюминий оксиди миқдори 72% гача ошиб боришида шишасимон модда миқдори пасайиб, минимумга етади. Керамикада алюминий оксиди миқдори 72% дан ошганида бир вақтнинг ўзида муллит ва корунд мавжуд бўлиши мумкин. Бу таркиблар

ноҳияси керамикасининг хоссалари у ёки бу кристаллик модда утвор микдоридан боғлиқ бўлади

Маълум аралашмалар сақлаган таркибларни куйдиришда $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ системасида физик-кимёвий жараёнларнинг боришида баъзи хусусиятлар кузатилади [16]. Масалан, каолинит сақлаган таркибларнинг 1400°C гача куйдирилишида керамик материалда мавжуд асосий фазалар бўлиб муллит ва кристобалит ҳисобланади. Бироқ аралашмаларнинг, масалан ишқорий ёки ишқорий-ер металллар оксидлари мавжудлиги куйдирилган массанинг фазавий таркибида сезиларли ўзгаришларни чақириши мумкин. Мисол учун, K_2O ва Na_2O мавжудлиги кристобалит ҳосил бўлиши жараёнига таъсир кўрсатади. Рентген тадқиқотлари шуни кўрсатдики, кристобалит рефлекслари интенсивлиги 1% K_2O иштирокида сезиларли пасаяди, ва айнан Na_2O мавжудлигида деярли нолгача пасаяди.

Муаллифлар фикрича, калий ва натрий оксидлари кремнезем билан шиша-фазани ҳосил қилиб, кристобалит ажралиб чиқишига тўсқинлик қилади. Шундай қилиб, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ системасида керамик материаллар фазавий таркибига сезиларли таъсир кўрсатадиган мураккаб физик-кимёвий жараёнлар боради.

Керамик материаллар структураси технологик жараённинг турли босқичларида механик ва иссиқлик таъсирлар остида шаклланади. Умумий ҳолатда, қўлланиладиган материалдан қатъиё назар, ғоваклилик, ғовакларнинг тузилиши ва ўлчами тўлдиргич донлари ўлчами, тўлдиргич ва керамик боғлама нисбати ва формовка босими каби технологик параметрлар билан аниқланади [17]. Тўлдиргич донлар таркиби донадор керамиканинг физик-механик хоссаларига, ва энг аввало унинг ўтказувчанлигига бирламчи таъсир кўрсатадиган фактор ҳисобланади. Донли таркибнинг тозалиги баҳоси учун турли хил кўрсаткичлар қўлланилади. Энг объектив кўрсаткичлар бўлиб тўлдиргичнинг солиштирма сирти ва ғовакларнинг ўртача ёки “жорий” диаметри ҳисобланади. Донли таркибнинг керамика структурасига юқорида

кўрсатилганидек, тўлдиргич ва керамик боғлама нисбати таъсир кўрсатадиган фактор ҳисобланади. Майин фракция миқдоридан боғлиқ равишда у ёки бу структура тури шаклланади, айнан тўлдиргич донлари ёки керамик боғлама билан ҳосил қилинган узлуксиз матрицали структура. Куйдириш жараёнида “дона-боғлама” чегарасида донадор материалларнинг макроструктураси шаклланишида борадиган ҳодисалар моҳияти муаллиф [16] томонидан ўрганилган. Аниқландики, новошвитцар ва латнен гиллари асосидаги массалар учун тўлдиргич солиштирма сирти 5,5 мартага пасайишида 1250°C да куйдиришда намуналарнинг максимал ғоваклари диаметри 8 - 9 марта ошади. Новошвитцар гиллари асосидаги намуналар учун ҳаво ўтказувчанлик заррачалар ўчамига 2,8-3 даражада тескари пропорционал бўлади. Шу илмий ишнинг ўзида кўрсатилганки, гилнинг бир хил миқдорида ғоваклилик ва мустаҳкамлик характеристикалари абсолют қийматлари гил табиатидан боғлиқ бўлади.

Муллито-корунд таркибли донадор керамикани олиш учун ҳам куйдирилган юқори глинозёмли оловбардош гил, ҳам эритилган корунд ишлатилади. Бунда тўлдиргичдаги алюминий оксиди миқдори куйдиришда ҳосил бўладиган “иккиламчи” муллит, ва бундан, керамиканинг фазавий таркибига сезиларли даражада таъсир кўрсатади [80]. Кўрсатилганки, тўлдиргич донлари ўлчамини чангсимондан 0,1 - 0,2 мм гача оширишда материалда реакцияга киришмаган корунд миқдори ошиб боради. Чангсимон тўлдиргич ҳолатида “иккиламчи” муллит ҳосил бўлиши жараёни анча тез боради, ва майда кристаллик муллит йирик донлар сирти бўйлаб текис тақсимланади. Куйдирилган маҳсулотла йирик донасимон ғоваклар ҳосил бўлади, ва фазавий таркибнинг сезиларли турли жинслиги содир бўлади.

Демак, бошланғис компонентларнинг донли таркибини, хусусан тўлдиргич дони ўлчами ва “тўлдиргич-боғлама” нисбатини ўзратириб, керамика структураси ва унинг фазавий таркибига самарали таъсир кўрсатиш мумкин. Ғоваклилик ва максимал ғовакларнинг ўлчамига пресслаш босими [17] ва

куйдириш режими [18] катта таъсир кўрсатади. Пресслаш босимини 30 дан 90 МПа гача ошириш ғовакларнинг ўртача радиуси камайишига - 22 дан 12 мкм гача олиб келади, бунда ғоваклилик 32,5 дан 25,5% гача пасаяди.

Донадор таркибли массадан тайёрланган керамик маҳсулотларни куйдириш давомида уларнинг хоссасини сезиларли даражада белгилаб берувчи микроёриқли структура пайдо бўлади. Мазкур структура шаклланишига куйдиришнинг якуний ҳарорати, мазкур ҳароратда чидамлилик давомийлиги, шунингдек маҳсулотларни иситиш тезлиги ва уларни совитиш тезлиги таъсир кўрсатади.

Кўрсатилганки [5], 30 - 40% латнен гили сақлаган шамот массани 1250 дан 1300°С гача куйдиришда ўтказувчанлик 1,6 - 1,8 мартага, ғоваклар ўлчами эса 1,3 - 1,5 мартага ошади.

Гилли боғлама табиати ўтказувчанлик ва куйдиришнинг максимал ҳарорати ўзаро боғлиқлиги характериға сезиларли таъсир кўрсатади.

1.5. Кокс чўкиндиларнинг табиати ва хоссалари

Углеродли чўкиндилар структурасини аниқлаш электрон микроскопиядан фойдаланиш натижасида эришилди. Аввалги илмий ишлар кокс заррачаларини диаметри 100-500А бўлган, баъзи ҳолатларда эгилган қаторларға йиғилиб, қисқа занжирларни ҳосил қиладиган айлана ҳосилалар кўринишида тавсифлашган.

Рентгеноскопиядан электрон микроскопия билан биргаликда фойдаланиш [84] заррачалар сирти ёнида графит ўта кичик кристаллари мавжудлигини кўрсатди. Кристаллар полимер материал массасига киритилган бўлиб чиқди. Пальмер фикрича, ушбу ҳолат шуни кўрсатадики, кокс ҳосил бўлиш жараёни ўз ичига юқори молекуляр углеводородлар томчилари оралиқ ҳосил бўлишини ҳам олади. Юқори ҳарорат таъсирида анорганик углерод сақлаган бирикмаларнинг ҳосил бўлиши билан молекуляр водород бўшатилиши содир бўлади.

Турли углеводородларнинг 500 - 1000°C ҳарорат диапазонида пиролизда олинган кокс чўкиндилярини тадқиқ қилишда муаллифлар [5] ушбу чўкиндиляри ташкил қилган маҳсулотларнинг турли-туманлигини қайд этишди. Уларнинг аниқлашича, чўкиндилярининг таркиби ва структураси бошланғич хом-ашё билан эмас, балки кўпроқ пиролиз ҳарорати, сақланиш вақти ва углеводородлар концентрацияси билан белгиланади.

Илмий ишларда [5,7] баъзи куйи парафин ва олефин углеводородларнинг 650- 750°C ҳарорат диапазонида пиролизда темир, никель ва кобальт подложкаларда кокс чўкиндиси пайдо бўлиши тадқиқ қилинди. Электрон микроскопия ва рентген нурлари дифракциясида икки турдаги кокс мавжудлигини – графитсимон чўкиндиляри нодоимий “плёнкаси” ва нографит структурали ипсимон поликристаллик кокс мавжудлигини аниқлашди. Бунда вакуумда куйдирилган металл намуналярида катта сирт донлярининг баъзи участкаляри кокс ҳосил бўлишида юқори фаолликка эга бўлади. Оксидлаш йўли билан кокс таркибидан металлнинг юқори дисперсланган кўринишда мавжудлиги аниқланди. Кинетика соҳасида амалга оширилган тадқиқотлар [6] шуни кўрсатдики, кокс табиати кокс чўкиндиси ҳосил бўлиш тезлиги билан бевосита боғлиқ бўлади. Кичик тезликда графитсимон кокс, катта тезликда эса ипсимон поликристаллик структура ҳосил бўлади.

Бироқ кристалл панжарада углерод атомлярининг графитсимон жойлашиши фақатгина металл подложкада ҳосил бўладиган коксга хос бўлади.

Пиролиз коксининг чўкиндиляри бўйича энг тўлиқ тадқиқотляридан бирини Кинней [5] амалга оширди. Бир қатор органик бирикмаларнинг 900 - 1400°C ҳароратдаги пиролизи бир-биридан сезиларли фарқланадиган бешта кокс турлярини – қурумдан губкагача ўхшаб кетадиган металл ялтироқли мўрт чўкиндилярининг ҳосил бўлишига олиб келди.

Илмий ишда [5] саноат пиролизининг кенг тарқалган хом-ашёсини ташкил қилувчи углеводородлар турли гуруҳлярининг учта вакили - циклогексан, толуол ва н-гексан пиролизида кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши тадқиқ қилинди.

Реактор материали сифатида графит, кварц ва иссиқбардош пўлат ишлатилди. Кокс чўкиндиси ҳосил бўлишининг иккита механизми аниқланди. Циклогексан ва толуол ҳолатида углеводородлар газ фазада реакцияга киришади, реакция маҳсулотлари томчиларга конденсацияланиб, улар подложкага тушади ва қотади; н-гексан ҳолатида углеводород оралиқ газсимон моддаларга айланиб, улар подложкада каттиқ углеродли моддаларга айланиш билан гетероген реакцияларга учрайди. Графит подложка учун биринчи механизм кокснинг сферасимон заррачалари ҳосил бўлишига, кварц учун – пленка ҳосил бўлишига олиб келади, пўлат сиртида эса кокс “гулқарам” кўринишида чўкинди ҳосил қилади. Графит ва кварцда олинадиган структуралар фарқи, эҳтимол, коксдан олдин келадиган модда томчилари томонидан подложканинг турли хил намланиши билан фарқланади. Пўлат сиртида кокс структураси томчиларнинг фаол марказлар билан ўраб олиниши ва кокснинг ярим сфера кўринишида ўсиши билан тушунтирилади.

Турли углеводородлар пиролизидида кокс структуралари ва ҳосил бўлиш механизмлари бўйича энг тўлиқ ва систематик тадқиқотлар бўлиб Олбрайт ва ходимларининг илмий ишлари [4,5] ҳисобланади. Улар томонидан ҳар хил шароитларда ацетилен, этан, этилен, пропан, пропилен, бутадиен ва бензол пиролизланди. Муаллифлар материал ва пиролиз реактори сиртининг “олдинги ҳолати” кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши ва олинадиган кокс структурасига сезиларли таъсири ҳақида хулоса қилишди. Кокснинг еттита ҳар хил структураси қайд этилди, уларнинг тўрттаси металл сиртида кокс чўкиндиси ҳосил бўлишида темир атомларининг кокс ичига кириб бориши туфайли магнит хоссаларга эга бўлади. Маълум бўлишича, ацетилендан кокс кейинги кокс чўкиндиси ҳосил бўлишини катализлайди, бутадиендан поликристалл кокс эса реактор сиртини кокс чўкиндиси ҳосил бўлишига нисбатан пассивлаштиради. Пўлатларнинг алюминлаштирилган сиртида кокс ҳосил бўлиши секинроқ бориши қайд этилди, шунинг учун темирни ҳам пўлат

компоненти, ҳам аралашма, кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши катализатори сифатида ҳисоблаш мумкин.

Этан пиролизи бўйича маълумотлар шуни кўрсатадики, мазкур жараёнда кокс ҳосил бўлиши дастлабкиси ролини этилен ўйнайди.

1.6. Каталитик жараёнларда кокс ҳосил бўлиши

Органик гетероген-каталитик реакцияларнинг жуда катта сони катализаторлар сиртида кўмирли ва қатронли моддалар ҳосил бўлиши билан боради. Мазкур маҳсулотлар бошланғич ёки реакцион-қобилятли оралик маҳсулотлар молекуляр зичланиши натижасида ҳосил бўлади. Катализаторларда зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши бир қатор нохуш ҳодисалар: реагентлар носамарали сарфи, катализатор ғоваклари тикинланиши натижасида жараён макрокинетик шароитлари салбий ўзгаришлари, катализаторнинг ёки захарланиши, ёки селективлиги салбий ўзгариши натижасида фаол сирт блокировкаси каби ҳодисалар билан бирга бориши мумкин.

Катализатор кўмирланиши жараёни кўпинча олдини олиб бўлмайдиган қонуният деб қабул қилинган, ва бунда кўмирланишдан зарар минимал бўлган режимни танлаш асосий мақсад деб олинади. Энг яхши ҳолатда жараён кинетик тавсифи асосида жараённи оптималлаштириш йўли билан эришиларди. Бироқ, кокс ҳосил бўлиши каталитик характери катализатор хоссаларини мазкур йўл билан бошқаришнинг принципиал имкониятини белгилаб бериб, у мазкур иккиламчи жараённи оқилона бошқариш имконини беради. Шунинг учунг углеродли чўкиндиладар табиатини ва ҳосил бўлиш майин механизмини ўрганиш, катализатор таркиби ва ҳолати ва коксланишда унинг ҳаракати механизми орасидаги боғлиқликни кўриб чиқиш катта аҳамият касб этади.

Левинтер томонидан лигроин фракциялар ароматизациясида алюмоплатина катализаторда кокс ҳосил бўлиши ўрганиб чиқилди [10]. Al-Pt катализаторда энг юқори коксогенликка риформинг жараёнида уларни ҳосил қиладиган фаол диенлар ва углеводородлар: циклопентадиен, инден, фенантрен, индан,

флуорен, метилциклопентан эга бўлади. Тажрибалар кўрсатишича, лигроин фракциялар риформинги жараёнида моноциклоолефин, инден, индан, аценафтен, аценафтаден, фенантрен углеводородлар катта миқдори ҳосил бўлиб, улар конденсация реакцияларига мойил бўлишади, ва катализаторни фаолсизлантирувчи зичланиш юқори молекуляр маҳсулотлар - қатронлар, асфальтенлар, карбоидлар ҳосил бўлишида иштирок этади. Шу қаторда алюмоплатина катализаторда алифатик олефинлар ароматизациясида кокс ҳосил бўлиши жараёни ҳам ўрганилди [7]. Ароматизацияга н-гексен-1, н-гептен-1, н-октен-1, циклогексен ва 1-метилциклопентен 500°C ҳароратда, хомашёни узатиш ҳажмий тезлиги 2 с^{-1} да, водород: углеводород моль нисбати 4:1 да ва атмосфера босимида учратилди. Катализатор қўшилган оғирлиги бўйича аниқланадиган кокс чиқиши н-гексен-1 > метилциклопентан > циклогексен > метилциклопентен қаторида ошиб боради.

Циклоолефинлар билан ўтказилган тажрибалар шуни кўрсатдики, ароматизацияда коксинг чиқиши мувофиқ нафтенларга нисбатан анча юқори бўлади.

Олинган натижаларни муаллифлар алюмоплатина катализаторнинг кислотали хоссаларини ҳисобга олган ҳолда шу билан тушунтиришадик, олефинларнинг катализатор сирти билан ўзаро таъсирлашганида улар ҳам кислотали, ҳам катализаторнинг металл марказларида ўзгаришларга учрайди. Платина ташувчи фаол сиртининг 2,0% ини эгаллаб олиши сабабли, бу ҳолда ион механизм бўйича олефинларнинг ўзгариши устивор бўлади. Тўйинган углеводородлар мисолида эса ўзгаришлар фақат еталл марказларда содир бўлади деб тахмин қилинади, чунк чегаравий углеводородлар кислотали марказларга нисбатан инерт туради.

Илмий ишда [94] юқори н-парафинларнинг дериватографик усулда дегидрогенлаш алюмоплатина катализаторларда кокс ҳосил бўлиши ўрганиб чиқилган. Н- деканнинг дегидрогенлаш жаранида кокс ҳосил бўлиш маҳсулотлари ўрганиб чиқилди. Кокс ҳосил бўлиш бирикмалари юқори (550°C)

ҳароратларда кокс куйдирилиб, асосан диен углеводородлардан ҳосил бўлади, $\text{SO}_3\text{-2}$ ва Fe^{2+} ионларининг ташувчидан йўқотилиши кокс ҳосил бўлиш кескин пасайишига олиб келади.

Илмий ишда [95] этилбензолнинг алюмооксид катализаторда оксидлаб дегидрогенлаш жараёнида зичланиш маҳсулотлари роли ҳақида маълумотлар келтирилади. Этилбензолнинг алюмооксид катализаторда оксидлаб дегидрогенлаш жараёнида зичланиш маҳсулотлари оксид сирти кислотали марказларида чўкади. Зичланиш маҳсулотлари билан сиртдаги монослой қоплам ҳосил бўлгунича, стирол ва углерод оксидлари ҳосил бўлиши симбат тарзда, катализатор кўмирланганлик даражаси ошиб бориши билан содир бўлади. Юқори моноқатламлар (8-9% масс. дан юқори) ҳолатларда этилбензолнинг оксидлаб дегидрогенлаш жараёни доимий тезликда боради. Зичланиш маҳсулотлари мазкур жараёнда каталитик фаолликка эга бўлишади.

Кинетик ва радиокимёвий усуллар ёрдамида изопентаннинг изопренга градиентсиз системада дегидрогенланиши реакцияси боришида катализатор сиртида кокс ҳосил бўлиши ҳақида маълумотлар олинди [5]. Изопреннинг майда парциал босимларда ундан ҳосил бўладиган кокс улуши 40% дан ошмайди, кўмир қолдиқларнинг қолган улуши изопентендан пайдо бўлади. Изопрен миқдори оширилиши (маълум чегарага етганидан сўнг) ундан ҳосил бўладиган кокс улуши ошиб боради ва устивор бўлиб қолади. Реакция давомида кўмир ҳосил бўлиши тезлиги маълум вақт интервалида доимийлигини сақлаб қолади. Сирт монослой қатламининг 33-48% гача кўмир ҳосил бўлиши миқдори изопентан дегидрогенлаш реакциясининг стационар тезлигига таъсир кўрсата олмайди.

Муаллифлар [5,8] томонидан 520 дан 730°C гача ҳарорат интервалида водород оқимида никель фольгаси устида бензол буғларидан углерод ҳосил бўлиши ўрганилди. Углерод ҳосил бўлиши максимал тезлиги 630°C атрофида кузатилиб, унда юқори ҳароратда чўкиш кескин пасайди. Ҳосил бўлган углерод гидрогенланди. Асосий газсимон маҳсулот бўлиб метан бўлди. Чўккан

кокснинг гидрогенизацияга нисбатан жуда юқори реакцион қобиляти никельнинг углеродда дисперсланган заррачалари каталитик фаоллиги ҳисобидан деб ҳисобланди.

Келтирилган маълумотлардан кўрини турибдики, кокс ҳосил бўлиши масалалари кенг миқёсда ўрганилмоқда, бироқ пиролиз катализаторларида, шу жумладан каталитик сиртларда кокс ҳосил бўлиши муаммолари адабиётларда кам ёритилган.

Пальмер [5] фикрича, қурум заррачалари ўсишига ва бошқа сиртларда углеродли чўкиндиларнинг ўсишига олиб келувчи газофазавий жараёнлар орасида принципиал фарқлик мавжуд эмас.

Муртак ҳосил бўлиши эса принципиал бошқа характерга эга бўлиши мумкин. Сиртларда муртак ҳосил бўлиши муаммоси [19, 20] да кўриб чиқилган. Турли бошланғич углеводородлар учун сирт кокс чўкиндиси ҳосил бўлиш кинетикасига ҳар хил таъсир кўрсатади. Илмий ишда [21] кўрсатилишича, метаннинг парчаланиш даражаси сирт табиатидан боғлиқ бўлмайди, ацетилен учун эса аксинча боғлиқ бўлади [22]. Илмий ишда [23] н-гептаннинг никелда 250- 327°C ҳароратда парчаланиши ўрганилди. Бунда Ni_3C тезда ҳосил бўлиши кузатилди. Ундан сўнг кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши жой олди. Муаллифлар томонидан гексаннинг диссоциатив адсорбцияси ва Ni_3C орқали кейинги диффузиясини ўз ичига олган механизм таклиф қилинди.

Кокс чўкиндилар структураси ва хоссалари ҳам сиртдан боғлиқ бўлади. Масалан, [5] илмий ишда аниқланишича, темир ва никелсиртида углероднинг учта шакли кузатилди:

- а) пағасимон графит;
- б) йўналтирилмаган графит;
- в) ипсимон (толали) углерод,

металл сиртларда графит чўкиши қўйидаги механизми таклиф қилинди. Пластинали графит ва ипсимон материал каталитик жараёнлар йўли билан ҳосил қилиниб, улар ўсиш содир бўладиган қатламлар чегаралари бўйича

металл-углерод бирикмаларнинг сирт диффузиясини ўз ичига олади. Металл атомлари фольга сиртидан ёки ипсимон тугунлардан углеродли материал билан тўсилган қатлам қаватларига диффузияланади, ва қатламлар қирраларида углерод ва металл ҳосил бўлиши билан диссоциация содир бўлади. Мазкур механизмда чуқурроқ қатламлар металл сирти билан контактда сақланиши керак, ва ён ўсиш каталитик сирт контурларига эргашиши лозим.

Ташқи қатламлар ўсиши кўрсатилган диффузия мавжуд бўлганича давом этади. Мазкур ишдан хулоса қилиш мумкинки, углеродли қолдиқ табиати сезиларли даражада металл сиртки қатлам ёки металлоорганик модданинг графит қатлам текисликлари ўсувчи қирраларига диффузияси тезлигидан боғлиқ бўлади, бу тезлик эса ўз навбатида углерод чўкиндиси ҳосил бўлишдан олдин келувчи металлоорганик бирикма ҳосил бўлиши осонлигидан боғлиқ бўлади.

Бироқ, илмий ишда [5] кўрсатилишича, углеродли сиртнинг ўзи каталитик хоссаларга эга бўлиши мумкин.

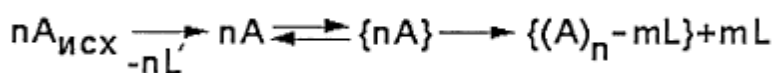
Бошланғич моддалар сифатида органик моддалар турли синфлари (бензол, бензол гомологлари, парафинлар, нафтенлар, олефинлар, спиртлар, альдегидлар ва бошқ.) ишлатилишида, турли контактлар ва ҳароратнинг кенг вариацияланишида (200-1000°C) бошланғич органик моддалар ва жараён шароитларидан (ҳароратлар даражаси, маълум катализаторларнинг мавжудлиги ёки йўқлиги) боғлиқ равишда кўмир ҳосил бўлиш механизмлари турли-туманлиги мавжуд бўлади. Паст ҳароратли механизмлар (700-750°C дан паст) кўплаб турлари топилган бўлиб, уларда кўмирли моддалар ва қатронар ноароматик моддалар полимеризацияси ва поликонденсацияси натижасида ҳосил бўлади, жумладан ноароматик моддалар бўлиб ёки дастлабки моддаларнинг ўзи (агар улар полимеризацияга қобилиятли бўлса), ёки уларнинг дастлабки ўзгариши реакцион-қобилиятли маҳсулотлари бўлади. Шунингдек дастлабки олинадиган ароматик моддалар поликонденсацияси билан боғлиқ кўмир ҳосил бўлиш юқори ҳароратли механизмлари (750°C дан юқори) ҳам

аниқланди. Масалан, олти-етти углерод атомли бошланғич н-парафин ва нафтен углеводородларнинг ўзгаришида ҳам кўмир ҳосил бўлиш иккита механизми қайд қилинди: паст ҳароратли механизм ва дастлабки олинадиган ароматик моддалар поликонденсацияси билан боғлиқ юқори ҳароратли механизм (750°C дан юқори) [5]. Шунга ўхшаш тарзда, этан ва н-пентан ҳолатида кўмир ҳосил бўлишининг иккита механизми мавжуд [5]. Этилен, пропилен ва ацетилен ҳолатида ҳам кўмир ҳосил бўлишининг иккита механизми мавжуд: бошланғич углеводородлар поликонденсацияси билан боғлиқ паст ҳароратли механизм, ва катронлар таркибига кирувчи дастлаб ҳосил бўладиган турли ароматик углеводородлар поликонденсацияси билан боғлиқ юқори ҳароратли механизм [18,24].

Зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиш барча механизмлари умумий белгиси бўлиб зичланиш маҳсулотларининг аста-секин мураккаблашиши (молекуляр зичланиш даражаси ошиши) ҳисобланиб, у мономернинг янги ва янги молекулалари бирикиши ҳисобидан амалга ошади. Бунда енгил молекулалар (H_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 ва бошқ, мономер табиатидан боғлиқ равишда) ажралишига олиб келувчи бир қатор поликонденсация элементар реакциялари амалга ошиши натижасида зичланиш маҳсулотлари аста-секин ароматизацияси ва уларнинг полициклик структурасига кирувчи ароматик цикллар сони ошиши содир бўлади.

Ароматизацияга ва ароматик моддалар полицикллигига мойиллик ҳам ҳарорат ошишида, ҳам доимий ҳароратда жараён давомийлиги ошишида намоён бўлади. Мазкур тенденция намоён бўлишида энг катта эффектни ҳарорат оширилиши беради. Контакт вақти ва жараён давомийлиги оширилиши камроқ эффектни беради, бироқ у ҳам кузатилади.

Умумий кўринишда зичланиш маҳсулотлари ва поликонденсация давомида ва зичланиш маҳсулотлари парчаланишида олинадиган бошқа моддаларнинг ҳосил бўлиш жараёнини қўйидаги схема билан кўрсатиш мумкин [5]:



бу ерда $A_{исх}$ – бошланғич органик модда,

A – полимеризация ва поликонденсация мономери,

L' – бошланғич модданинг мономерга айланишида ундан ажралиб чиқувчи енгил молекулалар,

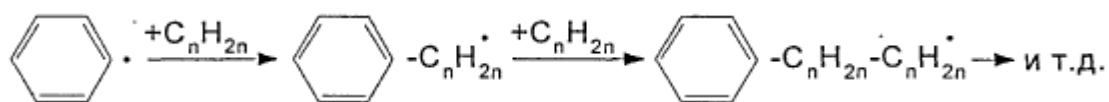
L – зичланиш маҳсулотлари қисман парчаланишида поликонденсация давомида ажралиб чиқувчи енгил молекулалар

Агар бошланғич модданинг ўзи мономер бўлса, жараённинг биринчи босқичига эҳтиёж қолмайди. Агар фақатгина мономер A поликонденсацияси жараёни содир бўлса, полимерлар бўлиб зичланиш маҳсулотлари ҳисобланади ва An таркибга эга бўлади; агарда поликонденсация жараёни содир бўлса, у ҳолда зичланиш маҳсулотлари $\{An-mL\}$ таркибга жавоб беради.

Кўмирли чўкиндилаб ҳосил бўлиши каталитик жараёнлари механизмига турли хил нуқтаи назарлар мавжуд [5,8].

Углеводородлардан зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлишида радикал занжирли полимеризацияга Левинтер М.Е. катта аҳамият эътибор беради [5,8]. Уларнинг кўрсатишича, тўйинмаган ва тўйинган молекулалар ва турли хил радикаллар ҳосил бўлишига олиб келувчи парчаланиш рақобатли реакциялардан, ва ароматик углеводородлар ва радикаллар тўйинмаган молекулалари полимеризацияси ва поликонденсацияси жараёнларидан иборат углеводородларнинг термик ва каталитик крекинги жараёнлари икки реакцион моделини қабул қилсак, у ҳолда тажрибада кузатиладиган кокс ва енгил маҳсулотлар ҳосил бўлиши мураккаб кинетик қонуниятларини, шу жумладан жараённинг реакция маҳсулотлари билан тўхтатилиши эффектларини тушунтириш мумкин.

Левинтер М.Е. тасаввурларига мувофиқ, зичланиш занжирли реакцияси фенил турдаги радикаллар билан бошланади, ва полимеризация ушбу радикалнинг олефин билан ўзаро таъсири натижасида содир бўлади:



Баъзан мураккаб радикалнинг циклизацияси ва дегидрогенизацияси амалга ошади. Занжирли реакция узилиши иккита радикалнинг ўзаро тўйинишида содир бўлади. Худди шунга ўхшаш тарзда содда алифатик радикаллар билан бошланадиган зичланиш занжирли реакцияси эҳтимоллиги таклиф қилинади. Мазкур фикрга Р.А. Буянов [5] ҳам қўшилиб, у кокс ҳосил бўлишини радикал турдаги сирт оралиқ модда билан тўйинмаган моддаларнинг доимий бўлмаган полимеризацияси ва конденсацияси сифатида кўриб чиқади.

Буянов Р.А. [5] кокс ҳосил бўлиши механизмларини консекүтив (водород ва дегидогенлаш қайта тақсимланиши натижасида ҳосил бўладиган тўйинмаган оралиқ маҳсулотларнинг доимий бўлмаган полимеризацияси ва конденсацияси кетма-кет реакцияларининг қатори сифатида кўрилади) ва карбид механизмларга ажратади. Биринчи механизм асосан кокс таркибида кўплаб оралиқ маҳсулотлар мавжудлиги билан исботланади. Бироқ бир қатор ҳолатларда, масалан, паст молекуляр углеводородлар (C2-C3) ва бошқ. айниқса металлларда дегидрогениланишида [5] коксда водород сақланган маҳсулотлар умуман кузатилмайди. Буянов ушбу ҳодисани металл карбидлари ҳосил бўлиши билан боғлайди; унинг томондан “карбид цикл механизми” ривожлантирилди ва термодинамик асосланди [5], масалан, қўйидагича: Кўрсатилдики [8,25], “кокс ортиқча вазни (масс. %) - вақт” координатлари кинетик эгри чизиқларида намунанинг кўмирланиши жараёнида унинг ортиқча вазни тезлиги билан кескин фарқланадиган иккита ноҳияга эга. Масса тез ошиши ноҳияси кокснинг 7 - 7,5% масс. миқдорда тугайди. У темир карбиди ҳосил бўлишига жавоб беради. Иккинчи ноҳияда массанинг кейинги аста-секин ошиши карбид парчаланиши натижасида углерод чўкиндиси ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Шундай қилиб, турли хил ҳароратларда жараёни турли хил босқичлар чегаралаб туради (қуйида – карбидлар ҳосил бўлиши, юқорида – уларнинг парчаланиши). Р.А. Буянов

ишларида углеводородларни каталитик қайта ишлаш жараёнларида сув буғининг янги роли – катализаторнинг оксидланган шаклдаги стабилизатори роли ва карбид циклнинг ривожланишини бостирувчи регулятор роли.

Фромент катализаторларда ва қўзғалмас қатламли реакторларда кокс ҳосил бўлиши бўйича бир қатор ишларни амалга оширди. Илмий ишда [5] кокс чўкиндиси ҳосил бўлишининг мақсадли маҳсулот чиқишига таъсири бўйича назарий тадқиқотлар амалга оширилган. Бунда кокс чўкиндиси ҳосил бўлишининг иккита механизми ўрганилди. Биринчисда кокс ҳосил бўлиши асосий реакцияга параллел бўлган реакция бўйича борган, иккинчисда эса кетма-кет реакция бўйича борган. Фромент биринчи бўлиб катализатор фаоллиги ўзгаришини вақт - at^n билан эмас, балки кокс нисбий миқдори билан боғлади. Тезлик константаси қўйидаги кўринишга эга бўлган:

$$k=k_0x^{\Phi}$$

t – кўмир йиғилиши вақти;

a, n – бошланғич модда катализатори табиати ва жараён шароитларидан боғлиқ бўлган коэффициентлар, жумладан $n = 0,5$; Φ – фаолсизланиш функцияси. Қўйидаги ҳолатлар тадқиқ қилинди: $\Phi=e^{-kc}$

$$\Phi=1/1+kc$$

бу ерда C – кокс миқдори.

Кўриб чиқилган механизмларда тахмин қилиндики, кокс маълум профиль бўйича чўкиб йиғилади: кетма-кет механизм ҳолатида катализатор қатлами узунлиги бўйича.

Фаолсизланиш функцияси Φ ёрдамида кокс ҳосил бўлиш тезлигининг мазкур ярим эмпирик тавсифи 1-бутенни бутадиенга дегидрогенлаш тадқиқотида [26], риформинг платинали катализатори фаолсизланиши тадқиқотида [27] қўлланилган. Тажриба билан энг муваффақиятли мос келиши $\Phi=e^{-\alpha c}$ функция учун тушган.

Мазкур функционал боғлиқликни назарий жиҳатдан муаллифлар катализатор ғовакли блокляниши билан боғлиқ механизм асосида тушунтиришади.

Зичляниш маҳсулотлари ҳосил бўлиши механизмлар, шунингдек бошланғич модда табиатидан, ҳароратдан, маълум катализаторлар мавжудлиги ёки йўқлигидан ва уларнинг макроструктура формаларидан боғлиқ бўладиган зичляниш макромеханизмлари турли туманлигини ҳисобга олиб, барча ҳолатлар учун кокс ҳосил бўлиш жараёнини тавсифловчи аниқ бир умумий кинетик тенгламаларни топиш мушкул бўлади. Бироқ механизмлар ўзгариши содир бўлмайдиган шароитлар интервалида кокс ҳосил бўлиш ҳолатларини тавсифловчи қисман эмпирик тенгламалар аҳамиятга молик, ва улар бир неча бор таклиф қилинган. Уларнинг орасида каталитик крекинг учун таклиф қилинган Вурхайз [28] тенгламаси кўпроқ машҳур бўлиб $C_c = At^n$

бу ерда C_c – катализатордаги кокс миқдори;

t – кўмир йиғилиши вақти;

A, n - бошланғич модда катализатори табиати ва жараён шароитларидан боғлиқ бўлган коэффициентлар, жумладан одатда $n = 0,5$.

Кокс ҳосил бўлиш тезлигини миқдорий тавсифлашнинг мазкур уриниши катализаторлар коксланишида жараённинг тез-тез кузатиладиган асосий жиҳати – кокс йиғилиб бориши сайин унинг ҳосил бўлиш тезлиги пасайишини ифода этди. Ғовакли катализаторлар коксланиши кўплаб алоҳида ҳолатлари Вурхайз тенгламаси билан яхши тавсифланади; И.Я. Тюрёев ва ходимлари [5,8] маълумотларига кўра бутан ва изопентан-изоамилен аралашмаларнинг дегидрогенлянишида $C_2H_6O_3/Al_2O_3$ катализаторлар коксланиши; нефть углеводородлари дегидрогенлянишида Mo_2O_3/Al_2O_3 катализаторлар коксланиши ва ҳок. Катализаторларда кўмир ҳосил бўлиши жараёнини тавсифлаш учун мос келадиган кинетик тенгламалрни чиқаришнинг бошқа уринишлари ҳам мавжуд. Кокснинг қатламма-қатлам чўкиб йиғилишини

тахмин қилиб, катализаторларда кўмир ҳосил бўлиши тезлигини тавсифловчи кинетик тенглама Г.М. Панченков [126] томонидан таклиф қилинган.

$$\frac{dc}{dt} = A + BDe^{-Dt} \quad C = At + B[1 - e^{-Dt}]$$

Бунда

$$A = 2,35 \times 10^3 \kappa_1 \phi_1(T_1, P)$$

$\kappa_1 \phi_1(T_1, P)$ - катализатор эркин сиртида кокс ҳосил бўлиш тезлиги;

$\kappa' \phi'(T_1, P)$ - коксинг кейинги қатламларида кокс ҳосил бўлиш тезлиги;

$T_1 P = \text{const}$ да $\kappa_1 \phi_1(T_1, P) = \text{const}$ $\kappa' \phi'(T_1, P) = \text{const}$

М.Е. Левинтер [5] томонидан консекүтив механизмни тахмин қилган ҳолда катализаторларда кўмир йиғилиши тенгламаси таклиф қилинган бўлиб, унга кўра зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши бораётган эркин фаол марказлар сиртида зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши, ва кокс полимерлари ўзининг поликонденсация максимал даражасига етган марказлар сиртида зичланиш маҳсулотлари ҳосил бўлиши боради.

$$C = B_1(1 - e^{-k_1 t}) + B_2(1 - e^{-k_2 t})$$

бу ерда k_1 – адсорбция ва капилляр конденсация тезлиги константаси,

k_2 – кокс мавҳум кристаллари бошланиши тезлиги константаси,

B_1, B_2 – катализатор ғоваклари эркин ҳажмини тўлдирувчи адсорбат ва кокс массаси,

t – жараён давомийлиги.

Вақт бўйича кокс ҳосил бўлишини тавсифлаш учун бир қатор муаллифлар [5,8] томонидан турли хил тенгламалар таклиф қилинди. Муаллиф [29] томонидан катализаторнинг энг сўнгги коксланганлигини ҳисобга оладиган, ва оқимда биринчи тартиб реакцияси кинетикасига асосланадиган тенглама таклиф қилинди:

$$kT = \lg \frac{C_k^{\max}}{C_k^{\max} - C_k} - \beta C_k$$

Бу ерда:

C_k^{max} - катализаторда кокснинг энг максимал эҳтимолли миқдори ,

β - коэффициент,

C_k - кокс ҳосил бўлиши тезлигининг самарали константаси.

Цеолит сақлаган катализаторларда кокс чиқиши амалий ҳисоб-китоблари учун бир қатор ўзгарувчан факторларнинг таъсирини ўз ичига олган тенглама [5,8] таклиф қилинади:

$$y_k = f(z_1, z_2, \dots, z_m) (k/c)^g (V_0)^{g-1} \exp(E/RT)$$

y_k – кокс чиқиши, % масс, хом-ашёга;

k/c - катализатор : хом-ашё масса нисбати сырьё;

V_0 – хом-ашё узатилиши массавий тезлиги;

g - 0,65 – доимий;

E – фаолланиш самарали энергияси.

Тенгламаларнинг кўп сони пайдо бўлиши жараён мураккаблиги, диффузион ва адсорбцион факторлар роли ҳақида, зичланиш реакцияси ва катализатор сирти заҳарланиши механизми ҳақида ягона фирк мавжуд бўлмаганлиги билан изоҳланади.

Илмий ишларда [5,8] крекингни истисно қилувчи шароитларда катализатор коксланганлигининг олефин углеводородларнинг ўзгаришига таъсири батафсил ўрганиб чиқилди. Муаллифлар селективликдаги кузатиладиган ўзгаришларни коксланишда юзага келадиган диффузион мураккаблашиши билан, ёхуд водород қайта тақсимланиши реакциясига нисбатан алоҳида танлаб олувчанликка эга майин ғовакларнинг кўпроқ коксланиши билан изоҳлашади [5].

Ҳозирги кунда шундай фикр мавжудки, кокс асосий реакцияга нисбатан катализатор фаоллигини фаол марказлардаги баъзи компонентлар хемосорбцияси ва уларнинг заҳарланиши ҳисобидан, ҳам катализатор макроструктураси ўзгариши, ғоваклар оғизлари ва фаол сирт тўсилиши

ҳисобидан пасайтириш мумкин [5,8]. Муаллифлар фикрича, дегидрогенлашда фаол марказлар хемосорбцион заҳарланиши ҳал қилувчи фактор бўлмайди. Адабиётларда буни аниқ кўрсатувчи илмий ишлар маълум эмас.

Бироқ асосий реакция доимо кокс билан тўхтатилиши ҳақидаги тушунча мунозарали ҳисобланади.

Баъзи реакциялар, масалан [5] да, кокс нафақат реакцияни тўхтатиши, балки уни яна тезлаштириши ҳам мумкин.

Шундай қилиб, кокс таъсири бир хил бўлмайди, ва катализатор табиати ва реакция туридан боғлиқ бўлади.

Кўриб чиқилган тасаввурлар алоҳида ҳолатларга тегишли бўлган тажриба маълумотларига асосланади, ва умумлаштириш учун асос сифатида хизмат қила олмайди. Умумий ҳолатда кокснинг катализатор донаси чуқурлиги бўйича тақсимланиши реакция бориши ноҳияси билан аниқланиши лозим. Асосий реакция боришида кинетик ноҳияда кокснинг бутун радиус ва катализатор донаси ички сирти бўйлаб имкон қадар текис тақсимланишини кутиш лозим. Ички диффузия ноҳиясидан ташқи диффузия ноҳиясига ўтишда кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши донанинг периферия зонасига ўтиши лозим [5,8].

Кокснинг якуний маҳсулот чиқишига таъсири бўйича тадқиқотларнинг кўплаб муаллифлари умумий хулосага келишади: чўкинди бўлиб тушадиган кокс сиртнинг бир қисмини тўсиб, асосий реакциянинг диффузион тўхташини чақиради. Бироқ сиртнинг тўсилиши тўғрисида қарашларда фарқликлар мавжуд. Баъзи муаллифлар [5] кокс бутун сирт бўйлаб текис тақсимланади, деб ҳисоблашади. Бошқа муаллифлар қарама-қарши позицияни эгаллаб, кокс катализатор донасининг периферия қисмида, ва асосан ғоваклар оғзида йиғилади [5] деб ҳисоблаб, катализаторнинг ички сирти ишини олиб ташлашади.

1.7. Пиролизда кокс ҳосил бўлишини ингибиторлаш

Пиролизда кокс ҳосил бўлишини пасайтиришнинг истиқболли йўли – хом-ашёга қўшимчаларнинг (кокс ҳосил бўлиши ингибиторларининг) киритилиши ҳисобланади. Ҳозирги вақтда мазкур муаммони ечишга бағишланган бир қатор илмий ишлар мавжуд. Ингибиторлар сифатида турли хил оксидлар, ўзгарувчан валентли металллар тузлари, ишқорий металллар ва кислоталар ишлатилади.

Англиялик тадқиқотчилар томонидан кокс ҳосил бўлишига реактор деворларини ҳаво ва водород сульфид билан ишлов бериш таъсири ўрганилди. Аниқланишича, ҳаво билан ишлов бериш деворларни фаоллаштиради ва кокс ҳосил бўлишига ёрдам беради. Акс манзара водород сульфид билан ишлов беришда кузатилади [5,8].

Таркиб ва тузилишдан қатъий назар углеводородлар пиролизда олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг қўшилиши кокс чўкиндиси ҳосил бўлишини сезиларли пасайтиради ва қуйи олефинлар чиқишини оширади. Хом-ашёда олтингугуртнинг 0,05 - 0,15% масс. оптимал миқдори аниқланди [7,8]. Углеводородлар пиролизда олтингугурт сақлаган бирикмаларнинг ҳаракати механизми пиролиз реактори сиртида металллар сульфидларидан ташкил топган ҳимоя плёнкасини ҳосил қилишдан иборат бўлиб, у кокс ҳосил бўлиши жараёнида реакцион зона материалининг каталитик фаоллигини бостиради.

Углеводород хом-ашёси пиролизи жараёнида умумий формуласи $R'R''SO$ (бунда R' ва R'' - алкил C1-C2) бўлган сульфоксидлар қўлланилиши калий карбонатиға нисбатан нафақат змеевикнинг ички сиртида, балки бутун ҳажм бўйлаб кокс чўкиндиси ҳосил бўлишини пасайтиради, қувурли печлар йўл босишини оширади, қуйи олефинлар чиқишини кўпайтиради [7,8].

Илмий ишда [5] водород сульфид иштирокида пропан пиролизи амалга оширилди. Водород сульфид иштирокида пропан пиролизда Fe, Ni, Cu, SiO₂ да кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши тезлиги аниқланди. Кўрсатилдики, водород сульфид 0,5% чегарасида пиролиз маҳсулотлари таркибига таъсир кўрсатмайди. Тахмин қилинадики, намунани водород сульфид билан ишлов

бериш сирт модификациясини чақиради ва углероднинг эриши, кириб бориши ва газификацияси тезликлари нисбатини ўзгартиради.

Илмий ишда [5] кокс чўкиндиси ҳосил бўлиши ингибиторлари иштирокида пиролизни олиб бориш таклиф қилинди. Кокс ҳосил бўлишини олдини олиш ва олефинлар чиқишини ошириш мақсадида $t_{\text{қайн}}$ 30- 400°C бўлган алоҳида углеводородлар ва нефть фракциялари пиролизини 600-900°C ҳароратда 0,1-1,0% R-SH иштирокида олиб борилади, бунда R-C1-C20 пиролиздан олдин қўшилади. Меркаптанлар асосидаги ингибитор кокс ҳосил бўлишини бостиради, шунингдек бир вақтнинг ўзида метан чиқишини пасайтиради ва этилен ва изопрен чиқишини оширади.

Муаллифлар [5] томонидан қўшимчалар сифатида натрий висмутат ва висмут нитрати ўрганилди. Аниқландики, бензин пиролизида (фракция 62-120°C, $T=800^\circ\text{C}$, $T=0,7$ с) кокс чиқиши асосан висмут сақлаган бирикмаларнинг хом-ашёга 0,4% масс миқдорда қўшилишида ўзгаради. Қўшимчанинг яна қўшилиши жараён натижасига таъсир кўрсатмайди. Висмут сақлаган бирикмаларнинг ингибиторловчи ҳаракати реактор ички сиртида ҳимоя плёнкасининг ҳосил бўлишидан иборат бўлиб, у реакторнинг каталитик фаолиятини бостиради.

Пиролизда кокс ҳосил бўлиши ингибитори сифатида K_2CO_3 ишлатилиши натижалари илмий ишларда [5,8] келтирилган. K_2CO_3 (0,63% масс.) қўшилиши асосий маҳсулотлар чиқишига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Бунда реакция зонасидан кок олиб чиқиши 23 мартага камаяди, CO и CO_2 чиқиши эса ошади. Ромашкино нефти (фракция 60-120°C, $T=800^\circ\text{C}$, $T=0,7$ с, ҳар бир тажриба давомийлиги 100 мин.) пиролизи мазкур қўшимчанинг қўлланилиши самарадорлиги тўғрисида хулоса қилиш имконини беради.

H_2VO_3 киритилишида кокс ва водород чиқиши камаяди, бунда пиролиз асосий масулотлари чиқиши деярли ўзгармайди. H_2VO_3 киритилиши углеводородлар пиролизи жараёнлари боришига ижобий таъсир кўрсатади, ва хом-ашёнинг кокс ва водородгача парчаланишини камайтиради. Киритиладиган

НзВОз оптимал миқдори ўтказилган хом-ашёга 0,15 - 0,2% масс ҳисобланади [5].

Углеводородларни термик қайта ишлаш жараёнларида кокс ҳосил бўлиши ингибитори сифатида тиооксифосфин кислотаси қуйи алкил эфирларини [10] хом-ашёга 0,1 - 0,5% масс миқдорда қўшиш таклиф қилинади. Кўрсатилган қўшимчали пиролиз ($T=785^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,32\text{c}$) натижасида кокс миқдори хом-ашёга 0,72% масс ни ташкил қилди. Қўшимчасиз пиролиз коксинг 3,51% масс чиқишини беради

Илмий ишда [5] пиролиз жараёнларида кокс чўкиндиси ҳосил бўлишини ингибиторлаш учун ёғ кислоталари C19-C26 ишлаб чиқариш куб қолдиғини ишлатишни таклиф қилишади. Сув буғи билан суюлтирилган тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини пиролизи натижасида 840°C и $T=0,5\text{ c}$ да реактор деворидаги кокс миқдори 0,18%, олиб кетиладиган кокс миқдори - 0,07% ни ташкил қилди, 100 г ингибитор қўшилиши эса чўкадиган кокс миқдорини 0,06% гача, олиб кетиладиган кокс миқдорини эса 0,05% гача пасайтиради. Таклиф қилинган ингибитор аппаратура коррозиясини чақирмайди.

Хом-ашёга полисилоксанлар қўшилиши реактор деворида кокс чўкиндилари ҳосил бўлишини пасайтиради, бу олиб кетиладиган кокс миқдорининг бир оз ошишига олиб келади ва газсимон маҳсулотлар чиқишига деярли таъсир кўрсатмайди. Мўътадил ҳароратларда ($780-820^{\circ}\text{C}$) фенилметилполисилоксан (ФМПС) и диэтилполисилоксан (ДЭПС) кокс чўкиндилари ҳосил бўлишини сезилари пасайтиради. Юқорироқ ҳароратларда ($820-850^{\circ}\text{C}$) уларнинг самарадорлиги пасаяди, жумладан барқарорлиги пастроқ бўлган ДЭПС ФМПС га нисбатан кокс чўкиндилари ҳосил бўлишини камроқ пасайтиради. Эҳтимол, кокс чўкиндилари ҳосил бўлиши силоксанлар молекулалари билан эмас, балки уларнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган парчалар (радикаллар) билан ингибиторланади [5].

Сув буғи иштирокида углеводород хом-ашёси пиролизи йўли билан олефинлар ишлаб чиқариш жараёнида кокс ҳосил бўлишини ингибиторлаш

усули таклиф қилинди [5,10]. Хом-ашё сифатида C_2-C_4 углеводородлар, керосин, нефть оғир қолдиқлари ишлатилади. Тоблаш аппарати ва қувурлар ички сиртида зичланиш маҳсулотлари чўкишини камайтириш учун уларга ишқорий металллар ва карбон кислоталар тузлари қўшилади.

Адабиётларда шунингдек каталитик жараёнларда (дегидрогенлаш, каталитик крекинг, оксидланиш ва бошқ.) кокс ҳосил бўлиши ингибиторлари ҳақида ҳам маълумотлар мавжуд. Масалан, парафинларни дегидрогенлаш катализаторларига модификацияловчи қўшимчалар сифатида калий, цезий, бериллий ва бошқ. оксидлари қўшилиб, улар кокс ҳосил бўлишини пасайтиради [5,12].

Синтетик алюмосиликат катализаторлар фаоллиги катализаторлар сиртига бирон-бир усулда (буғлатиш, тўйинтириш ва бошқ.) чўктирилган металл оксидлари таъсирида ўзгаради. Бир турдаги оксидлар углеводородлар ўзгариши реакцияларида катализатор фаоллигини оширади, бошқалари эса аксинча, унинг каталитик фаоллигини пасайтиради [5]. Масалан, синтетик алюмосиликат катализаторни никель сақлаган тузлар билан ишлов бериш ва никель тузларининг кейинчалик оксидларгача парчаланиши пропилен полимеризацияси реакциясида алюмосиликатлар каталитик фаоллигининг ошишига олиб келади [7,8]. Синтетик алюмосиликат катализаторнинг фаоллиги ва селективлигининг металл оксидлари билан ўзгартириш эҳтимоллиги керосин-газойль фракциясининг крекингини ўрганишда қўлланилди [5]. Бунда аниқландики, катализатор сиртига свинец, молибден, ванадий каби элементларнинг (оксидлар кўринишида) киритилишида керосин-газойль фракциясининг крекинг маҳсулотларида бензин миқдори ошади; темир катализаторнинг олтингугуртсизлантириш фаолиятини яхшилайдиган мис, кобальт ва никель таъсири остида эса алюмосиликат катализаторнинг дегидрогенловчи қобилияти ошади.

Реакция зонасида ҳаво кислороди иштирокида юқори ҳарорат таъсири остида органик бирикмалар мувофиқ оксидлар ҳосил бўлиши билан

парчаланати. Бу оксидлар алюмосиликатлар сирт қатламларининг кристалл панжарасини $[MeO_n]$ туридаги полиэдрлар ҳосил қилиш билан охиригача тузади. Муаллифлар [5] фикрича, оксидлар билан модификациялаш металлокислород полиэдрнинг алюмосиликат катализатор алюмокислород полиэдрларига маълум даражадаги таъсири билан боғлиқ бўлиб, улар $[AlO_4]$ тетраэдрнинг акцепторлик қобилиятини оширади ёки камайтиради. Муаллифлар фикрича, $[MeO_n]$ – полиэдр таъсири остида $[AlO_4]$ тетраэдрнинг энергетик вакант 3α -даражаости баландлигида маълум ўзгаришлар рўй беради.

$[MeO_n]$ – полиэдрларнинг маълум миқдорларида вакант 3α -даражаостида шундай “баландликда” жойлашадики, у углеводород молекуласи ва каталитик марказ орасида оралик ўтар комплекснинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши учун қулай бўлади. Бу ҳол углеводородларнинг ўзгариши тезликларига ижобий таъсир кўрсатади.

Катализатор сиртида $[MeO_n]$ – полиэдрларнинг оптимал миқдори полиэдр таркиби ва тузилишидан боғлиқ бўлади. Алюмосиликат катализатор сиртида $[MeO_n]$ – полиэдрларнинг оптимал миқдоридан юқори миқдорида уларнинг каталитик марказларга модификацияловчи эмас, балки заҳарловчи таъсирини чақиради. Бу нуқтаи назардан алюмосиликат катализаторга нафақат икки-, уч-ёки поливалент катионларнинг, балки бир валентли катионларнинг ҳам модификацияловчи таъсири пайдо бўлишини кутиш мумкин.

Муаллифлар [5] маълумотларига кўра, сиртида 0,1% масс гача натрий (оксидлар кўринишида) сақлаган алюмосиликат катализатор соф катализаторга нисбатан юқорироқ фаолликни намоён қилади. Катализаторда натрий оксиди миқдорининг янада оширилиши фаолликнинг кескин пасайишига олиб келади.

Нодир-ер металлари оксидларининг модификацияловчи хусусиятлари ҳозирги кунда н-бутан, изопентан, циклогексан дегидрогенланишида ва н-гексан ва н-октан дегидроциклизациясида катализаторларга қўшимчалар сифатида ўрганилган. Нодир-ер металлари оксидларининг алюмохром катализаторларга модификацияловчи хусусиятлари Миначев, Казанский ва

ходилари [5,7,8] томонидан ўрганилган. Аниқландики, барча алюмохром катализаторларнинг вақт бўйича фаоллиги максимум орқали ўтади. Нодир-ер металлари оксидларининг киритилиши асосан катализаторнинг максимал фаолликка эришиш вақтига таъсир кўрсатди [5].

Илмий ишда [5] циклогексан дегидрогенланиши реакциясида платина катализаторда кокс ҳосил бўлишига диспрозий қўшимчаларининг қўшилиши таъсири ўрганилди. Кўрсатилдики, диспрозий қўшилишида концентрациянинг 0,2 дан 1,0 % оғирл. оширилишида катализаторда кокс ҳосил бўлишини пасайтиради. Мазкур модификатор ҳатто алюмоплатина катализаторнинг олтингугуртли бирикмалар билан зағарланишида ҳам самарали таъсир кўрсатади.

Илмий ишда [5,7] реформинг платинали катализатори таркибига рений қўшилиши бензин фракциялар каталитик реформинги жараёнида унинг кокс чўкиндилари билан фаолсизланишини пасайтириш имконини беради. Муаллифлар тахминига кўра, рений қўшилиши диен углеводородлар гидрогенланишини фаоллаштиради, ва бу орқали кокс ҳосил бўлиш тезлигини пасайтиради.

Циклопентадиенни гидрогенланиш реакциясида алюмоплатина, алюморений ва алюмоплатино-рений катализаторларининг фаоллиги таққосланди. Аниқланишича, алюмоплатина катализатор платинанинг 0,3% миқдорида гидрогенлашни 94% га ошириш имконини беради, алюмоплатино-рений контакт эса циклопентадиенни тўлалигича гидрогенлайди.

Адабиётлар маълумотлари таҳлили шуни кўрсатадики, кокс ҳосил бўлиши кўплаб нефть кимёси реакцияларига катта таъсир кўрсатади, ва кокс ҳосил бўлишини ингибиторлаш масаласи анча долзарб ҳисобланади. Кокснинг ҳам гомоген, ҳам гетероген реакцияларда ҳосил бўлиши механизми ва кинетикасини тадқиқ қилишга қаратилган илмий ишларнинг кўп сонига қарамай, айнан бир хил жараёнлар учун кокс ҳосил бўлиши механизмига, коксдан олдин келувчи моддалар табиатига, шунингдек кокснинг

катализаторлар табиатига таъсири борасида ягона нуқтаи назар мавжуд эмас. Шунингдек турли жараёнларда кокс ҳосил бўлиши механизми турли хил бўлишини ҳам инкор қилмаслик лозим. Шунинг учун мазкур масала янада ўрганишларни талаб қилади.

Таҳлилдан кўриниб турибдики, кокс ҳосил бўлишини ингибиторлаш саноат катлизининг муҳим муаммоларидан бири бўлиб ҳисобланади. Мазкур муаммо ингибиторловчи қўшимчаларни киритиш йўли билан ҳал этилиши мумкин. Ундан ташқари, каталитик пиролизда катализатор коксланишига ташувчи табиати ҳам катта таъсир кўрсатади.

Шу сабабли мазкур илмий ишда пиролиз катализаторларида уларнинг пиролиз жараёнида фаоллигини ва селективлигини пасайтирмасдан кокс ҳосил бўлишини пасайтирувчи модификаторларни ишлаб чиқиш вазифаси қўйилди. Ундан ташқари, ҳозирги кунда таклиф қилинаётган импорт синтетик корундга хоссалари бўйича тенг бўла оладиган янги миллий ташувчи ишлаб чиқиш ва ишлаб чиқилган каталитик системаларни ярим саноат шароитларида синовдан ўтказиш масаласи ҳам қўйилди.

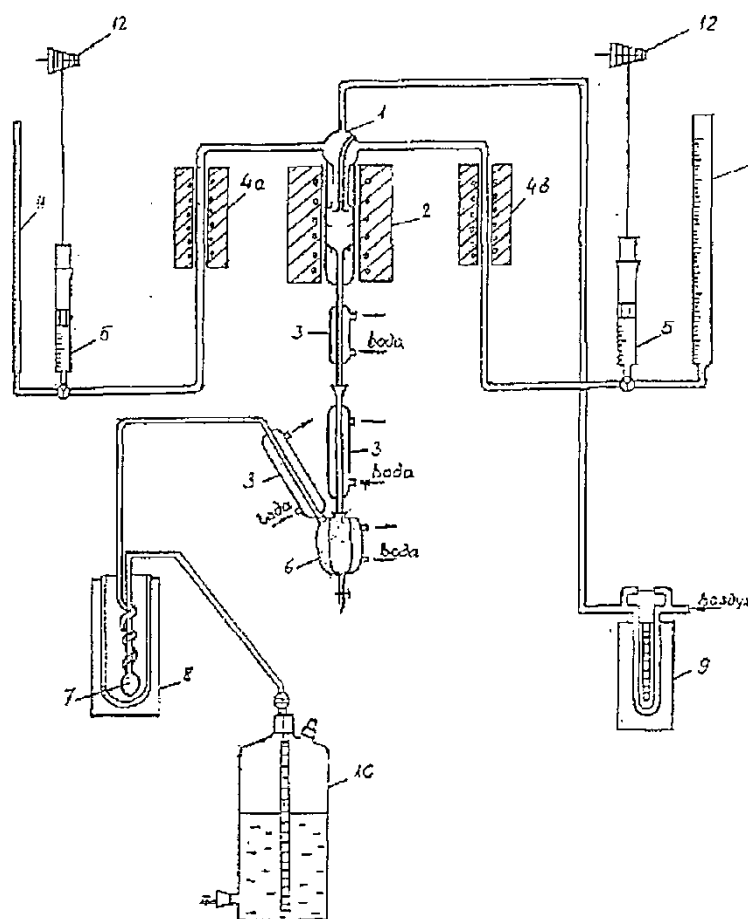
Шу қаторда углеводород хом-ашёси пиролизи учун кокс ҳосил бўлишини ингибиторловчи модификаторларни ва янги ташувчиларни сақлаган миллий каталитик системаларни ишлаб чиқиш, ва уларнинг ярим саноат шароитларида синовдан ўтказиш муаммоси ҳам долзарб ҳисобланади. Бунда масала шундай қўйилиши мумкинки, ишлаб чиқиладиган модификаторлар жараённинг фаоллигини ва селективлигини пасайтирмаслиги лозим, ташувчилар эса ҳозирги кунда таклиф қилинаётган импорт синтетик корундга хоссалари бўйича тенг бўлиши керак.

II- БОБ. ТАДҚИҚОТ ОБЪЕКТЛАРИ ВА УСУЛЛАРИ

2.1. Тажрибаларни ўтказиш методикаси

Углеродород хом-ашёсининг каталитик пиролизи жараёнини тадқиқ қилиш оқим туридаги лаборатория қурилмасида амалга оширилган бўлиб, унинг принципаал схемаси 2.1-расмда кўрсатилган. Жараён кварц реакторда 1 ўтказилди. Реактор аралаштириш каллагидан ва реакцион зонадан иборат бўлади. Реакцион зона реакторнинг ўрта қисмида жойлашган. Реакцион зона катализатор жойлаштирилган панжара билан жиҳозланган. Реакцион зонадан юқорига ва пастга қараб реактор трубкaları ушбу зоналарда термик реакциялар ролини минимумгача етказиш учун торайиб боради. Реакторнинг ушбу тор қисми ҳажми реакцион зонага киришда $8,3 \text{ см}^3$ ва чиқишда кўпи билан 1 см^3 . Реакцион зона ҳажми 10 см^3 . Реактор электропечь 2 га жойлаштирилади. Реактордаги ҳарорат хромель-алюмель термopapa ва милливольтметр ёрдамида $+ 2,5^\circ\text{C}$ гача аниқликда ўлчанди. Реакцион зона ҳарорати доимий қилб ушлаб турилади. Реакцион зонада ҳароратлар фарқланиши кўпи билан 5°C ни ташкил қилди. Сув ва хом-ашё дозировкаси электромоторли редукторлар билан ишга тушириладиган тиббиёт шприцлари 5 ёрдамида амалга оширилди. Сув ва хом-ашё буғлатгичлар 4а ва 4б га келиб, у ерда маълум ҳарорат ушлаб туриларди: хом-ашё учун $400-420^\circ\text{C}$ ва сув учун $500-520^\circ\text{C}$. Буғлатишдан сўнг сув буғи ва хом-ашё реакторнинг юқори қисмига ва кейин реакцион зонага келиб тушади.

Пиролизда олинган газсимон маҳсулотлар сув совитгичида 3 совитилиб, у ерда сув буғи ва пиролиз қатронлари конденсацияси бошланарди. Сув ва пиролиз катрони совитувчи рубашка билан жиҳозланган қабул қилгич 6 га йиғилади. Пирогaз иккинчи сув совитгичи ва совитувчи аралашмали Дьюар идишига жойлаштирилган ушлагич 8 орқали ўтказилди. Идишдаги ҳарорат -10 дан -15°C гача ушлаб турилди. Газ газометр 10 га йиғилди.



1- реактор; 2 - электропечь; 3 - совитгич; 4а-в - буғлатгичлар; 5 - шприцлар; 6 – қабул қилгич; 7 - ушлагич; 8 – Дьюар идиши; 9-реометр; 10 - газометр; 11 - бюреткалар; 12 - дозатор.

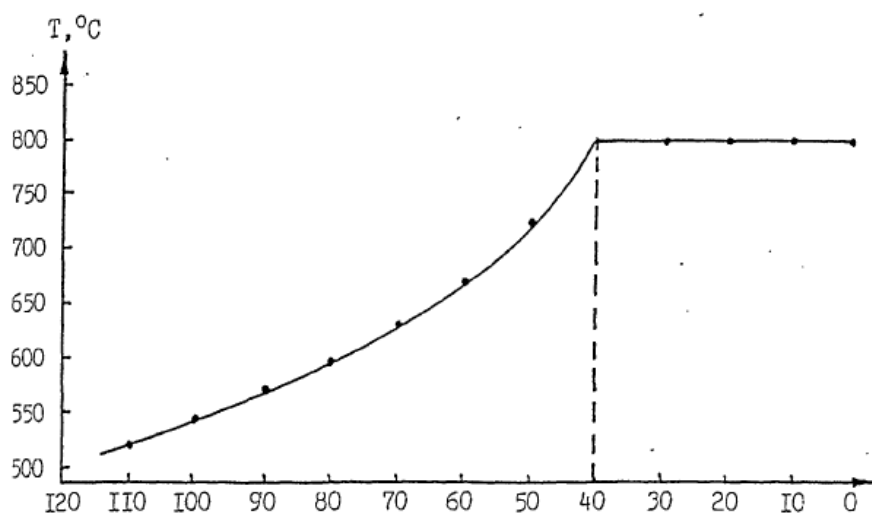
Системадаги босим доимий ушлаб турилди ва манометр билан ўлчанди. Ҳар бир тажриба давомийлиги 1-5 соатни ташкил қилди.

Кокс оғирлик усули билан аниқланди. Тажрибадан сўнг катализатор юклаб олинарди ва доимий оғирликкача қуридиларди, кейин аналитик тарозида тортилади ва муфель печда кокс куйдириб чиқарилади. Кокс куйдирилишидан сўнг катализатор совитилади ва қайта тортилади. Шундай қилиб, катализатордаги кокс миқдори ҳисобланади. Хом-ашё ва сув узатилиши тезлиги тажрибанинг берилган шароитларидан: ҳарорат, контакт вақти, сув буғи : хом-ашё масса нисбатидан келиб чиққан ҳолда ҳисобланарди.

Реакторда углеводород хом-ашёси пиролизи изотермик шароитларда амалга оширилди. Реакторда реакцион зонадан олдин ва ундан кейин ҳарорат

реакцион зонанинг ўзидагига нисбатан сезиларли паст бўлган. Реакцион аралашманинг паст ҳароратда хом-ашё эҳтимолли парчаланиши зонасида сақланиши вақти ушбу зонадаги реактор ҳажмининг реакцион аралашма бўғлари секундавий ҳажмига нисбати сифатида аниқланди.

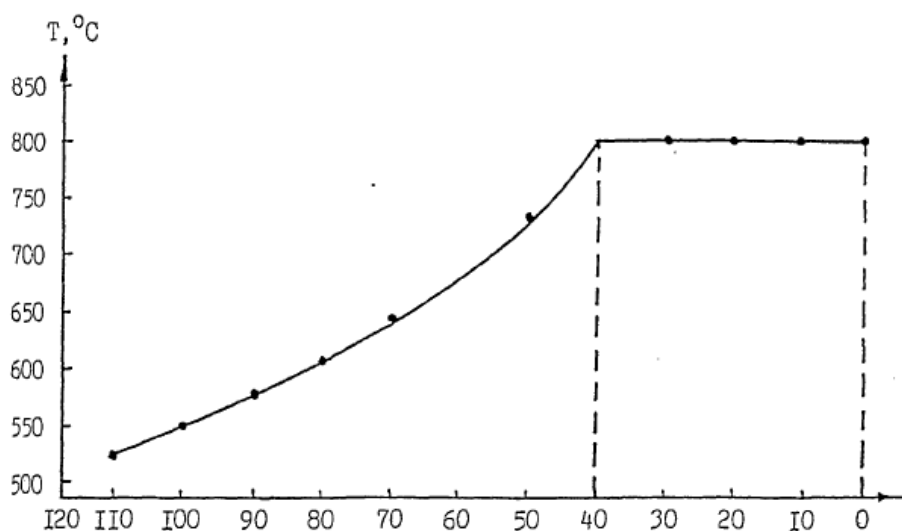
Турли режимларда реактор узунлиги бўйлаб ҳарорат тақсимланиши эгри чизиқлари 2.2-расмда кўрсатилган. Кўриниб турибдики, ҳарорат тақсимланиши эгри чизиқлари характери реакция шароитларидан катъий назар ўзгармас бўлиб қолади. Реакция зонасида 800°C ҳароратда ҳарорати 650°C дан юқори участкасида пасайтирилган ҳарорат зонасида хом-ашёнинг сақланиш вақти ҳисобланди. Бу зонанинг ҳажми $4,15\text{ см}^3$ ни ташкил қилди (катализатор юкланганидан сўнг унга кварц наадкалар жойлаштирилади, бу эса пасайтирилган ҳарорат зонаси ҳажмини камйтириш ва бу орқали хом-ашёнинг мазкур зонада сақланиш вақтини қисқартириш имконини беради). Реакцион аралашманинг пасайтирилган ҳарорат зонасида сақланиш вақти $650\text{-}675^{\circ}\text{C}$ ҳароратли участкасида $0,032\text{ с}$ дан $733\text{-}800^{\circ}\text{C}$ ҳароратли участкасида $0,028\text{ с}$ гача вақтни ташкил қилди.



реакцион зонагача

реакцион зона

реактор узунлиги, мм



реакцион зонагача

реакцион зона

реактор узунлиги, мм

2.2.-расм. Реактор узунлиги бўйлаб ҳарорат тақсимланиши.

2.2. Пиролиз маҳсулотлари таҳлили методикаси

Пиролизнинг газсимон маҳсулотлари газ-суюқлик хроматографияси усулида таҳлил қилинди. Пирогаз таркиби иккита колонкали ва иссиқлик ўтказувчанлиги детекторли ЛХМ-8МД хроматографда аниқланди. C_1 - C_6 углеводородларнинг ажратилиши қўзғалмас фаза сифатида 8% $NaHCO_3$ суртилган А-51 маркали алюминий оксиди билан тўлдирилган узунлиги 5 м, ички диаметри 3 мм бўлган колонкада амалга оширилди.

Таҳлил дастурлаштирилган иситишда ўтказилди. Бошланғич ҳарорат — хона ҳарорати, 1 мин 40 сек дан кейин (метан чўққиси чиққанидан кейин) тезлиги 25 град/мин иситиш ёқилди. Якуний ҳарорат 170°C ни ташкил қилди. Мазкур колонкада углеводородлар қўйидаги тартибда ажралди: ҳаво, метан+СО, этан, этилен, пропилен, пропан, бутан, аллен, бутенлар йиғиндиси, бутадиен, ΣC_5 , н-гексан, ΣC_6 , бензол ва толуол. Таҳлил вақти 35 мин ни ташкил қилди.

Пирогаздаги углерод оксиди ва диоксидини аниқлаш бошқа ЛХМ-8МД хроматографда бажарилди. Колонка 600°C ҳароратда 4 соат давомида инерт газ оқимида қиздирилган СКТ кўмир билан тўлдирилди. Ҳарорат – хона ҳарорати, газ-ташувчи - гелий, тезлик 3 л/соат. Намуна таҳлили давомийлиги 30 мин ни ташкил қилди.

Пирогаздаги водородни аниқлаш ЛХМ-8МД хроматографда, цеолит СаХ билан тўлдирилган узунлиги 1 м колонкада амалга оширилди. Газ-ташувчи (азот) сарфи - 3 л/соат, ажратиш вақти - 25°C. Дастлаб чўққи баландлигининг аралашмадаги водород фоиз миқдоридан боғлиқлигининг калибрка графиги тузилди. Бу график маълум таркибли водород сақлаган газ таҳлили натижалари бўйича тузилди. Кейин график бўйича ўрганиладиган газдаги водород миқдори аниқланди.

Газнинг тўлиқ таркиби унинг юқорида кўрсатилган учта колонкаларда ички нормаллаштириш усулида таҳлили натижалари асосида тузатиш коэффициентларини ҳисобга олган ҳолда ҳисоблаб чиқилди.

Пиролизнинг суяқ маҳсулотлари қўйидаги тарзда таҳлил қилинди: фракцион таркиб ГОСТ 2177-66 бўйича аниқланди, зичлик пикнометр билан, йод сони Маргошес усули бўйича аниқланди.

2.3. Хом-ашё ва реагентлар характеристикаси

Хом-ашё сифатида лаборатория қурилмасида Москва НҚИЗ тўғридан-тўғри ҳайдалган бензини ишлатилди.

2.1-жадвал

Москва НҚИЗ тўғридан-тўғри ҳайдалган бензини характеристикаси

Кўрсаткичлар	Қийматлари
Молекуляр масса	100.7
Зичлик, ρ_4^{20}	0,709
Қайнаш чегараси, °C	

Қайнаш бошланиши	40
10 (% қайнаш ҳажм.)	72
20	83
30	91
40	103
50	111
60	120
70	128
80	139
90	150
Қайнаш якуни	160
Чиқиши, % ҳажм.	94
Сульфидланиш, % (ҳажм.)	8.5
Гуруҳ кимёвий таркиби, % масс.	
Н-парафинлар	40
Изопарафинлар	31,5
Нафтенлар	21,5
Ароматик + тўйинмаган	12
Олтингугурт	0,07

Каталитик пиролиз тадқиқотида фаол масса сифатида "хч" маркали H_3BO_3 , "ч" маркали $MgSO_4$, "хч" маркали $MgNO_3$, "хч" маркали $Bi(NO_3)_2$, "хч" маркали, "хч" маркали $SrNO_3$, "хч" маркали V_2O_5 , "хч" маркали KVO_3 ишлатилди.

Тажриба-саноат синовларида ишлатилган хом-ашё характеристикаси

Бензини тўғридан-тўғри ҳайдаш

Зичлик, d_4^{20}	0,710											
Қайнаш чегаралари, °C	к.б.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	қ.т.	
	42	68	80	88	96	105	112	121	134	152	165	
Чиқиш, % масс.	96											
Сульфидланиш, % ҳажм.	4,0											

Бром сони, гВг/100 г.	0,48
Олтингугурт микдори, масс. %	0,08-0,1

Гуруҳ кимёвий таркиби, % масс.

Компонентлар	Нафтенлар	изопарафинлар	н-парафинлар	Жами парафинлар	Жами
1	2	3	4	5	6
C ₄	-	-	0,73	0,73	0,73
C ₅	0,73	1,05	4,89	5,95	6,68
C ₆	5,91	4,17	7,09	11,26	17,17
C ₇	10,54	7,07	7,36	14,43	25,0
C ₈	9,03	6,22	5,36	11,57	20,60
C ₉	3,43	7,69	3,40	11,09	14,52
C ₁₀	7,42	3,37	3,24	0,84	4,05
C ₁₁	-	-	-	-	
Жами	33,42	29,44	29,64	59,08	92,5
Бензол					1,36
Толуол					2,12
Этилбензол					0,82
м+п-ксилоллар					0,97
о-ксилол					0,56
изо-пропилбензол					0,32
н-пропилбензол					0,45
Диэтилбензол					0,39
Аниқланмаган					0,51
Жами ароматик					7,5
Жами:					100,00

Бензин-рафинат

Плотность,	0,704										
Қайнаш чегаралари, °С	н.к.	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	к.к.
	62	95	102	111	116	118	125	130	134	141	157
Чиқиш, % масс.	94										
Сульфидланиш, %ҳажм.	3,1										
Бром сони, гВг/100 г.	0,023										
Олтингугурт микдори, % масс.	0,48										

Бензин-рафинат кимёвий таркиби, % масс.

Компонентлар	Нафтенлар	изопарафинлар	н-парафинлар	Жами парафинлар	Жами
1	2	3	4	5	6
C ₃	-	-	0,03	0,03	0,03
C ₄	-	0,16	0,67	0,83	0,83
C ₅	0,22	1,65	1,67	3,32	3,54
C ₆	1,84	3,92	2,91	6,83	8,67
C ₇	4,06	4,3	8,48	12,78	17,38
C ₈	4,98	28,84	14,96	43,8	48,78
C ₉	2,0	12,09	3,16	15,25	17,25
Жами	13,64	50,96	31,88	82,84	96,48
Бензол					2,28
Толуол					0,28
Этилбензол					0,37
м+п-ксилоллар					0,22
о-ксилол					0,19
Эилтолуол					0,09

Аниқланмаган					0,09
Жами ароматик					3,52
Жами:					100,00

Енгил углеводородлар кенг фракцияси, % масс.

CH_4	0,2	$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	8-12
C_2H_6	1,50	$\text{i-C}_5\text{H}_{12}$	10-14
C_3H_8	17-20	$\text{E-C}_6\text{H}_{12}$	1,5-2,0
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	35-36	EC_7	0,5
$\text{i-C}_4\text{H}_{10}$	13-14	Е-ночегар.	0,1-0,2

Этан фракция, % масс.

CO_2	0,2-0,3	C_4H_{10}	1,3-0,6
CH_4	8-13	C_3H_8	0,1-0,2
C_2H_6	66-69	C_4H_8	0,01-0,1
C_3H_8	17-21		

Бутан фракция, % масс.

C_3H_8	0,2-0,7	C_4H_{10}	0,3-1,3
C_3H_6	0,1-0,4	$\text{i-C}_5\text{H}_{12}$	0,1-0,3
$\text{i-C}_4\text{H}_{10}$	0,2-2,5	$\text{n-C}_5\text{H}_{12}$	0,1-0,7
$\text{n-C}_4\text{H}_{10}$	95-99		

2.4. Ташувчи ва катализаторларни тайёрлаш ва тадқиқ қилиш методикаси

Муллито-корундо ташувчи оммабоп материаллардан: электрокорунд ва каолиндан тайёрланади. Дастлаб заррачалари ўлчами 100-120 мкм бўлган электрокорунд каолин билан аралаштирилди, бу мақсадда намлиги 50% атрофида суспензия тайёрланди, бу эса компонентларнинг бир текис тақсимланишини ва электрокорунднинг каолин билан яхши ўралишини

таъминлади. Кейин олинган масса (шликер) қуритиш шкафида 0,2-0,5% гача 120°C да даврий аралаштириб қуритилади, ундан сўнг қуритилган аралашма элак №1 орқали ўтказилади.

Заррачалари ўлчами 700-800 мкм бўлган электрокорунд зичлиги (денсиметр бўйича) 1,2 г/см³ бўлган сульфит-спирт барда эритмаси билан аралаштирилди; эритма миқдори 4 дан 8% масс. гача ташкил қилди. Мазкур усулда тайёрланган йирик донали электрокорундга каолин ва майда донали электрокорунд қуритилган аралашмаси қўшилди, аралаштирилди ва айнан ўша элак орқали 2-3 марта ўтказилди. Намуналарни расмийлаштириш (15x15x12) пўлат пресс-формада 40-60 МПа максимал босимларда бир томонли икки босқичли ярим қуруқ пресслаш усулида амалга оширилди. Биринчи босқич пресслаш босими максималдан 1/3 ни ташкил қилди. Қуйдириш даврий ҳаракатли лаборатория газ алангали печда, 1450°C максимал ҳароратда 5 соат давомида сақлаб туриш билан ўтказилди. Намуналарни совитиш печда табиий цикл бўйича тахминан 36 соат амалга оширилди.

Синтезланган ташувчилар асосидаги катализаторлар қўйидагича тайёрланди: аналитик тарозида 12 см³ ташувчи тортилади; ўлчанма бўйича фаол масса ($KVO_3 + H_3BO_3$) зарурий миқдори ҳисобланиб, у 20 мл дистилланган сувда 80°C ҳароратда эритилди.

Ташувчи тўйинтирилиши фаол масса эритмаси билан 4 соат давомида 80-90°C ҳароратда амалга оширилди. Кўрсатилган вақт ўтганидан сўнг эритма тўкилди ва катализатор қуритиш шкафида 120°C ҳароратда тўла қуриганича қуритилди.

Кейин катализатор муфель печида 4 соат давомида 800°C ҳароратда қиздирилди. Катализатор эксикаторда хона ҳароратигача совитилади, кейин тортилади ва фарқланиши бўйича суртилган фаол масса аниқ миқдорини аниқланади. Ушбу тарзда олинган катализатор 5 % KVO_3 ва 3% H_3BO_3 сақланади.

III- БОБ. ПИРОЛИЗ КАТАЛИЗАТОРИ УЧУН САНОАТ ТАШУВЧИЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ

3.1. Турли ташувчилар асосидаги катализаторларни синовдан ўтказиш

Тоза ташувчилар асосида лабораторияда ишлаб чиқилган методика бўйича катализаторлар тайёрланди. Катализаторлар ташувчилар сингари стандарт шароитларда синовдан ўтказилди. Тажриба давомийлиги 5 соатни ташкил қилди. Кокс оғирлик усулида аниқланди. Катализаторлар синови натижалари 3.1 ва 3.2 – жадвалларда келтирилган. Назорат намуналари билан таққослаганда этилен ва пропилен чиқишлари деярли фарқланмайди. Тўйингмаган углеводородлар йиғиндиси 56 дан 60% масс гача ташкил қилди.

3.1 ва 3.2-жадваллар маълумотларидан кўриниб турибдики, электрокорунд асосидаги катализаторлар билан таққослаганда янги ташувчи асосидаги катализатор асосий маҳсулотлар чиқиши бўйича кам фарқланади.

Олинган натижалар таҳлили шундай хулоса қилиш имконини берадики, тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин каталитик пиролизи кўрсаткичлари барча 24 та намунада илгари мулито-корунд ташувчида олинган кўрсаткичлардан деярли қолишмайди (назорат намуналари №№ 1 и 14). Таъкидлаб ўтиш лозимки, электрокорунднинг оловбардош гилга тўлиқ ёки қисман алмаштирилишида ташувчи структурасида сезиларли ўзгаришлар кузатилмади.

Кокс чиқишига шунингдек ташувчини куйдириш ҳарорати ҳам таъсир кўрсатади. Куйдириш ҳарорати 1400°C гача оширилишида кокс чиқиши пасайди. Илгари кўрсатилганидек, ташувчини куйдириш ҳарорати янада оширилиши кокс чиқишига деярли таъсир кўрсатмайди. Шундай қилиб, катализ-пиролиз учун ташувчини куйдириш оптимал ҳарорати сифатида 1400°C ҳароратни тавсия қилиш мумкин.

3.2. Пиролиз катализаторларида кокс ҳосил бўлиш жараёнини тадқиқ қилиш

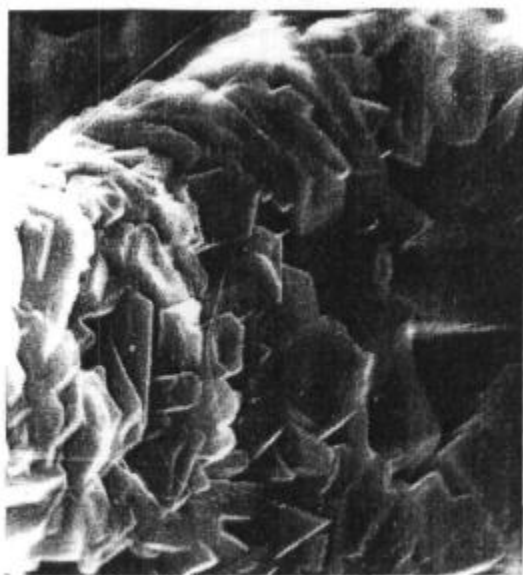
Ташувчи сиртида ва ғовакларида фаол модда кристаллитлари макроструктурасини, муртаклар ҳосил бўлиши характерини ва кокс структурасининг вақт ўтиши билан ўзгаришини аниқлаш мақсадида электрон микроскопия усули қўлланилган эди.

Ташувчи (3.1-расм) турли хил шаклларга – айлана, овал, ёриқсимон шаклга эга кенг ғовакли мураккаб кристалл ҳосилдан иборат бўлади. Эҳтимол, ташувчи кенг ғовакли бўлади. Масалан, ёриқсимон ғовакларнинг тешиги узунлиги 6 мкм дан 130 мкм гача, эни эса 6 дан 50 мкм гача бўлади.

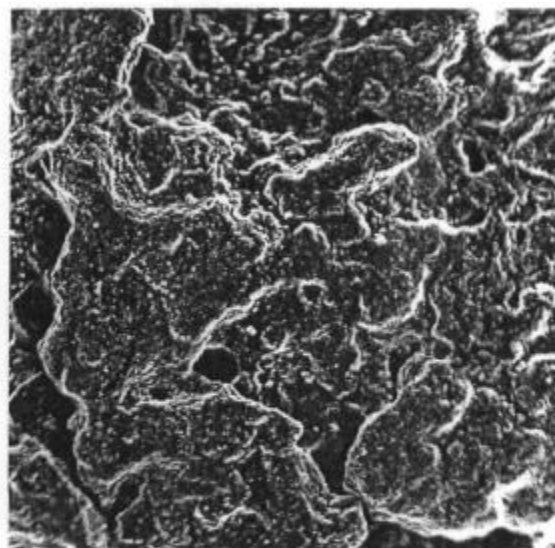
Баъзи участкаларда қирралари 0,1-1,0 мкм бўлган кристалл пластина структуралар кузатилади, бу эса ташувчи ситруктураси ички тартиблашганлигининг билвосита тасдиғи бўлиб хизмат қилади.

KVO_3 фаол массаси билан тўйинтириш таъсири муаллиф [5] томонидан ўрганилган эди. Муаллиф маълумотларига кўра, фаол масса суртилганида дисперслик даражаси анча юқори бўлади. Ташувчи структураси яширинмайди, ташувчининг майда ва ўртача ғоваклари 100 марта катталаштирилганда яхши кўринади. Катализатор сиртида “атиргуллар” кўринишида кристаллитлар жамланиши кўриниб, уларни катталаштирганда майда робчлардан ташкил топганлигини кўриш мумкин, “атиргулчалар” диаметри 10 дан 20 мкм гача ташкил қилади (3.2-расм).

KVO_3 ни модификатор B_2O_3 билан бирга суртилганида (3.3-расм) ҳам майда ва ўртача ғоваклар сақланиб қолади. Бунда кристаллитлар ўлчамлари кичраяди: 1,5 дан 0,7 мкм гача катта қирра учун, ва 0,3 дан 0,2 мкм гача майда қирра учун. Уларнинг гексагонал шакли сақланади; модификатор B_2O_3 суртилиши ташувчи сиртида фаол масса дисперслиги даражаси кучли ошишига олиб келади.

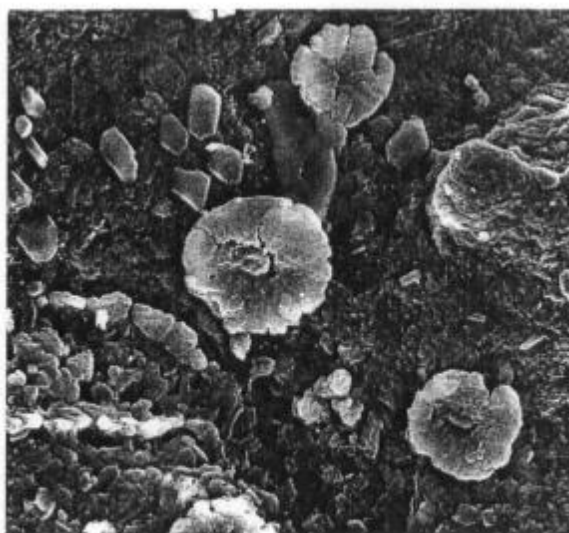


X 3000



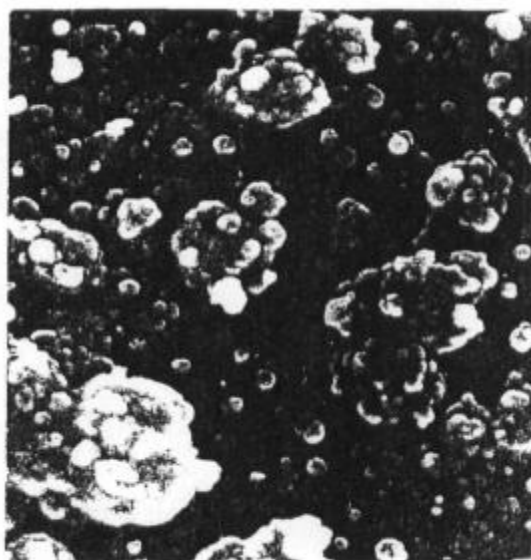
X 1000

3.1-рaсм. Соф синтетик корунд сирти

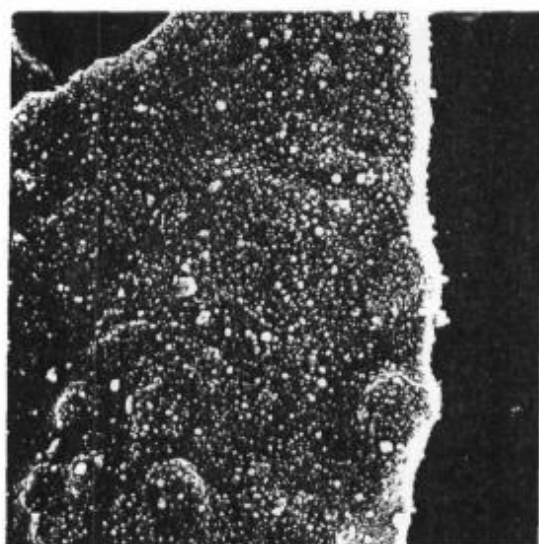


X 1000

3.2-рaсм. KB/К катализатор сирти



X 1000



X 300



X 100

3.3-расм. КВБ/К катализатор сирти

Катализатор қайтарилиш муҳитида ва юқори ҳароратлар шароитида ишлайди. Пиролиз ҳароратида водород оқимида ванадийли катализатори қайтарилишида катализатор фаол массаси дисперслиги ўзгариши содир бўлади. Ундан ташқари, илмий иш [5] маълумотларига кўра парамагнит заррачалар сони ҳам ўзгаради.

Бизлар томондан коксланганликнинг турли даражасига эга модификацияланган ванадийли катализатор ҳам тадқиқ қилинди. Бу катализатор намуналари 1; 5; 15 соат давомида реакторда пиролизлаш йўли билан коксланди ва регенерациясиз туширилди. Ошган оғирлик бўйича катализатордаги кокс миқдори аниқланди. Қуйида коксланган намуналарда кокс чиқиши бўйича маълумотлар келтирилган.

3.1-жадвал

Катализатор намунаси	Кокс чиқиши, % масс.					
	Катализаторга ҳисоблаганда			Хом-ашёга ҳисоблаганда		
	1с	5с	15с	1с	5с	15с
КВБ/К	0,86	1,21	3,04	0,4	0,15	0,1
КВБ/МК	1,7	3	3,5	0,9	0,3	0,1

Расмлардан кўриниб турибдики, бир соат ишлашдан сўнг кокс пайдо бўлиши ҳатто йирик катталаштиришда ҳам кузатилмайди (3.4-расм). 5 соатдан сўнг (3.5-расм) баъзи ўзгаришлар кузатилиши бошланади. Ғоваклар ичида кокс муртаклари қўйила бошланади, ташқи сиртида кокс чўкиндилари кузатилмайди, 15 соатдан сўнг эса кокс яхши кўринади (3.6-расм). Кокс шакли глобуляр, ўлчамлари 1,0 дан 5,0 мкм гача. Кокс ўсиши асосан ғоваклар деворларида амалга ошади. Тажриба қурилмасида 800 соат ишлаган катализаторда ҳам кокснинг глобуляр шакли кузатилади. Глобулалар ўлчамлари 15-20 мкм гача етади (3.7-расм).

Таъкидлаб ўтиш лозимки, кокснинг катта миқдорига қарамай (24% масс.), мазкур намунада йирик ғоваклар сақланиб қолган, ва буни фотографияларда яққол кўриш мумкин.

Хом-ашёнинг азот билан суялтирилишида кокс жамланиши шунингдек ғовакларнинг ички бўшлиқларида ҳам содир бўлади (3.8-расм). Бензин пиролизида азот ва сув буғи иштирокида катализатор сиртида кокс

структурасида ўзгаришнинг ўзи топилмади, бироқ коксининг абсолют миқдори суялтирувчи табиатидан боғлиқ равишда 2 мартагача ўзгаради. Модификацияланган ва модификацияланмаган катализаторларда кокс чиқиши нисбати суялтирувчи табиатидан қатъий назар доимийлигича қолади.



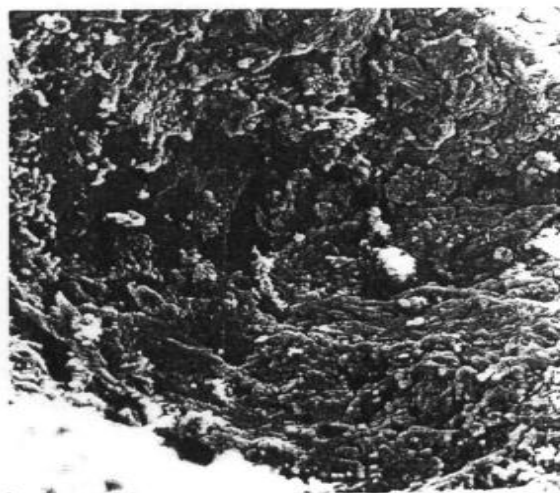
X 10 000



X 3 000



X 1 000



X 300

3.4-расм. Коксланган КВБ/К катализатор, 1 соат



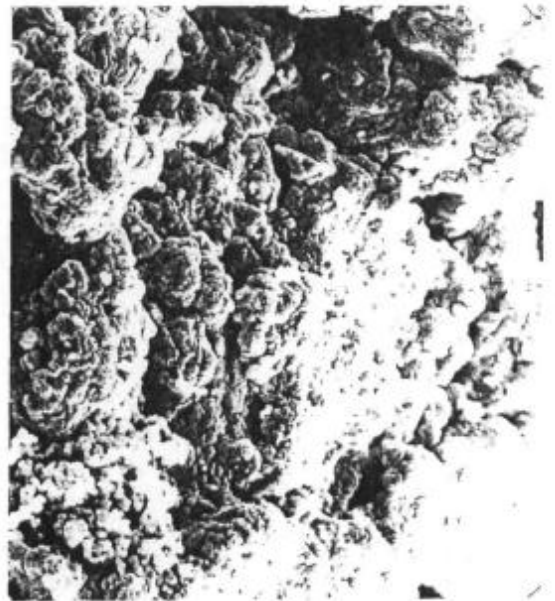
X10 000



X 3 000

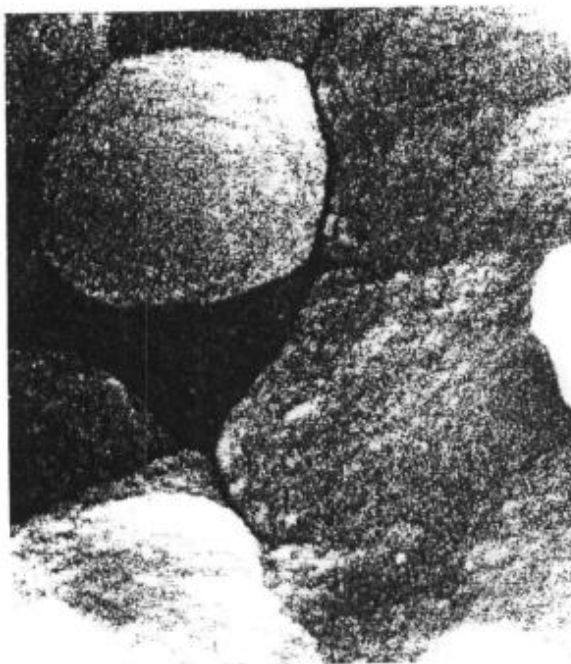


X 1 000



X 300

3.5-расм. Коксланган КВБ/К катализатор, 5 соат



X 10 000



X 3 000

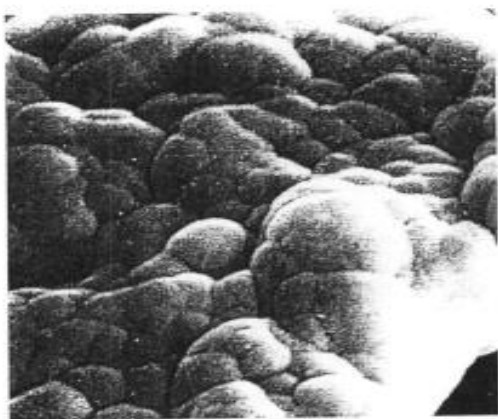


X 1 000

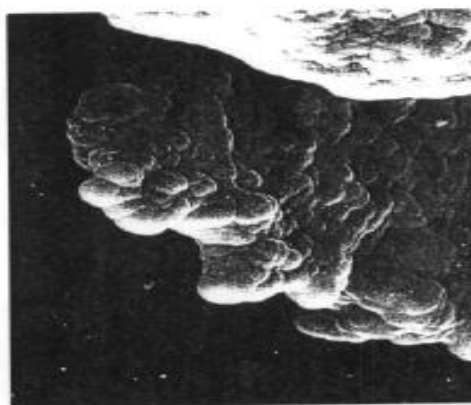


X 300

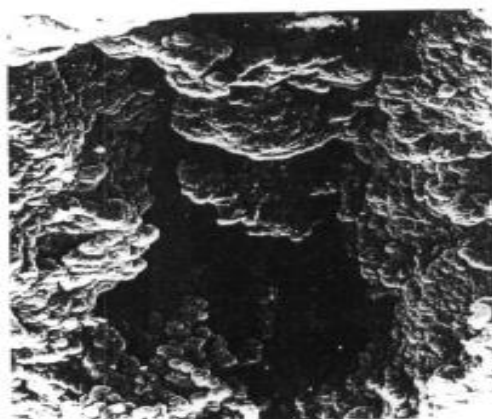
3.6-расм. Коксланган КВБ/К катализатор, 15 соат



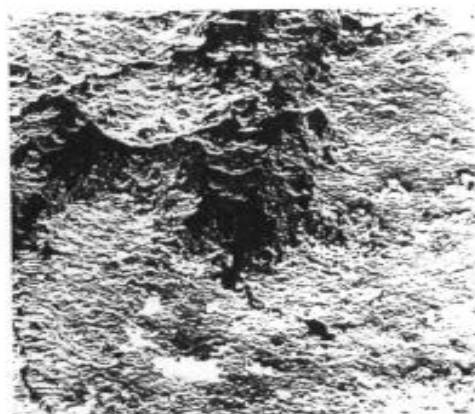
X 3 000



X 1 000



X 300

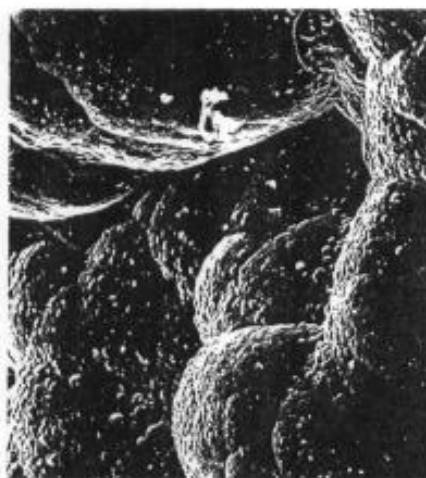


X 100

3.8-расм. Коксланган КВБ/К катализатор, 15 соат (хом-ашё суюлтирувчиси
- азот)



X3 000



X3 000

3.7-расм. Коксланган КВБ/МК катализатор, 800 соат

3.9-расмда соф ташувчи микрофотографиялари келтирилган. Ташувчи сирти ёриқланган, ғоваклар шакли ёриқсимон, ўлчамлари: эни 0,1 дан 1,0 мкм гача, узунлиги эса 0,3 дан 3,5 мкм гача. Ташувчи ғоваклилиги бир жинсли эмас. Ташувчи тартиблашган кристаллитлардан иборат бўлиб, улар ўлчами 0,2 дан 2 мкм гача чўзилган таблеткасимон структураларни ҳосил қилади. Ташувчи ҳажми ташқи сиртга нисбатан майдароқ ғоваклар билан тизилган. Фаол компонент KVO_3 (3.10-расм) ва кейинги иссиқлик ишлов беришдан сўнг катализатор сиртида 5 мкм гача ўлчамдаги ромбоэдриқ шаклдаги кристаллитлар йиғилиши пайдо бўлади, модификатор B_2O_3 билан аралашмада KVO_3 суртилганида эса соф KVO_3 га нисбатан кристаллитлар структураси морфологияси ўзгариши кузатилади (3.11-расм).



X 300



X 100

3.9-расм. Муллит-корунд ташувчи соф сирти

Каталитик система дисперслиги даражаси кучли ошади, кристаллитлар ўлчамлари ҳам бир даража камаяди. Кристаллитлар ромбоэдриқ шаклга эга. Шу билан бирга катализатор сиртида глобулалар ўлчами 0,7 дан 2 мкм гача бўлган аморф глобуляр ва лентали ҳосилалар ҳам аниқланган. Глобуляр ва лентали аморф ҳосилалар катализатор сиртида жамланиши ёки дискрет заррачалар кўринишида жойлашади. Шишафазадан иборат мазкур ҳосилалар катализатор сиртининг бир қисмини тўсади (маълумки, шишафаза кокс чўкиндиси ҳосил

бўлишига тўсқинлик қилади) [166]. Турли вақт ичида коксланган намуналарнинг электрон-микроскопик тадқиқотлари шуни кўрсатадики (3.12-3.15 расмлар), катализатор ишлаши давомийлиги ошиши билан ғоваклар ички бўшлиқларида кокс миқдори ҳам ошади.



X 3 000



X 1 000



X 300

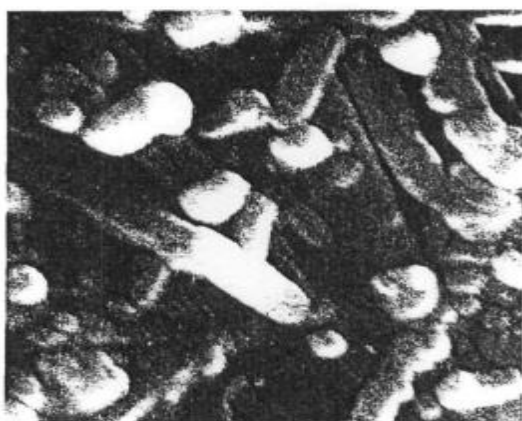


X 100

3.10-расм. КВ/МК катализатор сирти



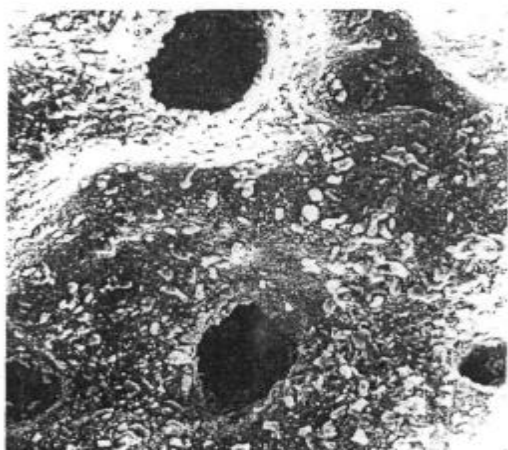
3.11-расм. КВБ/МК катализатор сирти



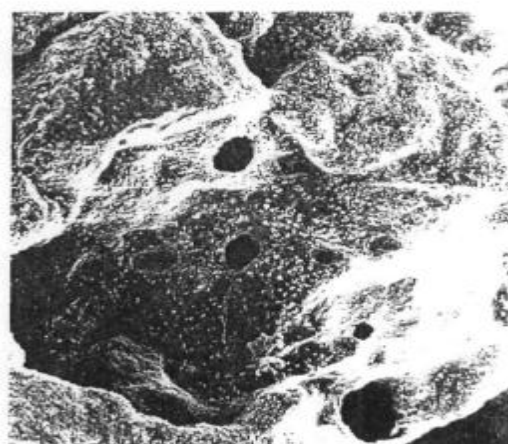
X10 000



X3 000



X300



X100

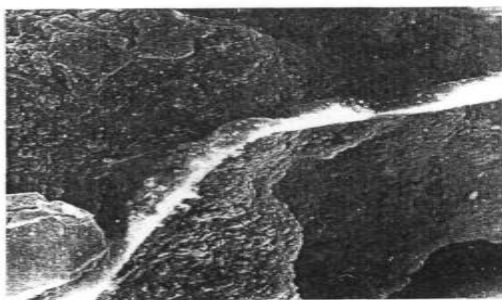
3.12-расм. Коксланган КВБ/МК катализатор, 1 соат



X3 000



X1 000

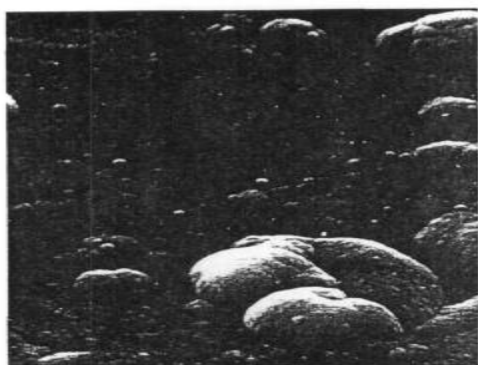


X300



X100

3.13-расм. Коксланган КВБ/МК катализатор, 5 соат



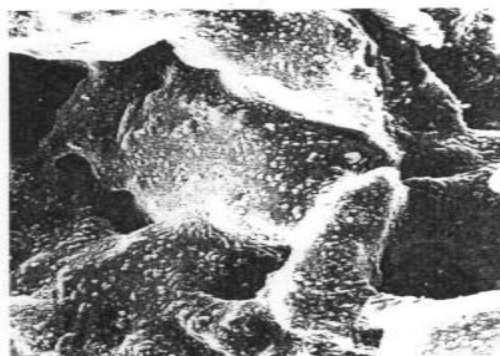
X3 000



X1 000



X300

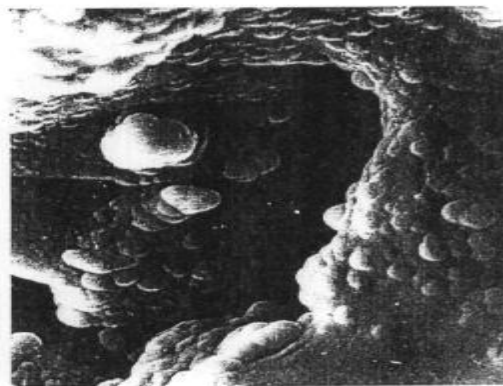


X100

3.14-расм. Коксланган КВБ/МК катализатор, 15 соат



X 3 000



X 1 000



X 300



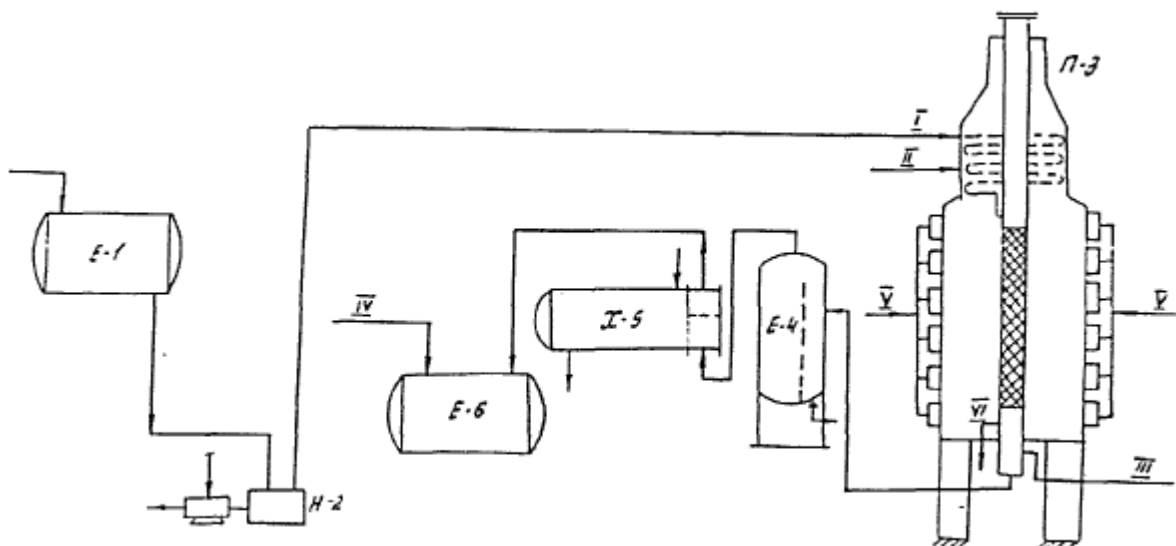
X 100

3.15-расм. Коксланган КВБ/МК катализатор, 15 соат (хом-ашё эритувчиси - азот)

3.3. Каталитик пиролиз жараёнини тажриба қурилмасида тадқиқ қилиш. Тажриба қурилмаси технологик схемаси ва реактор конструкцияси

Хом-ашё - бензин фракцияси – унинг узоқ муддатли (48 соатдан ортиқ) тиндирилиши амалга ошириладиган омборхонадан печнинг конвекцион қисмидаги буғлатиш секциясига узатилади. Шу ернинг ўзида хом-ашё сарфидан 50-100 % масс. миқдоридаги сув буғи хом-ашё буғлари ҳароратига

қиздирилади, улар билан аралашиб, 600-640°C ҳароратгача қиздирилади ва реакцион қувурга келиб тушади.



3.16-расм. Каталитик пиролиз тажриба қурилмаси технологик схемаси.

Оқимлар: I-бензин, II-сув буғи, III-конденсат, IV-пирогаз, V- метан-водород фракцияси, VI-намуналарни ажратиш олиш.

1-хем-ашё сиғими, 2-дозировка насоси, 3-печ, 4-сепаратор, 5-совитгич, 6-катрон ажратгич (суяқ маҳсулотлар тўплагичи)

Радиант секция реакторида 770-790°C ҳароратда пиролиз амалга оширилади. Реактордан чиқишда маҳсулот жуфти совуқ конденсатни сачратиш йўли билан тоблантирилади, бирламчи сепаратор ва кожух-қувур иссиқлик алмашилиш қурилмаси орқали ўтади ва бу ерда 300-400°C гача совтилади. Кейин маҳсулотлар ҳаво иссиқлик алмашилиш қурилмаси, сепаратор орқали ўтади ва газсимон маҳсулотлар тармоғига келиб тушади. Пиролизнинг суяқ маҳсулотлари сувли конденсатдан катрон тиндиргичда ажратилади.

Реактор-қувур иссиқбардош Х₂₃Ш₈ пўлатдан (3.17-расм):

ишчи қисм узунлиги - 3,1 м,

ички диаметр - 100 мм,

ташқи диаметр - 114 мм,

термопаралар учун ички карман диаметри (ташқи) - 38 мм,

катализатор қатлами баландлиги - 3 м,

катализатор юкламаси ҳажми - 21-22 л.

Ички диаметри 100 мм ли реакторда жараён синовлари билан биргаликда тажриба қурилмасида каттароқ диаметрли реакторда бир қатор ишлар цикли амалга оширилган бўлиб, улар қўйидаги маълумотлар билан характерланади:

ишчи қисм узунлиги - 3,1 м,

ички диаметр - 124 мм,

ташқи диаметр - 140 мм,

катализатор қатлами баландлиги - 3 м,

катализатор юкламаси ҳажми - 33 л.



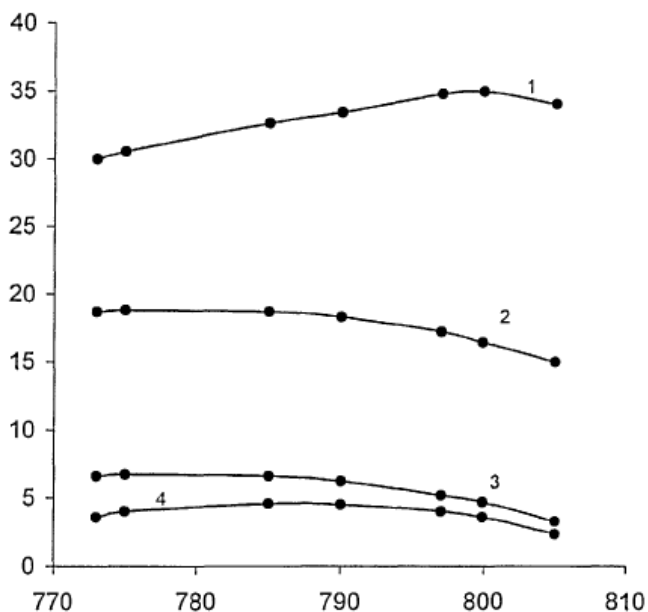
3.17-рasm. Реактор схемаси

3.3.1. Тажриба қурилмасида каталитик пиролиз тадқиқотлари натижалари

Ҳар бир хом-ашё тури учун жараённинг оптимал кўрсаткичлари асосий параметрларни вариациялаш йўли билан аниқланди: ҳарорат 760- 800°C чегарасида; ҳажмий тезлик 2,0-4,5 с-1 ва сув буғи билан 50 дан 100 % масс. гача суюлтириш

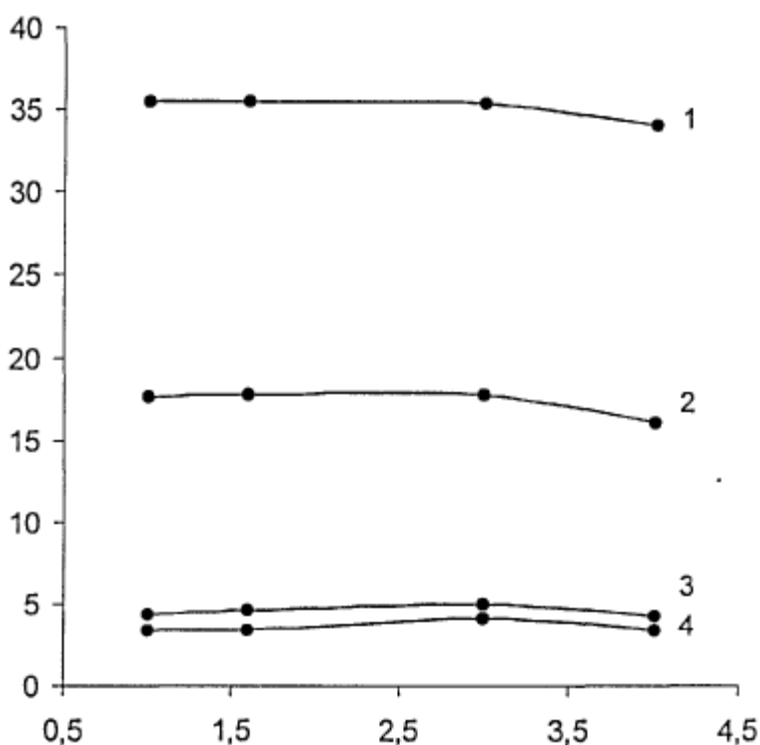
Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензин пиролизидида қуйи олефинлар ва бутадиен чиқишига ҳарорат ва ҳажмий тезлик таъсири 3.18 ва 3.19-расмларда келтирилган.

Бензин фракцияси каталитик пиролизи жараёнининг оптимал параметрлари: ҳарорат 700-790°C, хом-ашё узатилиши ҳажмий тезлиги 3,0-3,5 с-1 (хом-ашё сарфи 42-50 кг/соат), сув буғи билан суюлтириш 70-75 % масс. (суюлтириш буғи сарфи 30-40 кг/соат).



3.18-расм. Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини каталитик пиролизи кўрсаткичларига ҳароратнинг таъсири.

Чиқиш, % масс: 1- этилен, 2-пропилен, 3-бутенлар, 4-бутадиен.



3.19-расм. Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини каталитик піролизи кўрсаткичларига хом-ашё узатилиш ҳажмий тезлиги таъсири.

Чиқиш, % масс: 1- этилен, 2-пропилен, 3-бутенлар, 4-бутадиєн.

3.3.2. Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини каталитик піролизи

Тўғридан-тўғри ҳайдаш бензини каталитик піролизи синовлари энг давомий бўлиб чиқди – 5000 соатдан ортиқ. Бунда катализаторлар фаоллиги пасайиши кузатилмади

Бу давр ичида катализатор регенерацияси 800, 1500, 2000 соат ичида амалга оширилди. Мазкур қатнаш натижалари 3.1-жадвалда келтирилган.

3.3.3. Бензин-рафинат каталитик піролизи

Суюлтириш даражасининг бензин-рафинат жараёни кўрсаткичларига таъсири, қуйида келтириладиган маълумотлардан келиб чиқадиганидек, аввало сув буғининг 50 дан 75% масс гача миқдорини оширишда намоён бўлади; суюлтиришнинг кейинги оширилиши мазкур эффектни бермайди. Бунда таъкидлаб ўтиш лозимки, суюлтириш даражасини 100 дан 50% масс. гача камайитишда коксинг 1,5-2 марта кўпроқ чиқиши содир бўлади. Тажриба

қурилмасида бензин-рафинат каталитик пиролизи ҳам анча давомий бўлди – 3000 соатдан ортиқ. Регенерация 700, 1300, 1600 соат ичида амалга оширилди. Катализатор мазкур хом-ашё турида ҳам ишлашнинг юқори барқарорлигини кўрсатди. 1320 соатли пробег натижалари 3.2 ва 3.3 – жадвалларда кўрсатилган.

Пиролиз катализатори КВБ/МК оптимал параметрларда (хом-ашё –
тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин, хом-ашё сарфи - 42 кг/с, буғ сарфи - 30 кг/с)
давомий синовлар натижалари

аткичлар	Курилма пробег, с												
	25	49	66 116	167	500	648	1100	1648	2149	2830	4200	5000	5000
амдаги ҳарорат, °C													
иси	770	770	760	762	770		770	760	755	760	760	745	70
си	793	790	790	797	785		780	785	788	780	785	770	79
и	790	790	790	790	790		790	790	790	790	790	785	79
м, атм													
ш	2,1	2,1	2,0	2,2	2,2	2,0	2,0	2,2	1,8	2,0	2,2	2,1	2,1
т	1,2	1,2	1,1	1,4	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,6	1,8	1,7	1,7
ш	0,4	0,3	0,25	0,5	0,4	0,4	0,35	0,45	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4
сулотлар чиқиши, % масс, хом-ашёга													
	0,9	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	0,3	0,25	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	15,1	16,5	14,9	15,1	15,1	16,0	15,0	16,0	15,0	15,0	15,1	15,0	15,0
6	3,5	3,0	3,0	3,3	3,0	3,5	3,0	3,1	3,2	3,5	3,4	3,1	3,1
4	35,2	34,5	35,0	34,8	34,4	34,0	34,9	35,2	35,0	35,1	35,0	34,4	34,4
3	0,5	0,4	0,7	0,5	0,4	0,45	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
5	15,0	16,5	15,5	16,0	16,2	16,9	15,1	15,0	15,2	15,1	15,6	15,1	15,1
10	0,3	0,25	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,45	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
H2	0,25	0,3	0,2	0,1	0,2	0,35	0,1	0,25	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
H8	4,2	4,2	4,0	4,1	4,0	5,0	4,1	4,3	4,1	4,0	3,9	3,9	4,0
5	4,6	3,8	4,7	4,4	4,8	4,0	4,7	4,8	4,7	4,7	5,0	5,1	4,9
	1,3	1,7	1,4	1,6	1,1	1,3	1,1	1,2	1,3	1,2	1,0	1,1	1,1
+ газда	1,6	1,6	1,6	1,4	1,8	1,6	1,5	1,4	1,6	1,1	1,3	1,4	1,4
	83,4	84,6	83,1	83,4	83,1	85,3	81,5	83,55	82,7	82,3	82,8	81,5	81,5

3.2-жадвал

Катализатор КВБ/МК иштирокида бензин-рафинат пиролизи

Пробег, соат	21	49	172	315	499	785	1232	1320
Хом-ашё сарфи, кг/с	42	42	42	42	42	. 50	42	42
Буғ сарфи, кг/с	32	32	30	32	30	38	30	30
Ҳарорат, С								
Қатлам юқорисида	760	758	755	762	768	772	756	755
Қатлам ўртасида	790	780	785	780	790	790	785	788
Қатламдан чиқишда	790	785	788	780	790	790	790	790
Босим, атм, кириш- ўтиш-чиқиш	1,6- 1,2-0,5	1,81,2- 0,5	2,01,2- 0,5	2,21,8- 0,6	2,52,0- 0,6	2,41,9- 0,7	2,42,0- 0,7	2,51,9- 0,7
Чиқиш, % масс.								
Водород	1,06	0,99	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9
Углерод оксид	0,4	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2
Углерод диоксид	0,08	0,19	0,5	0,3	0,1	0,3	0,2	0,19
Метан	17,4	16,3	17,3	17,3	16,0	16,1	16,2	17,2
Этан	5,0	4,3	4,5	5,4	4,0	4,8	4,5	4,6
Этилен	34,0	34,6	34,5	34,0	34,0	34,1	33,2	34,5
Пропан	0,5	0,8	0,4	0,7	0,5	0,6	0,5	0,8
Пропилен	16,5	17,6	17,0	17,6	16,9	17,8	16,9	17,5
Σбутенлар	5,3	5,5	5,8	5,5	5,5	5,3	5,4	5,4
Бутадиен	5,2	4,0	4,9	4,0	4,0	4,8	4,3	4,3
ΣC5	0,8	1,2	1,1	1,0	0,8	0,6	0,8	1,0
ΣC6+	2,1	2,0	1,1	2,4	2Д	2,7	2,5	1,9
Тўйинмаган C2-C4	61,0	61,7	62,2	61,1	60,4	62,0	59,8	61,7

Тажриба қурилмасида олинган бензин-рафинат каталитик пиролизи
парчаланиши баланси

Қурилма	Тажриба қурилмаси		
Пробег давомийлиги, соат	49	500	800
Хом-ашёга чиқиши, %масс.			
H ₂	0,9	0,9	0,8
CO	0,25	0,2	0,2
CO ₂	0,1	0,1	0,1
CH ₄	16,5	16,0	15,8
C ₂ H ₆	3,0	3,5	4,0
C ₂ H ₄	34,5	34,0	33,8
C ₃ H ₈	0,4	0,40	0,35
C ₃ H ₆	16,5	16,9	17,0
C ₂ H ₂	0,35	0,30	0,25
mC ₂ H ₂	0,25	0,25	0,20
Аллен	0,15	0,20	0,5
ΣC ₄ H ₁₀	0,25	0,2	0,2
ΣC ₄ H ₈	4,2	5,0	5,6
C ₄ H ₆	3,8	4,0	4,0
ΣC ₅	1,8	1,6	1,7
C ₆ -C ₈	2,4	2,3	2,5
Бензол	4,6	4,5	4,3
Толуол	3,3	3Д	2,7
Ксилоллар+этилбензол	1,7	1,6	1,5
Стирол	1,0	0,9	0,8
C ₉ -200°C	1,95	2,05	2,0
>200°C	2,1	2,0	1,7
Жами:	100,00	100,00	100,00

3.3.4. Этан фракция каталитик пиролизи

Этан фракция каталитик пиролизи ички диаметри 124 мм бўлган реакцион қувурда КВБ/МК катализаторда амалга оширилди.

Пробег 650 соатни ташкил қилди. Хом-ашё таркиби баъзи тебранишларга эга бўлиб, улар пиролиз маҳсулотлари ҳар бир ажратиб олиши учун 3.4-жадвалда келтирилган

Тадқиқотда олинган этилен паст чиқишлари хом-ашё таркиби билан белгиланади (этан миқдори 69,2 % масс. дан ошмайди).

3.4-жадвал

Этан фракция каталитик пиролизи

Пробег, соат	25	58	152	420	516	610
Бошланғич этан фракция таркиби						
CO ₂	0,29	0,32	0,24	0,29	0,30	0,09
CH ₄	12,23	12,36	13,68	13,57	12,7	12,67
C ₂ H ₆	67,22	66,02	63,95	62,83	96,2	67,85
C ₃ H ₈	19,48	20,96	22,12	21,92	17,2	18,79
C ₃ H ₆	0,22	0,12	-	0,46	-	0,19
C ₄ H ₁₀	0,52	0,22	-	0,85	0,8	0,33
C ₄ H ₈	0,04	-	-	0,09	0,1	0,08
Хом-ашё сарфи, кг/с	50	40	50	50	60	60
Буғ сарфи, кг/с	35	28	35	35	40	40
% буғ хом-ашёга	70	70	70	70	70	70
Ҳарорат, °C						
катлам юқорисида	795	810	810	802	790	790
катлам ўртасида	830	840	840	835	830	830
катлам пастида	785	790	790	790	792	787
Ўтишдаги босим, атм	1,0	1,0	2,5	2,5	1,0	1,1

Пиролиз маҳсулотлари таркиби, %масс.						
H ₂	3,03	3,06	2,60	2,34	2,67	2,43
CO	1,16	1,65	1,04	0,60	1,02	0,79
CO ₂	0,72	0,84	0,86	0,39	1,14	0,88
CH ₄	17,32	18,92	20,01	19,69	18,81	17,94
C ₂ H ₆	27,99	23,26	26,05	27,45	28,46	29,22
C ₂ H ₄	42,43	44,56	42,18	40,96	40,66	40,55
C ₂ H ₈	2,24	1,84	1,89	2,65	2,32	2,75
C ₃ H ₆	2,8	2,72	2,73	3,32	2,86	3,24
C ₄ H ₁₀	0,06	0,06	0,06	0,06	0,15	0,08
C ₄ H ₈	0,75	0,24	0,70	0,76	0,61	0,63
C ₄ H ₆	1,08	1,38	1,28	1,17	1,11	1,11
C ₅	0,07	0,12	0,08	0,11	-	-
C ₆	0,09	-	-	-	-	-
C ₆ H ₆	0,35	0,72	0,53	0,49	0,19	0,39
Жами:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Этилен чиқиши, %масс.						
ўтказилган этанга	52,1	54,9	52,3	52,1	49,5	49,6
ўтказилган этан+пропанга	48,9	51,2	48,9	48,3	47,2	45,9
парчаланган этанга	89,2	84,9	88,2	92,3	84,1	87,2
Этан ўзгариши даражаси, %	58,3	64,7	59,2	56,3	58,8	56,9

3.3.5 Енгил углеводородлар кенг фракцияси (ЕУКФ) каталитик пиролизи

Енгил углеводородлар кенг фракцияси каталитик пиролизи ҳам КВБ/МК катализаторда ва ички диаметри 124 мм ли реакцион қувурда амалга оширилди. Тажриба шароитлари ва маҳсулот чиқишлари 3.5-жадвалда келтирилган. Газсимон маҳсулотлар 93-97 % масс. ни ташкил қилди. Пробег 580 соатни ташкил қилди.

3.5-жадвал

Тажриба қурилмасида енгил углеводородлар кенг фракцияси (ЕУКФ)
каталитик пиролизи

Пробег,с	53	97	122	528
Тажриба шароитлари				
Хом-ашё сарфи, кг/г	50	71	54	54
Буғ сарфи, кг/г	35	45	40	38
Буғ/хом-ашё нибати, %				
Ҳарорат, °С				
ўтишда	770	785	778	750 '
қатлам юқориси	740	760	765	755
қатлам ўртаси	800	820	825	820
қатлам пасти	800	815	820	815
Босим, атм				
Кириш	2,1	1,9	2,1	2,7
ўтиш	1,8	-	1,7	-
чиқиш	0,5	0,4	0,46	0,45
Пиролиз маҳсулотлари чиқиши, %масс.				
H ₂	1,09	1,17	1,21	1,43
CO	0,19	0,32	0,32	0,29
CO ₂	0,16	0,1	0,11	0,11

CH ₄	20,99	22,92	22,79	22,56
C ₂ 6	4,66	3,77	3,56	3,48
C ₂ H ₄	34,94	36,55	38,0	37,15
C ₃ H ₈	2,66	1,03	1,21	1,34
C ₃ H ₆	19,3	14,45	13,07	14,04
C ₄ H ₁₀	20,1	0,63	0,45	0,63
ΣC ₄ H ₈	4,29	3,36	3,12	3,52
C ₄ H ₆	3,41	3,39	3,4	3,51
ΣC ₅	1,19	1,22	0,97	1,03
Гексан	0,48	0,38	0,35	0,89
ΣC ₆ H ₁₂	0,41	0,66	0,74	0,32
ΣC ₇	-	-	0,12	0,09
Бензол	2,23	4,79	5,5	4,09
Толуол	0,63	0,66	0,98	0,58
Газ ҳосил бўлиши	98,46	95,4	95,9	95,06
Чиқиш, % масс.				
Этилен	34,94	36,55	38,0	37,15
Пропилен	19,3	14,45	13,07	14,04

3.3.6. Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин ва бензин-рафинат суюқ маҳсулотлари характеристикаси

Пиролиз маҳсулотлари баланс намуналари тажриба қурилмасида намуна ажратиш махсус системаси ёрдамида амалга оширилиб, унда суюқ маҳсулотлар совитувчи қопқонлар системасида конденсатланди, пирогаз эса газ соатлар орқали ўтиб таҳлилга олинарди, қолдиқ қисми эса печга ташланарди. Суюқ маҳсулотлар (C₆+) н.к. - 150°C фракция ва к.к. - 150°C фракцияларга ҳайдаларди ва хроматографик таҳлил қилинди. Натижалар 3.6, 3.7-жадвалларда келтирилган.

Пиролиз сууюқ махсулотлари характеристикаси

Хом-ашё	d_4^{20}	Сульфидланиш, %	Бромсони, г	Тарқатиш (разгонка), °С							Чиқиш
				% н.к	10	30	50	60	90	к.к.	
Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин	0,884	100	68,4	68	86	102	114	144	170	230	90
Бензин-рафинат	0,865	100	62,4	32	79	108	122	148	188	244	93

н.к. - 150 фракция таркиби

№ п/п	Компонентлар	Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин	Бензин-рафинат
1	Ноароматик	12,5	10,5
2	Бензол	32,0	34,1
3	Толуол	26,5	30,2
4	Этилбензол	1,5	1,6
5	м + п – ксилоллар	12,1	10,6
6	ИПБ + ДЦПД	0,5	-
7	о-ксилоллар	1,9	2,6
8	вторбутилбензол	0,3	-
9	Мезитилен	2,4	0,6
10	Стирол	8,4	7,9
11	Псевдокумол	0,4	-
12	α-метилстирол	0,2	-

13	Инден	0,2	1,0
14	Аниқланмаган.	1,1	0,9

3.7-жадвал

к.к.- 150 фракция таркиби

№ п/п	Компонентлар	Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин	Бензин-рафинат
1	Ноароматик	1Д	1,8
2	Бензол	2,2	1,0
3	Толуол	2,8	5,9
4	Этилбензол	1,9	2,2
5	П + м - ксилол	6,4	9,5
6	о-ксилол	3,8	3,5
7	Стирол, мезитилен	5,0	10,2
8	Изопропилбензол	4,2	3,8
9	Псевдокумол	6Д	3,3
10	α- метилстирол	10,1	3,1
11	п-ДИПБ, индан	10,2	6,9
12	Дурол	2,7	1,5
13	Инден + метилинденлар	2,7	9
14	Дифенил	3,3	1
15	α+ β– метилнафталинлар	8,3	6,1
16	£ диметилнафталинлар	6,1	-
17	Аниқланмаган	29,1	29,2

Тажриба-саноат қурилмасида бензин-рафинат каталитик пиролизиди шунга ўхшаш характеристикали суюқ маҳсулотлар олинди. 6.1.8-жадвалда пиролиз суюқ маҳсулотларини ҳисога олган ҳолда бензин-рафинат,

тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин ва енгил углеводородлар кенг фракцияси учун материал баланслар келтирилган.

3.3.7. Каталитик пиролизга босимнинг таъсири

Саноат қурилмасида олинган маълумотлар шуни кўрсатдики, реакторда босим фарқланишининг 3 атм. гача кўтарилиши мақсадли маҳсулотлар чиқишига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Босимнинг янада кўтарилиши контакт вақти ошишига ва жараёни олиб бориш оптимал шароитлари бузилишига олиб келади.

3.8-жадвал.

Жараёни олиб бориш оптимал шароитларида турли хил хом-ашёлар каталитик пиролизи маҳсулотлари чиқиши

Чиқиш, %масс. хом-ашёга	Бензин-рафинат	Тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин	Енгил углеводородлар кенг фракцияси
H ₂	0,9	0,8	1,3
CO	0,25	0,3	0,1
CO ₂	0,1	0,15	0,09
CH ₄	16,0	15,0	21,5
C ₂ H ₆	3,6	4,3	4,0
C ₂ H ₄	34,0	35,3	37,6
C ₃ H ₈	0,3	0,3	" 1,7
C ₃ H ₆	16,8	16,5	16,7
C ₂ H ₂	0,3	0,3	0,2
Метил ацетилен	0,2	0,25	0,1
Аллен	0,15	0,15	0,1
ΣC ₄ H ₁₀	0,2	0,2	1,41
ΣC ₄ H ₈	5,2	4,8	4,7
C ₄ H ₆	4,1	4,5	3,6

C5	1,6	1,0	1,2
C6-C8 ноаром.	2,1	1,5	0,4
Бензол	4,5	4,8	1,7
Толуол	3,0	2,7	1,0
Ксилоллар+этилбензол	1,7	1,5	0,5
Стирол	1,0	1,2	0,3
C9-200°C	1,9	2,2	0,4
>200°C	2,1	2,25	1,4
Жами:	100,00	100,00	100,00

3.3.8. Реакцион қувур босимининг реакцион қувур диаметрига таъсири

Реакцион система унумдорлигини ошириш учун синалган диаметрли қувурларга нисбатан каттароқ қувурларни ишлатиш мақсадга мувофиқ.

Каталитик пиролиз реакторида ўқдан реактор деворигача кесими бўйлаб ҳарорат фарқланишини ҳисоб-китоб қилиш натижалари

Реактор диаметри	ички Δt ўрт, °C	Реактор зоналари бўйлаб, хом-ашё киришидан			
		I	II	III	IV
100	29,9	15	42,8	40,7	22,7
124	41,5	20,7	59,4	56,4	31,5
144	53,0	26,5	75,8	72,1	40,2

Тажриба қурилмаси реактори ички диаметри 124 мм бўлган қувур билан жиҳозланди. Бензин-рафинат ва тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин пиролизи қиёсий натижалари 3.9-жадвалда келтирилган.

3.9-жадвал

КВБ/МК катализаторда турли диаметрли қувурлардан фойдаланиб бензин фракциялари каталитик пиролизи натижаларини таққослаш

Қўрсаткичлар	Қувурларнинг ички диаметри, мм			
	100		124	
	Тўғридан- тўғри ҳайдалган бензин	Бензин- рафинат	Тўғридан- тўғри ҳайдалган бензин	Бензин- рафинат
Ҳарорат, °С:				
қатлам ўртасида	785	790	790	790
қатламдан чиқишда	785	790	785	795
ўртаси	825	830	840	830
пасти	823	835	850	850
Босим, атм	2,2-1,2-0,4	2,0-1,2-0,5	2,3-1,2-0,4	2,4-1,6-0,7
кириш-ўтиш-чиқиш				
Маҳсулотлар чиқиши, %масс.				
Водород	1,0	1,0	1,0	1,0
Углерод оксид	0,3	0,2	0,2	0,2
Углерод диоксид	0,1	0,2	0,1	0,1
Метан	16,4	16,1	16,8	17,0
Этилен	35,3	34,1	34,9	33,8
Пропилен	15,6	17,8	15,2	17,5
Бутиленлар	5,0	5,3	5,9	5,4
Бутадиен	4,3	4,8	5,2	5,0

3.3.9. Кокс ҳосил бўлиши

Каталитик пиролиз жараёнида кокс ҳосил бўлишини пасайтирувчи асосий чораларга биринчи навбатда ташувчини ва модификаторларни

тўғри танлашни киритиш лозим. Шунингдек қўйидаги факторлар ҳам муҳим аҳамият касб этади:

- маҳаллий исиб кетишлар йўқлиги, иссиқликнинг бир текис узатилиши;

- буғларнинг қувурлар бўйлаб текис тақсимланиши;

- катализатор сирти устида ўлик зоналар йўқлиги;

- суюлтиришнинг етарли даражаси;

- босим рухсат этилганидан юқори бўлмаслиги лозим.

Катализаторга ҳисоблаганда кокс чиқиши ўз-ўзидан тўхтатиладиган эгри чизиқ бўйлаб ўсиб борарди, яъни кокс ҳосил бўлиши тезлиги вақт бўйича пасайиб боради, ва 1500 соатдан сўнг кокс чиқиши тахминан 12 % масс. ни ташкил қилди. таъкидлаб ўтиш лозимки, катализатор фаоллиги бунда доимий даражада сақланиб қолди.

Пиролиз жараёнида ҳосил бўлган ва катализаторда чўккан кокс миқдори икки усулда аниқланди. Улардан бирига мувофик, регенерация давомида ҳаво сарфи ва куйдириш газы таркибидаги CO_2 ва CO миқдори даврий равишда ўлчаб бориларди, ва куйдиришнинг бутун даври мобайнидаги углеродни интеграллаш йўли билан куйган кокс миқдори ҳисобланарди. Бироқ, бу ерда пиролизланадиган маҳсулот бирлаштирувчи линияларида, катализатор қатламидан ташқарида мавжуд бўлган оғир қатронлар ва кокс куйдирилиши ҳисобидан кокс миқдори оширилган бўлиши ҳам мумкин. Кокс миқдори шунингдек давомий пробег тугашидан сўнг юклаб олинган (регенерациясиз) унинг катализатор ўртача олинган намунасидан куйдириб олиш (куйдириш операциясидан олдин ва кейин ўлчашлар орқали) ҳисоблаб чиқарилди. Иккинчи усулда амалга оширилган кокс ҳосил бўлишини аниқлаш натижалари қўйида келтирилган:

Хом-ашё	Пробег давомийлиги, соат	Кокс миқдори, %масс.	
		Катализатордан	Ўтказилган хом-ашёдан
Прямогонный бензин	1500	12	0,008
Бензин-рафинат	930	8,8	0,010
Бензин-рафинат	1230	12	0,011

3.3.10. Катализатор регенерацияси

Катализатор регенерацияси юмшоқ шароитларда буғ-ҳаво аралашмаси оқимида аралашма таркибида кислороднинг кам миқдори билан амалга оширилди.

Ишчи пробег давомийлиги 1500-2000 соатни, регенерация давомийлиги 24-30 соатни ташкил қилди. Катализаторнинг тажриба-саноат печидаги регенерацияси худди шунга ўхшаш шароитларда амалга оширилди.

Катализатор яхши регенерацион характеристикага эга бўлади. Регенерация тезлиги ҳароратдан кучсиз боғлиқ бўлиб (фаолланиш энергияси - 40-50 кДж/моль), кислород концентрациясидан кучли боғлиқ бўлади.

3.3.11. Пиролиз жараёнида катализаторнинг коррозия хоссаларини ўрганиш

Қайтарувчи (пиролиз) ва оксидловчи (регенерация) муҳитлар шароитларида катализатор компонентларининг коррозия таъсирини 1000 соат давомида ўрганилди. Пўлат намуналари ($X_{23}H_{18}$, НК-40, $IOX_{17}HI3M2T$) катализатор қатламида юқори, ўрта ва пастки катализатор зоналарида жойлаштирилди. Аниқландики, коррозия тезлиги йилига 0,01-0,08 мм ни ташкил қилди, бу эса системада коррозия таъсирининг деярли

йўқлигидан далолат беради. 8000 соат давомидаги кейинги тадқиқотлар бу хулосани тасдиқлашди.

3.3.12. Катализаторнинг иш давомийлигига синовдан ўтказиш

Тажриба қурилмасининг ҳар хил хом-ашё турларида ишлаши вақти 3.10-жадвалда келтирилган. Таъкидлаб ўтиш лозимки, иқлим шароитлари бўйича тажриба қурилмаси қиш пайтида ишлатила олинмади.

3.10-жадвал

Катализаторнинг иш давомийлигига синаш

Кўрсаткичлар	1985	1990	1995	2000	2005	2010	2015
Каталитик пиролиз:							
-тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин	1128	2057	2636	2550	438	1127	1110
-бензин-рафинат	-	-	2405	-	1815	2901	756
-этан фракция	-	-	-	-	-	-	650
-енгил	-	-	-	-	-	-	580
углеводородлар кенг фракцияси							
Катализатор регенерацияси	72	120	248	220	120	180	264
Режалаштирилмаг ан тўхташлар (кувур куйиши, горелка алмаширилиши ва бошқ.)	239	40	54	30	38	396	
Капитал таъмир	720	720	696	672	720	840	720

ХУЛОСАЛАР

1. Янги жараён – углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи жараёни ишлаб чиқилди. Турли хил хом-ашё турларида ва турли қурилмаларда олинган натижалар жараённинг техник-иқтисодий баҳолашга ва ишлаб чиқилган каталитик пиролиз жараёнининг бир хил таркибдаги безин фракциялари термик пиролизга нисбатан асосий афзалликлари бўйича устун туришини тасдиқлаш учун асос бўлиб хизмат қилди.

2. Углеводород хом-ашёси каталитик пиролизи жараёни учун каталитик системаларни яратиш ва уларни қўллаш технологиялари илмий асослари ишлаб чиқилди.

3. “АНКК” АЖ этилен қурилмаси ишлаши кўрсаткичлари асосида кўрсатилдики, ЭП-300 қурилмасида каталитик пиролиз жараёнини жорий қилиш термик пиролизга нисбатан қўйидаги техник-иқтисодий кўрсаткичларини яхшилади: хом-ашё сарфи, энергия сарфи ва олефинлар таннархи мос равишда 21,9; 29 ва 16,8% га камайтирилди, ва мувофик тарзда иш унумдорлиги 13,6% га ошди.

4. Саноат блокида ванадийли катализатор синовлари давомийлиги бир нечта регенерация цикллари билан 3 йилни ташкил қилди. Катализатор иши барқарорлиги кўрсатилди.

5. Ишлаб чиқилган каталитик системаларни саноада қўллаш мақсадида уларнинг тўғридан-тўғри ҳайдалган бензинда фаолликнинг тажриба-саноат шароитларида сақланиши, узлуксиз режимда регенерациясиз 1500 соат ва ундан ортиқ вақт давомида, сув буғи билан 70% суюлтиришда, ҳароратнинг 760-790°C интервалида ишлаши имконияти кўрсатилди. Аниқландики, мазкур шароитларда, % масс.: этилен - 34-35, пропилен - 15-17,5, бутадиен - 3-4 ва тўйинмаган углеводородлар йиғиндиси 53-60 чиқиши таъминланиб, бу термик пиролизга нисбатан сезиларли юқори бўлади.

6. Аниқландики, турли хил қўшимчалар пиролиз катализаторлари коксланишига ва/ёки фаоллигига ҳам ижобий (K_2SO_4 , K_2CO_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3), ҳам салбий (Ni_2O_3 , Cr_2O_3) таъсир кўрсатиши мумкин. Пиролиз катализаторларига модификаторлар сифатида B_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 киритилиши турли хил углеводород хом-ашёси пиролизида кокс чиқишини сезиларли пасайтириши мумкин.

7. Пиролизнинг ванадийли катализаторларининг модификацияланган ва модификацияланмаган намуналари структураси ва фаза таркибини растра электрон микроскопия, рентгенофаза таҳлили ва микроэлектронноспектрал таҳлил усуллари ёрдамида ўрганиш асосида аниқландики, B_2O_3 модификатор киритилиши фаол массанинг дисперслиги даражаси ошишига, унинг бир маромда тақсимланишига, аморф шишафаза ҳосил бўлишига ва натижада кокс ҳосил бўлиши пасайишига олиб келади.

8. Хоссалари бўйича импорт синтетик корунд асосидаги катализатордан қолишмайдиган миллий муллито-корунд ташувчи ва унинг асосидаги катализатор тадқиқ қилинди.

9. ОГ асосидаги катализаторлар синтези технологияси ишлаб чиқилиб, у ташувчи тайёрлаш босқичида фаол компонентларни киритишдан иборат бўлади, ва катализаторни тўйинтириш, қуриштириш ва тоблаш босқичларини чиқаради.

Юқорида айтиб ўтилганлар билан боғлиқ равишда керамик ташувчиларнинг физик-кимёвий ва керамик хоссаларини ва уларнинг тайёрлаш технологиясидан боғлиқлигини батафсилроқ кўриб чиқиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Ҳозирги кунда шундай фикр мавжудки, кокс асосий реакцияга нисбатан катализатор фаоллигини фаол марказлардаги баъзи компонентлар хемосорбцияси ва уларнинг заҳарланиши ҳисобидан, ҳам катализатор макроструктураси ўзгариши, ғоваклар оғизлари ва фаол сирт

тўсилиши ҳисобидан пасайтириш мумкин Кокснинг якуний маҳсулот чиқишига таъсири бўйича тадқиқотларнинг кўплаб муаллифлари умумий хулосага келишади: чўкинди бўлиб тушадиган кокс сиртнинг бир қисмини тўсиб, асосий реакциянинг диффузион тўхташини чақиради. Бироқ сиртнинг тўсилиши тўғрисида қарашларда фарқликлар мавжуд. Шу қаторда углеводород хом-ашёси пиролизи учун кокс ҳосил бўлишини ингибиторловчи модификаторларни ва янги ташувчиларни сақлаган миллий каталитик системаларни ишлаб чиқиш, ва уларнинг ярим саноат шароитларида синовдан ўтказиш муаммоси ҳам долзарб ҳисобланади. Бунда масала шундай қўйилиши мумкинки, ишлаб чиқиладиган модификаторлар жараённинг фаоллигини ва селективлигини пасайтирмаслиги лозим, ташувчилар эса ҳозирги кунда таклиф қилинаётган импорт синтетик корундга хоссалари бўйича тенг бўлиши керак.

Турли режимларда реактор узунлиги бўйлаб ҳарорат тақсимланиши эгри чизиқлари 2.2-расмда

Пиролизнинг газсимон маҳсулотлари газ-суюқлик хроматографияси усулида таҳлил қилинди. Пирогаз таркиби иккита колонкали ва иссиқлик ўтказувчанлиги детекторли ЛХМ-8МД хроматографда аниқланди. С1-С6 углеводородларнинг ажратилиши қўзғалмас фаза сифатида 8% NaHCO_3 суртилган А-51 маркали алюминий оксиди билан тўлдирилган узунлиги 5 м, ички диаметри 3 мм бўлган колонкада амалга оширилди.

Пирогаздаги углерод оксиди ва диоксидини аниқлаш бошқа ЛХМ-8МД хроматографда бажарилди. Колонка 600°C ҳароратда 4 соат давомида инерт газ оқимида қиздирилган СКТ кўмир билан тўлдирилди

Пирогаздаги водородни аниқлаш ЛХМ-8МД хроматографда, цеолит СаХ билан тўлдирилган узунлиги 1 м колонкада амалга оширилди. Газ-ташувчи (азот) сарфи - 3 л/соат, ажратиш вақти - 25°C. Дастлаб чўққи баландлигининг аралашмадаги водород фоиз миқдоридан боғлиқлигининг

калибрка графиги тузилди. Бу график маълум таркибли водород сақлаган газ таҳлили натижалари бўйича тузилди. Кейин график бўйича ўрганиладиган газдаги водород миқдори аниқланди.

Пиролизнинг суяқ маҳсулотлари қўйидаги тарзда таҳлил қилинди: фракцион таркиб ГОСТ 2177-66 бўйича аниқланди, зичлик пикнометр билан, йод сони Маргошес усули бўйича аниқланди.

Муллито-корундо ташувчи оммабоп материаллардан: электрокорунд ва каолиндан тайёрланади.

Илгари кўрсатилганидек, ташувчини куйдириш ҳарорати янада оширилиши кокс чиқишига деярли таъсир кўрсатмайди. Шундай қилиб, катализ-пиролиз учун ташувчини куйдириш оптимал ҳарорати сифатида 1400°C ҳароратни тавсия қилиш мумкин.

Хом-ашё - бензин фракцияси – унинг узок муддатли (48 соатдан ортиқ) тиндирилиши амалга ошириладиган омборхонадан печнинг конвекцион қисмидаги буғлатиш секциясига узатилади. Шу ернинг ўзида хом-ашё сарфидан 50-100 % масс. миқдоридаги сув буғи хом-ашё буғлари ҳароратигача қиздирилади, улар билан аралашиб, 600-640°C ҳароратгача қиздирилади ва реакцион қувурга келиб тушади.

Радиянт секция реакторида 770-790°C ҳароратда пиролиз амалга оширилади. Реактордан чиқишда маҳсулот жуфти совуқ конденсатни сачратиш йўли билан тоблантирилади, бирламчи сепаратор ва кожух-қувур иссиқлик алмашилиш қурилмаси орқали ўтади ва бу ерда 300-400°C гача совтилади. Кейин маҳсулотлар ҳаво иссиқлик алмашилиш қурилмаси, сепаратор орқали ўтади ва газсимон маҳсулотлар тармоғига келиб тушади. Пиролизнинг суяқ маҳсулотлари сувли конденсатдан қатрон тиндиргичда ажратилади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. 2017 йилда амалга оширилган асосий ишлар якуни ва Ўзбекистон Республикасини 2018 йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг энг устувор йўналишларига бағишланган Ўзбекистон Республикаси Президенти Ш.М.Мирзиёвнинг Мурожаатномаси.22 декабр, 2017 йил.
2. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси” тўғрисидаги Ўзбекистон Республикаси Президенти Ш.М.Мирзиёвнинг Фармони (“Халқ сўзи”, газетаси, 2017 йил, 8 февраль)
3. www.books.google.co.uz
4. www.portal.tpu.ru
5. www.search.rsl.ru
6. www.cyberleninka.ru
7. www.fizmathim.com
8. www.vunivere.ru
9. www.chem21.info
10. Баширов Р.Ф. Разработка и оптимизация процесса пиролиза углеводородного сырья на отработанном цеолитсодержащем катализаторе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Уфа, 2002. - 24 с.
- 11.www.geokniga.org
- 12.www.unn.ru
- 13.tekhnosfera.com
- 14.www.lib.tpu.ru
- 15.www.ruscastings.ru
- 16.www.wikipedia.org
- 17.www.twirpx.com
- 18.www.dtic.mil
- 19.www.nature.com

- 20. www.fizmathim.com
- 21. www.group.aib.ie
- 22. www.pubs.acs.org
- 23. www.naukarus.com
- 24. www.portal.tpu.ru
- 25. Ozawa V. Biachoff K.B. Coke Formation Kinetics on Silica-Alumina Catalyst, Ind. Eng. Chem. 2011
- 26. Voorhies A.I., Natl I. The formation of carbon in catalytic cracking. Petroleum Mews, 2011
- 27. www.pubs.acs.org
- 28. Ebrly P.E., Kimberlin C.N., Miller W.H. and Drushel V. Coke Formation on Silica-Alumina Cracking catalysts.-Ind. & Eng. Chem. 2010
- 29. www.onlinelibrary.wiley.com
- 30. Т.Н.Мухина, Н.Л.Барабанов, С.Е.Бабаш. Пиролиз углеводородного сырья. Москва 2012.

ИЛОВАЛАР