

**Normurot FAYZULLAYEV,**

Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti professori, Polimerlar kimyosi va kimyoviy texnologiya kafedrasini mudiri,

**Jonibek JAVHAROV,**

Samarqand davlat universitetining Kattaqo'rg'on filiali Aniq va tabiiy fanlar kafedrasini o'qituvchisi

**Nurbek ERGASHEV,**

Samarqand davlat universitetining Kattaqo'rg'on filiali Aniq va tabiiy fanlar kafedrasini o'qituvchisi.

E-mail: javharovjonibek844@gmail.com\

Tel: (93) 0030109

O'zR FA O'simlik moddalari kimyosi instituti

Alkaloidlar kimyosi laboratoriyasi yetakshi ilmiy

xodimi, k.f.d Sh.N.Jo'raqulov taqrizi asosida.

**SYNTHESIS OF ETHYLENE SERIES HYDROCARBONS FROM MONOCHLOROMETHANE**

## Annotation

Thermal analysis of the catalysts obtained for the pyrolysis process of methyl chloride was carried out in the Q-1500D derivatograph. The pore structure of the samples was studied using the low-temperature nitrogen adsorption method in the NOVA 1200 E device. The specific surface of the samples was determined by the BET method, and the average mesopore size was determined by the BJH method. The main products are C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> unsaturated hydrocarbons. There were also few by-products, mostly saturated open-chain hydrocarbons (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). To implement the process, the activity of catalysts such as YuKS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YuKS<sup>Fe</sup>), SiO<sub>2</sub> (YuKS<sup>Si</sup>), (YuKS<sup>Mg</sup>) was studied and the following order of activity was determined: YuKS<sup>Mg</sup> > YuKS<sup>Fe</sup> > YuKS<sup>Si</sup> > YuKS. As a result of the research, a technological scheme for producing monochloromethane and obtaining ethylene and propylene was created for the implementation of the process, and the results were analyzed.

**Purpose of work:** It consists in studying the technology of obtaining hydrocarbons of the molecular unsaturated ethylene series lower than monochloromethane.

**Key words:** methane, ethylene, propylene, pyrolysis, monochloromethane, silicon aluminum magnesium phosphate, hydrogen chloride, oxychlorination.

**СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА ИЗ МОНОХЛОРОМЕТАНА**

## Аннотация

Термический анализ полученных катализаторов процесса пиролиза хлористого метила проводили на дериватографе Q-1500D. Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200 E. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ, средний размер мезопор – методом ВДН. Основная продукция – ненасыщенные углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Также было мало побочных продуктов, в основном насыщенных углеводородов с открытой цепью (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Для реализации процесса была изучена активность таких катализаторов, как ЮКС, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЮКС<sup>Fe</sup>), SiO<sub>2</sub> (ЮКС<sup>Si</sup>), (ЮКС<sup>Mg</sup>) и определен следующий порядок активности: ЮКС<sup>Mg</sup> > ЮКС<sup>Fe</sup> > ЮКС<sup>Si</sup> > ЮКС. В результате исследований создана технологическая схема получения монохлорметана и получения этилена и пропилена для реализации процесса и проанализированы результаты.

**Цель работы** – изучение технологии получения углеводородов низкомолекулярного непредельного ряда этилена из монохлорметана.

**Ключевые слова:** метан, этилен, пропилен, пиролиз, монохлорметан, кремний-алюминий-магниевый фосфат, хлористый водород, оксихлорирование.

**ETILEN QATORI UGLEVODORODLARINI MONOXLORMETANDAN SINTEZ QILISH**

## Annotasiya

Ishda metilxloridning piroliz jarayoni uchun olingan katalizatorlarning termal tahlili Q-1500D derivatografida o'tkazildi. Namunalarning g'ovak tuzilishi NOVA 1200 E moslamasida past haroratli azot adsorbsiyasi usuli bilan o'rganildi. Namunalarning o'ziga xos yuzasi BET usuli bilan o'rtacha mezog'ovak kattaligi esa BJH usuli bilan ishlab chiqilgan. Asosiy mahsulotlar C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> to'yinmagan uglevodorodlardir. Qo'shimcha mahsulotlar kam bo'lib asosan to'yingan ochiq zanjirli uglevodorodlar (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ham hosil bo'ldi. Jarayonni amalga oshirish uchun YuKS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YuKS<sup>Fe</sup>), SiO<sub>2</sub> (YuKS<sup>Si</sup>), (YuKS<sup>Mg</sup>) kabi katalizatorlarning faolligi o'rganildi va aktivlik bo'yicha quidagi ketma-ketlik aniqlandi: YuKS<sup>Mg</sup> > YuKS<sup>Fe</sup> > YuKS<sup>Si</sup> > YuKS. Tadqiqotlar natijasida jarayonni amalga oshirish uchun monoxlormetan ishlab chiqarish va etilen va propilen olishning texnologik sxemasi tuzildi va natijalar tahlili olib borildi.

**Ishning maqsadi:** Monoxlormetandan quyi molekulyar to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarni olish texnologiyasini o'rganishdan iborat.

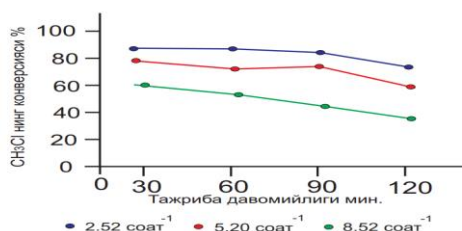
**Kalit so'zlar:** metan, etilen, propilen, piroliz, monoxlormetan, silikoaluminomagniyfosfat, vodorod xlorid, oksixlorlash.

**Kirish.** Tabiiy gazni monoxlormetanga qisman oksidlanish jarayonining eng muhim kamchiliklari metanni monoxlormetanga aylantirish uchun qoniqarli tanlab ta'sir etuvchanligilikka erishish uchun kislorodning past boshlang'ich konsentratsiyasini (3%) ushlab turish zarurati hisoblanadi, bu esa qoniqarli konversiyaga erishishning iloji yo'qligiga olib keladi. Oxirgi jarayonlar, [1-5] ga ko'ra, reaksiya 90% tanlab ta'sir etuvchanligilik bilan davom etadi [6,7]. Bugungi kunga kelib, monoxlormetanni to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarga aylantirish bo'yicha eng yaxshi ma'lumotlar [8-11] da keltirilgan. Agar biz ushbu ma'lumotlarga tayanadigan bo'lsak, o'tkazilgan jarayonlarda monoxlormetandan-etilen 48%, propilen - 33%, butilenlar - 10% unum bo'lishi mumkin bo'ladi [12]. Mavjud adabiyot ma'lumotlari dimetilefirdan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlarni ishlab chiqarish jarayoni monoxlormetandan ko'ra samaraliroq ekanligini ko'rsatadi [13-18]. Dimetilefiring modifikatsiyalangan YuKSda 450°C da konversiyasi 100%, to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar ya'ni etilen va propilenlar uchun tanlab ta'sir etuvchanlik 83,6%, shu jumladan C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 5,8%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - 46,7% [19,20]

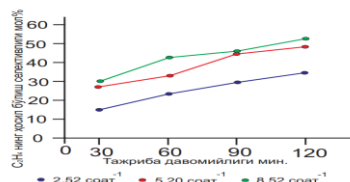
**Tajriba qismi.** Metilxlorid molekularini katalitik piroliz qilish bo'yicha tajribalar oqimli reaktorda olib borildi (katalizator fraksiyalarining o'lchami 2-4 mm) jarayon 400-460°C da, metilxlorid molekularining hajmiy tezligi 500-2500 soat<sup>-1</sup> bo'lganda, odatdagi atmosfera bosimida o'tkazildi. Reaksiyaning asosiy mahsulotlari C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> to'yinmagan ya'ni qo'sh bog' saqlagan uglevodorodlar bo'lib, qo'shimcha mahsulot sifatida kam miqdorda C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> to'yingan ochiq zanjirli uglevodorodlar ham hosil bo'ladi.

Metilxlorid molekularining pirolizi bo'yicha tajribalar qat'iy katalizator qatlami (fraksiyasi 2-3 mm) bo'lgan metilxlorid molekularini katalitik piroliz jarayonini amalga oshirish uchun mo'ljallangan reaktor yordamida amalga oshiriladi. Jarayon 420 va 440°C haroratda, atmosfera bosimida, amalga oshiriladi Metilxloridning piroliz mahsulotlarini sifatini va miqdoriy tahlil qilish uchun LXM-80 (issiqlik o'tkazuvchanligi bo'yicha detektor) va "Kristall 4000" (alanga ionizatsion detektorli) xromatograflaridan foydalanildi. Olingan katalizatorlarning termal tahlili Q-1500D derivatografida o'tkazildi. Namunalarning g'ovak tuzilishi NOVA 1200 E moslamasida past haroratli azot adsorbsiyasi usuli bilan o'rganildi. Namunalarning o'ziga xos yuzasi BET usuli bilan o'rtacha mezog'ovak kattaligi esa BJH usuli bilan ishlab chiqilgan. Ommaviy katalizatorlarning tayyorlangan namunalarning fazaviy tarkibi monoxromatik CuK<sub>α</sub>-nurlanishida DRON-4 diffraktometridan foydalangan holda rentgen-fazaviy tahlil usulida o'rganildi.

**Tajriba natijalari va ularning muhokamasi.** Havosiz joyda yuqori haroratda qizdirish jarayoni tarkibida magniy fosfat saqlovchi yuqori kremniyli (YuKS) tipidagi silikoaluminofosfat katalizatorining suyuq qatlamli metilxloridni pirolizlash jarayonini amalga oshirish uchun mo'ljallangan reaktorida taxminan 470°C haroratda va 2-3 atm bosimda amalga oshiriladi. Havosiz joyda yuqori haroratda qizdirish jarayonida xlorometanlarning parchalanishi tufayli katalizator doimiy ravishda karbonlanadi.



**1-rasm.** YuKS da monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C da CH<sub>3</sub>Cl konversiyasining monoxlormetanning massaviy berilish tezligiga qarab o'zgarishlar dinamikasi.



**2-rasm.** YuKSda monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C da C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi monoxlormetanning massaviy berilish tezligiga qarab o'zgarish dinamikasi

Monoxlormetanning yuqori haroratda va havosiz joyda qizdirish jarayonida etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishga ta'sir qiluvchi asosiy omil katalizatorning deaktivatsiyasi darajasi bo'lib, u to'g'ridan-to'g'ri jarayon sharoitlariga bog'liq: harorat, monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorning ishlash muddati va monoxlormetanning massa oqimi.

YuKS monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorida 430°C haroratda va monoxlormetanning massaviy berilish tezligi 3,6-4 soat<sup>-1</sup> bo'lganida monoxlormetanning konversiyasi ~70-80%, etilen ~50-54% hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi ko'rsatilgan.

Har bir monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlari olish uchun tanlangan katalizator qatlamining chiqish joyidagi harorat, 400-420°C, kislorod yetkazib berish orqali nazorat qilinadi. Kislorodning past konsentratsiyasi uglerod oksidi hosil bo'lishini kamaytiradi va monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlari olish uchun tanlangan katalizator qatlamida kislorodning deyarli to'liq faollashishi oldindan belgilangan haroratdan oshib ketishiga yo'l qo'ymaydi. 10 atm monoxlormetandan to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarini olish uchun mo'ljallangan reaktordagi bosim keyingi bosqichda 10 atm bosim uchun mo'ljallangan grafit issiqlik almashinuvi uskunasiidan foydalanganda tanlangan.

Rekuperativ issiqlik almashtirgich orqali metanni havo kislorodi ishtirokida vodorod xlorid ta'sirida katalitik oksidlanishning reaksiya gazi kondensatsiyani tozalash ustuniga kiradi, unda xlorid kislota bir vaqtning o'zida reaksiya gazidan kondensatsiyalanadi va reaksiya suvini olib tashlash uchun rektifikatsiya qilinadi. Bunda rektifikatsiya qilish uchun reaksiya gazidan suvning kondensatsiyalanish issiqligi va undagi reaksiyaga kirishmagan vodorod xloridning erishi ishlatiladi. Keyinchalik, reaksiya gazi monoxlormetanning asosiy qismini (80% dan ortiq) kondensatsiya qilish uchun issiqlik almashtirgichlarda minus 35-40°C haroratgacha sovutiladi. Bunday holda, qolgan namlik issiqlik almashinuvi yuzasida muzlaydi. Shuning uchun vaqti-vaqti bilan issiqlik almashinuvi namlikni muzdan tushirish va zaxira issiqlik almashtirgichlarga o'tish uchun sozlanishi kerak. Monoxlormetandan tozalangan reaksiya gazi metanni havo kislorodi ishtirokida vodorod xlorid ta'sirida katalitik oksidlanish uchun qayta ishlanadi. Reaksiya gazining bir qismi (inertlarni N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) olib tashlash uchun puflanadi.

Tozalash tarkibida taxminan 55% metan, 9,5% CO va 7,5% H<sub>2</sub> bo'lganligi sababli, bug' ishlab chiqarish maqsadida yonish uchun yuboriladi.

Absorbsiya ustunining pastki qismidagi xlororganik birikmalar desorbsiya ustuniga yuboriladi, u yerda erigan monoxlormetan distillanadi. Kubdagi haroratni pasaytirish uchun ustundagi bosim 9 atmgacha kamayadi. Qayta tiklangan xlororganik birikmalar nasos bilan rekuperativ issiqlik almashtirgich orqali absorberning yuqori plastinkasiga yetkazib beriladi.

Desorbsiya kolonnasida distillangan monoxlormetan, chuqur sovutish natijasida kondensasiyalangan xlorometanlar bilan birga va gidrogenlash jarayonida reaksiyaga kirishmagan xlorometanlarni qayta ishlash uchun erigan gazni tozalash ustuniga yuboriladi. Ushbu ustunning pastki qismidan xlorometan keyingi ustunga oqib o'tadi, u erda yuqoridan monoxlormetan olinadi, havosiz joyda yuqori haroratda qizdirib parchalash uchun beriladi va pastdan metilenxlorid, xloroform va uglerod tetraxlorid olinadi va to'yinmagan etilen qatori uglevodorodlarini olish uchun mo'ljallangan reaktoriga beriladi.

#### **Xulosa.**

1. Monoxlormetanni havosiz joyda va yuqori haroratda parchalash uchun tanlangan katalizatorga maksimal yuklanganda ( $8,52 \text{ soat}^{-1}$ ), tajribaning 120-daqiqasida etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi 54 mol% ga etadi.

2. Etilen hosil bo'lishining tanlab ta'sir etuvchanligi tajriba davomiyligiga bog'liqligi o'rganildi.

3. Jarayon tajriba zavodida monoxlormetanni pirolizlash uchun mo'ljallangan reaktordagi sinovdan o'tkazildi, bu esa uni sanoat dizayni uchun tavsiya qilish imkonini berdi.

#### **ADABIYOTLAR**

1. Treger Yu.A., Rozanov V.N. Polucheniye xlororganicheskix soyedineniy na osnove dno uglerodnykh molekul. // *Uspexi ximii*, 1989. -T. 58. -V.1. -S. 138.
2. Rozanov V.N., Treger Yu.A. Razrabotka prosessov polucheniya xlorometanov. // *Nauchnyye trudy NII «Sintez»*. -M., 1996. -S. 176.
3. Chen J.Q., Vora B.V. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process. // 7<sup>th</sup> Natural Gas conversion Symposium. Dalian, China, June 6-10. -2004. -abs. 1-01-071.
4. Zhao T-S., Takemoto T., Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5 // *Catalysis Communications*. -2006.-V.7.-P. 647.
5. Shevchuk V.U., Abadjev S.S., Pzix I.P., Krupey T.I. Polucheniye nepredelnykh uglevodorodov iz metana cherez metilxlorid. // *Ximiya tverdogo topliva*. -1993. -№ 2. -S. 89.
6. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Timoshenko A.V. Polucheniye nizshix olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz xloristogo metila // *Gazoximiya*, 2010, № 2. S. 44–50.
7. Wei Y., Zhang D., Liu Z., Su B-L. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR. // *Journal of Catalysis*. -2006. -V. 238. -P. 46.
8. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Lunkov S.A., Murashova O.P., Dasayeva G.S. Kataliticheskii piroliz metilxlorida dlya polucheniya etilena i propilena. // *Kataliz v promyshlennosti*, 2009. -№ 2. -S. 14.
9. Moiseyev I.I. Gaz i etilen. Alternativa nefti – yest // *Chem. J. (Ximicheskii jurnal)*. 2008. № 4. S. 28–31.
10. Wei Y., Zhang D. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and in situ FTIR // *J. Catal.* 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
11. Svelle S., Aravinthan S., Bjørgen M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // *J. Catalysis*. 2006. V. 241. № 2. P. 243–254.
12. Wei Y., Zhang D. Methyl halide to olefins and gasoline over zeolites and SAPO catalysts: A new route of MTO and MTG // *Chin. J. Catal.* 2012. V. 33. № 1. P. 11–21.
13. Wei Y., Zhang D., Xu L., Chang F. Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins // *Catalysis Today*. 2008. V. 131. P. 262–269.
14. Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdehfar S., Asadi M., Feng Y.Z. // Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // *Appl. Catal. A:General*. 2009. V. 364. P. 48–56
15. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Flid M.R. Kataliticheskii spsob pererabotki metana. // *Zayavka № 2008115140/04 (016915) ot 22.04.2008 g.*
16. Treger Yu.A., Rozanov V.N., Timoshenko A.V. Polucheniye nizshix olefinov iz prirodnogo gaza cherez sintez i piroliz xloristogo metila // *Gazoximiya*, 2010, № 2. S. 44–50.
17. Aslanov, S.C., Buxorov, A.Q., Fayzullayev, N.I. Catalytic synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkenes from dimethyl ether // *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 202, 69(4), str. 67–75
18. Fayzullaev N. I. et al. Catalytic change of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes // *International Journal of Control and Automation*. – 2020. – T. 13. – №. 2. – S. 827-835.
19. Omanov, B.S., Fayzullaev, N.I., Xatamova, M.S. Vinyl acetate production technology // *International Journal of Advanced Science and Technology*, 2020, 29(3), str. 4923–4930
20. Tursunova, N.S., Fayzullaev, N.I. Kinetics of the reaction of oxidative dimerization of methane // *International Journal of Control and Automation*, 2020, 13(2), str. 440–446.