

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

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

**НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЗИБ ОЛИШ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ
йўналиши**

НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

ТОШКЕНТ -2016

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

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

**НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЗИБ ОЛИШ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ
йўналиши**

“НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ”

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Тузувчи: т.ф.н., доц. М.Қ.Назарбеков

ТОШКЕНТ -2016

Мазкур ўқув-услубий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2016 йил 6 апрелидаги 137-сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчи: ТДТУ, “Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси” кафедраси доценти т.ф.н М.Қ.Назарбеков

Такризчи: Канада University College of Cape Breton PhD Prof.J.W.Bailey

Ўқув -услубий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 2016 йил _____даги ____-сонли қарори билан нашрга тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

<u>I.. Ишчи дастур</u>	3
<u>II.. Модулни ўқитишида фойдаланиладиган интрефаол таълим методлари</u> ...	10
<u>III. Назарий машғулот материаллари</u>	14
<u>IV. Амалий машғулот материаллари</u>	44
<u>V. Кейслар банки</u>	55
<u>VI. Мустақил таълим мавзулари</u>	57
<u>VII. Глоссарий</u>	58
<u>VIII. Адабиётлар рўйхати</u>	61

I. ИШЧИ ДАСТУР

Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 12 июндаги “Олий таълим муассасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПФ-4732-сон Фармонидаги устувор йўналишлар мазмунидан келиб чиқсан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш хамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қиласди

Ушбу дастурда нефтни, табиий газларни ва газоконденсатларни қайта ишлаш технологияси ҳақида назарий ва амалий машғулотларнинг мазмунини ёритилган бўлиб, нефтни, газоконденсатни ва йўлдош хамда табиий газларни қайта ишлаш, бирламчи ва иккиламчи нефтни қайта ишлашни кўриб чиқиши муаммолари баён этилган.

Модулнинг мақсади ва вазифалари

“Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси” модулининг **мақсади** – соҳа фанларининг долзарб муаммолари, ривожлантириш тенденциялари ва соҳадаги илғор хориж тажрибаларни ёритиш орқали тингловчиларнинг мутахассисликка оид билим, кўникма ва малакаларини такомиллаштиришга қаратилган.

“Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси” модулининг **вазифаси** - йўналиши фанларини ривожлантириш масалаларига оид назарий маълумотлар бериш; йўналиш фанларини ўқитишига инновацион ёндашувни шакллантириш, мутахассислик фанлари ўқитувчиларининг илмий-услубий фаолиятини ривожлантириш, таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграциясини таъминлашга оид назарий билим ва амалий кўникмаларини такомиллаштириш.

Модул бўйича тингловчиларнинг билими, кўникмаси, малакаси ва компетенцияларига қўйиладиган талаблар

“Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси” модулини ўзлаштириш жараёнида амалга ошириладиган масалалар доирасида:

Тингловчи:

- кимёвий ва механик технологияларни;
- Ўзбекистон Республикасида нефть-газни қайта ишлаш саноатининг ривожланиш тенденцияларини;
- кимёвий реакторларнинг туркумларини;
- кимё технологияларининг асосий тушунчалари ва таърифларини **билимларга эга бўлиши.**

Тингловчи:

- нефть ва газ конларини ишга туширишда замонавий техника ва технологияларни қўллаш;
- агрегатларни йириклиштириш ва улар ишларини интенсивлаштириш;
- жараёнларни механизациялаш ва автоматлаштириш;
- даврий жараёнларни узлуксиз жараёнларга алмаштириш;
- технологик ва мувозанат жараёнларини баҳолаш;
- нефть ва газни қайта ишлаш соҳасидадаги янги инновацион ва прогрессив технологияларни таълим жараёнига татбиқ этиш;
- чиқиндисиз ишлаб чиқариш технологиясини яратиш;
- хом-ашё ва энергия бўйича сарфланиш коэффициентини аниқлаш бўйича **кўникма ва малакаларини эгаллаши**;

Тингловчи:

- нефть ва газни қайта ишлаш саноатининг замонавий ускуналарини танлаб олишнинг умумий принципларидан фойдаланиш;
- агрегатларни йириклиштириш ва улар ишларини интенсивлаштиришнинг илфор усулларини ишлаб чиқиши;
- жараёнларни механизациялаш ва автоматлаштиришнинг илфор усулларини ишлаб чиқиши **компетенцияларига** эга бўлиши лозим.

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

“Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси” курси маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Курсни ўқитиши жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва электрон-дидактик технологиялардан;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, ақлий ҳужум, гурухли фикрлаш, кичик гурухлар билан ишлаш, коллоквиум ўтказиш, ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

Модулнинг ўқув режадаги бошқа модуллар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

Модул мазмуни ўқув режадаги “Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси”, “Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси йўналиши фанларини ўқитишининг долзарб муаммолари”, “Ахборот технологиялари ва интернет асослари”, “Олий таълим педагогикаси ва психологияси”, “Педагогик маҳорат ва педагогик технологиялар” ўқув модуллари билан узвий боғланган.

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

Модулни ўзлаштириш орқали тингловчилар Нефть ва газни қайта ишлаш технологияларини, амалда қўллаш ва баҳолашга доир касбий компетентликка эга бўладилар.

Модул бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўқув юкламаси, соат					
		Аудитория ўқув юкламаси					
		Ҳаммаси	жами	Жумладан:			Мустакил таълим
				Назарий	Амалий машғулот	Кўчма машғулот	
1	Нефть ва газ таркиби ва кимёси	8	8	4	4		
2	Нефтни қайта ишаш	8	6	2	4		2
3	Табиий газни қайта ишлаш	4	4	4			
Ҳаммаси		24	22	14	8		2

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1 - мавзу: Нефтни қайта ишаш

Нефтни бирламчи ҳайдаш қурилмалари. Нефтни иситиш қурилмалари. Қурилма нефтни 350⁰C гача қайнавчи дистиллатларни ажратиб олиниши. Қурилма нефтни тўла, чуқур қайта ишлашга мўлжалланганлиги. Атмосфера – вакуум қувурчали қурилмалар.

2- мавзу: Нефть ва газ кимёси

Нефть маҳсулотлари ва уларнинг маълум фракциялари асосида синтетик маҳсулотлар олишда турли кимёвий жараёнларнинг технологиялари ва шу билан бирга эса улар амалга оширилиши мумкин бўлган қурилма ва ускуналар ҳамда эса уларнингш ишлатиш шартлари ўрганилади.

3-мавзу: Табиий газни қайта ишлаш

Газ маҳсулотлари ва уларнинг маълум фракциялари асосида синтетик маҳсулотлар олишда турли кимёвий жараёнларнинг технологиялари ва шу билан бирга эса улар амалга оширилиши мумкин бўлган қурилма ва ускуналар ҳамда эса уларнингш ишлатиш шартлари ўрганилади. Мазкур материаллар дастлаб таъбиий газни қайта ишлашга тайёрлаш, уларни қайта ишлаш қурилмалари ҳамда дастлабки босқичда намсизлаштириш ва кейинги босқичларда тўлиқ қуритиш ишларини амалга оширш бўйича амалга

оширилади. Табиий газни адсорбция усулида қўшимча махсулотлардан тозалаш, кейинчи босқичда эса кимёвий қайта ишлашга юбориш маслаларини ўрганишга йўналтирилга бўлади.

АМАЛИЙ МАШГУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот:

Нефтни фракцияларга ажратиш қурилмаларини материал балансини тузиш

Нефть ва газни бирламчи қайта ишлаш. Атмосфера трубкали ва атмосфера вакуум трубкали қўрилмада қайта ишлаш, бензин, керосин, дизель ёнилғиси, мазут, енгил, ўрта ва оғир дистиллатлар, гудрон ва ярим гудрон, дистиллатларни иккиласми ҳайдаш ва тозалаш усувлари.

Материал ва иссиқлик ҳисоблари. Калонналар бир хил меёрда ишлаши. Кетаётган хом-ашё ва иссиқлик оқимларининг йигиндиси. Тенг бўлган шароитлар учун қўлланилади.

2-амалий машғулот:

Каталитик риформинг қурилмасининг ректорлари сонини ва уларнинг ўлчамларини аниқлаш

Каталитик риформинг қурилмалари. Нефтни қайта ишлаш заводларининг кераклилиги, асосий мақсад ва вазифалари. Бензин фракцияларини ароматик углеводородлар билан бойитишнинг кимёвий усувлари, дегидроташли цикллаш, деалкиллаш, депарафинлаш, изомерлаш жараёнлари. Қурилмаларда паст октанли бензин фракциялари асосида уларинг таркибини мақсадли реформасини амалга ошириб улар асосида юқори октанли кўрсаткичига эга бўлган автомобиль бензинларини олиниши ва қўлланилиши.

ТАЪЛИМНИ ТАШКИЛ ЭТИШ ШАКЛЛАРИ

Таълимни ташкил этиш шакллари аниқ ўқув материали мазмунни устида ишлаётганда ўқитувчини тингловчилар билан ўзаро ҳаракатини тартиблаштиришни, йўлга қўйишни, тизимга келтиришни назарда тутади.

Модулни ўқитиш жараёнида қуйидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот;
- мустақил таълим.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- гурӯхли (кичик гурӯхларда, жуфтликда);
- якка тартибда.

Жамоавий ишлаш – Бунда ўқитувчи гурухларнинг билиш фаолиятига раҳбарлик қилиб, ўқув мақсадига эришиш учун ўзи белгилайдиган дидактик ва тарбиявий вазифаларга эришиш учун хилма-хил методлардан фойдаланади.

Гурухларда ишлаш – бу ўқув топширигини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик гурухларда ишлашда (2 тадан – 8 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиш методига кўра гурухни кичик гурухларга, жуфтликларга ва гурухларора шаклга бўлиш мумкин. *Бир турдаги гуруҳли иши ўқув гурухлари учун бир турдаги топширик бажаришни назарда тутади. Табақалашган гуруҳли иши гурухларда турли топшириқларни бажаришни назарда тутади.*

Якка тартибдаги шаклда - ҳар бир таълим олувчига алоҳида-алоҳида мустақил вазифалар берилади, вазифанинг бажарилиши назорат қилинади.

БАҲОЛАШ МЕЗОНИ

№	Баҳолаш мезони	Баллар	Максимал балл
1	Кейс	1.5 балл	
2	Мустақил иш	1 балл	2.5

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТРЕФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ.

“SWOT-таҳлил” методи

Методнинг мақсади: мавжуд назарий билимлар ва амалий тажрибаларни таҳлил қилиш, таққослаш орқали муаммони ҳал этиш йўлларни топишга, билимларни мустаҳкамлаш, тақорлаш, баҳолашга, мустақил, танқидий фикрлашни, ностандарт тафаккурни шакллантиришга хизмат қиласи.



Мисол:: Паст хароратли сепарациялаш

S	Паст хароратда оғир углеводородларни юқори самарали ажралиб олиниши	1. Пентан ва ундан оғир бўлган углеводородлар 100% ажралади 2. Пропан ва бутанни ажралиш коэффициенти 95-98% гача етади
W	Паст хароратда олиб бориладиган жараён юқори босимда кетиши	1. Жараён юқори босим остида олиб борилади (7- МПа) 2. Жараён учун компрессорлар ўрнатилиши талаб қилинади
O	Ёқилғини ажратиб олиш қурилмасининг имкониятлари	3. Қимматбахо бўлган компонентларни тўлиқ ажратиб олиб, ёқилғиларга бўлган эҳтиёж қондирилади
T	Ёқилғини ажратиб олиш қурилмасини қўллашдаги тўсиқлар	4. Жараёнларни тадбиқ этиш учун маблағлар сарф қилиш талаб қилинади

Хулосалаш» (Резюме, Веер) методи

Методнинг мақсади: Бу метод мураккаб, кўптармоқли, мумкин қадар, муаммоли характеридаги мавзуларни ўрганишга қаратилган. Методнинг моҳияти шундан иборатки, бунда мавзунинг турли тармоқлари бўйича бир хил ахборот берилади ва айни пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва заарлари бўйича ўрганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантиқий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга ҳамда ўқувчиларнинг мустакил ғоялари, фикрларини ёзма ва оғзаки шаклда тизимли баён этиш, ҳимоя қилишга имконият яратади. “Хулосалаш” методидан маъруза машғулотларида индивидуал ва жуфтликлардаги иш шаклида мавзу юзасидан билимларни мустаҳкамлаш, таҳлили қилиш ва таққослаш мақсадида фойдаланиш мумкин.

Методни амалга ошириш тартиби:



тренер-ўқитувчи иштирокчиларни 5-6 кишидан иборат кичик гурӯхларга ажратади;



тренинг мақсади, шартлари ва тартиби билан иштирокчиларни таништиргач, ҳар бир гурӯхга умумий муаммони таҳлил қилиниши зарур бўлган қисмлари туширилган тарқатма материалларни



ҳар бир гурӯх ўзига берилган муаммони атрофлича таҳлил қилиб, ўз мулоҳазаларини тавсия этилаётган схема бўйича тарқатмага ёзма баён қиласди;



навбатдаги босқичда барча гурӯхлар ўз тақдимотларини ўтказадилар. Шундан сўнг, тренер томонидан таҳлиллар умумлаштирилади, зарурий ахборотлр билан тўлдирилади ва мавзу

Мавзуга қўлланилиши:

Нефть ва газни қайта ишлаш технологияси

Бирламчи қайта ишлаш		Иккиламчи қайта ишлаш		Газни қайта ишлаш	
Афзаллиги	Камчилиги	Афзаллиги	Камчилиги	Афзаллиги	Камчилиги

Хулоса:

«ФСМУ» методи

Технологиянинг мақсади: Мазкур технология иштирокчилардаги умумий фикрлардан хусусий хulosалар чиқариш, таққослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хulosалаш, шунингдек, мустақил ижодий фикрлаш кўникмаларини шакллантиришга хизмат қиласди. Мазкур технологиядан маъруза машғулотларида, мустаҳкамлашда, ўтилган мавзуни сўрашда, уйга вазифа беришда ҳамда амалий машғулот натижаларини таҳлил этишда фойдаланиш тавсия этилади.

Технологияни амалга ошириш тартиби:

- қатнашчиларга мавзуга оид бўлган якуний хulosса ёки ғоя таклиф этилади;
- ҳар бир иштирокчига ФСМУ технологиясининг босқичлари ёзилган қоғозларни тарқатилади:



- иштирокчиларнинг муносабатлари индивидуал ёки гурӯҳий тартибда тақдимот қилинади.

ФСМУ таҳлили қатнашчиларда касбий-назарий билимларни амалий машқлар ва мавжуд тажрибалар асосида тезроқ ва муваффақиятли ўзлаштирилишига асос бўлади.

Мавзуга қўлланилиши:

Фикр: “Амалда нефтдан ажралётган йўлдош газларни факелда ёқиб юборилмоқда”.

Топшириқ: Мазкур фикрга нисбатан муносабатингизни ФСМУ орқали таҳлил қилинг.

“Ассесмент” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод таълим олувчиликнинг билим даражасини баҳолаш, назорат қилиш, ўзлаштириш кўрсаткичи ва амалий кўникмаларини текширишга йўналтирилган. Мазкур техника орқали таълим олувчиликнинг билиш фаолияти турли йўналишлар (тест, амалий кўникмалар, муаммоли вазиятлар машқи, қиёсий таҳлил, симптомларни аниқлаш) бўйича ташҳис қилинади ва баҳоланади.

Методни амалга ошириш тартиби:

“Ассесмент” лардан маъзуза машғулотларида талабаларнинг ёки қатнашчиларнинг мавжуд билим даражасини ўрганишда, янги маълумотларни баён қилишда, семинар, амалий машғулотларда эса мавзу ёки маълумотларни ўзлаштириш даражасини баҳолаш, шунингдек, ўз-ўзини баҳолаш мақсадида индивидуал шаклда фойдаланиш тавсия этилади. Шунингдек, ўқитувчининг ижодий ёндашуви ҳамда ўқув мақсадларидан келиб чиқиб, ассесментга қўшимча топшириқларни киритиш мумкин.

Намуна. Ҳар бир катакдаги тўғри жавоб 5 балл ёки 1-5 балгача баҳоланиши мумкин.



Тест

- 1. Кам олтингугурт бирикмали нефтьда олтингугуртнинг микдори неча %ни ташкил этади?
 - A. 0,5
 - B. 1,5
 - C. 3,0



Қиёсий таҳлил

- Нефть ер остида қандай усуllар билан қазиб олинади?



Тушунча таҳлили

- АТ қисқармасини изоҳланг...



Амалий қўникма

- Калоннанинг материал балансини хисобланг?

III. НАЗАРИЙ МАШГУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-мавзу: Нефт газ таркиби ва кимёси

Режа:

1. Нефт ва табий газниниг таркиби
2. Парафинлар
3. Олефинлар
4. Ароматика

Таянч сўз ва иборалар: Термик жараёнлар, пиролиз, термик крекинг, кокслаш, жараёнлар механизми, технологиялари, жиҳозлари, термокаталитик жараёнлар, углеводородларни ўзгариши, каталитик крекинг, гидрокрекинг, гидротозалаш, гидрирлаш, дегирирлаш, термо- ва гидродеалкиллаш, оксидлаш, жараёни механизми, занжирни ҳосил бўлиши, давом этиши ва узилиши, спирт, альдегид, кетон, кислота ангидрид, эфирлар, углеводород газлар, уларни қайта ишлаш метан, этан, пропан, бутанлар, қуи ҳароратли сепарация, конденсация, абсорбция, адсорбция ва ректификация.

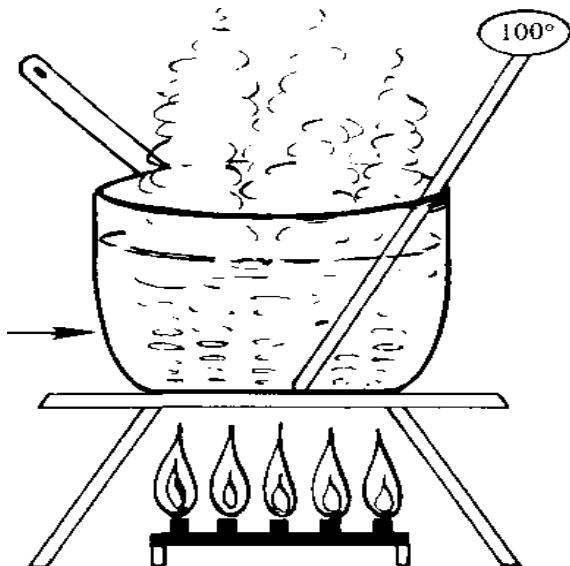
НЕФТ ВА ТАБИЙ ГАЗНИНИГ ТАРКИБИ 1*

Нефт хом ашёси дегани нима? Бу саволга жавоб беришдан аввал, нефтнинг узи нималигини аниклаб олишимиз керак. Нефт бир эмас балки бир канча кимёвий бирикмалар аралашмасидан иборот суюклик. Нефт қиздирилганда унинг холатини тавсифловчи хусусиятлари (хоссалари) намоён булади. Агар нефт кайнаш ҳароратига кадар қиздирилса ва уни шу холатда сақлаб турилса у буткул парчаланиб (бугланиб) кетмайди.

Солишириш учун, масалан, сувни кўриб чиқамиз. Сув солинган идишни 212°F (100°C) градусгача қиздириб, ҳароратни сақлаб турсак, сув қайнай бошлайди ва аста секин бугланади.

Агар сув солинган идишда термометр бўлса, сиз охирги сув томчиларинининг буғланишдан олдин хам ҳарорат 212°F (100°C) атрофида сақланиб қолганини кўрамиз. Бунга сабаб, H_2O таркибли кимёвий бирикма сув айнан 212°F (100°C) қайнайди. Тексликдаги атмосфера босими остида сувнинг қайнаш ҳарорати 212°F (100°C) ва ундан кам хам, кўп хам бўлмайди.

1* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-13 бет



1-расм. Сувнинг қайнаш харорати 212 °F (100 °C)

Юқорида қайд этиб ўтканимиздек, нефт бир эмас, балки бир нечта минг турдаги кимёвий бирикмаларо аралашмасидир. Уларни баъзилари жуда оддий, масалан, CH_4 (метан), баъзилари эса мураккаб, масалан $\text{C}_{35}\text{H}_{50}$. CH_4 and $\text{C}_{35}\text{H}_{50}$. Формулалари кимёгарларга тушунарли бўлган аниқ кимёвий бирикмаларга тегишли шифирлардирнефт таркибиға кирувчи кўпгина кимёвий бирикмалар углеводородлар деб аталиб, углерод ва водороднинг аниқ комбинацияларидан ташкил бўлган атомлардан иборат.

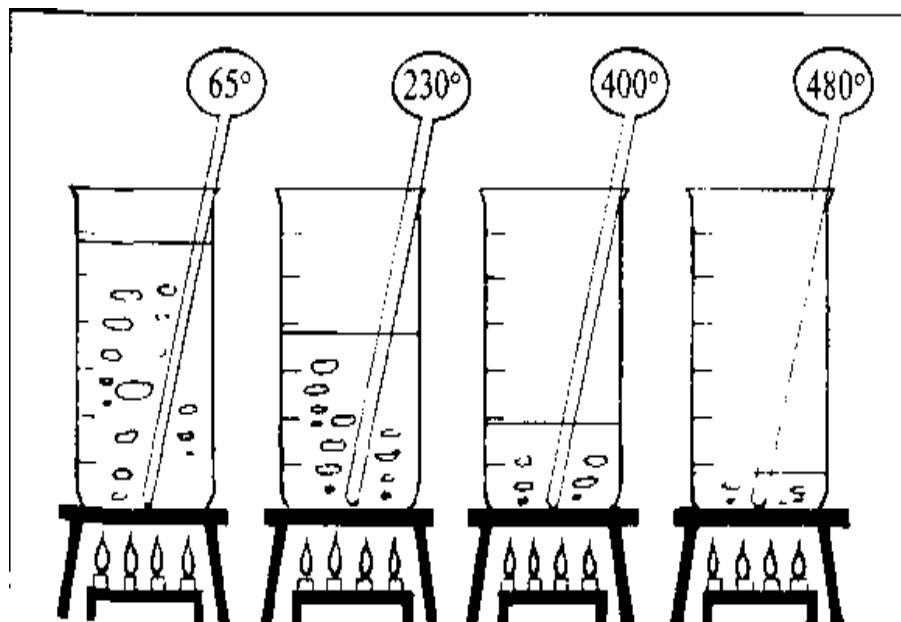
Нефт таркибидаги углерод -83-87%, водород -11-15% ни ташкил этади. Кўшимча бирикмалар холида кислород, азот ва олтингугурт бўлиши мумкин. Нефт хом ашёси ва даҳайдаш маҳсулотларида парафин, нафтен, ва арамотик углеводородлар ёки уларнинг аралашмаси учрайди. Нефт ер қобигининг 500-5000 метр чуқурлигига жойлашган бўлиб, асосий қисми 800-2500 метрдан насослар ёрдамида қазиб олинади. Нефт қудуги қазилганда ундан нефт нефтда эриган ёки биргаликда мавжуд бўлган газларнинг босими таъсирсда ер юзасига фонтан холида отилиб чиқади. Кейинчалик босим пасаяди в анефт компрессор орқали тортиб олинади. Қазиб олинаётган 1 тонна нефт ўзи билан $50\text{-}100\text{m}^3$ газ, 200-300 кг сув, 10-15кг минерал туз ва чиқиндилар бирга олиб чиқади.

Сув ва туз миқдори камайтирилган нефт қайта ишлаш заводларига юборилади. Турли конлардан олинаётган нефт таркиби бўйича бир биридан фарқ қиласи. Юқорида айтилгандек, нефтда турли молекулар оғирликдаги углеводородлар мавжуд. Шуниси кизикки. Уларнинг хар бири ўз қайнаш

1* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-14 бет

хароратлари билан тафсифланади. Нефтнинг физик хосасидан нефтни қайта ишлаш саноатида унумли ва нисбатан кенг миқёсда фойдаланилади.

Тушунарли бўлиши учун 1 расмда кўрсатилган идишнинг олиб, унинг ўртача зичликдаги нефт билан тўлдирамиз. Сўнгра нефт солинган идишнинг газ алангасида қиздириб бошлаймиз. Харорат $150^{\circ}\text{F}(65^{\circ}\text{C})$ градусга етганида нефт қайнай бошлайди. Қиздиришни давом этириб, хароратни бир хил кўрсатгичда сақлаб турамиз. Маълум вақдан сўнг нефт маҳсулоти қайнашдан тўхтаганини кўрамиз.



2-расм. Нефт ҳом ашёсининг қайнаш харорати.

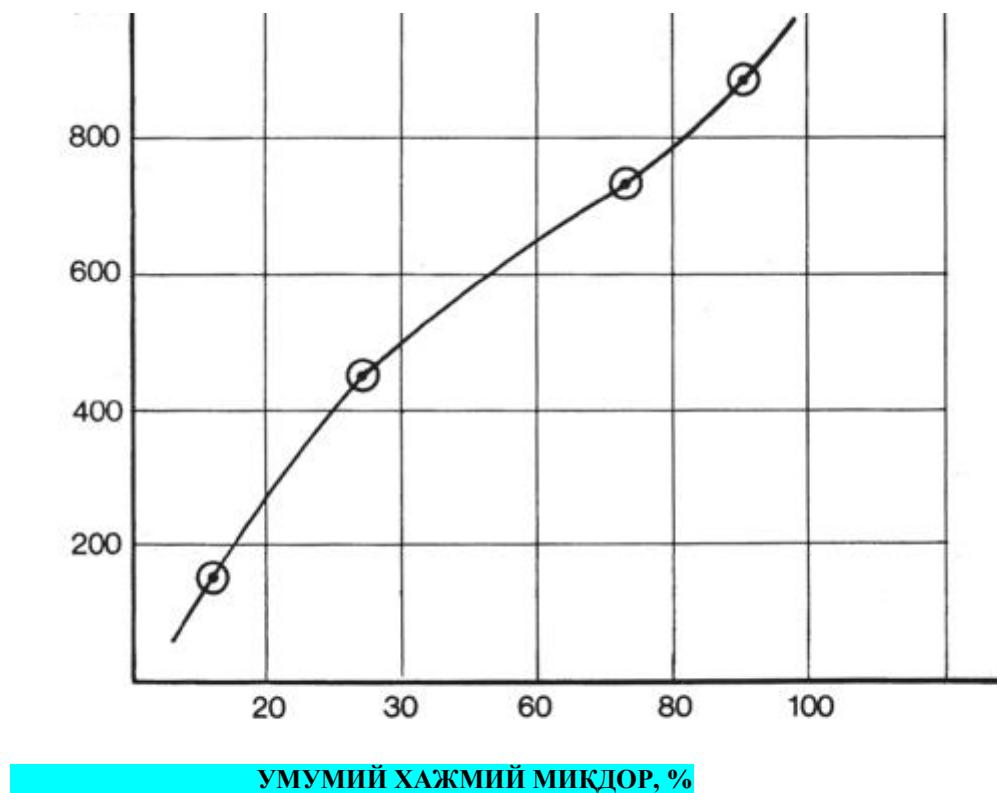
Кейинги босқичжа газ алангасини кучайтириб нефтни тахминан $450^{\circ}\text{F}(230^{\circ}\text{C})$ гача қиздирамиз бунда нефт яна қайнай бошлайди, лекин малум мудатдан сўнг яъни файнашдан тўтайди

Бундай босқичларнинг кайта ва кайта такрорлаш мумкин. Бунда идишдаги нефт микдори хар гал борган сари камайиб боради. Сиз балки нима содир бўлаётганига тушунган бўлсангиз керак. Биринчи босқичда қайнаш харорат $150^{\circ}\text{F}(65^{\circ}\text{C})$ дан кичик бўдган бирикмалар 2 босқичда эса $450^{\circ}\text{F}(230^{\circ}\text{C})$ да қайнайдиган бирикмалар бугланади (2 расм)

1* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-15 бет

Үндай қилиб, нефтни хайдаш әгри чизиги гафигини тузамиз графигнинг 1 ўқига харорат, 2 чи ўқига эса қайнашжан қолган нефтнинг умумий хажмий фоиз қўйилади 3 расм. Хар бир нефт тури ўзига хос ноёб хайдаш эгрисига эга бу эгрилар маскур нефт таркидида қандай кимёвий бирикмаларнинг ботлигини аниқлашга ёрдам беради. Конунга, кўра бирикма таркибида углерод атомлари

<i>Бирикма номи</i>	<i>Брутто-формуласи</i>	<i>Қайнаш харорати</i>	<i>Зичлик $\rho, \text{кг}/\text{м}^3 (\text{г}/\text{см}^3)$</i>
пропан	C ₃ H ₈	-44°F	4,2 (0,50)
бутан	C ₄ H ₁₀	31°F	4,9 (0,59)
декан	C ₁₀ H ₂₂	345°F	6,1 (0,73)



3-расм. Нефт хом ашёсининг хайдаш әгри чизиги

1* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-16 бет

Фракциялар

Нефт махсулоти таснифи хақида сўз юритиш учун аниқ бирикмаларни **фракциялар** деб номланувчигрухларга киритиш мақсадга муофик бўлади. Фракциялар аниқ икки харорат оралигидан қайнайдиган барча бирикмалари оралиги деб аталади.

Одатда нефт қўйдаги фракцияларга эга:

Қайнаш харорат	Фракция
32°C (90°F) гача	Углеводород газлари
90—220°F (32—105°C)	Газолин
220—315°F (105—160°C)	Нафта
315-450°F (160—230°C)	Керосин
450—800°F (230—430°C)	Газойл
800°F дан юқори (430°C)	Колдиқ (мазут)

Шуни қайд этиш керакки, нефт турлари таркиби бўйича бир биридан кескин фар қилади. Енгил нефт таркибida, одатда бензин, нафта ва керосин, оғир нефт таркибida эса газойл ва мазут кўп бўлади. Сиз, балки оғирлик ва қайнаш харорати ўуаро бөглиқ, деган холосага келгандирсиз дар ҳакикат шундай хам. Яъни бирикма молекулалари қанча оғир бўлса, унинг қайнаш харорати шунчалик юқори бўлади. ёки, аксинча, фракцияларнинг қайнаши чегараси қанча юқори бўлса, фракция шунчалик оғир, яъни юқори молекулали кимёвий моддалар миқдори кўп бўлади.

1.1 Парфинлар

Нефть кимёвий таркибини ўрганиш ер қаърида унинг кимёвий жараёнлар таъсирида ўзгаришини тушуниш учун аҳамиятлидир.

Нефтни текшириш давомида қўйидагилар аниқланади:

- нефтларнинг кимёвий элемент таркиби;
- гурухли таркиб, яъни нефтларнинг турли синфлар ёки гурух бирикмалари;
- индивидуал алоҳида бирикмаларнинг кимёвий таркиби ва нефтларнинг изотоп таркиби мажмуасидан иборатdir.

Углеводородларнинг қайси қатордан, кўп ёки озлигига қараб уларни таснифи тузилган. Қуйида нефтнинг углеводород таркибига қараб гурухли таснифи берилган. Бу таснифга асосан нефтлар олтига синфга ажратилади:

1* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-17 бет

1) метанли (Me); 2) нафтенли-метанли; 3) нафтенли (Na); 4) метанли-нафтенли-ароматик; 5) ароматик-нафтенли; 6) ароматик (Ar).

Олтинчи синфдаги нефтлар табиатда деярли учрамайды.

Нефть шамол таъсирида секин-аста таркибидаги енгил буғланадиган углеводород бирикмаларини йўқотади. Натижада уларнинг ўрнини смола ва асфальтен моддалари эгаллайди ва уларнинг миқдори ортади. Бурғилаш жараёнида смола моддаларининг зичлашиши, оксидланиши ва қаттиқ

массага айланиши мумкин. Бундай ўзгаришлар натижасида малъталар ҳосил бўлади.

Малъта – қуюқ, ёпишқоқ, кислород ва олtingугуртга бой модда, қора нефтга ўхшайди, зичлиги бирга яқин, баъзида ундан ҳам ортиқ. Кейинчалик ўзгариши натижасида у асфальтга айланади.

Парафинли нефтлардан озокерит минерали ҳосил бўлади. У ташки қўринишидан асал арини мумига ўхшайди, шунинг учун қўпинча тоғ муми ёки минерал муми дейилади.

Озокерит – асосан қаттиқ, қисман суюқ ва газ ҳолатидаги парафин қаторидаги (C_nH_{2n+2}) углеводородлар аралашмасидан иборат.¹

Уни қуруқ ҳайдаш натижасида қуйидаги миқдорда (%) маҳсулот олиш мумкин:

бензин – 3,67÷4,32; керосин – 5,67÷23,63; парафин – 56,84÷82,33; смола – 2; газ ва кокс – 6.

Озокерит кимёвий таркиби жиҳатидан парафинли нефть таркибига яқин: углерод – 84,0÷86,0 %, водород – 13,7÷15,3 % ташкил қиласди.

Агарда озокеритни таркибида асфальтен моддалари бўлса, унда кислородни миқдори 4÷5 % га етади. Озокерит таркибидаги суюқлик ва газлар миқдорига қараб қаттиқ, мўртдан то мойсимонгача бўлиши мумкин. Уни зичлиги 0,90÷0,94 г/см³ гача ўзгарамади. Озокерит сувда эримайди, аммо ҳар хил смола, бензин, нефть, хлороформда яхши эрийди. Эритмаси яшил рангли флуоресценция (нурлантирилганда ялтираб кўринади) беради. Озокерит яхши диэлектрик хусусиятига эга, тез ёнади ва ёрқин тутунли аланга беради.

Озокеритдан ишлаб чиқаришда қимматбаҳо маҳсулот – церезин олиниди. Церезин озокерит ёки нефтдан олинган қаттиқ углеводороддир. Уни формуласи $C_{37}H_{76}$ дан $C_{53}H_{108}$ гача. У ёмон кристалланади, одатда аморф ёки майда кристалл ҳолида бўлади. Ўзбекистонда озокерит кони Фарғона водийсида Шорсу майдонида эоцен қатламларида очилган. Дунёда энг каттаси Борислав конидир. Бундан ташқари Фарғона водийсида Мойлисойда, Байкал кўли атрофида, Шимолий Кавказнинг Майкоп районида, Грузияда Лехидарида, АҚШнинг Юта ва Техас штатларида, Мексикада Чихуахуада,

Венгрияда Пенора майдонида, Руминиянинг Славники ва Цитризини конлари атрофида очилган.

Кимёвий таркиби жиҳатдан озокеритга яқин ва унга ўхшаш минераллар тошкўмир конларида учрайди. Буларга мойсимон, ярим суюқлик ҳолатидаги хризматит минерали мисол бўла олади. У Саксония кўмир конларида топилган. Англия ва Венгриядаги кўмир конларида Уриетит минерали топилган. Табиатда аниқ кристалл тузилишга эга бўлган минералогик бирикма кўринишида парафин учрайди, уни гатчетитлар дейилади. Гатчетитлар Польша, Венгрия, Англия, Бельгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Нефть ва ёпишқоқ битумлар гуруҳига нафтоидлар ҳам киради.

Нафтоидлар деб отқинди (магматик) тоғ жинсларида учрайдиган нефтсимон томчи суюқликларга айтилади. Генетик жиҳатдан органик моддали локал термик жараёнда қайта ҳайдалганда ҳосил бўлади. Нафтоидлар кенг тарқалган бўлишига қарамай амалий аҳамиятга эга бўлмаган кам микдорда учрайди. Улар Грузияда, Болгарияда, Скандинавия ярим оролларида, Жанубий ва Шимолий Америкада ва бошқа жойларда мавжуд.

Парафинли углеводородлар ёки алканларнинг умумий формуласи – C_nH_{2n+2} . Булар тўйинган углеводородлар ҳам дейилади. Алканлар нормал тузилишга (мисол учун $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$) ва изо тузилишга (масалан: $CH_3 - CH - CH_3$) эга бўладилар.

Оддий аъзолари ўз молекуласида бирдан то бешгача углерод атомидан ташкил топган углеводородлар нормал ҳароратда газ ҳисобланади.

Углеводородларнинг бешдан то ўн бешгача атомдан ташкил топганлари – суюқ ва ундан юқорилари – қаттиқ ҳолатда бўладилар.

Метан (парафин, алкан) – тўйинган углеводородлар вакили.

Парафинли углеводородлар реакцияга жуда кам киришиши билан ажралиб туради, кимёвий жиҳатдан турғун.

Наftenли (полиметилен) углеводородлар ёки цикланлар.

Умумий формуласи C_nH_{2n} , углерод атоми ўз ҳалқасига учта ёки кўпроқ метилен гурухларини бириктириб олиши мумкин. Нефтларда углеводородларнинг C_5 , C_6 - циклли тузилмалари кенг тарқалган.

Ўзларининг кимёвий хусусиятлари бўйича наftenли углеводородлар алканларга яқин. Наftenли углеводородларнинг муҳим хусусиятларидан бири уларнинг изомерланиш хусусиятига эгалигидир. Каталитик ва термик жараёнлар таъсирида олти аъзоли цикллар тизими беш аъзолига осон ўтади. Масалан: циклогексанни метил циклопентанга ўтиши шулар жумласидандир.

Ароматик углеводородлар (аренлар). Уларнинг оддийларини умумий ифодаси C_nH_{2n-6} ва ўзининг таркиби бензол ароматик ядроси деб аталувчилардан таркиб топган. Бу бирикмалар анча мустаҳкам. Шунингдек улар юқори кимёвий фаолликка эга (албатта, метанли ва наftenлиларга нисбатан); улар анча енгил ажралиши мумкин.

Аренлар юқори эриш қобилиятига эга бўлиб, чекланмаган микдорда бир-бирида ва бошқа эритувчиларда эрийдилар.

Юқорида айтилган углеводород бирикмалари нефтнинг асосий массасини ташкил этади. Ҳолбуки улардан ташқари нефть таркибида смола ва асфальтен, кислород ва олтингугурт ҳам учрайди. Айрим ҳолларда смола ва асфальтен 10-20% гача этади. Нефтнинг қоралиги унинг зичлик ва қовушқоқлик катталикларини, шунингдек унда енгил фракцияларнинг камлигини тавсифлайди.

Нефтнинг оксидланиш жараёни табиатда анча кенг тарқалган. Нефтнинг оксидланиши тўйинган қатlam юзага чиққанида кислород билан ўзаро реакцияга киришиши натижасида содир бўлади. Бундан ташқари нефть уюмига эриган кислородли ва сульфатдан ташкил топган инфильтрацион сувларнинг сингиши натижасида, шунингдек сув - нефть туташ юзаси чегараларида сульфит ва оксидданган углеводородларни тиклаш юзага келиши микроорганизмлар таъсири натижасида содир бўлади. Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари бошқа жараёnlар таъсирида (парчаланиш, олтингугуртланиш ва бошқалар) ҳам ўзгариши мумкин. Шундай қилиб, нефтнинг турлилиги унинг иккиламчи ўзгариши билан узвий боғлиkdir.

Айрим тадқиқотчиларнинг айтишича нефтнинг қайта тузилишида оксидланиш жараёни асосий аҳамиятга эга. Бошқа бир гуруҳ тадқиқотчи – олимларнинг фикрича, аксинча, тикланиш (қайтарилиш) жараёни асосий аҳамиятга эгадир. Бироқ Г.А. Амосов, Н.В. Вассоевич, А.А. Карцевлар ўтказган тадқиқотлар нефтнинг физик-кимёвий хоссаларини ўзгаришига табиатда оксидланиш ва қайтарилиш жараёнларининг (маълум бир геологик ва геокимёвий шароитлар билан боғлиқ) таъсири жуда катта эканлигини кўрсатади.

Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари ҳақида гапирад эканмиз, шуни айтиш лозимки, бу ҳодисалар фақат иккиламчи ҳодисалар билан боғлиқ эмас.

И.М. Губкин нефть хоссаларини турлилигини бирламчи сабаблар билан тушунтиради, органик моддалар таркибида нефтни ҳосил бўлишидаги геокимёвий шароит ва нефть-газ ҳосил қилувчи жинсларнинг литологик хусусиятларига ҳам боғлиқ.

Асфальт-мум аралашмалари баъзан нефть таркибининг 40% ини ташкил қилиши мумкин. Кимёвий таркиби бўйича бу моддалар юкори молекуляр органик бирикмалардан иборат бўлиб, таркиби углерод, водород, кислород, олтингугурт ва азотдан ташкил топган. Бу аралашмалар кўпроқ нейтрал мумлардан ташкил топган бўлиб, оддий ҳолатда суюқ ёки ярим суюқ ҳолатда бўлади. Ранги тўқ сариқдан-жигаррангча ўзгариб, зичлиги $1000-1070 \text{ кг}/\text{м}^3$ ни ташкил қиласиди. Ранги тўқ бўлиши асосан нейтрал мумларнинг кўплигидан далолат бераб туради. Нейтрал мумлар жуда яхши адсорбцияланади ва натижада асфальтен ҳолатига келади.²

Парафинларга углеводородларнинг $C_{18}H_{38}$ дан $C_{35}H_{72}$ гача бўлган қисми киради. Уларнинг эриш ҳарорати $27-71^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этади. Парафинлар нефть ҳаракатланаётган вактда, термодинамик шароитлар ўзгариши натижасида, майда қатламчасимон кристалл холдаги тасмачалар ҳосил қиласди. Бу тасмачалар ўзаро бирлашиб ҳар хил тугунчалар ҳосил қилиши мумкин. Бу жараёнлар натижасида парафин моддалари нефтдан ажралиб чиқа бошлайди. Айниқса ажралиб чиқиш жараёни нефть қудуғи ичида ёки йиғувчи қувурлар ичида кучаяди ва натижада қувурларнинг ички юзасига парафин моддалари ёпишиб қолиб нефть ҳаракатини қийинлаштиради. Оқибат натижада, умуман суюқликни ҳаракатини тўхтатиб қўйиши мумкин. Парафинлар нефть таркибида $1,5-2,0\%$ бўлса, қувурлар ичида ажралиб чиқиши бошланади, айниқса бу жараён нефть ҳароратининг пасайиши ва ундан эриган газларни ажралиб чиқиши билан кескин тезлашади.

Нефть таркибидаги церезинларга углеводородлар қаторидаги энг оғир бирикмалар, яъни $C_{36}H_{74}$ дан юқоридагилари киради. Церезинларнинг эриш ҳарорати $65-88^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этади. Нефтга нисбатан церезинларнинг зичлиги ва қовушқоқлиги анча каттадир. Церезинларнинг кристалланиш жараёни жуда кичик игнасимон кристалл занжирлардан бошланади. Аммо бу игнасимон кристаллар бир-бири билан ўзаро бирлашмаганлиги туфайли, қотиб қолувчи моддалар ҳосил қилмайди ва нефть ҳаракатига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Нефтнинг таркибида қатлам ҳолатида албатта қандайдир микдорда эриган газ бўлади. Нефть ҳаракатга келгандан кейин ва айниқса, қудук ичига киргандан кейин эриган газ ажралиб чиқа бошлайди.

Нефтларни таркибидаги парафин микдорига қараб қуйидагича фарқлаш мумкин: кам парафинли, бунда парафин микдори $1,5\%$ гача бўлиши мумкин;

- 1) парафинли, бунда парафин микдори $1,5-6,0\%$ гача бўлиши мумкин;
- 2) кўп парафинли, бунда парафин микдори $6,0\%$ дан юқори бўлиши мумкин.

Нефтларни таркибида олтингугурт микдорига қараб қуйидагича фарқлаш мумкин:

- кам олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори $0,5\%$ гача бўлиши мумкин;
- олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори $0.5-2,0\%$ гача бўлиши мумкин;
- кўп олтингугуртли, бунда олтингугурт микдори $2,0\%$ дан юқори бўлиши мумкин.

Агарда нефть таркибидаги олтингугурт микдори $0,5\%$ дан юқори бўлса, у холда бундай нефтлар таркибидаги олтингугурт саноат аҳамиятига эга бўлади.

Нефтларни таркибида мум микдорига қараб қуйидагича фарқлаш мумкин:

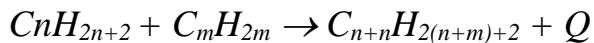
- 1) кам мумли, бунда мумнинг микдори 5% гача бўлиши мумкин;
- 2) мумли, бунда мум микдори $5-15\%$ гача бўлиши мумкин;

3) кўп мумли, бунда мумнинг микдори 15% дан юқори бўлиши мумкин.

Юқори мумли нефтлар таркибидаги ноёб металлар (ваннадий, титан, никель ва бошқалар) айрим ҳолларда саноат аҳамиятига ҳам эга бўлиши мумкин.

2.2 Олефинлар

Олефинларни парафин углеводородларга бирикиш реакцияси парафин углеводородларини алкиллаш деган ном олган.



Бошлангич керакли углеводородни олиб бир босқичда ҳар қандай парафин углеводородни олиш мумкин. Бундай йўл билан амалиётда мотор ёқилғисига компонент сифатида ишлатиладиган алкилат – юқори октанли изопарафин углеводородларни аралашмасини олишdir.

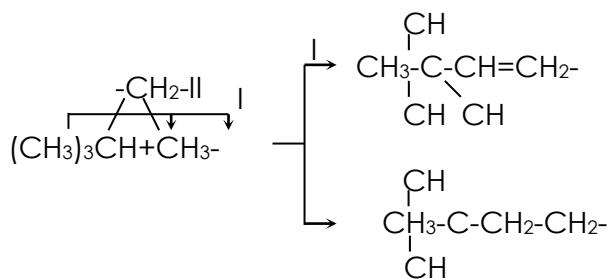
Алкиллашга юқори ва паст молекулади углеводородларни жалб қилиш мумкин. Лекин бензин компонентларини олиш учун амалий аҳамиятга C₂-C₅ углеводородларни реакциялари эгадир. Парафин углеводородларда метан ва этан реакцияга киришмайди. Учламчи углерод атомида ҳаракатчан водороди бўлган изобутан енгил алкилланади. Бундан ташқари изобутанни тармоқланган структураси олинган маҳсулотни антидетонация хусусиятини аниклаб беради. Шунинг учун барча саноат миқёсидаги алкиллаш жараёнларида бошлангич парафин хом ашё сифатида изобутан олинади. Олефин углеводородларидан изобутанни алкиллаш учун C₃-C₅ углеводородлар ишлатилади. Алкиллаш жараёни иссиқлик чиқиши ва ҳажмини камайиши билан боради. Шунинг учун Ле-шателье принципига асосан бу реакция юқори босим ва паст ҳароратда яхши боради. Алкиллаш жараёнини 0°C га яқин ҳароратда олиб бориш мақсадга мувофиқdir. Бунда олефин молекуляр массаси қанча юқори бўлса ҳарорат шунча паст бўлиши керак. Катализаторсиз алкиллаш реакцияси паст ҳароратда деярли бормайди.

Саноатда катализитик алкиллаш кенг ўрин олган. Бу реакция учун катализатор сифатида комплекс ҳосил қилувчи катализаторлар: хлористый алюминий, промотор хлористый водород, сульфат кислотаси, суюқ фтористый водород.³

Катализитик алкиллаш механизми жуда мураккаб масалан, битта изопарафин ва битта олефин углеводородларини реакцияга кириши натижасида битта молекуляр оғирлиги катта изопарафин углеводороди ўрнига 20 га яқин углеводородлар ҳосил бўлади.

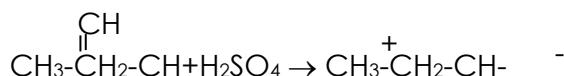
Масалан: изобутанни нормал тузилишига эга бўлган бутиленлар алкиллашда ҳосил бўлган алкилат анализ қилинганда C₆-C₉ ҳар-хил

тузилишга эга бўлган углеводородлар аниқланган. Каталиторсиз алкиллаш реакциясининг механизмига кўра (Морковников қоидасига асосан) 2,2,3-триметилпентан ҳосил бўлиши керак эди. Лекин ундан 1,2% ҳосил бўлган.

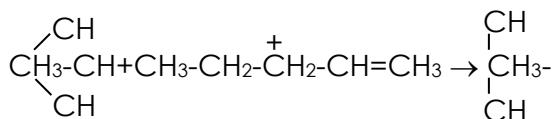


Ион механизмига асосан, алкиллаш реакцияси босқичма-босқич карбоний – ионлари иштирокида боради.

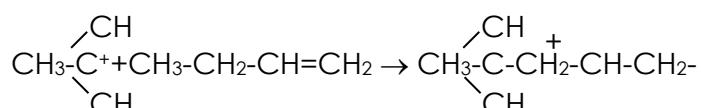
Биринчи босқичда – олефин катализатор билан реакцияга киришади ва катализатор унга ўзини протонини беради:



Бундан сўнг полимеризация реакциясини кутиш керак эди. Лекин саноат шароитида жараёнда изобутанни микдорини ортиқлиги, паст ҳарорат полимеризация реакциясини кетишига йўл бермайди. Кейинчалик синтезга изобутан тортилади:

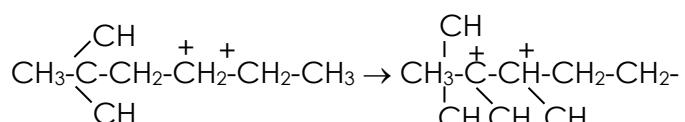


Иккинчи босқич – занжирни янги карбоний ионлар ҳосил бўлиб узайиши.



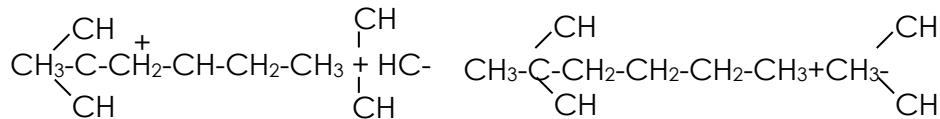
Учинчи босқич – ҳар-хил ўзгаришлар билан мураккаблашади.

Биринчидан водород жойини ўзгартиради ва зарядни ўрни ўзгаради.



Метил гурухни ўрни алмашиши тўртламчи углероддан ва учламчи углерод атомидан бўлиши мумкин.

Бу босқичда ҳосил бўлган барча изооктил ионлар изооктан билан реакцияга киришади. Бунда улар углеродни учламчи атомидан водородни олади.



Бу босқичда реакцияни маҳсулоти ҳосил бўлади. Янги ҳосил бўлган учламчи карбоний иони алефинни янги молекулалари билан реакцияга киришади.

Учинчи босқичдаги барча гурухлашишлари ҳисобга олинади дилитилгексонларни аралашмаси ҳосил бўлади. Катализатор билан реакцияга киришаётган углеродлар ўртасидаги водород алмашинуви нишонланган атомлар ёрдамида аниқланган сульфат кислота билан водород ўрнига тритий ишлатилган ва тритий алкилида аниқланган.

Газ компонентларидан фойдаланиш Изобутанни бутилен билан алкиллаш

Тўйинмаган газларни ажратиш қурилмасининг блокидан (установка АГФУ) қуруқ газ пропан – пропиленовая ва бутан бутилен фракциялар ажратиб олинади. Оддий завод газларида тўйинмаган углеводородлардан фақат олефинлар – этилен, пропилен, бутиленлар бўлади. Юқори даражада тўйинмаган углеводородлар ацетилен, бутадиен – фақат пиролиз газларда бўлади ва термик крекинг газларида жараён режимини қаттиқлаштирилганда пайдо бўлади. Газ ҳолидаги олифинларни полимерлаб турли хил маҳсулотлар енгил бензин фракциялари-дан то юқори молекулали полимерларни олиш мумкин.

30-йилларда селектив каталитик полимерлаш усули изо- C_8H_{16} димерини гидрирлаб техник изооктан – авиа бензинни компонентини олиш учун қўлланилган. Кейинчалик полимер бензин олиш йўлга қўйилди. Бунда пропилен кварцга шимдирилган фосфор кислотаси иштироқида полимерланади. Жараён шароити $220\text{-}230^\circ\text{C}$, $6,7\text{-}7,0$ МПа, О.С. $1,7\text{-}9\text{r}^{-1}$. Пропилен, бутилен – бутелен ёки бутиленлар амиленлар билан биргаликда полимерлаш усули ҳам қўлланилди.⁴

Хом ашёда мавжуд бўлган тўйинган углеродлар реакцияга киришмайдилар, лекин реакторни иссиқлик балансига ижобий таъсир кўрсатади.

Изобутанни олефинлар билан каталитик алкиллаш

Жараён моҳияти. Алкиллаш процессида олефин парафин билан бирикиб янги мол оғирлиги юқори бўлган углеводород ҳосил қиласди. Ҳосил бўлган алкил парафин молекуласини тузиш назариясига қараганда у бир атом водороди алкил гурух билан алмаштирилган бошланғич парафин деб қараш мумкин. Лекин асосий реакция қўшимча йўлдош реакциялар билан бирга боради ва шуни натижасида мураккаб углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Нефтнинг қайта ишлаш саноатида изобутанни олефин билан алкиллаш жараёни кенг тарқалган. Каталитик алкиллашни қўлланилиши (изобутанни бутилен билан) қуйидаги афзалликларини беради.

Изобутанга бой бўлган бензинни икки босқичли полимерлаш – гидрирлаш ўрнига бир босқичли жараёнда олиш.

Юқори октанли компонентлар олишда қимматбаҳо олефинларни сарфлаш икки баробар камаяди.

Гидрирлаш учун водород сарфланмайди.

Завод газлари таркибидаги олефинларни янада тўлиқроқ алкиллаш жараёнига жалб қилишга ёрдам беради.

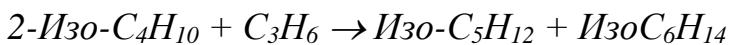
Жараённи асосий факторлари. Алкилларни саноат миқёсидаги катализаторлари сифатида сульфат кислотаси ёки суюқ HF ишлатилади. Бу моддаларни катализатор сифатида танлаб олинганлиги уларни сайланувчанлиги (избирательность), ишлатишга қулайлиги, арzonлиги, регенерация қилиш мумкинлигидир.

Сульфат кислотаси ёки HF иштирокида каталитик алкиллашга актив учламчи углерод сақловчи изо-парафинларни ишлатиш мумкин. Бунда изобутанни этилен билан алкиллаш қийин боради. Пропилен ва бутилен билан алкиллаш етарли даражада беради. Кислотани концентрацияси ҳал қилувчи роль ўйнайди. Изобутанни бутилен билан алкиллаш учун фақат 98-100% ли ишлатилади.

Реакцияга вақтида қўшимча реакциялар ҳам кетади:

Ўз-ўзидан алкиллаш ёки водород алмашиш. $2\text{-Изо-}C_4H_{10} + C_3H_6 \rightarrow \text{Изо-}C_8H_{18} + C_3H_8$. Бу реакцияни бориши мақсадга мувофиқ эмас, чунки изопарафинни кўп сарфлашга олиб келади.

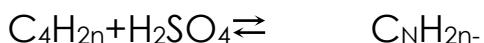
Деструктив алкиллаш. Алкиллашдан ҳосил бўлган маҳсулотлар парчаланиб, ҳосил бўлган олефин яна парафин билан реакцияга киришади.



Полимерланиш. Кислотали катализатор олефинларни полимерлайди. Шунинг учун алкиллаш учун ноқулай бўлган режим (шароит) изопарафин

концентрациясина пастки, катализаторларни етарли даражада актив эмаслиги, юқори ҳарорат – алкиллашдан ҳосил бўлган маҳсулотларда полимерларни ҳосил бўлишига олиб келади.

Алкиллаш жараёнида катализаторлар секин-аста ўз активлигини пасайтиради. Бунга сабаб бошланғич маҳсулотда тўйинмаган углеводородларни ва сувнинг бўлишидир.



Кислота концентрациясина пасайиши натижасида кўзда тутилган алкиллаш реакцияси пасаяди ва полимерланадиган олефинлар сони кўпаяди. Реакция зонасидаги кислотани концентрациясина кислотани қисман ёки тамоман янгисига алмаштириш йўли билан амалга оширилади.

Алкиллаш реакцияси иссиқлик чиқиши билан боради. 1 кг алкилат олинганда 230 ккал иссиқлик чиқади.

Алкиллаш термодинамик нуқтаи назардан қараганда – паст ҳароратли реакциядир. Саноатда алкиллаш (сульфат кислота билан) 0° дан 10°С оралиғида олиб борилади. HF – ёрдамида алкиллашда ҳарорат 25-30°С бўлади. Бунга сабаб 10-15°С дан юқорида сульфат кислота углеводородларни оксидлай бошлайди.

Ҳароратни пасайиши алкиллашни секинлаштиради, лекин сайланувчанликни ошириб алкиллашни бирламчи маҳсулотни сифатини яхшилайди. Ҳароратни 10-11°С га пасайтириш алкилатни октан сонини 1 пунктга оширади.

Ҳарорат яна пасайтирилса катализатор – кислотани қовушқоқлиги пасаяди, уни реакция зонасидаги дисперсияси камаяди;

Реактордаги босим шундай олинадики – углеводород хом ашё суюқ фазада берилади. Саноат реакторларда босим 0,3-1,2 МПа бўлади.

Қўлланиладиган катализатор олефинларни полимерланишига олиб келади. Шунинг учун олефинларни концентрацияси реакция зонасида стехиометрик даражадан бироз кам бўлиши керак. Шунинг учун практикада хом ашёни концентрацияси изобутан билан камайтириллади изобутан: олефинни моль нисбати алкиллашга юборилаётган аралашмада (4:10):1 нисбатда олинади.

Углеводородлар билан катализаторни аралаштириш тезлиги катта роль ўйнайди. Чунки катализатор билан углеводородлар бир-бирида жуда оз эрийди. Катта тезлик билан аралаштириш ҳосил бўлган алкилатни катализатордан ажратишга ҳам ёрдам беради.

2.3 Ароматика

Ароматизация жараёни (катализтик риформинг) нефтьдан тўғридан-тўғри хайдаб олинган бензинни октан сонини ошириш ва юқори концентранган ароматик углеводородлар C_6-C_8 олиш мақсадида кимёвий таркибини ёқимлироқ (мақсадга мувофиқроқ) қилиш учун қўлланилади

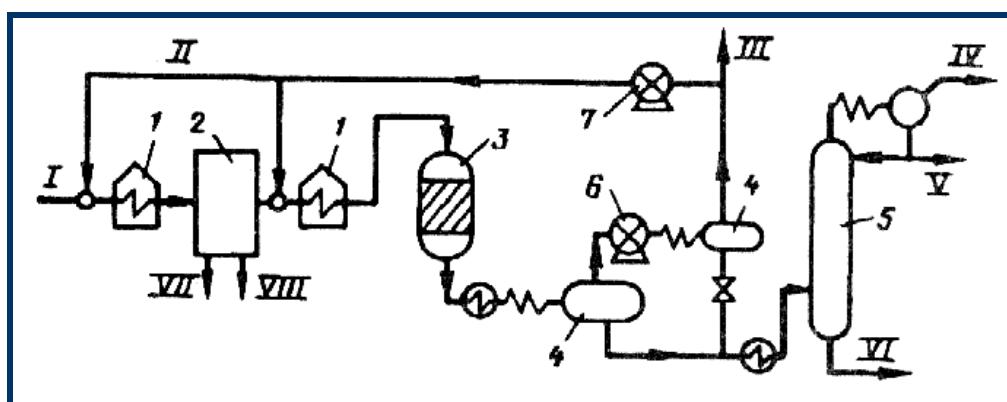
Катализтик риформинг жараёни асосида нафтен углеводородларини дегидриланиши ва Н.Д. Зелинский томонидан 80 йилдан ортиқ аввал

очилган нормал алканларни дегидроциклизация реакциялари ҳамда изомеризациялари ётади. Кўрсатилган гурух углеводородларини ушбу реакциялари оқибатида мос равишдаги микдорда эркин водород ажралиши билан ароматик углеводородлар изопарафинлар ҳосил бўлади.

Жараён ёнаки реакцияларни минимал кетиши билан амалга ошиши учун хом ашё сифатида иккиласмчи ҳайдаш қурилмаларида олинадиган бензин фракцияси 85-180°C ишлатилади.

Ароматизация жараёни катализатори сифатида алюминий оксидига маълум нисбатларда шимдирилган VII-VIII гурух металлари (платина, палладий, иридий, рений) умумий микдори 0,5-0,6% (масс.) гача бўлган АП, ИП, КР (КР-106, КР-108) ва бошқалардир.

Жараённи принципиал схемаси 4-расмда кўрсатилган.



4-Расм. Бензинни каталитик риформинги принципиал схемаси.

1-печлар; 2-гидротозалаш блоки; 3-реактор блоки; 4-юқори босим сепараторлари; 5-барқарорлыштириш колоннаси; 6-қўшимча сиқиши компрессори; I, VI-илк ва барқарор юқори октанли бензин; II, III, VIII-циркуляцияланувчи, товар ва пуфлаб ташланувчи ВСГ; IV-углеводородли газ; V-суюлтирилган газ; VII-водород сульфид.

Ароматланувчи бензин I асосий жараёнгача гидротозалаш блоки 2 ни водородсақловчи газ (ВСГ) мухитида ўтади; буғланишлар ерда олтингугурт ва азотнинг бензиндаги микдори мос равишда 1 мг/кг ва 0,5 мг/кг гача пасаяди (олтингугуртли ва азот бирикмалари катализаторни кучли дезактиваторлариридан). Бензин гидротозалаш блокидан сўнг циркуляцияланувчи ВСГ ($1000\text{-}1500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ ҳом ашёга) билан аралаштириллади ва босими 1,0-1,5 МПа тартибда бўлган реактор блокига киради. Одатда ушбу блок реакция маҳсулотлари қўшимча иситилувчи катализаторли 3 та секциядан иборат бўлади, чунки, дегидрираш реакцияси катта иссиқлик ютилиши билан кетади.

Реакция маҳсулотлари реакторлар блокидан чиқаверишда 30-40°C гача совутилади ва қуйи босим сепаратори 4 да улардан енгил углеводородлар қўшимчали ВСГ ажратилади. Ушбу газ қўшимча сиқиши компрессори билан 2,0-2,5 МПа гача сиқилади, яна бир бор совутилади ва юқори босим сепараторида ундан енгил углеводородлар $C_2 - C_4$ ажратилади. Ушбу

сепаратордан сўнг ВСГнинг баланс микдори [4-6 %(масс.)] водороднинг концентрацияси 80-90 %(хажм.) билан товар маҳсулоти III сифатида чиқариб олинади, қолган қисми эса циркуляцион компрессор 7 билан хом ашё билан аралаштиришга ва гидротозалаш блокига берилади. Реакциянинг конденсирланган суюқ маҳсулотлари қўшимча иситилгандан сўнг барқарорлаштириш колоннаси 5 га келади, буғланишлар ерда улардан углеводородли газ [7-10 %(масс.)] ва суюлтирилган барқарорлаштириш галовкаси [5-6 % (масс.)] ажратилади.⁵

Барқарор бензин VI [илк фракция 85-180°C гача нисбатан 77-82 % (масс.) микдорда], ундаги ароматик углеводородлар микдорини ошиши ҳисобига изланиш усули бўйича 93-96 октан сонига эга ва юқори октанли автомобил бензинларини асосий компоненти бўлиб хизмат қиласди.

Каталитик риформинг қурилмасининг бошқа вариантида ароматиканинг барқарор концентрати VI кимёвий таркиб бўйича кейинги ажратишларга дучор қилинади. Бунинг учун селектив ютувчи сифатида диэтиленгликоль ишлатилган экстракцион ажратиш жараёни қўлланилади. Экстракция билан ажратиб олинган ароматик углеводородлар йифиндиси C₆ –C₈ (30-40%) сўнг ректификацион колонналар сериясида индивидуал углеводородлар – бензол (5-7%), толуол (10-15%) ва этилбензолли ксилоллар (15-18%) га ажратилади. Ксилоллар, ўз навбатида изомерлар (пара-, орто- ва мета-ксилол) ва этилбензолга ажратилади. Ушбу мономерлар кейинчалик қатламмассалар, бўёқлар, каучуклар ва бошқаларнинг турли-туман нефтькимё синтезларида қўлланилади.

Барқарор бензинга нисбатан 60-70 % микдорда бўган деароматланган рафинат VI амалда ароматикани ўзида сакламайди (OC_m = 45 ÷ 50), асосан изоалканлар ва н-алканлардан ташкил топгандир. У турли эритувчиларни олишга кетади.

Назорат саволлари:

1. Пиролиз жараёни, бензин фраксиясини тозалаш усули
2. Нефт ёнилғиларининг асосий турлари ва сифати
3. Жараёнининг асосий кўрсаткичлари
4. Изобутанни бутилен билан алкиллаш, саноатдаги қурилмалар
5. Намсизлантиришнинг физиковий асослари

Фойдаланилган адабиётлар:

- 1.William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1
- 2.Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York

3.ASTM (2005a). ASTM D4. Test method for bitumen content. Annual Book of Standards. Volume 04.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

4.С.М. Туробжонов. Б.А. Абидов. Мойлар ва махсус Суюқликлар технологияси. Дарслик Тошкент 2010.

2-мавзу: НЕФТНИ ҚАЙТА ИШАШ

Режа:

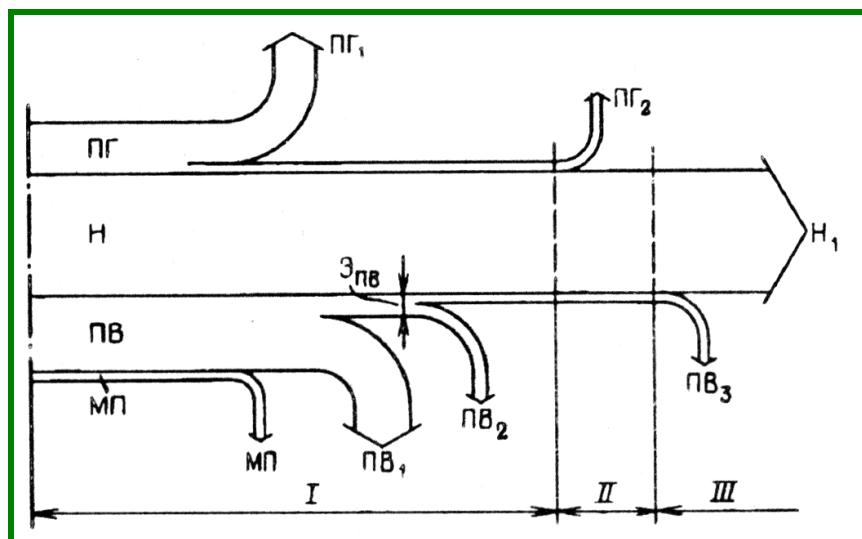
1. Нефтни қайта ишлишга тайёрлаш
2. Крекинглаш ,Гидрирлаш
3. Алкиллаш

Таянч сўз ва иборалар: Нефть, бирламчи қайта ишиш. АТ- ва АВТ да қайта ишиш, бензин, керосин, дизель ёнилғиси, мазут, енгил, ўрта ва оғир дистиллатлар, гудрон ва ярим гудрон, дистиллатларни иккиласми хайдаш ва тозалаш усуслари.

Нефтни қайта ишлишга тайёрлаш

Нефть қайта ишлишга икки босқичда тайёрланади – нефть конида ва нефтни қайта ишиш корхонасида нефтни қайта ишишга тайёрлашдаги иккала босқичнинг вазифасига қудукдан нефть билан бирга чиқувчи қўшимчалар – йўлдош газ, механик аралашмалар, сув ва минерал тузларни ажратиш киради.

Нефтни кон босқичидаги тайёрлаш (5 расмга қаранг) да ундан кейинги қайта ишишларга йўналтирилувчи йўлдош механик аралашмаларни ажратилиди.



5-расм. Нефтни қайта ишишга тайёрлашда оқимларни тақсимланиши.

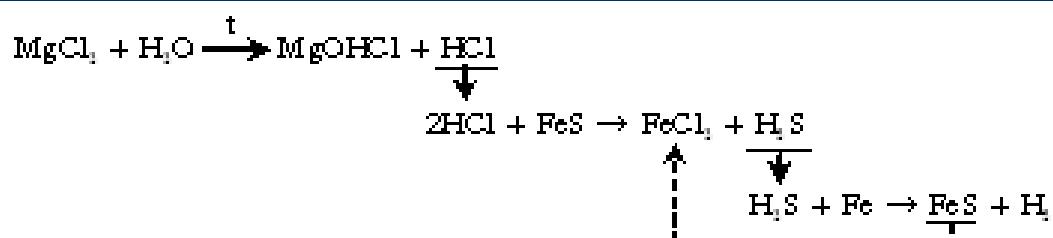
I, II, III – Нефтни конда тайёрлаш, НҚИЗ да барқарорлаштириш ва чуқур сувсизлантириш, хамда тузсизлантириш босқичлари; ПВ₁, ПВ₂ ва ПВ₃ – сепараторларда, кон электродегидраторларида ва НҚИЗ

электродегидраторларида ажратиладиган сув; Н ва Н₁ – илк нефть ва дистилляцияга келаётган нефть; Эпв – қатlam эмульсияланган суви.

Йўлдош газ (ПГ₁) юқори ва қуи босим сепараторларида гравитацион ажратилади. Бунда тўлиқ ажратиб олишга эришилмайди ва нефтда эриган ҳолатда 0,5-1,5 % бутан билан унгача бўлган углеводородлар қолади.

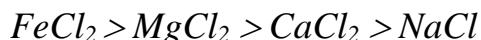
Газнинг ушбу эриган қисмини, конда бошқа қолган аралашмалар ажратилгандан сўнг, нефтни барқарорлаштириш босқичи (ПГ₂) да ундан чиқариб олинади.⁶

Аввалига қатlam суви кон тиндиргичлари (ПВ₁) да чиқариб олинади, унинг диспергирланган қисми («сув-нефть» эмульсияси) эса маҳсус аппаратлар – электродегидраторларда икки ҳароратда: аввал конда (ПВ₂), сувнинг қолган қисми [нефтга нисбатан 0,5-1,0% (масс.) га яқин] эса нефтни қайта ишлиш заводида яна қўшимча чиқариб олинади. Нефть сувсизланиши мезонида ушбу сувда эриган минерал тузлар (MgCl₂, CaCl₂, NaCl ва бошқалар) ҳам чиқиб кетади. Минерал тузларнинг нефтда бўлиши уларда коррозион-фаолликни юзага келтиради ва кўтарилиган ҳарорат (100⁰C дан юқори) ларда мавжуд сув билан гидролизга учраб, хлорид кислота ҳосил қилиб, пўлатдан ясалган жиҳозларни емирилишига олиб келади:



Ушбу реакциялар занжирида ҳосил бўлувчи темир (II) хлорид ҳам, ўз навбатида, хлорид кислота ҳосил қилиб гидролизланади.

Кўрсатилган тузлар гидролиз реакциясида фаоллик даражаси бўйича қўйидаги қатордан ўрин олади:



Нефтда мавжуд бўлган минерал тузларнинг таъсири оқибати ҳақида қўйидаги маълумотларни келтириш мумкин. 50-йиллар нефтни тузсизлантириш - тузларнинг қолдиқ миқдори 40-50 мг/л гача амалга оширилган ва нефтни дистилляция қилиш қурилмалари таъмирлашлар орасида атиги 90-100 сутка ишлай олган; жиҳознинг коррозияси ва унда туз қатламларининг ҳосил бўлиши оқибатида у жиддий таъмирланган. Ҳозирда дистилляцияга 3-5 мл/л қолдиқ миқдорли нефть берилади ва қурилманинг таъмирлашлар аро ишлиш вақти 500 ва ундан кўпроқ суткага етади.

Қудуклардан қазиб олинаётган нефтда минерал тузларнинг умумий мөкдори 3000 дан 12000 мл/л нефть гачадир. Нефтни қайта ишлашга кон олди тайёрлашда тузларни нефтдаги мөкдори категорияга қараб 40-3600 мг/л гача пасайтирилади, сувни қолдиқ мөкдори 0,2-1,0% (масс) ни ташкил этади. Нефтни яқуний сувсизлантириш ва тузсизлантириш нефтни қайта ишлаш заводи (НКИЗ) да 5 мл/л мөкдоригача туз ва 0,2% (масс) дан кўп бўлмаган мөкдорда сув сақлайдиган таркибига етказилади.

Кейинчалик нефтни газдан (ПГ_1), механик аралашмадан (МП) ва сувдан (ПВ_1) тиндириш усуллари билан ажратишга тегмаган холда нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантириш жараёнларини эмульсияланган сув (ПВ_2 ва ПВ_3) ни ажратиш босқичларида кўриб чиқамиз ва нефтни барқарорлаштириш масалалари билан танишамиз.

Умуман олганда, ҳар бир тонна қазиб олинган нефтга ўрта ҳисобда 50-100 m^3 йўлдош (нефть) газ, 200-300кг сув ва унда эриган тузлар тўғри келади.

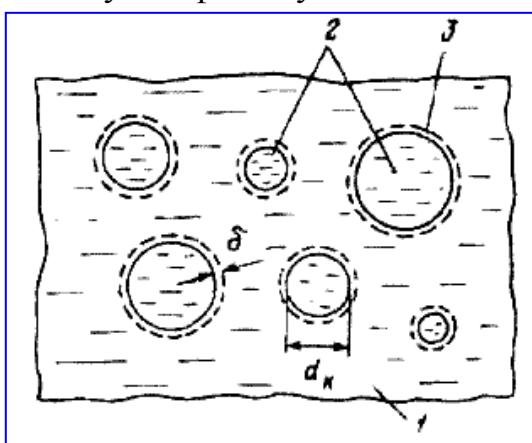
Сув-нефтли дисперс системалар ва уларни хоссалари

Маълумки, нефть ва сув ўзаро бир-бирида эримайди (лиофоб) ва интенсив аралаштирилганда сув-нефтли дисперс система («сув нефтда» эмульсияси)ни ҳосил қиласи. Бундай системани одатдаги тиндиргичларда ажратиш диспергирланган сув заррачаларининг кичик ўлчамлар боис амалга ошмайди.

Бундай эмульсия қудук устуни бўйича, задвижка ва штуцерлар, қувур ўтказгичлар орқали қудукдан нефтни тайёрлаш узелигача харакатида сув-нефть аралашмасини турбулизацияси ҳисобига ҳосил бўлади. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, сувнинг асосий мөкдори тиндириш (ПВ_1) билан ажратилади ва «нефть ва сув» дисперс системасини, яъни сувда дисперсланган нефтнинг майда томчиларини ташкил қиласи. Пласт сувида диспергирланган ушбу нефть сувни тайёрлаш қурилмасида ажратиб олиш амалга оширилади; ажратиб олинган нефть нефтнинг асосий оқимига қайтарилади.

Нефтда қолиб кетган эмульгирланган сув (ЭПВ)ни ажратиш учун сув-нефть эмульсиясини бузиш маҳсус усуллари қўлланилади.

Сув-нефть эмульсиясининг тузилиши 6-расмда схематик кўрсатилган.



6.-расм. «Нефтда сув» эмульсияси тузилиши.

1-нефть (дисперс муҳит); 2-сув глобулалари; 3-қобиқлар.

тари (глобулалари) 0,1 дан то 1000 мкм гача яри глобула юзасига адсорбирланган сольват

қобиқ – нефтнинг кутбили юқори молекуляр моддалари концентрати билан ўраб олинган (шу боис эмульгатор деб номланади). Қалинлиги бўлган бундай сольват қатламнинг мавжудлиги сувнинг ҳар бир глобуласи атрофида бамисоли ҳимоя «пўчоғи»ни вужудга келтиради ва глобулаларнинг ҳаттоки ўз ўзидан тўқнашишидаги қўшилиб кетиш (коалесценцияси)га қаршилик қиласиди.⁷

Сольват қобиқларнинг ҳосил бўлиш жараёни сувни майдада глобулаларга майдаланиш баҳясидаёқ бошланади ва эмульсия мавжудлигига ҳамма вақт давомида давом этади. Шунинг учун эмульсия қанчалик кўп вақт мавжуд бўлса, сольват қатлами б шунчалик қалин ва унинг ҳимоя таъсири шунчалик мустахкамроқ бўлиб боради.

Сув глобулалари юзасидаги эмульгаторлар абсорбциясининг интенсивлиги юқорида кўрсатилган томчи ўлчамларида дисперс фаза (сув) улкан фазалар аро юзаси (бир литр нефтда 10 лаб метр квадрат) билан аниқланади. Бундай юзада эмульсияни барқарорлаштирувчи кўп микдордаги моддалар абсорбиrlаниши мумкин, яъни эмульсияга – муҳитга кинетик барқарорликни беради.

Эмульсиянинг зарурий характеристикаларидан бири сув заррачаларининг дисперслигидир; у заррачаларни ўз диаметрлари бўйича тақсимланишига боғлиқ ёки дисперс фазанинг нисбий юзаси (яъни ушбу фаза умумий юзасини унинг ҳажмига нисбати) билан ифодаланади.

Эмульгаторланган сув заррачаларининг нисбий юзаси S_{yg} қўйидаги формула билан ҳисобланishi мумкин. ($\text{см}^{-1}\text{да}$):

$$S_{yg} = 6/d_k, \quad (1.1.)$$

бу ерда d_k – сув заррачаларининг ўртача диаметри, см.

$d_k = 0,1 \pm 20$ мкм ли эмульсия - майдада дисперс ($d_k < 0,1$ да – коллоид системалар), $d_k = 20 \pm 50$ мкм ли - ўрта дисперс ва $d_k > 50$ мкм (одатда 50-100 мкм) ли - қўпол дисперс ҳисобланади. Нефть кудук олди тайёргарликдан сўнг эмульсияларни ўзида саклайди ва уларни қўйидаги диаметрли сув заррачаларидан иборат майдада дисперс системаларга йўйиш мумкин.

Заррачалар ўлчами, мкм	Таркиби, %
0,1-2	3
2-4	56
4-6	18
6-10	15
>10	8

0,1-2	3
2-4	56
4-6	18
6-10	15
>10	8

Эмульсия характеристикаси ва уни бузиш усууларини танлашда ҳимоя сольват қобиғи ҳосил құлувчи ва шу боис эмульсиянинг барқарорлигини белгиловчи эмульгаторлар хоссаларини билиш жуда аҳамиятлидир.

Нефть эмульгаторларини ва уларни ажратиш усууларини ўргленишда В.Г. Беньковский ва А.А. Петров ўз ходимлари билан энг сезиларли улуш күшдилар. Улар сув-нефть эмульсияларининг асосий эмульгаторлари ва стабилизаторлари - асфальтенлар, смолалар ва юқори әрувчи парафинлар ҳамда юқори дисперс қаттық заррачалар (минераллар ва карбоидлар) эканлигини аникладилар. Шу билан бирга эмульсияларнинг барқарорлиги санаб ўтилган эмульгаторларнинг концентрациясига эмас, балки ўз навбатида, нефтда парафин ва ароматик углеводородларнинг мавжудлиги билан аникланувчи уларнинг коллоидлик даражасига боғлиқдир.

Эмульгирловчи моддалар концентранган сольват қобиғининг мустахкамлиги сув фазанинг pH күрсаткичига ҳам боғлиқдир. Сув глобуласи кимёвий таркиби ва унда айрим бирикмалар ионларининг мавжудлиги адсорбирланган эмульгаторларнинг таркиби ва хоссасига таъсир күрсатади. Асфальтенлар ҳосил қылган сольват қобиқнинг мустахкамлиги сув фазанинг нордон мұхитда – максимал, ишқорийсіда – минимал эканлигини күрсатувчи маълумотлар мавжуддир. Асфальтенларни эмульгирловчи хоссалари нордон мұхитда юқори, смолаларники эса ишқорий мұхитда, шунинг учун сув фазанинг pH мұхитига боғлиқ ҳолда турли нисбатларда смолалар ва асфальтенлар сақловчи сольват қобиқчаларнинг мустаҳкамлиги ҳам турлича бўлади.⁸

3-Жадвал

Нефть, пласт суви ва ажратиб олинган эмульгаторлар характеристикаси

Күрсаткич	Нефть		
	Ромашкин	Арлан	Манғишлоқ
1	2	3	4
I. Илк сувсиз нефть			
Зичлик ρ_4^{20}	0,867	0,893	0,843
Молекуляр масса	207	277	353
50°C даги қовушқоқлик, $\text{мм}^2/\text{с}$	6,5	10,9	15,5
Таркиби, % масс:			
силикагелли смолалар	11,6	20,3	14,0
асфальтенлар	4,2	5,2	0,2
механик құшимчалар	0,05	0,03	0,05
олтингугурт	1,62	2,96	0,25
Парафин	5,0	4,90	19,6
Кислота сони, мг КОН/г	0,18	0,13	0,06

II. Пласт суви			
Зичлик, ρ_4^{20}	1,1318	1,1372	1,0110
pH	4,5	6,5	7,0
Хлоридларни миқдори, мг/л	129540	182434	15067
III. Ажратиб олинган эмульгаторлар			
Эмульсияни ажратиб олишдаги чиқиши, сувсиз нефтга нисбатан % да:			
керосин билан, жами	0,34	0,78	-
шу жумладан			
бензолда эрувчи	0,26	0,52	-
петролейн эфирида, жами	1,79	4,28	0,79
шу жумладан			
бензолда эрувчи	1,61	3,88	0,73
Керосин билан ювиб ташланган эмульгатор таркибини характеристикаси:			
1	2	3	4
молекуляр массаси	1350	845	-
миқдори, % масса:			
асфальтенлар	63	75	-
силикагели	7	12	-
смолалар	29	9	-
парафин карбоидлар	1	2	-

Лиофоб эмульсияларнинг аҳамиятли хоссаси – уларни қатлам ҳосил қилишга турғунлигидир. Ушбу турғунлик деганда тиндириш билан эмульсияни тұла ажратиш вақти тушунилади, ёки маълум вақтда тиндириш орқали ажратиб олинган диспергирланган фаза (сув) миқдори тушунилади.

Эмульсиялар турғунлигини белгиловчи факторлар

Эмульсиялар турғунлигини белгиловчи факторларга қуйидагилар киради.

1. Сув глобулаларининг ўртача диаметри.
2. Эмульсия «хаёти» вақти.
3. Нефтнинг физик-кимёвий хоссаси ва эмульгирланган сувнинг кимёвий таркиби.
4. Эмульсия ҳарорати.

Сув глобулаларининг ўртача диаметри

Глобулалар диаметри қанчалик кам бўлса, у нефть массасида шунчалик секинроқ чўкади ва эмульсия шунчалик турғун бўлади. Бу тинч ҳолатдаги суюқликда, яъни Рейнольдснинг кичик сонлари ($Re<1$) билан характерланувчи гидродинамик область шароитларида заррачаларнинг чўкиш тезлиги (Wo , м/с да) ни ҳисоблаш учун Стокснинг маълум формуласи билан тасвирланади.

$$W_o = d_k^2 (\gamma_c - \gamma_n) / 18\eta \quad (1.2.)$$

бу ерда d_k^2 – томчи диаметри, м; γ_c , γ_n – сув ва нефть зичлиги, кг/м³; η – нефтнинг динамик қовушқоқлиги, Па·с.

Эмульсиянинг турғунлигини пасайтириш ва ундан сувни ажралишини енгиллаштириш (тезлатиш) учун, юқоридаги формуладан келиб чиқиб сув томчиларини йириклаштириш, яъни уларнинг коллекциясини (қўшилиши) учун шароит яратиш лозим.

Эмульсиянинг «умри»

Эмульсияни ҳосил бўлган баҳядан қанчалик кўп вақт ўтса, сув томчиси атрофидаги эмульгирловчи моддаларнинг сольват қавати шунчалик қалин ва уларни ўзаро тўқнашишидаги томчиларнинг коллекциясига тўсиқлик қилувчи ҳимоя қобиқчasi ҳам шунчалик мустаҳкамдир. Бундан ташқари, нефть оқимига уни қазиб олиш жойидан қайта ишлаш жойигача характерланиш жараёнидаги гидродинамик таъсирлашувларнинг характеристики бир жойдан бошқа жойга маҳсулотни етказиб берувчи насослар, нефть ўтказгичлар трассасининг узунлиги ва профили, задвижкалар ва бошқа трассадаги маҳаллий қаршиликларнинг сони ва шу кабилар ҳам аҳамиятга эгадир.⁹

Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари ва эмульгирланган сувнинг кимёвий таркиби

Асосан нефтнинг зичлиги, унинг қовушқоқлиги ва эмульгаторларнинг таркиби кўзда тутилади.

(7.2.)-Формуладан келиб чиқадики, томчиларнинг чўкиш тезлиги, бошқа тенг шароитларда, нефть зичлигига антибат боғлиқдир (γ_n қанчалик катта бўлса, W_o шунчалик камдир). Шу билан бирга сув ва нефть зичликларнинг фарқи ҳарорат ортиши билан ортиб боради, чунки бунда нефтнинг зичлиги сувникига нисбатан анчагина тезроқ пасаяди.

Сув томчиларининг чўкиш тезлигига қовушқоқлик тескари пропорционал таъсир қиласи: унинг пасайиши (масалан, ҳароратни кўтарилиши ҳисобига) чўкиш тезлигини ҳам оширади, яъни эмульсиянинг турғунлигини пасайтиради.

Эмульсия ҳарорати

Томчиларни чўкиш тезлигига ҳарорат таъсир этиб, нефтнинг зичлиги ва қовушқоқлигини белгилайди. Ундан ташқари, ҳарорарт ортиши билан сув томчиси атрофидаги сольват қатламнинг қалинлиги ва таркиби ўзгаради (кўп бўлмаса ҳам), ва бунинг оқибатида эмульсиянинг турғунлиги ҳам бир мунча пасаяди.

Нефтнинг сув-нефть эмульсиясини ҳосил қилишга майли эмульсиялик деб номлаш қабул қилинган.

Ушбу кўрсаткич бўйича ҳамма нефтлар уч гурухга ажратилади.

Биринчи – зичлиги $\rho_4^{20}=0,867\div0,967$, асфальтенларнинг юқори миқдори (2,3-6,9%)ли юқори эмульсияли (80-100%) нефтлар.

Иккинчи – зичлиги 0,826-0,869 бўлган ва 0,6-1,0% асфальтенлар сақловчи (Фарбий Сибирь, Боку ва Туркманистон нефтлари) дистилланган сув буғи 40% га яқин ва шўр сув бўйича 15-30% эмульсиялик нефтлар.

Учинчи – зичлиги 0,807-0,810, асфальтенларнинг қути миқдори (0,3% гача) ли қути эмульсион (1,3-8,0%) нефтлар.

Бундай синфлаш нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантириш технологик схемаси ва оптимал режимини танлашга имкон беради.

Сув – нефть эмульсияларини парчалаш усуслари

Ҳамма мавжуд усуслар уч гурухга – механик, термокимёвий ва электротермокимёвийга бўлинади. Ҳамма ушбу усуслар учун умумий бўлган, (7.2.)-формула бўйича аниқланувчи параметрларга у ёки бу даражада таъсирлашувчи максимал чўқтириш тезликка эришишга интилишдан иборат.

Механик усуслар

Улардан энг оддийси катта сифимли идишлар ($100\text{-}150\text{m}^3$)да гравитацион тиндириш бўлиб, бу ерда нефть $120\text{-}140^\circ\text{C}$ ҳароратда (фақат γ_n ва η га таъсир) ва $1,5 \text{ MPa}$ гача босимда 1-2 соат давомида бўлади.

Усул кам қувватли ва алоҳида холда амалда қўлланилмайди, бироқ у ҳамма термокимёвий ва электротермокимёвий усусларда ҳар доимги элемент бўлиб киради.

Эмульсиянинг механик ажратиш самарадорлигини гравитация кучи ўрнига марказдан қочма кучни қўллаш орқали анчагина қўтариш мумкин, яъни эмульсияни центрифугалашга учратиш орқали. Ушбу ҳолда марказдан қочма куч F_u қуидаги tenglama бўйича ҳисобланиши мумкин:

$$F_u = mrn^2/900, \quad (1.3)$$

бу ерда m – айланаетган заррача массаси, кг; r – совутилаётган заррачанинг айланиш радиуси, м; n – айланиш частотаси, айл/дақиқа.

Центрифугада заррачанинг чўкиш тезлиги W_u ҳар доим оғирлик кучи таъсирида эркин чўкиш тезлиги W_o дан қўпдир ва уларнинг нисбатлари – мос тезланишлар нисбатлари сифатида енгил ҳисобланади.

$$K_u = W_u/W_o = \sqrt{g^2 / rg} = \sqrt{4\pi^2 r^2 n^2 / 60^2 rg} = \sqrt{rn^2 / 900}. \quad (1.4.)$$

Бундан келиб чиқадики, $m=1$ бўлганда $K_u \approx \sqrt{F_u}$, яъни бир хил массали заррачалар учун центрифугадаги чўкиш тезлиги гравитацион чўкиш

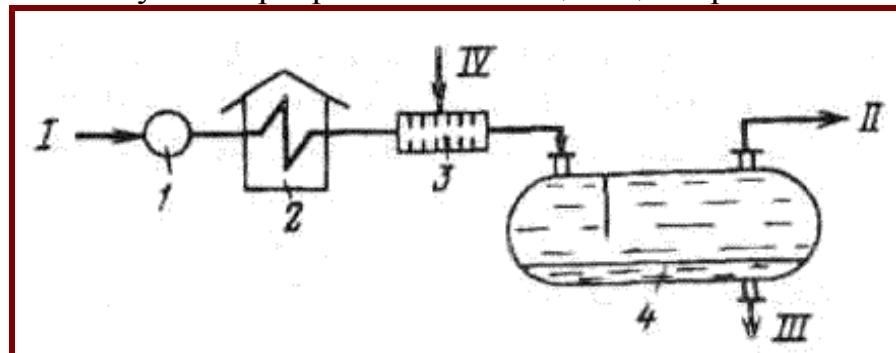
тезлигидан $\sqrt{F_u}$ маротаба кўпроқ (ўнлаб ёки юзлаб маротаба). Шунинг учун центрифугада эмульсиянинг ажралиш самарадорлиги жуда юқори, бироқ бундай усул аппаратуравий расмийлаштиришнинг мураккаблиги боис эмульсияни саноатда кўлланилиб ажратишга йўл топмайди. У нефть эмульсияларини кўп бўлмаган массаларини лаборатория шароитларида ёки озиқ-овқат саноатида ажратиш учун қўлланилади.¹⁰

Эмульсияларни парчалашнинг механик усулларига танлаб ҳўлловчан фильтрлар орқали фильтрлашни ҳам киритиш мумкин. Агарда фильтрловчи элемент (кум, ёғоч қипиғи) факат сув билан ҳўлланиб, нефть билан эса ҳўлланмаса, нефть эмульсиясини бундай фильтр орқали ўтказиб сувнинг анчагина микдорини нефтьдан ажратиш мумкин (айниқса, агарда нефть кўпол дисперс бўлса). Бундай усул лаборатория амалиётида ҳам қўлланилади ва фильтрловчи элементнинг тезда ишдан чиқиши ва уни тез-тез алмаштириш зарурути боис нефтни саноат микёсида сувсизлантиришга қўллаш мумкин эмас.

Термокимёвий усул

Термокимёвий усул системага сув глобулалари атрофидаги ҳимоя сольват қобиқчасини парчаловчи, иситилган нефтьда сувнинг коалесцирланган томчиларини чўқтирувчи кимёвий модда (деэмульгатор)ни киритишини бирга қўшиб олиб боради. Усул нефтнинг зичлиги ва қовушқоқлигини пасайиши хисобига (нефтни 60-100°C гача иситиш) ва томчиларнинг ҳимоявий қобиқчаларини кучсизланиши ва уларнинг нефтни ҳаракати жараёнида коалесценциясининг енгиллашиши оқибатида йириклишишининг тезлашиши (d_k ни ошиши) хисобига томчилар чўкиш тезлигини анчагина оширишга имкон беради.

Нефть оқимига деэмульгатор маҳсус аралаштиргичда кўп бўлмаган микдорларда (5-50г/т) нефть учун киритилади (8-расм). Деэмульгатор яхшигина сирт-фаол хоссаларига эга холда сув томчилари атрофига адсорбирланган эмульгаторларнинг сольват қобиқчаларига:



8-расм. Нефти термокимёвий сувсизлантириш принципиал схемаси.

1-насос; 2-иситиб бергич; 3-аралаштиргич; 4-тиндиргич; I ва II-хом ашё ва сувсизлантирилган нефть; III-сув; IV-деэмультагатор.

- сольват қобиқчанинг деэмультагаторларини адсорбцион ситиб чиқариш (ўрин олиш) ҳисобига;
- эмульгатор компонентлари билан кимёвий ўзаро таъсирашув ва сольват қатламнинг парчаланиши ҳисобига;
- қарама-қарши типдаги эмульсия ҳосил бўлиши, яъни фазалар инверсияси ҳисобига таъсири кўрсатади.

Натижада сув томчиси атрофидаги эмульгияловчи моддалардан тузилган юпқа парда парчаланади, унинг мустахкамлиги ва ҳимоя ҳоссалари кескин пасаяди, бу эса сув томчиси коалесценциясига ёрдам беради.

Термокимёвий усул тоза ҳолда одатда қуруқ олдида (ПВ₂ ни ажратишда, 2.1. расмга қаранг) катта бўлмаган чуқурликда тузсизланиш билан нефтни сувсизлантириш усули сифатида қўлланилади.

Ушбу усулда асосий таъсири деэмультагатор таъминлагани учун, унга қўйиладиган асосий талабларни ҳамда унинг характеристикасини қисқа кўриб чиқиш лозим.

Деэмультагаторлар – қуйидаги талабларни қониқтирувчи кимёвий моддалардир:

- нефтнинг асосий моддаси билан ўзаро таъсирашмаслиги ва унинг таркибини ўзлаштирмаслиги лозим;
- аппаратурани коррозияга учратмаслиги;
- кам сарфларда юқори деэмультагаторларни таъминлаши;
- нефтьдан ажратиб олинган оқава сувдан енгил ажратиб олиниши;
- инсонлар учун захарсиз бўлиши;
- нисбатан арzon бўлиши ва камёб бўлмаслиги лозим.

Юқорида таъкидланганидек, эмульгаторларнинг таркиби нефтнинг кимёвий таркиби билан ҳам, пласт сувиники билан ҳам боғланган. Мос равишда нефтнинг эмульсиялик гурухига боғлиқ ҳолда деэмультагаторни танлаш ва унинг сарфи фақат тажрибада ва ҳар бир нефть учун якка тартибда аниқланади.

Деэмультагаторларнинг икки типи мавжуд – ноэлектролит ва коллоид типли.

Ноэлектролит деэмультагаторларга нефть эмульгаторларини эритувчи **ваш** у билан бирга унинг қовушқоқлигини пасайтирувчи органик моддалар (бензол, спиртлар, бензин фракциялари, керосин) киради. Бу эса сув томчиларини тезда коалесценциясини ва уларни чўкишини осонлаштиради. Уларни асосан лаборатория ва изланиш амалиётида қўллайдилар.

Нефтни сувсизлантириш саноат технологиясида ноэлектролитлар улар сарфининг катталиги ва юқори қийматлари, ҳамда сув чўқтирилгач уларни нефтьдан ажратиб олишнинг мураккаблиги боис қўлланилмайди. Шунинг учун саноатда энг катта қўлланилишга коллоид типли сирт-фаол моддалар (САМ) эгадир. Улар уч кўринишда: анионактив, катионактив ва ноионоген бўлади.

Аниноактив деэмультгаторлар (сульфанол, сульфоэфирлар, карбон кислоталар) сув мавжудлигига углеводород қисмининг салбий зарядланган ионлари ва металлар ёки водороднинг мусбат ионларига диссоциялайдилар.

Котионоактив деэмульгаторлар сув мавжудлигида мусбат зарядланган радикал ва манфий зарядланган кислота қолдигига парчаланадилар. Деэмульгаторлар сифатида онда-сонда құлланилади.

Ноионоген деэмульгаторлар сувли мухитларда ионлар ҳосил қилмайдилар. Улар нефтьларни сувсизлантириш технологиясида энг кенг қўлланилишга эгадир. Сувда эрувчанлиги бўйича уларни шартли равишда сувда эрувчи, сув-нефтьда эрувчи ва нефтьда эрувчиларга ажратиш мумкин.

Сувда эрүвчиларга оксиэтилланган суюқ органик кислоталар (ОЖК), алкилфеноллар (ОП-10 ва ОП-30), ҳамда органик спиртлар (неонол, синтанол, оксанол). Нефтни деэмульсацияси жараёнида ушбу деэмультгаторларнинг 75-85% и дренаж сувига ўтиб кетади.

Сув-нефтьда эрувчи ноионоген деэмультгаторларга этилен ва пропиленоксидларнинг блок-сополимерлари (дисольван 4411, проксанол 186 ва 305 лар, проксамин 385, сепарол WF – 25 ва бошқалар) киритилган. Улар эмульсиянинг парчаланиш жараёнида 30-60% гача дренаж сувига ўтиб кетадилар, бошқа қисми эса нефтьда қолади.

Нефтьда эрүвчи деэмультгатор нефтьда чин ва коллоид эритмалар ҳосил қиласидилар ва сувда деярли эримайдилар. Улар дренаж сувига 10-15% ўтиб кетади. Ушбу деэмультгаторларга дипроксамин 157, оксафор 1107 ва 43 лар, прохинор 2258 ва бошқалар киради. Ушбу деэмультгаторларнинг характеристикалари 4-жадвалда келтирилган.¹¹

Айрим деэмульгаторларнинг тавсифи

Сепарол WF-25	-//-	-	300	23	-50	P	P	P
Дипроксамин 157	-//-	1030	40	50	-40	ОР	P	P
Оксафор 1107	Жигарранг суюқлик	1040	400	60	-40	НР	P	-
Прохинор 2258	Түк жигарран г суюқлик	970	120	132	-22	Д	P	-

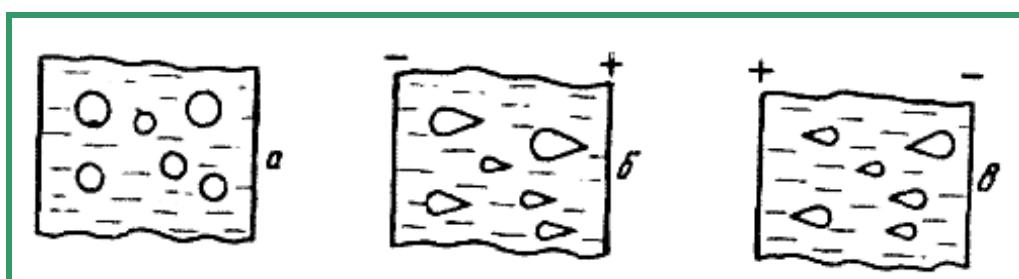
*)

P – эрийди, НР – эримайди, ОР – эриши чекланган, Д – дисперсия ҳосил қиласи.

Электротермокимёвий усул

Электротермокимёвий усул – юқорида баён қилинган термокимёвий усул билан сув заррачаларини кучли электр майдонида интенсив чўқтирилиши ҳамда нефтнинг сув билан интенсив ювилишини бирга олиб боришидан иборатдир. Бу эса нефтни сувдан (0,1% (масс.) гача) ва минерал тузларда (3-5 г/т гача) чуқур тозалашга имкон беради.

Электр майдонни эмульсияга таъсирини 2.4.-расм намойиш этади.



9-расм. Электр майдонни эмульсияга таъсири этиш схемаси.

а – майдон таъсирисиз; б ва в – электрод қутблари алмаштирилган электр майдондаги эмульсия.

Одатдаги ҳолатда нефтьдаги муаллақ сув томчилари сферик кўринишига эга бўлади. Агарда ушбу эмульсия хажмига ўзгарувчан токли электр майдони берилган бўлса (б), сув томчилари электр юритувчи куч мусбат бўлган электродга тортилган ҳолатда нок кўринишига ўтади (майдонда шўр сув электролит каби манфий зарядланиб қолади.) Вақтнинг бир даври тамом бўлиши билан электродлар қутблари алмашади (в), ва майдонни томчиларга таъсири этиши бошқача бўлиб қолади. Улар тескари йўналишда тортиладилар.

Ўзгарувчан ток частотаси 50c^{-1} га тенг бўлганлиги боис, томчиларнинг электр майдондаги деформацияланиши худди шундай частотада ўзгаради. Ташқаридан қараганда ушбу таъсири томчиларнинг «тираши» кўринишида намоён бўлади; бу эса уларнинг ўзаро урилиш эҳтимолини оширади ва уларнинг интенсив коалесценцияси (яъни d_k ни ўсиши)га олиб келади.

Шундай қилиб, электротермокимёвий усулда эмульсия томчиларининг чўкиш тезлигини оширувчи ҳамма факторлар: муҳитнинг зичлиги ва қовушқоқлиги пасайтирилган (ҳароратни кўтариш ҳисобига), томчи атрофида (деэмульгаторлар киритиш билан) ва томчиларнинг тўқнашишини интенсификациясига олиб келувчи (электр майдон ҳисобига), уларнинг мажбурий вибрацияси вужудга келтирилган.

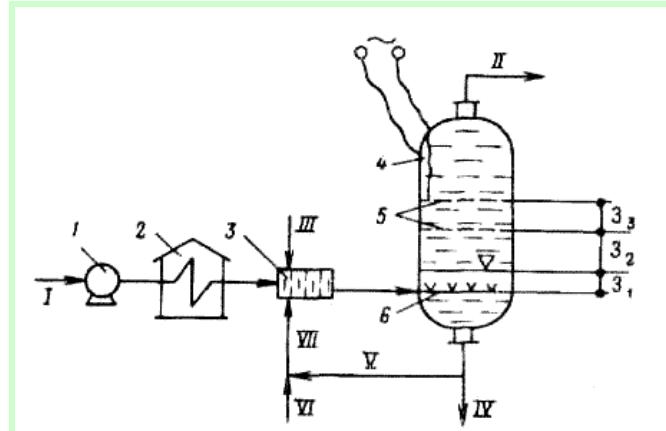
Электродларда кучланишни электродлараро масофага нисбати билан баҳоланувчи электр майдоннинг кучланганлиги одатда 1дан 5 кВ/см ни ташкил қиласди. Электр майдоннинг бундай кучланганлиги коалесценцияяг ёрдам беради ва эмульсиянинг парчаланиш самарадорлигини оширади. Кучланганликнинг кейинги оширилишида у критик қийматга етиб боради; бунда томчиларнинг вибрацияси шунчалик кучайиб кетадики, улар ўзаро қўшилиб кетиш ўрнига майдароқ бўлакчаларга бўлинниб кета бошлидилар, ва сувсизланиш тўхтайди.

Юқорида эслатиб ўтилган факторлар сувни эмульсиядан ажратиб чиқишини интенсивлашга олиб келади, бироқ, сувсизлантиришдан сўнгги нефтьда қолиб кетган сув томчилари нефтнинг тузланганлик даражасига таъсир этмайди.

Нафақат чуқур сувсизлантиришга, нефтни тузсизлантиришга эришиш учун ҳам нефти янги чучук сув билан ювиб ташлаш қўлланилади. Ушбу сув билан ювишнинг роли икки ёқламадир. Бир томондан, эмульсия шўр суви томчилари билан ажралиш, у уларни суюлтиради ва улардаги тузлар концентрациясини камайтиради, бошқа томондан эса, томчилар коалесценциясига ҳам олиб келувчи, яъни эмульсияга гидромеханик таъсир ўтказувчи нефть эмульсиясини оқимини турбулизация қиласди¹².

Ювиш учун берилаётган сувнинг [5-6% (масс.), нефтьга нисбатан] факат 1% га яқини [15-20% (нисб.)] эмульсия ҳолатда бўлган шўр сувнинг суюлтирилишида иштирок этади, юувучи сувнинг қолган қисми эса факат турбулизатордир. Бундан келиб чиқадики, ташлаб юбориладиган шўр оқава ва ифлосланган сув микдорини 5-6 баробар пасайтириш ва уни зарарсизлантириш қувватларини камайтиришга имкон беради.

5- расмда нефти электротермокимёвий усул билан сувсизлантириш ва тузсизлантириш принципиал схемаси кўрсатилган.



10-расм. Нефтни электротермокимёвий сувсизлантириш ва тузсизлантириш схемаси.

1-насос; 2-иситгич; 3-аралаштиргич; 4-электродегидратор; 5-электродлар; 6-нефть киритиш маточники; I-II-«хом» ва сувсизланган нефть; III-деэмультгатор; IV-дренаж шур сув; V, VI ва VII-рециркуляцияланувчи, тоза ва аралашган конденсат сувлари; V-нефть-сув фазаларнинг ажралиш сатҳи; 3₁-3₃-нефтни ювиш, бўш ва кучли электр майдонидаги зоналари, мос равишида.

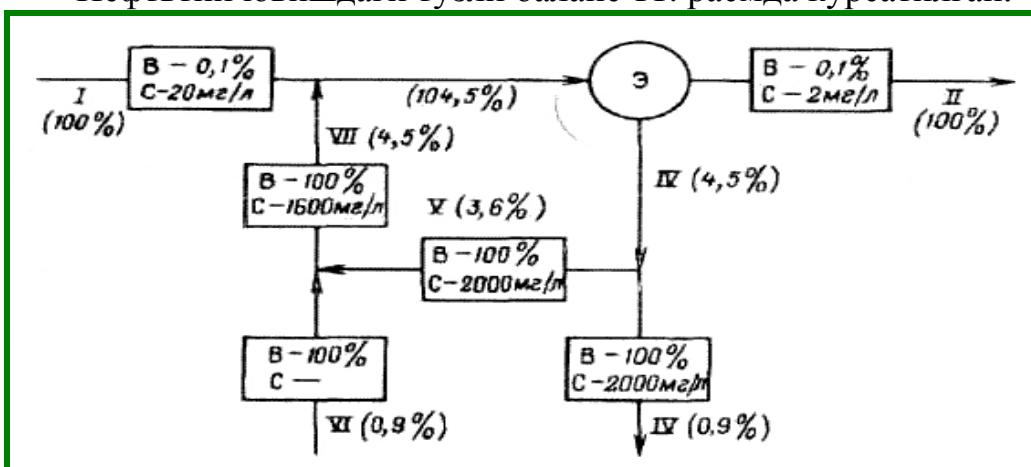
120-130°C гача (1,0-1,5 МПа босим остида) иситилган нефтьга аралаштиргич 3 олдидан деэмультгатор ва аралашган юувчи сув (оқава рециркуляцияланувчи сув V ва янги чучук сув VI аралашмаси) берилади. Аралаштиргичдан сўнг ушбу нефть оқими билан юувчи сув электродегидратор 4 га киради. Маточник (тақсимловчи) 6 сув сатҳи остида жойлашган, ва нефть ундан тизиллаб кўтарила, уч зонадан ўтади:

3₁-сув қатлами орқали барботаж зонаси; бу ерда сувнинг энг йирик томчилари (пуфаклари) ажралади;

3₂-электр бўшлиғи остидаги кучсиз электр майдони зонаси; бу ерда кучсиз майдонда ўртacha сув томчиларининг коалесценцияси бошланади.

3₃-3-4 кВ/см электрод 5 лар орасида бўлган кучланишли кучли электр майдони зонаси; бу ерда энг майда томчилар коалесцирланади.

Нефтьни ювишдаги тузли баланс 11. расмда кўрсатилган.

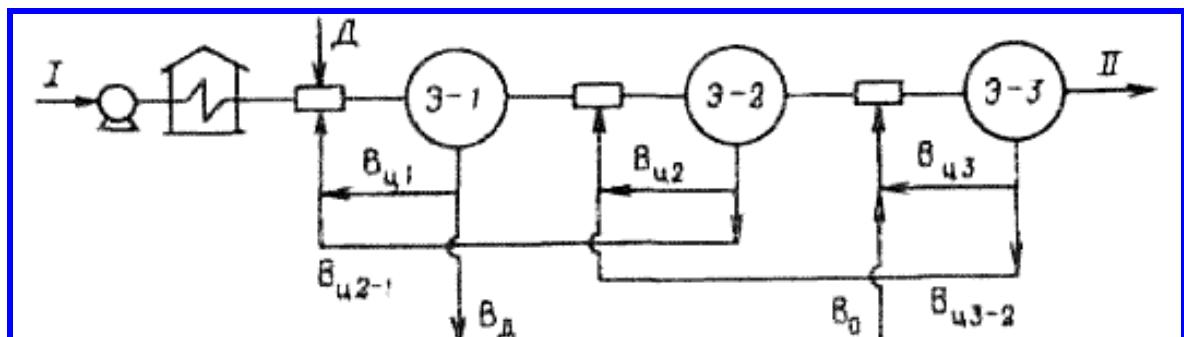


11-расм. Нефтнинг сувни рециркуляцияли ювиш схемаси ва сув бўйича тузли баланси.

(I-VII-7.5-расмдан қаралсın; оқимлардаги қавс ичидағи рақамлар нефтьга нисбатан % да олинган оқим миқдори; Э-электродегидратор; В- сувнинг миқдори, %; С-тузларнинг миқдори, мг/л).

Агарда нефть электродегидраторга 0,1% (масс) сув миқдори ва 20 мг/л нефтьда тузлар миқдори (нефтьдаги сувнинг шўрлиги ушбу ҳолда 20000 мг/л сувга ни ташкил этади) ҳолида келса, ва электродегидратордан чиқишидаги нефтьда ўшанча миқдорда бўлиб қолса [(0,1% (масс))], тузларнинг миқдори 10 баробарга пасайса, яъни 2 мг/л нефтьга ни ташкил қилса (қолган сувнинг шўрлиги 2000 мг/л), ушбу кўрсатгичга эришиш учун нефтьга ҳаммаси бўлиб 0,9 % (масс.) тоза сув ва электродегидраторлардан дренаж бўлаётган циркуляцияланётган сувдан 3,6% (масс.) бериш кифоядир.

Сўнгги босқичда нефтни чукур сувсизлантириш ва тузсизлантиришга эришиш учун электротермокимёвий жараён икки ёки уч поғонадан амалга оширилади.



12-расм. Сувни қарама-қарши циркуляциялаб нефтни 3-поғонали сувсизлантириш ва тузсизлантириш схемаси.

I, II – ҳом ашё ва тузсизланган нефть; Э-1, Э-2, Э-3-1-, 2 ва 3 поғона электродегидраторлари; $B_{ц1}$, $B_{ц2}$ ва $B_{ц3}$ -1-, 2 ва 3-поғоналарда рециркуляцияланувчи сув; B_o ва B_g – янги ва дренаж суви; Д-деэмультятор.

Ушбу ҳолда сув билан нефтни ювиш жараёни қарама-қарши оқимда амалга оширилади: янги сув сўнгги поғонанинг киришига келади, дренажники эса – биринчидан. Юувучи сув ($B_{ц3-2}$ ва $B_{ц2-1}$) нинг қарама-қарши оқимли поғоналар аро циркуляциясидан ташқари сув ҳар бир поғонада турбулизатор каби ($B_{ц3}$, $B_{ц2}$ ва $B_{ц1}$) циркуляцияланади.

Нефтнинг тузсизлантириш поғоналарини сони асосан илк нефтдаги тузлар миқдори билан сув – нефть эмульсиясининг мустахкамлиги билан аниқланади.

Юувучи сувнинг сарфлари ва поғоналарнинг тавсия этилган миқдори куйидаги 5-жадвалда келтирилган.¹³

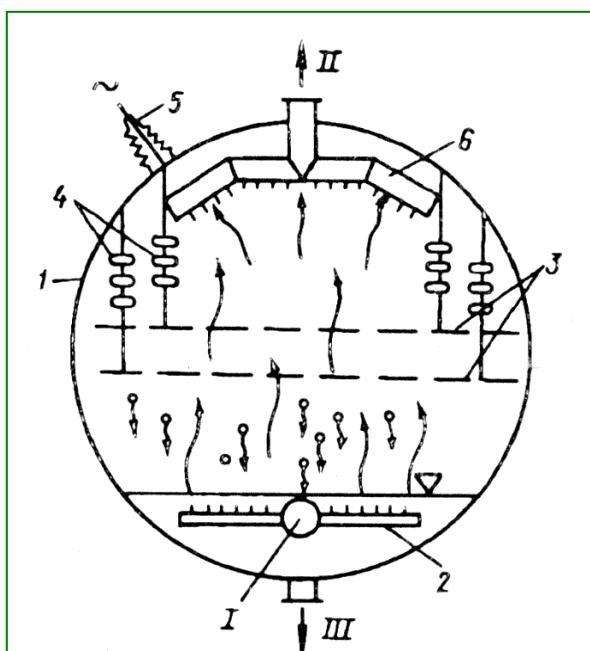
5-Жадвал.

Нефть ҳом ашё насоси 1 ёрдамида ундан олинган дистиллатлар иссиқлиги ҳисобига рекуператив иссиқлик алмаштиргичлар гурухи 11 орқали $130\text{-}140^{\circ}\text{C}$ гача иситилади ва 1,4 -1,5 МПа босим остида аралаштирувчи клапан 9 орқали ўтиб, маточник орқали электродегидратор 5 нинг биринчи босқичига киради. Аралаштирувчи клапан олдида нефть оқимига деэмульгатор ва Ви₂₋₁ иккинчи босқичидан Ви₁ биринчи босқичига рециркуляцияланувчи ювиш суви берилади. Сувнинг бу иккала оқими белгиланган микдорда насослар 3 ва 4 билан тиндиргич-сифимлар 8 ва 7 га берилади.

Электродегидратор 5 дан сувни тушириб юбориш тусловчи клапан 10 орқали сув-нефть фазаларини бўлиниш сатҳи бўйича амалга оширилади. Нефть ҳам биринчи босқичдан сўнг аралаштириш клапани орқали иккинчи босқичини киришига насос 2 билан тоза чучук сув ва Ви₂ нинг ушбу босқич рециркуляция қилинаётган суви берилади.

Тузсизлантиришнинг иккинчи босқичидан сўнг нефть юқори ҳароратли иссиқлик алмаштиргичлар гурухи 12 дан ўтиб, $200\text{-}230^{\circ}\text{C}$ гача исийди ва биринчи дистилляцион колоннага киради.

Сув билан бирга сифимлар 7 ва 8 га нефть тушиб қолади («нефть сувда» эмульсияси), у ушбу сифимларда тинади ва даврий равища насос 1 ни қабулига жўнатиб турилади.



14 –Расм. 2ЭГ – 160 (кўндаланг кесим) электродегидраторни тузилиши схемаси:

1-корпус; 2-нефть киритиш маточники; 3-сеткасимон электродлар; 4-электродлар осилчоқлари; 5-юқоривольтли изолятор йўлакчаси; 6-нефтни чиқариб олиш коллектори; I-II-ҳом ашё ва сувсизланган нефть; III-дренаж суви.¹⁴

Сифим 7 даги дренаж суви бир соат давомида тиндирилгач саноат канализациясига ташлаб юборилади ва тозалашга боради.

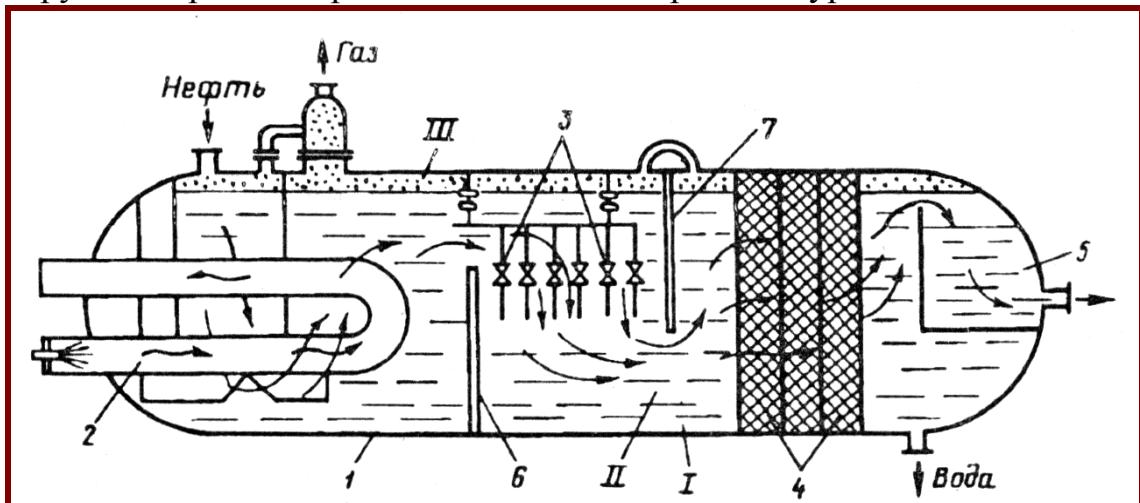
ЭЛОУнинг асосий аппаратлари электродегидраторлардир. Улар тузилиши бўйича турли (шар, вертикал цилиндрик, горизонтал цилиндрик) бўлиши мумкин, бироқ горизонтал конструкцияли ВНИИ нефтемашнинг 2ЭГ-160 типли электродегидраторлари энг кўп тарқалган (2.9-расм). Улар 3,4

м диаметрга, 18 м га яқин узунликка эга бўлиб, 1,8 МПа босимга ҳисоб қилинган.

Аппарат корпусига изоляторлар орқали осиб қўйилган икки сеткасимон эллектродларни ўз ичига олган.

Эллектродлар диаметри 15-18 мм бўлган, металл сим бурамаларини сваркалаб, катаклари тешиги 150x150 мм ёки 200x200 мм бўлган горизонтал панжарадир. Панжаралардан бири аппарат корпуси билан бирлаштирилган (нули электрод), бошқасига эса юкори кучланиш (20-30 кВ) келтирилган.

Нефтни кон олди тайёрлаш (сувсизлантириш) да қўлланиладиган эллектродегидраторларнинг тузилиши бирмунча бошқачароқ бўлиб, улар ҳам кўп турли-туманликлари билан фарқланадилар. Замонавий конструкцияларидан бирининг схемаси 10-расмда кўrsатилган.



15-Расм. Нефтнинг кон олди эллектродегидратори.

1-корпус; 2-алангали иситиш қувури; 3-эллектродлар; 4-коалесцирланувчи қатламиналар пакети; 5-сувсизланган нефтни чиқариб юбориш чўнтаги; 6 ва 7-тўсиқчалар; I-сув қатлми; II-нефть; III-газ «ёстиқчаси».

Аппаратда 3 дона ўзаро мужассамланган: 6-тўсиқчадан чапда – нефть исийдиган ва йирик томчилар чўқадиган-термик; томчилар коалесценцияси учун электр майдони қўлланувчи 6 ва 7 тўсиқчалар ораси ва 7-тўсиқчадан ўнгда – механик коалесценция зонаси [полистирол (ёндаги пакетларга нисбатан кўндаланг жойлашган 30-60° бурчак остида гофр-қобурғалар)дан тайёрланган гофрланган қатламлар. Пакети орқали нефтнинг фильтрацияси ҳисобига ишлайди]. Ушбу зоналарни бирин-кетин такрорланиши аппаратни ишлаб чиқариш қуввати бўйича ҳам, сувсизлантириш «чуқурлиги» бўйича ҳам катта самара беради. Нефтни иситиш зонасидан кейинги ҳарорати одатда 65-70 °C, нефтни бошланғич сувланганлиги 9-10 % (масс.) бўлганда бундай аппаратни чиқишида сувнинг миқдори 0,3 % [одатда 0,1 – 0,25% (масс.)] дан кўп эмас. Аппаратнинг ўлчамлари: диаметри – 2,4 м, узунлиги – 7,6 м.

ЭЛОУ да нефтни «чуқур» сувсизлантириш ва тузсизлантириш технологик режими (2.10-расмга қаранг) конкрет нефтнинг ўзига боғлиқ ва

таркиби бўйича турлича бўлган бир нечта турли нефть учун у 6-жадвалда келтирилган.

Агарда нефть кўп микдорда органик кислоталар ўзида сақласа, нефтьга (ЭЛОУ дан кейин ёки унинг охири поғонасига) одатда 1-5 г/т (рН 5,5-7,0 бўлишини таъминлаш ҳисобида ишқор эритмаси юборилади.

ЭЛОУ қурилмалари технологиясининг ахамияти элементи юувчи сувдир. Ташқи манбалар (сув узаткич, дарёлар)дан келаётган чучук сув сарфини камайтириш ёки нольгача тушириш учун ЭЛОУга тоза сув сифатида ЭЛОУ блокли нефтни қайта ишлаш қурилмасида ҳосил бўлувчи сув буғларининг технологик конденсатлари, ҳамда бошқа технологик қурилмалар (каталитик крекинг, гидротозалаш ва бошқалар) конденсатлари берилади. Нефтни хайдаш қурилмаси конденсати одатда маҳсус ишлаб беришсиз қўлланилади. Бошқа қурилмалар конденсатлари иситилганда водород сульфид ва аммиакда парчаланувчи аммоний сулфидлари ва гидросульфидларини ўzlарида сақлайдилар. Бундай конденсатлар ЭЛОУга берилишдан аввал водород сульфид ва аммиакдан фориғ бўлиши мақсадида сув буғлари билан ишлов берилади.

6-Жадвал

ЭЛОУ нинг технологик режими

Кўрсаткич	Нефтлар			
	Фарбий Сибирь	Ромашкин	Арлан	Манғишлоқ
1	2	3	4	5
Нефтнинг зичлиги, кг/м ³	850	865	890	840
Тузлар миқдори (илк), мг/л	100гача	100-300	100 дан юқори	100 дан юқори
ЭЛОУ 160 босқичлари сони	2	3	3	3
2ЭГ 160 электродегидраторларини иш режими: харорат, °C	70	100-120	120-140	100-120
ишлаб чиқариш куввати, м ³ /соат [айл / (айл. соат)]	480 [3,0]	360 [2,25]	240 [1,5]	360 [2,25]
дээмультагатор (диссолвян 4411) ни сарфи, г/т	10	10	20	15

2. Крекинг

Нефть – мой варианти бўйича қайта ишланмаган ҳолда, АВТ да олинадиган оғир дистиллатлар чуқур термокаталитик қайта ишлашга учратилади. Бунда нефтнинг табиий углеводородлари ва бошқа бирикмалари парчаланадилар, натижада бутунлай янги кимёвий таркибли иккиламчи нефть маҳсулотлари олинади.

Ушбу мақсадлар учун қўлланилаётган технологик жараёнларининг катта қисмидан учтаси – каталитик крекинг, гидрокрекинг ва термодеструктив жараёнларини кўриб чиқамиз.

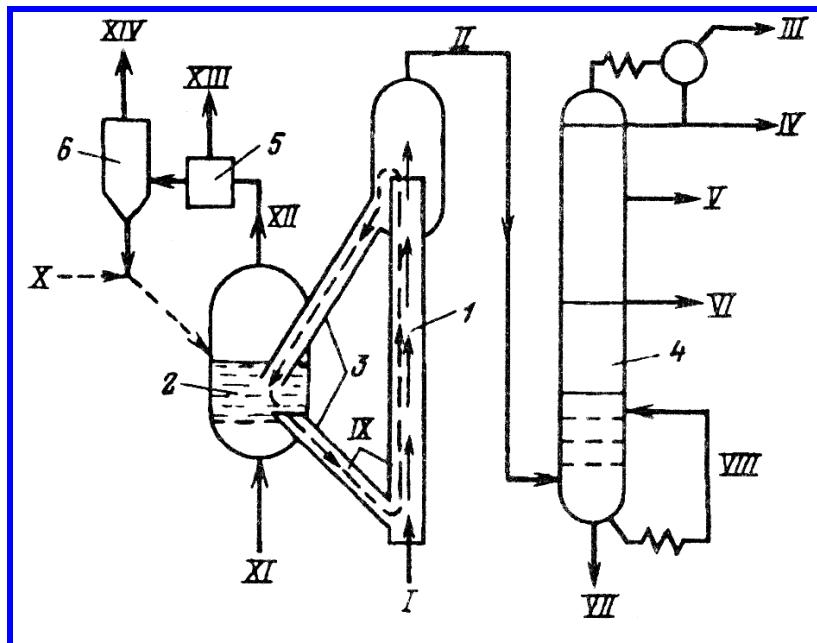
Каталитик крекинг – нефть дистиллатларини иккиламчи қайта ишлаш жараёнларининг ичидаги энг кўп тарқалган жараён бўлиб, саноатда биринчи бор 1940 йилларнинг бошида амалга оширилган.

Ҳозирги вақтда каталитик крекинг кўлами турли мамлакатларда қайта ишланаётган нефть хажмининг 10 дан 30 % гачасини ташкил қиласди. Унинг ҳом ашёси катализатор учун заарали бўлган қўшимчалар – олтингугурт, азот ва металлардан олдин тозаланган вакуум – газоилнинг кенг $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ фракциясидир. Крекинг катализаторларининг янги типларини вужудга келтиришидаги ютуқлар сўнгги йилларда нафакат вакуум-газоилни, унинг мазут билан аралашмасини [20 % (массавий) гача] ва хаттохи, мазутни ўзини ҳам (расмга қаранг) қайта ишлашга имкон берди.¹⁵

Каталитик крекинг жараёни катализаторлари – 15-20% гача У типли цеолит ёки унинг модификацияларини ўзида сақлаган алюмосиликатлардир. Ташқи кўриниши бўйича диаметри 0,05 дан 0,1 мм гача бўлган микросферик заррачалардан иборат қукундири.

Ушбу жараён механизми жуда мураккаб ва хар бир ҳом ашё кўриниши учун эҳтимол, индивидуалдир. Умуман олганда кўрсатилган катализатр иштирокида карбоний – ион механизми бўйича парафин ва олефин углеводородларни парчаланиши (крекинг), цикланларни деалкилланиши (алкил гурухларини узилиши ёки крекинги билан) ва санаб ўтилган бирламчи реакция (изомеризация, водород ташиш, олефинларни диспропорцияланиши, ароматик ҳалқаларни конденсацияси ва бошқалар) фрагментларини қатор иккиламчи ўзгаришлари амалга ошади. Ушбу реакциялар натижасида водород дефицитлиги (водород ташқаридан киритилмайди) ва жараёндан углеводороднинг бирмунча миқдори чиқариб юборилиши шароитларида (катализатордаги кокс кўринишида) қимматли товар хусусиятларини берувчи кимёвий таркибли маҳсулотлар олинади.

Каталитик крекинг технологик жараёни принципини 1-расм тасдиқлайди.



16-Расм. Каталитик крекинг принципиал схемаси.

1-реактор; 2-регенератор; 3-циркуляцияланувчи катализатор коллекторлари; 4-ректификация колоннаси; 5-буғ генератор; 6-электрофильтр; I-гидротозаланган вакуум-газоил; II-реакция маҳсулотлари; III-углеводородли газ; IV – бензин; V, VI, VII – фр. 180-350⁰C ва 350-420⁰C дан юқори; VIII – циркуляцион суғориш; IX, X – циркуляцияланувчи ва янги катализатор; XI – ҳаво; XII, XIV – чангланган ва тозаланган тутунли газ; XIII – сув буғи.

Ушбу жараён реактори – 1,0-1,4 м диаметрли, баландлиги 25-30м ли вертикал құвур бўлиб, тубидан регенераторда 600-650⁰C гача қайта қиздирилган катализатор ва олдиндан 250-300⁰C гача иситилган крекинг қилинувчи хом ашё оқими киритиладилар.¹⁶

Юқорига интилувчи оқимда реактордаги ўртача 500-520⁰C ҳароратда 1-3с давомида хом ашёнинг ҳамма ўзгариш реакциялари амалга ошади ва реакторнинг кенгайиш қисмида (сепарация зонаси) реакция маҳсулотлари катализатордан ажралади ва ректификацион колоннага йўналади. Коксланган катализатор (унинг ғовакларида одатда 1% га яқин кокс бўлади) сепарацион зонадан сув буғи билан буғланиб регенератор (унинг диаметри 8-9м, баландлиги 15-20м) га оқиб ўтади. Буғланишлар ерда катализатордаги кокс куйдирилади ва каталитик активлик тикланади. Куйдириш ҳаво ёрдамидаги псевда «суюқ» ҳолатли кокснинг қайнар қатламида амалга оширилади. Ҳаво ҳавопуфлагич билан регенератор тубига берилади. Регенератордан чиқаётган катализатордаги кокснинг қолдиқ миқдори 0,1% (масс.) га яқин. Коксни ёниш маҳсулотлари (углерод оксиди ва диоксидини азот билан аралашмаси) – тутун газлари – 750-800⁰C ҳарорат билан регенератордан чиқиб қозон – утилизатордан ўтади (буғланишлар ерда иссиқлик – сув буғи олиш учун

күлланилади), сўнг эса газ билан олиб чиқиб кетилган катализаторнинг майдада заррачаларини ушлаб қолиш учун электрофильтрга боради. Коксни куйдириш ҳисобига $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$ гача қизиган катализатор нишаб қувур орқали реактор тубига оқиб тушади. Шундай қилиб, катализатор жараёнда 1 кг хом ашёга нисбатан 6-8 кг карралиқда, 15-18 дақиқада тўла циклни айланиб чиқиб, узлуксиз циркуляцияланади; бундан бир неча сониясидагина у реакторда бўлади.

Реакция маҳсулотлари ажратилувчи ректификацион колонна икки қисмдан иборат. Қуий совутувчи – юувучи қисмида циркуляцион суғориш VIII ҳисобига улар тахминан 500°C дан то $350\text{-}380^{\circ}\text{C}$ гача совийди ва улардан реактордан олиб чиқиб кетилган катализатор чанги ювилади. Юқори қисмида, ушбу колонна одатдаги ректификацион колонна каби ишлайди; ундан жараённинг охирги маҳсулотлари – газ, бензин, енгил ва оғир газоиллар чиқариб олинади (маҳсулотлар ҳақидаги маълумотлар 10.2.7. - матнда).

420°C дан юқори қолдиқ 1-3% миқдорда колонна тубидан чиқариб олинади ва ундан катализатор чанги (ишлаш) ажратилгач қозон ёқилғиси компоненти сифатида ишлатилади. Жараёнда ҳосил бўлган кокс (5-7% хом ашёга нисбатан) регенераторда ёқилади.

Агарда нефть кўп миқдорда органик кислоталар ўзида сақласа, нефтьга (ЭЛОУ дан кейин ёки унинг охирги поғонасига) одатда 1-5 г/т (рН 5,5 – 7,0 бўлишини таъминлаш ҳисобида) ишқор эритмаси юборилади. ЭЛОУ қурилмалари технологиясининг ахамиятли элементи – юувучи сувдир. Ташқи манбалар (сув узаткич, дарёлар) дан келаётган чучук сув сарфини камайтириш ёки нольгача тушириш учун ЭЛОУ га тоза сув сифатида ЭЛОУ блокли нефтни қайта ишлаш қурилмасида ҳосил бўлувчи сув буғларининг технологик конденсатлари, ҳамда бошқа технологик қурилмалар (катализитик крекинг, гидротозалаш ва бошқалар) конденсатлари берилади. Нефтни ҳайдаш қурилмаси конденсати одатда маҳсус ишлов беришсиз қўлланилади.

Бошқа қурилмалар конденсатлари иситилганда водород сульфид ва аммиакда парчаланувчи аммоний сульфидлари ва гидросульфидларини ўzlарида сақлайдилар. Бундай конденсатлар ЭЛОУ га берилишдан аввал водород сульфид ва аммиакдан фориғ бўлиши мақсадида сув буғлари билан ишлов берилади.

1.2 Гидрирлаш

Хозирга пайтда риформинг жараёни кислотали ва гидрирлаш – дегидрирлаш функцияларини бирга намоён этувчи бифункционал катализаторларда кўпроқ амалга оширилади. Саноатда қуйидаги катализаторлар қўлланилади: платинали (ёювчи – фтор ёки хлор билан промоторланган алюминий оксиdi; алюмосиликат; цеолит ва бошқалар); платина билан бирга рений, иридий, қўрғошин, қалай ва бошқа металлар (ўша-ўша ёювчиларда).

Алюмоплатинали катализаторлар энг кенг тарқалган. Платина гидрирлаш ва дегидрирлаш реакцияларида фаолdir. У ароматик

бирикмаларни ҳосил бўлишига воситачилик қилиб, оралиқ олефинлар, кокс ҳосил бўлиш жараёнларини олдини олиб, уларни гидрирланишини таъминлайди.

Платинанинг катализатордаги миқдори одатда $0,3\div0,65\%$ бўлади. Платинанинг концентрациясини ошириш катализаторни фаоллигини кўтаради ва бензинни октан сонини оширишга олиб келади. Бироқ, платинани ўта юқори миқдори ножоиздир, чунки бунда бензин салмоғини камайтирувчи деметиллаш ва циклоалканларни парчаланиш реакцияларининг роли кучаяди. Платинанинг катализатордаги миқдорини чегараловчи бошқа фактор – унинг юқори нархидир.

Алюмоплатинали катализаторда алюминий оксиди кислота функциясини бажаради. У изомеризация ва гидрокрекинг реакцияларида катализаторнинг фаоллигини белгилайди. Кислоталиликни алюминий оксидида кучайтириш учун унга $0,3\%$ фтор ёки $0,5\div2,0\%$ хлор киритилади. Галогенларни бундан юқори миқдорлари катализаторни крекинглаш хусусиятларини анчагина кўтаради ва газ ҳосил бўлишини оширади. Промотор сифатида хлорни кўлланилиши фторга нисбатан бирмунча афзалликка эга. Хлор гидрокрекинг реакцияларини камроқ кетишини таъминлайди ва ундан ташқари, платина ва алюминий оксидлари билан комплекс ҳосил қилиш ҳисобига платинанинг юқори дисперслигини таъминлайди.

Иш жараёнида хлорнинг бир қисми ҳом ашёда мавжуд бўлган намлик билан ўзаро таъсирлашуви эвазига йўқотилади.

Ажralиб чиқаётган водород хлорид ускуналарни кучли коррозияга учратади. Шунинг учун ҳом ашёсига қўйиладиган талаблардан бири – унда сувни миқдори $10^{-3}\%$ дан ошмаслигидир. Хлорнинг мумкин бўлган йўқотишларини компенсация қилиш учун ҳом ашёга доимий ёки даврий равишда маълум миқдорда органик хлоридлар (дихлорэтан, углерод (IV) хлорид ёки этилхлорид) лар киритилади.¹⁷

Катализатор фаоллигини пасайиши олtingугурт ва азот сақловчи бирикмалар билан, сурмани қайтмас сорбцияси ҳамда коксланиш натижасида платинанинг фаол марказларини заҳарланиши оқибатида ҳам юз беради. Катализаторни ҳизмат муддатини узайтириш учун ҳом ашё маҳсус тайёрлов блокида гидротозаланиши лозим.

Катализатор узок муддат эксплуатация қилинганда платина кристаллари 5-7 дан 20 нм гача бир – бирига ёпишиши натижасида йириклишади. Бир вақтнинг ўзида ёювчининг нисбий юзаси 120 дан $83\text{ m}^2/\text{г}$ гача пасайиб, фаол марказлар сони камаяди. Платинанинг рекристаллизацияси маҳсус промоторлар киритиш йўли билан ингибирланади.

Кейинги йиллардаги каталитик риформингнинг ривожи платинаренийли катализаторларни ишлаб чиқиш билан боғланган. Янги катализаторлар $0,3\div0,6\%$ платинага қўшимча $0,3\div0,4\%$ рений сақлайдилар. Биметаллик катализаторларни қўллаш риформинг босимини $3,5$ дан $1,5\div2,0\text{ MPa}$ гача

пасайтиришга ва октан сони 95 пунктли (изланиш усули) бўлган бензин салмоғини тахминан 6 % га оширишга имкон беради.

Риформинг жараёнларининг кейинги мукаммалашуви калий, галлий, германий, индий, иридий қўшимчалар сақловчи полиметалли катализаторларни синтез қилиш йўли билан амалга ошяпти. Полиметалли катализаторлар биметаллиларни барқарорлигини сақлаган ҳолда энг яхши танловчанлик хусусиятини намоён қилади ва бензинни юқорироқ салмоқда бўлишини тъминлайди.Хом ашёдаги олтингугурт, азот, сувлар бўлишига камроқ талабли янги цеолит асосидаги платинали катализаторлар ҳам ишланаяпти. Катализаторнинг барқарорлиги унга узвий боғлиқ бўлган платинанинг юқори дисперс ҳолатини тъминловчи камёб ер элементларини қўшиш орқали амалга оширилади.

Риформинг иссиқлик эфектлари ва кинетикаси

Риформингни асосий реакциялари типик 1 – тартибли реакциялардир. Турли катализаторлардаги риформингнинг математик ифодаси бир хил бўлиб, фақат доимийлик коэффициентларининг қиймати ҳар бир катализатор учун бошқа – бошқа қийматларга эга бўлади.

Платформинг саноат қурилмалари маълумотларига кўра ароматизация реакциясини активланиш энергияси 92 – 158 қДж/моль, гидрокрекингни эса 117 – 220 қДж/мольдир.

Риформингни ҳамма модификацияларининг характерли хусусияти – унинг асосий босқичларидан бири – ароматизация – эндотермик бўлиб, бошқаси – гидрокрекинг эса – экзотермикдир.

Натижавий эфект ушбу икки босқичларни нисбий интенсивликларининг нисбатларига боғлиқдир. Ҳароратни қўтариш ароматизация ва гидрокрекинг реакцияларини тезлашишига олиб келади. Аренларни салмоғи, оқибатда бензинни октан сони ҳам қўтарилади. Шу билан бирга, гидрокрекинг жараённада кўпгина енгил углеводородлар ($C_3 - C_4$) ҳосил бўлиб, бензин салмоғини камайишига олиб келади. Бундан ташқари, гидрокрекинг реакцияларига қўпроқ водород сарф бўлиши боис, циркуляция газидаги водороднинг миқдори пасаяди, бунинг натижасида катализаторнинг коксланиши тезлашади. Ушбу кўрсатилган факторларнинг таъсири натижасида жараённи олиб бориш оптималь ҳарорати $480\text{--}530^{\circ}\text{C}$ ни ташкил қиласи.

Жараённинг ҳажмий тезлигини ошиши билан жараёнда қўпроқ рол ўйнайдиган тез кетувчи циклоалканларни дегидрирлаш, оғир алканларни гидрокрекинги ва углеводородларни изомеризация реакциялари ахамиятли бўлиб қолади. Алканларни дегидроциклизацияси, ароматик бирикмаларни dealкиллаш ва енгил углеводородларни гидрокрекинги реакцияларининг роли эса пасаяди. Турли реакциялар орасидаги нисбатларни ўзгариши натижасида бензинни салмоғи ортади, бироқ, унинг октан сони пасаяди.

Куйида каталитик риформинг бензинини салмоғи ва хоссалари билан жараённинг ҳажмий тезлиги орасидаги боғлиқлик кўрсатилган:

	2с^{-1}	3с^{-1}	4с^{-1}
Депарафинланган бензинни салмоғи, %	91,8	93,9	95,1
Бензинни октан сони (изланиш усули бўйича)	85,0	81,0	76,0
Аренларни миқдори, % (ҳажмий)	43,0	40,5	38,0

Саноат шароитларида ҳажмий тезликни хом ашёнинг таркиби ва жараённинг белгиланган мақсадига боғлиқ холда $1\text{-}3 \text{ с}^{-1}$ да ушлаб турилади.

Саноатда катализтик риформинг

Саноатда риформинг бензин фракцияларининг октан сонини оширишга ва қимматли нефтькимёвий синтез хом ашёси бўлган аренларни олишда ишлатилади.

Жараён водород сакловчи газ [70-90% (ҳажмий) H_2 , қолганлари - углеводородлар] муҳитида қўйидаги шароитларда амалга оширилади:

Ҳарорат $480 - 540^\circ\text{C}$,

Босим $2 - 4 \text{ МПа}$,

Хом ашёни бериш ҳажмий тезлиги $1 - 3 \text{ с}^{-1}$,

Циркуляция қилинаётган водородсақловчи газ миқдорининг хом ашёга нисбати $600 - 1800 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Катализтик риформинг хом ашёси сифатида одатда нефтни бирламчи ҳайдаш бензин фракциялари ишлатилади. Риформинг хом ашёсини фракцион таркиби жараённинг мақсадга мувофиқ маҳсулоти билан белгиланади. Агарда жараённи мақсади – индивидуал аренлар олиш бўлса, бензол, толуол ва ксилоллар олиш учун, мос холда, углеводород сакловчи $\text{C}_6(62-85^\circ\text{C})$, $\text{C}_7(85-105^\circ\text{C})$ ва $\text{C}_8(105-140^\circ\text{C})$ фракциялар ишлатилади. Агарда жараён юқори октанли бензин олиш мақсадида амалга оширилса, хом ашё сифатида $\text{C}_7\text{-}\text{C}_9$ углеводородларга мос келган $85-180^\circ\text{C}$ фракция ишлатилади.

Риформингнинг бифункционал катализаторида кетадиган реакциялар натижасида бензин таркибида кўпроқ ароматик углеводородлар ҳосил бўлиши ва йиғилиши билан боғлиқ чуқур ўзгаришлар содир бўлади.

Ароматик углеводородлар ҳосил бўлиш реакциялари:

циклогексан ва унинг гомологларини дегидрирлаш;

циклопентан гомологларини изомеризацияси ва сўнг дегидрирланиши; парафинларни дегидроциклизацияси.

Иккинчи гурух – гидрокрекинг ва изомеризация реакциялари:

парафинлар ва нафтенларни гидрокрекинги;

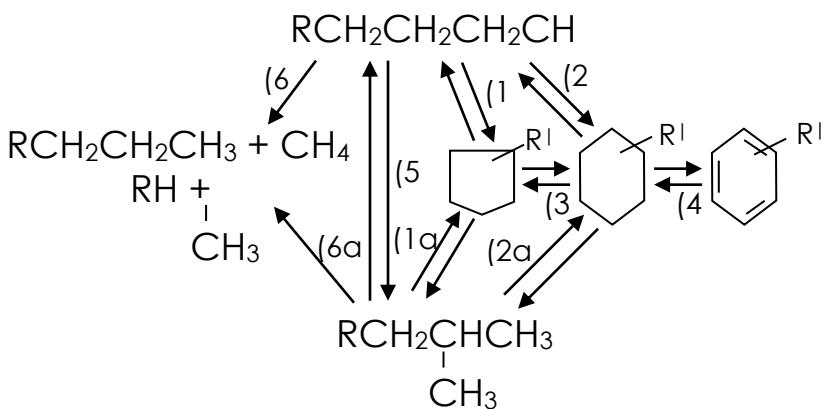
парафинларни гидрогенолизи;

парафинларни изомеризацияси;

ароматик углеводородларни изомеризацияси;

бензол гомологларини деалкиллаш.

Риформингнинг асосий реакциялари ва улар орасидаги ўзаро боғлиқлик қўйидаги схема бўйича ифодаланиши мумкин:



Биринчи босқич парафинларни дегидроциклизацияси – циклни туташтириш ва ё алкилциклопентанлар (1) ёки алкилциклогексанлар (2) ни ҳосил қилишни ўз ичига олади. Алкилциклопентанларни изомеризациясида – ҳалқани кенгайиши (3) оқибатида ҳам алкилциклогексанлар ҳосил бўлади. Ўзгаришларни охирги фазаси – алкилциклогексанларни ароматик углеводород ҳосил қилиб дегидрирланишидир.

Нормал парафинлар изомерланади (5) ва изопарафинларни кейинги ўзгаришлари нормал парафинларнига ўхшаб аналогик холда амалга ошади. Парафинларни дегидроциклизациясида реакцияга киришган 1 моль хом ашёга нисбатан 4 моль водород ҳосил бўлади.

Парафинларнинг ўзгаришини бошқа йўли (6) – нордон марказларда карбоний – ион бўйича пропан ва бутанлар афзалроқ ҳосил қилиб крекинг ва катализаторни металл марказларида метан афзалроқ ҳосил қилиб парчаланиш (гидрогенолиз) дир.

Нафтен ва парафин углеводородлардан ароматик углеводородларни ҳосил бўлишига олиб келувчи риформингни энг муҳим реакциялари иссиқлик ютилиши билан кетади. Гидрокрекинг ва гидрогенолиз реакциялари экзотермик, парафин ва нафтенларни изомеризациялари эса 0 га яқин иссиқлик эффицитига эга.

Нафтен ва парафин углеводородларни ароматик углеводородларга айланиш реакциялари қайтар бўлиб, мувозанатли ўзгаришлар чуқурлиги ҳарорат ва илк углеводородлар молекуляр массаларининг ўсиши билан ортиб боради.

Риформингни асосий маҳсулотлари – водород сақловчи газ ва суюқ фракция – риформатdir. Водород қисман циркуляцияланаётган водород сақловчи газдаги йўқотишлар ўрнини тўлатишга ишлатилади. Водородни кўпроқ қисми нефть маҳсулотларини гидрокрекинг ва гидротозалаш қурилмаларига йўналтирилади. Платинали катализатордаги риформинг жараёнида 90 % (хажмий) концентрацияли техник водороднинг салмоғи 0,7-1,5 % (хажмийни) ни ташкил этади.

Барқарорлаштириш орқали водород сақловчи газдан қуруқ газ (C₁-C₂ ёки C₁-C₃) ва суюлтирилган газ (C₃-C₄) лар ҳам ажратиб олинади.

Риформат – автомобиль бензинларини юқори октанли компоненти (мотор усули бўйича октан сони 85 ёки изланиш усули бўйича эса 95) дир.

Каталитик риформинг бензини 50-60% (массавий) аренлар, 30% (масс.) га яқин алканлар, 10-15% (масс.) циклоалканлар ва 2% (масс.) дан камроқ тўйинмаган бирикмалардан иборат. Алканлар асосан C_5-C_6 фракцияда мавжуд бўлиб, изо тузилишни нормалга бўлган юқори нисбатларида ўз аксини топган. Аренлардан C_7-C_9 лар кўпчиликни ташкил қиласиди. Каталитик риформинг бензини юқорироқ қурум ҳосил қилувчи аренларнинг юқори микдорлари ҳисобига уларни тоза холда автомобиль ёнилғилари сифатида ишлатиб бўлмайди ва шу боис компаундлашга учратилади.

Каталитик риформинг бензинларидан органик синтезда ишлатилувчи индивидуал аренлар: бензол, толуол, этилбензол, ксиолни ҳамма изомерлари, нафталин, псевдокумол ва айрим бошқа маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Нефтькимёвий маҳсулот сифатида энг аҳамиятли аренлар сифатида бензол, о – ва n – ксиоллар ишлаб чиқарилиши маълум; толуол ва m – ксиоллар эса мавжуд эхтиёжлардан ҳам анча ортиқ микдорда ишлаб чиқарилмоқда. Шунинг учун ҳозирги вақтда толуол ва m – ксиоллар асосида қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқаришга уринишлар билан бирга уларни деалкиллаш, диспропорциялаш ва изомеризациялаш жараёнлари мувафақиятли ривожланаяти.

Ёқилғиларни юқори октанли компонентларини синтези

Иzlаниш усули билан аниқланган 93-98 (АИ-93 ва АИ-98) октан сонли юқори сифатли бензинларни олиш учун риформинг – бензин изомеризация, алкиллаш ва полимеризация жараёнларидаги олинадиган тармоқланган алканлар билан компаундланади. Товар бензин компонентлари сифатида тармоқланган тузилишли алканларни олиш жараёнларини аҳамияти тетраэтилкўрғошинга қўйилаётган қаттиқ нормаларга боғлиқ холда ошиб боради.

Алканларни изомеризацияси

Изомеризация реакциялари нефтни қайта ишлаш саноатида кенг тарқалгандир. Уларни каталитик крекинг ва риформинг жараёнларини талқин қилишда ҳисобга олмаслик мумкин эмас; ундан ташқари, улар мустақил аҳамиятга эга бўлиб, мотор ёқилғиларини октан сонини оширишда ва изобутан олишда ишлатилади.¹⁸

C_4-C_6 алканларни изомеризацияси

Изобутан алкиллаш жараёнида қўлланилади. Уни ишлаб чиқаришда хом ашё бўлиб нефтни қайта ишлаш газларидан ажратиб олинадиган бутан ҳизмат қиласди.

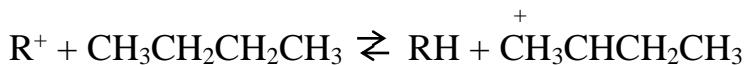
Бензиннинг юқори октанли компоненти тўғридан-тўғри ҳайдаб олинган бензинни энг енгил фракцияси – C₅-C₆ фракцияларини изомеризациялаб олинади. Изомеризация жараёнини мазмун-мохияти – қуйи октан сонли енгил нормал алканларни мос холдаги юқорироқ октан сонли изотузилиши углеводородларга каталитик ўзгартиришдан иборатдир. Юқори алканларни изомеризацияси октан сонини анчагина оширмайди, шу боис саноатда қўлланилмайди.

Реакциялар термодинамикаси, кинетикаси ва механизми

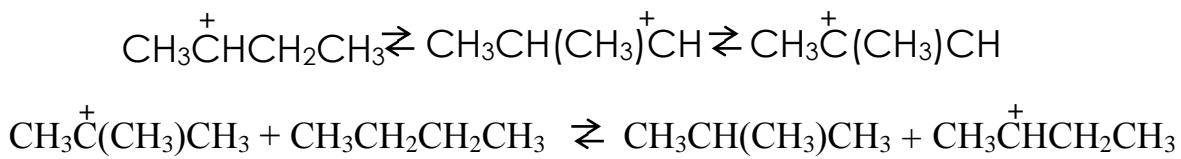
Каталитик изомеризация одатда активланиш энергияси ≈ 40 кДж/моль бўлган 1-тартибли реакция каби кетади.

Нормал ва тармоқланган алканлар аралашмасини термодинамик мувозанати ҳарорат ошиши билан тармоқланмаган ва кам тармоқланган тузилмалар томонга силжийди.

Алканларни измеризацияси экзотермик жараён бўлиб, ажралиб чиқаётган иссиқлик – 6-8 кДж/моль дан юқори эмас. Кислотали катализаторлар иштирокида изомеризация занжирли карбкатион механизмни бўйича кетади. Жараённи биринчи босқичи – R⁺ – карбкатионни ҳосил бўлишини катализатор белгилайди. Сўнг занжирни узатиш босқичи давом этади:



Кейинги борадиган икки реакция – занжир звеносидан иборатдир:



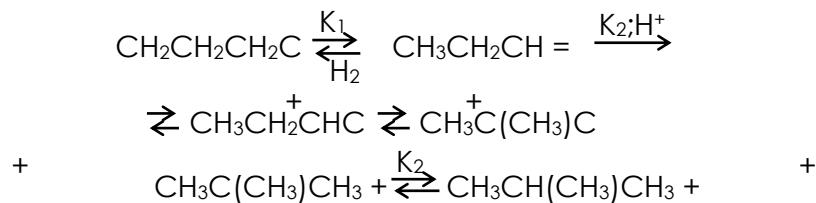
Ушбу звенонинг қайтарилиши оқибатида занжирни ўсиши амалга оширилади.

Занжирни узилиши протонни карбкатиондан катализаторга қайта ўтиши натижасида амалга ошади.

Электрон типидаги катализаторлар (гидрилаш – дегидрилаш) иштирокида молекулаларни биринчи-бошланғич крекингга руҳсат берувчи радикал механизмининг эҳтимоли энг кўпдир, чунки изомеризацияда бирмунча миқдорда қуйи ва юқори углеводородлар ҳосил бўлиши доимо кузатилади.

Бифункционал катализаторда изомеризация механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин: аввало металли катализаторни актив марказида нормал алканни дегидриланиши амалга ошади, сўнг ҳосил бўлган

алкен кислотали марказда карбкатионга айланади ва изомерланади ва ниҳоят, илк алканга занжир узатилгач, тармоқланган алкан ажралади:

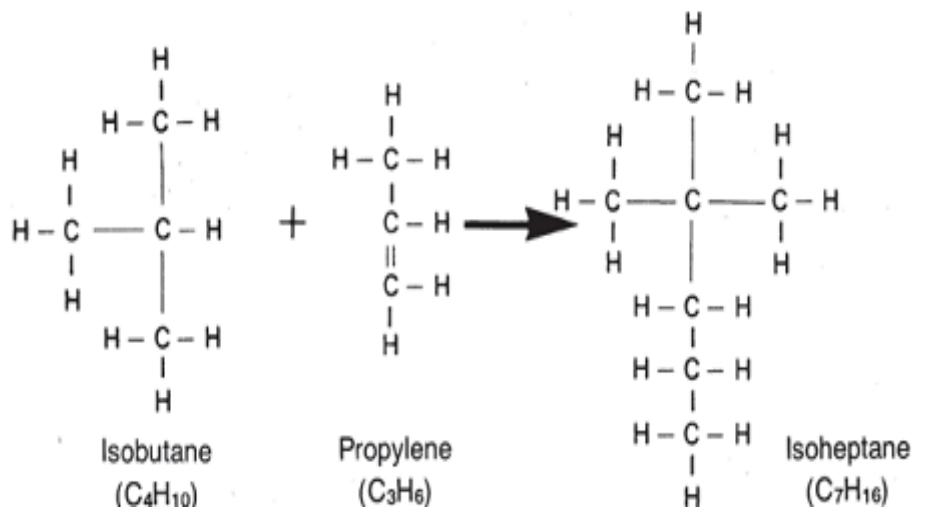


3 АЛКИЛЛАШ 2*

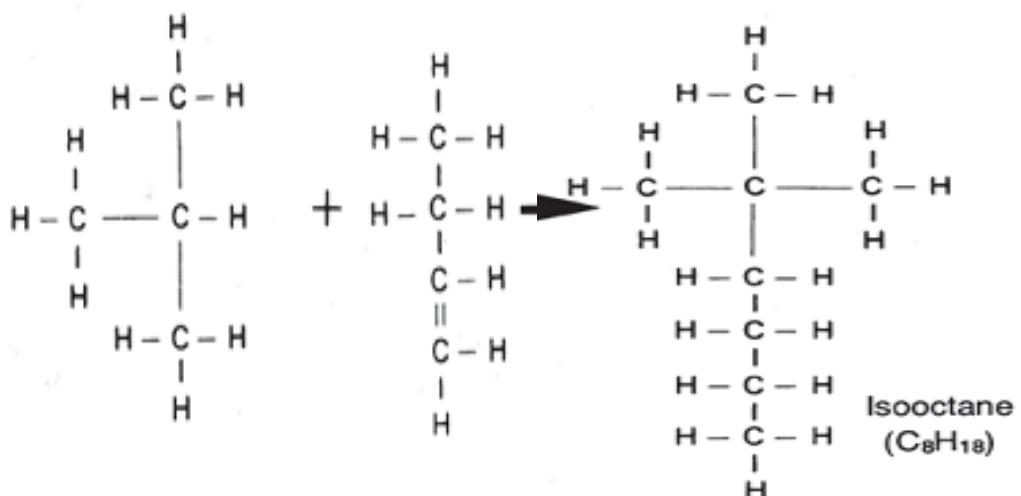
Кимёгарлар учун “алкиллаш” ибораси бир қатор жараёнларга дахилдор хисобланади, бирок нефтна қаңта ишлавчи технолог учун алкиллаш пропилен ёки бутиленни изобутан билан ўзаро таъсир этказиб изопарафинларни хосил қилиш деб тушуниладива у алкилат деб аталади.

Бу жараёнда хажмнинг ўзгариши крекингда қузатганга нисбатан тескари қўринишда бўлад, яъни айнан хажм сезиларли даражада камаяди. Агар жараёнда пропилен иштирок этса у холда 1 баррел пропилен ва 1,6 баррел изобутан 2,1 баррел унумда алкиллаш махсулотини беради, бутилен холатида 1 баррел бутилен ва 1,2 баррел изобутан 1,8 баррел махсулотга айланиб қолади крекингда бўлгани каби моддаларнинг дастлабки массаси олинган махсулот массасига teng бўлади, фақат зичлиги узгаради.

2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical. Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 81 бет



Изобутан (C_4H_{10}) Пропилен (C_3H_6) Изогептан(C_7H_{16})



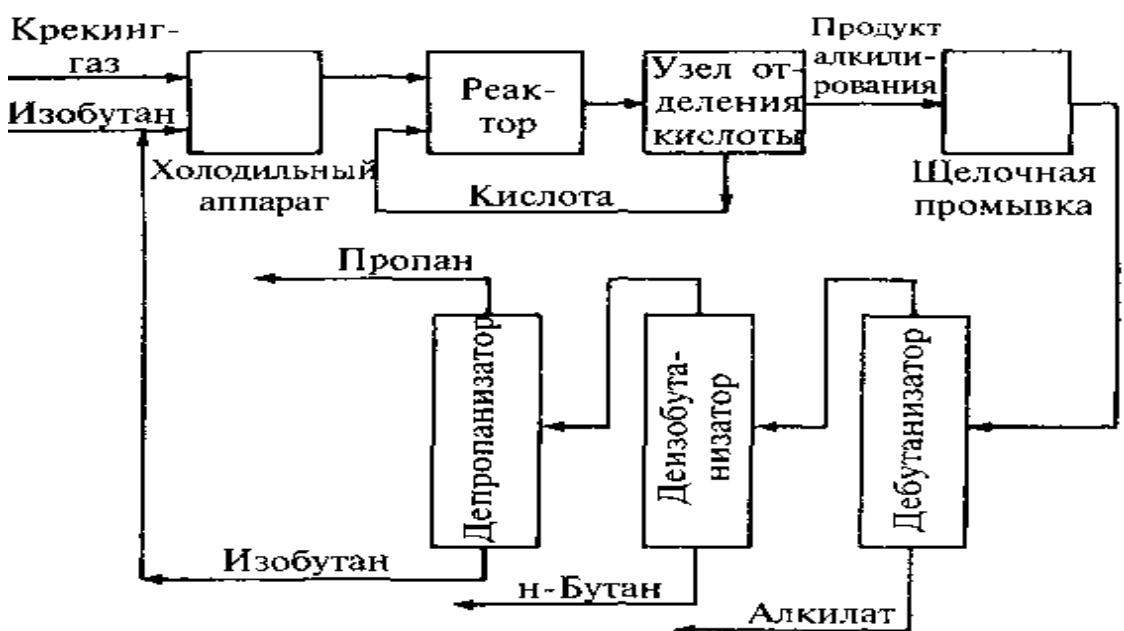
Изобутан (C_4H_{10}) Бутилен(C_4H_8) Изооктан(C_8H_{18})

Алкиллаш жараёни технологияси

Изобутан ва олифенлар юқори босимда ўзаро таъсирланиши мумкин. Бироқ алкиллашнинг бундай кўриниши гоят қиматбахо ускунанинг ва жараёнлар каби углеводородларни алкиллаш учун хам катализаторлар танланган, у жараёни тезлаштиради ва технологик ускуналарни содалаштириш имконини беради.

Одатда сульфат ёки фтор кислотасидан фойдаланилади. Бу кислоталар иштирокида ўтказилган жараёнлар асосан ўхшашир, лекин сулфат кислотали катализаторларёрдамида алкиллаш саноатда анча кенгрок таркалан.

Алкиллаш қурилмаси. 7 та асосий қисмдан, яни совуткич аппарати, реактор, кислота ажратиш қисми, ишқор юувучи қисмива учта ректификация колонасидан иборат.



17-расм. Углеводородларни алкиллаш қурилмаси.

Совутгич аппарати. Сульфат кислота иштирокида алкиллаш 40°F.(4-5°C) хароратда самаралироы кечади. Шундай ыилиб олефин хом ашёси пропан/пропилен ва/ёки бутан/бутилен фракцияси изобутан оқими ва сулфат кислотаси билан қориштирилади ва ва совутиш қурилмасига узатилади. Совутиш қупилмасига узатилади. Совутиш қурилмаси моддалар сиқилган холда туриши учун юқори босимда (3-12 атм.) ишлайди.

Реакторлар. Алкиллаш реакцияси етарли даражада секин боради ва 20-25 минутга яқин вақтни талаб этади, шунинг учун реакцион қоришка катта реакторларнинг бутун системасидан ўтади. Реакторларнинг умумий хажми тоят мухим бўлганлиги учун хам системадан бир марта лик ўтишдахар бир молекула етарли даражада узоқ вақт 20-25 минутда яқин реакция зонасида қолади. Реактор орқали ўтиш чогида суюқлик вақт –вақти билан аралаштирилади, бунинг натижасида олефин, изобутан ва кислота ўртасида яхши алоқа таминланади ва реакциянинг самарали ўтишига эришилади.

Кислота ажратиши қисми. Сўнг суюқлик аралашма холида идишга қуйилади, бунда кислота ва углеводородлар бир биридан сув ва ёдак ажралишади углеводородлар юқорига кўтарилади, кислота эса чўкади. Шундан сўнг, кислота янгидан жараёнга киришади. Кислотани ажралтиш қисми кислота тиндиргич деб хам аталади.

Ишқор билан ювии қисми.

Ректификация колоннаси. Учта стандарт талабларга жавоб берувчи ректификация колонналарида алкилат тўйинган газсимон углеводородлардан ажралиб чиқади. Изобутан эса бу холатда жараёнга қайтади.

Yields

Алкиллаш жараёни иккламчи реакциялар билан ёнма ён давом этади. Уларнинг айримлари катта ва кичик даражада керакмас бўлади. Системада турли хил молекулаларнинг шакилланиши ва тасирланиши натижасида кўп бўлмаган миқдорда пропан, бутан ва пентан хосил бўлади, бу унчалик ёмон эмас. Бироқ айни пайтда катта миқдорда смола чўзилувчи жигаранг модда олинади. У углеводородларнинг мурракаб қоришмасидир. бу смола одатда кислота билан биргаликда чўкади ва кислота регенегерация қилиш вақтида ажралиб, шундан сўнг у яна жараёнга қайтарилади.

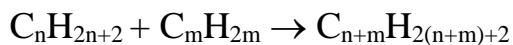
Пропилен ва бутилен хом ашёсинг хажмий модий баланси

	Хажмий баланс	
	Пропилен	бутилен
Хом ашё		
Пропилен	1,0	—
Бутилен	—	1,0
Изобутан	1,6	2,2
Жами:	2,6	2,2
Махсулот:		
Пропан	0,3	—
н-Бутан	—	0,1
Алкилат	1,8	1,7
Жами:	2,1	1,8

Бироқ жараёнга киритилган хом ашё ва олинган махсулот бўйича баланснгбутан ва пропанингқанча қисми реакторданўзгармаган кўринишида чиқиши кўрсатмайди. Амалда алкиллаш қурилмаси индустрисал пропан ва бутанингсезиларли миқдорини чиқинди тарзда чиқишини таъминлайди. Агар бу қурилма у ёки бу сабаб билан тўхтатилса пропан/пропилен қоришмаси оқими одатда ёнилги системасига йўналтирилади вап сиқилган газ ишлаб чиқариши сезиларли даражада қисқарадихарорат пасайиши кислотанинг ёпишқоқлигини оширади ва у хом ашё билан қийин аралашади. Натижада олифенлар реакцияга тўлиқ киришмайди. Хароратнинг кўтарилиши қўшимча оралиқ махсулотларнинг хосил бўлишига олиб келади.бу холат изогептан, изоактанлар, яъни алкилатлар сифатини пасайтиради изобутан миқдори кўп бўлганда жараён анча самарали бўлади. Амалда изобутан олифен миқдорий нисбатлари 5:1 дан 15:1 гача олинади. Олифен хом ашёнинг реактор ичida бўлиши вақтига қараб олинадиган алкилат сифати ўзгариб туриши мумкин.

Реакциялар термодинамикаси, кинетикаси ва механизми

Тармоқланган алканларни алкенлар билан алкиллаш умумий қүренишда қуидаги тенглама билан ёзилади:



Реакция иссиқлик ажралиши билан кетади, шунинг учун жараённи қуи ҳароратда олиб борган афзалроқдир.

Кислотали катализаторлар иштирокида алкиллаш механизми карбкатионли занжирлидир.

Биринчи босқичда алкен катализатор протони билан реакцияга киришади:

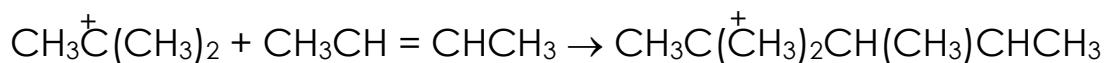


Бутил катиони тармоқланган алкан билан реакцияга киришади:

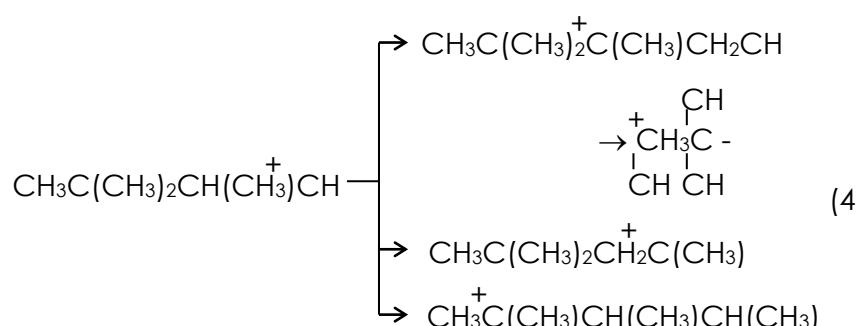


Хосил бўлган учламчи бутил карбкатиони алкен молекуласига бирикади:

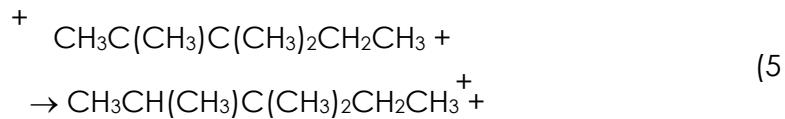
2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 85 бет



Иккиламчи октил карбкатиони нисбатан барқарор бўлган учламчига изомерланади:

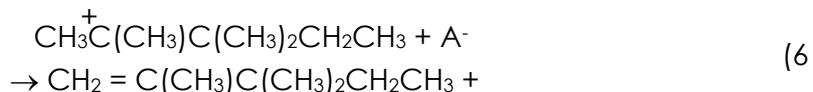


Изомерланган ион илк тармоқланган алкан билан реакцияга киришиб охирги реакция маҳсулотлари бўлмиш изооктанлар ва карбкатионлар ҳосил қиласди:



3-5 реакциялар қайталаниш орқали занжир жараёнини берувчи занжир звеноларидир.

Занжир узилиши протонни карбкатиондан кислота анионига узатилиши оқибатида амалга ошади:



Алкиллашда қатор ёнаки реакциялар кузатилади: деструктив алкиллаш, алкенларни полимеризацияси ва алкенларни катализатор (кислота) билан ўзаро таъсирлашуви; натижада мураккаб эфирлар ҳосил бўлади.

Деструктив алкиллаш оралиқ карбкатионларни β - парчаланиши оқибатида амалга ошади ва C_5-C_7 углеводородларни ҳосил бўлишига олиб келади. Ушбу жараённинг роли ҳарорат ошиши билан ортади. Алкенларни полимеризацияси C_8 дан кўпроқ молекуляр массали маҳсулотлар беради. Полимерлаш жараёни ортиқча изобутан билан бостирилади. Алкенларни катализатор билан ўзаро таъсири катализатор концентрациясини ва фаоллигини пасайтиради.

Алкиллаш катализаторлари

Алкиллаш катализаторларини қўйидаги гурухларга бўлиш мумкин: алюминий хлориди асосида; минерал кислота (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4) лар асосида; ионалмаштиргич смолалар ва цеолит-сақловчи катализаторлар.

Алюминий хлориди асосидаги катализаторлар ёнаки реакциялар (полимеризация, деструктив алкиллаш ва бошқалар) ни актив инициирлагани учун, ҳамда алюминий хлоридни специфик камчиликлари (гигроскопиклик, аппаратурани коррозияси ва бошқ.) сабабли, саноатда кенг тарқалмаган. Нефтни қайта ишлаш саноатида сульфат ва фторид кислоталар асосий аҳамият касб этади.¹⁹

Алкиллаш – гетероген жараёндир. Кимёвий реакция кислотали фазада кетади. Жараённи тезлиги реагентларни углеводород фазадан кислоталига диффузияси билан чегараланади, шунинг учун бир жинсли эмульсияни ҳосил қилишда интенсив аралаштириш аҳамият касб этади.

Катализатор сифатида ишлатилувчи сульфат кислота одатда 96-98 % концентрацияли бўлади. Кислотани юқорироқ концентрацияси

углеводородларни оксидлаш ва сульфурлаш реакцияларини кетишига имконият туғдиради.

Кислота концентрациясининг пасайиши алкенларни полимеризация реакцияси тезлигини оширишга ҳамда уларни сульфат кислота билан ўзаро таъсирашуви оқибатида алкилсульфатлар ҳосил бўлишига олиб келади; ундан ташқари, ускунани коррозияси ҳавфи юзага келади. Умуман олганда ёнаки жараёнларда 1 т алкилатга ҳисоб қилинганда 100-160 кг сульфат кислота сарфланади.

Сульфат кислотадан фарқли ўлароқ, фторид кислота иштирокида алкиллаш амалда ёнаки реакцияларсиз, ҳаттоқи юқорироқ ($20\text{-}40^{\circ}\text{C}$) ҳароратда кетади. Бу эса жараённи сунъий совутишсиз амалга ошириш имкониятини беради. HF ни H_2SO_4 дан афзаллиги – углеводородлар билан эмульсияларни катта енгилликда ҳосил қилиш ва унда изобутанни анча юқорироқ эрувчанлигидир, бу эса – ёнаки реакциялар ролини пасайиши демакдир.

Жараёнда ишлатиладиган HF 80-90 % ли бўлиб, 1 % дан кам суви бор. Водород фторид ҳайдаш йўли билан сувдан енгил ажралади. 1 т алкилат учун 0,7 кг HF сарф қилинади.

Истиқболли катализаторлар – борни учфторидлари $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ ва $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, ҳамда цеолитсақловчи катализаторлардир.

Саноатда сульфат кислота билан алкиллаш

Алкиллаш сульфат кислота (96-98%) иштирокида $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$, 0,6-1,0 МПа босимда, кислота: углеводород 1-1,5 ва изобутан: бутилен 6:1 дан 15:1 гача нисбатларда олиб борилади.

Куйи ҳароратни қўллаш тармоқланган алканларни мувозанатли салмоғини ошиши билан ва оралиқ ионларни β - парчааниш ёнаки реакциялари ролини ҳамда сульфурлаш ва оксидлаш реакцияларини пасайиши билан боғлиқдир. Кўтарилигандан босим реакцион аралашмани суюқ холда ушлаб туриш учун лозим. Кислота углеводородлар нисбати 1-1,5 бўлганда углеводород фазасини эмульясига тўла жалб қилиниши таъминланади.

Изобутанни ортиқчалиги полимеризация жараёнини бостиришга ва алкилат салмоғини ошишига имконият туғдиради.

Саноатда алкиллаш хом ашёси бўлиб термодинамик қурилмаларда олинадиган 15-20% C_3 ва C_5 углеводород, 80-85% C_4 углеводородлардан ташкил топган бутан-бутилен фракцияси ҳизмат қиласади.

Нормал тузилишга эга бўлган $\text{C}_3\text{-}\text{C}_5$ алканлар алкиллаш реакциясига киришмайди, шу боис уни хом ашёда бўлмагани яхши.

Тармоқланган алканлар ичида энг аҳамиятлиси изобутандир. Алкиллашда хом ашё сифатида изопентанни қўллаш – у бензинни қимматли юқори октанли компоненти бўлгани учун мақсаддага мувофиқ эмас.

Алкенларни хом ашёдаги таркиби ва микдори ҳам жараён кўрсаткичларига катта таъсири кўрсатади. Этилен амалда изобутанни

алкилламайди, асосан ўзи полимерланади ва кислота билан этилсульфат ҳосил қилиб реакцияга киришади. Пропан изобутан билан реакцияга киришади, бироқ алкилатни октан сони бутиленлар ишлатилганидан камроқ (11-жадвал). Юқори олефинлар (C_5 ва юқори) реакция жараёнида парчаланишга мойил бўлган, қуйи молекуляр маҳсулотлар салмоғини оширувчи катта молекуляр массали ионлар ҳосил қиласди. Шундай қилиб, алкиллаш учун C_2-C_5 алкенлар ичидаги бутиленлар энг маъқулидир.

11-жадвал

Изобутанни алкиллаш жараёнида алкен занжири узунлиги билан жараён кўрсаткичлари орасидаги боғлиқлик

Кўрсаткичлар	Хом ашё		
	пропилен	бутилен	амилен
Алкенга ҳисоб қилинганда алкилатни салмоғи, % (ҳажмий)	175-187	170-172	160
Алкенли хом ашёга ҳисоб қилинган изобутанни сарфи, % (ҳажмий)	127-135	111-117	96-140
Алкилатни октан сони:			
мотор усули	87-90	92-94	87-89
изланиш усули	89-91	92-96	88-90

Жараёнда суюқ маҳсулот (алкилат) дан ташқари қуруқ газ, ишлов берилган бутан – бутилен фракцияси ва сульфат кислота олинади. Углеводородлар бошқа жараёнларда ишлатилади, ишлатилган сульфат кислота эса регенерация қилинади ёки бошқа маҳсулотларни тозалашда ишлатилади.

Алкенларни полимеризацияси

Нефтни қайта ишлаш саноатида полимеризация жараёни асосан пропилен билан бутиленни октан сони ≈ 80 (мотор усули билан) бўлган асосан ди-, три- ва тетрамерлардан иборат бўлган полимербензинга қайта ишлаш учун бирга қўлланилади.

Бутиленни полимеризациялаб ва кетма-кет димер (изо- C_8H_{16}) ни гидрирлаб, октан сонини ошириш учун бензин компоненти сифатида ишлатилувчи техник изоктан ҳам олинади. Полиизобутилен синтетик каучуклар ва мойларни қуюлтирувчилар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Пропиленни полимеризациялаб юувувчи моддалар олиш учун хом ашё сифатида ишлатилувчи уч- ва тетрамерлар олинади.²⁰

Жараён термик ва термокаталитик йўллар билан амалга оширилади.

Термик полимеризация 480-550⁰С да ва 1,0-13,5 МПа да олиб борилади. Унинг камчилигига – қуий селективлик ва ҳосил бўлаётган маҳсулотларни крекингидир. Термик усул C₂-C₃ алкенларни полимеризациялашда қўлланилади.

Каталитик полимеризация 160-250⁰С да 2,5-8,0 МПа да олиб борилади. Катализаторлар асосан фосфат кислота асосида тайёрланади. Жараён селектив, крекинг кузатилмайди.

Жараён термодинамикаси ва механизми

Алкенларни полимеризацияси 500-550 К дан юқори ҳароратда термодинамик булиши мумкин (Гиббс эркин энергияси қиймати манфий).

Реакция экзотермик. Полимерланган олефин бўйича иссиқлик эффиқти 71 ± 8 кДж/моль ни ташкил қиласди. Мувозанатдаги полимеризация даражаси босим ошиши ва ҳарорат пасайиши билан ошиб боради.

Каталитик полимеризация қуидаги босқичлардан иборат бўлган карбкатион механизми бўйича кетади (пропилен мисолида):

1) алкенни катализаторда протонланиши:

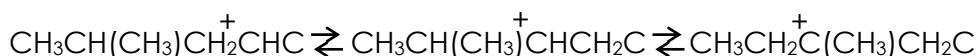


2) π - боғ бўйича алкен молекуласига ҳосил бўлган ионни бирикиши:



Гексил иони кейинроқ кетма-кет яна бирқанча алкен молекуласини бириктириб олиши ва C₉- ва C₁₂- ионларини ҳосил қилиши мумкин.

3) ионларни изомеризацияси – иккиламчи карбкатионлар барқарорроқ учламчига айланадилар:



C₉ ва C₁₂ ионлари ҳам изомеризацияга учрайди, бироқ, кейин улар осон парчаланадилар. C₉ ва C₁₂ ионларни парчаланиши оқибатида 3 га пропорционал бўлмаган углерод атоми сони бўлган маҳсулотлар ҳосил бўлишига олиб келади.

4) реакция протонни карбкатиондан катализаторга ёки илк алкенга қайта ўтиши билан тугалланади; карбкатион гидрид – ионни илк алкендан узиб олиш имконияти ҳам мавжуд. Охирги холда, кейинги ўзгаришларга учрайдиган катализатор юзаси билан мустаҳкам боғланган юқори тўйинмаган маҳсулотлар ҳосил қилувчи алкенил иони ҳосил бўлади.

Назорат саволлари:

1. Нефтдан ёқилғи маҳсулотлари олиш технологиялари
2. Каталитик риформинг қурилмаларини ривожланиш тарихи

3. Нефт дистиллятларини гидротозалаш
4. Нефт ёнилғиларининг асосий турлари ва сифати
5. Нефт хом ашёсини депарафинлаш жараёнининг асосий мақсади

Фойдаланган адабиётлар:

1. Speight, J.G. (2000). The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2nd edn. Marcel Dekker, New York
2. Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York
3. ASTM (2005a). ASTM D4. Test method for bitumen content. Annual Book of Standards. Volume 04.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
4. С.М. Туробжонов. Б.А. Абидов. Мойлар ва махсус Суюқликлар технологияси. Дарслик Тошкент 2010.

З-мавзу: ТАБИЙ ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ (6 соат)

Режа:

1. Хом нефтьдан газ олиш
2. Табий газни тозалаш
3. Табий газни тозалашнинг янги усуллари

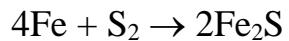
Таянч сўз ва иборалар: Кам олtingугуртли, олtingугуртлт ва кўп олtingугуртли нефталар, уларни қайта ишлаш технологиялари, АТ- ва АВТ қурилмалар, бензин, керосин, дизель ёнилғиси, мазут, енгил, ўрта ва оғир дистиллатлр, дистилляция, ректификация, диверсификация, ЖТЛ- ва СТЛ- технологиялар.

3.1 Хом нефтьдан газ олиш

Табий газ ва нефть билан чиқадиган йўлдош газлар таркибида углерод (II) оксиди ва водород сульфиди сақлангани учун нордон газлар дейилади. Бу газлар таркибида бундан ташқари сероуглерод (CS_2), сероокись углерод (COS), меркаптанлар RHS бўлади. Табий газдан ажратиб олинган суюқ компонентлар таркибида сулфид RSR, дисульфид RSSR бўлади. Олtingугуртли бирикмалар заҳарли моддалар қазиб олишда, транспортировка қилишда ва газни қайта ишлашни қийинлаштиради. Бу хусусият углерод (II) оксидига ҳам тегишли. Водородсульфид – организмни фалаж қиласи, рангиз газ, палағда тухумни ҳидини беради ва табий газнинг таркибидаги олtingугуртли бирикма ичида энг фаоли, $-60,4^{\circ}\text{C}$ да рангиз суюқликка айланади, -85°C да кристалланади. Қаттиқ H_2S уч хил модификацияда -170°C , -147°C , -85°C да ҳароратлар оралиғида бўлади. H_2S нормал шароитда бир ҳажм сувда уч ҳажм эрийди нормал шароитда 20°C водород сульфидни ишлаб чиқишида рухсат этилган концентрацияси ПДК_{и.ж.} = 0,01 мг/м³, ПДК_х = 0,008 мг/м³.

Металларни коррозияга учратади ва сульфидлар ҳосил қиласи.





Серауглерод CS_2 – рангиз суюқлик, зичлиги 1,29, қайнаш ҳарорати $46,3^{\circ}\text{C}$, эриш ҳарорати -112°C , сувда яхши эримайды.

0°C	10°	20°	30°	40°
0,24	0,23	0,21	0,18	0,11

Ҳарорат ортиши билан сувда эрувчанлик камаяди. Киздирганда металларни коррозияга учратади. Юқори ҳароратда H_2 билан реакцияга киришади ва H_2S ҳосил қиласы.

COS – сероокис углерод – Рангиз ва ҳидсиз, тез аланга оладиган газ. Суюқланиш ҳарорати -50°C , қайнаш ҳарорати -138°C .

Тиоллар (меркаптанлар) – Умумий формуласи RHS – органик бирикма. Нохуш ҳидли суюқлик, газ таркибиға құшади, ампулаларда бўлади. Сувда эримайды. Органик бирикмаларда яхши эрийди. Реакторларга тушиб қолса катализаторларни заҳарлайди.

Олтингугуртли газларни синфлаш – Газни таркибида H_2S ни ва бошқа органик бирикмаларнинг миқдори катта интервалда ўзгариб туради. Табиий газни тозалашда техник иқтисодий кўрсатгичларга асосан H_2S таъсир кўрсатади. Ҳозирги даврда газни қайта ишлаш соҳасида жуда қўп ишлар қилинганига қарамасдан газларни ягона синфлаш нормаси йўқ. Чунки техникани ривожланиши натижасида синфлаш ўзгариб туриши мумкин. Бекиров ва бошқалар томонидан таклиф қилинган синфлашга кўра газлар:

1. Жуда оз олтингугуртли
2. Кам олтингугуртли
3. Олтингугуртли
4. Юқори олтингугуртли синфларга бўлинади.

Бу тушунчалар табиий газни ёки табиий газда олтингугуртли компонентларни ва адсорбентларни регенерация қилингандан сўнг олинадиган газларнинг таркиби билан боғлиқ. Бунда регенерация газларидан олтингугурт ишлаб чиқариш иқтисодий томондан мақсадга мувофиқ эканлиги ҳисобга олинади. Жуда оз олтингугуртли газларга таркибида H_2S ва меркаптанларнинг миқдори $20\text{-}36 \text{ мг}/\text{м}^3$ бўлган газлар киради. Бу газлар H_2S дан тозаланмайди. Магистрал трубопроводларга беришдан олдин сув бўйича шудринг нуқтаси ва углеводороднинг миқдори бўйича стандартга мослаштирилади.²¹

Кам олтингугуртли газлар – бу газларни қайта ишлаш жараёнида ҳосил бўлган регенерация газларининг утилизация қилиш учун қурилма ёки корхона қурилмайды.

Бундай табиий газларни тозалашдан мақсад таркибидаги H_2S ни, H_2O углеводородларни стандартга мослаштириш. Бу газларни тозалашда CO_2 ни

чуқур тозалаш мақсад қилиб қўйилмайди. Агарда гелий ажратиб олинадиган бўлса, CO₂ тўлиқ тозаланиши керак. Тозаланмаса -72°C да қуруқ муз ҳосил бўлади ва трубаларда тиқилиб қолади.

Олтингугуртли газлар – бу газларни қайта ишлаш вақтида ҳосил бўлган регенерация газидан олтингугуртни ажратиб олиш мақсадга мувофиқ деб ҳисобланган газларга айтилади.

Юқори олтингугуртли газлар – элементар олтингугуртни ишлаб чиқаришни ўзи иктисодий самара берувчи газларга айтилади. Газлар таркибидаги H₂S ва бошқа элементларнинг миқдори г/м³ да ҳисобланади. Бундан ташқари олтингугуртнинг умумий миқдори қуидаги формула билан аниқланади.

$$g = 32,064 \cdot 10 \Sigma \frac{n_i y_i \rho_i}{\mu_i}; \text{ г/м}^3$$

Бунда: g – газдаги умумий олтингугурт миқдори

y_i – ҳажм ёки моль бирлигидаги компонентни газдаги миқдори, % да.

ρ_i – олтингугуртли газсимон i та компонентни зичлиги кг/м³

μ_i – компонентларни молекуляр массаси

n_i – компонентдаги олтингугурт миқдори атом сони.

Нордон газлардан H₂S ва CO₂ газларни қўрсатгичларига таъсир этади, шу жумладан термодинамик қўрсаткичларга ҳам. Қолган компонентларни миқдори кам бўлганлиги учун деярли таъсир этмайди.

Водород сульфидни ва CO₂ ни концентрацияси ошиши гидрат ҳосил бўлиш ҳароратини кўтаради ва сиқилиш коэффициентини пасайтиради.

Водород сульфид ва углерод икки оксидни бўлиши табиий газни сувда ва реагентларда эрувчанигини кўпайтиради, чунки H₂S ва CO₂ ни бу моддаларда эрувчаниги углеводородларга нисбатан юқори.

Бошқа олтингугуртли бирикмалар COS, CS₂, R-SH, R-S-R, R-S-S-R гидрат ҳосил бўлиш ҳароратига, намликни ютишига, сиқилиш коэффициентига ва коррозия қилиш қобилиятига деярли таъсир қўрсатмайди. Лекин гидрат ҳосил қилиш ингибиторларини, абсорбентларини ва уни регенерация қилиш хусусиятига таъсир қўрсатади.

Табиий газ магистрал трубопроводларга берилишидан олдин олтингугурт бирикмаларидан тозаланади. H₂S ва меркаптанни миқдори 20 мг/м³ ва 39 мг/м³ қилиб белгиланган. CO₂ – гази балласт бўлиб, табиий газни иссиқлик қувватини пасайтиради.

Газларни қайта ишлашга тайёрлаш

Табиий газ қазиб чиқарилган жойдан истеъмолчига бўлган узок масофага газ қувурлари орқали транспортировка (ташилади) қилинади. Бундан газопроводлар ҳар-хил климатик зоналарни кесиб ўтади ва шунинг

учун газни сифатли қилиб сувни конденсацияланиб қолмайдиган даражагача, яъни шудринг нуқтасигача қуритиш керак бўлади.

Газнинг таркибида сувни, суюқ углеводородларни, агрессив ва механик аралашмаларнинг бўлиши газопроводларни ўтказиш қувватини пасайтиради, ингибиторларни харажатини кўпайтиради, коррозияни тезлаштиради, компрессорларни электр энергия сарфини кўпайтиради, назорат – ўлчов – бошқарув аппаратларининг линияларини беркитиб қўяди. Табиий газни аввариясиз магистрал трубопроводларда транспортировка қилиш учун, климатик шароитларни ҳисобга олган ҳолда транспортировка қилинадиган газга соҳа стандарти қабул қилинган.

Магистрал газопроводларга берилаётган товар табиий газнинг сифати автоматик усулда тўхтовсиз текширилиб туриши шарт. Бунда газнинг таркибидаги H_2S нинг миқдори, шудринг нуқтаси, углеводородларнинг миқдори, гидрат ҳосил қилиш ҳарорати, ёниш иссиқлиги ва ҳ.к. назорат қилинади.

16-жадвал

№	КЎРСАТКИЧЛАР	Нормалари	
		Ўртача ва иссиқ климатик зона учун	Совуқ климатик зона учун
1.	Намлик ва оғир углеводородлар бўйича шудринг нуқтаси $p=5,5$ МПа, 0C (кўп эмас) Қиши даврида Ёз даврида	-10 -3	-25 -15
2.	Механик аралашмани миқдори, г/100 m^3 газ (к.э.)	0,1	0,1
3.	Водород сульфидни миқдори, г/100 m^3 газ (к.э.)	2,0	2,0
4.	Кислородни миқдори, % (к.э.)	1,0	1,0

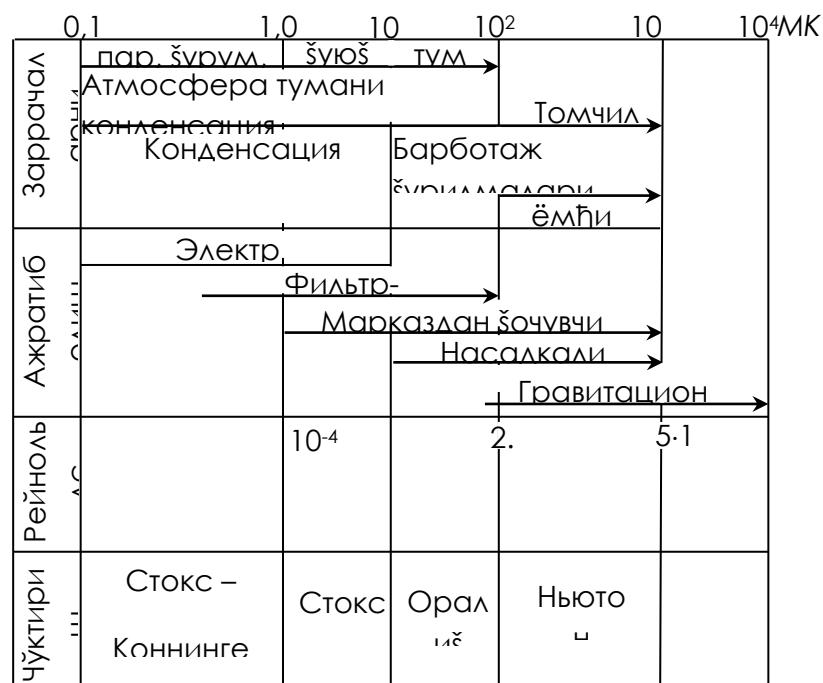
Эслатма: қиши даври – 1 октябрдан – 30 апрелгача
ёзги даври – 1 майдан – 30 сентябргача.

Газ суюқлик аралашмасини сепарациялашнинг физик асослари

Газ ёки пар суюқлик билан контактда бўлса ёки суюқлик қавватидан барботаж қилиб ўтадиган барча жараёнларда одатда газ ва суюқликнинг зичлиги ҳар-хил бўлганлиги учун улар тўлиқ ажралмайди. Газ ўзи билан суюқликни ҳар-хил катталиқдаги заррачаларини олиб кетади. Суюқлик заррачалари муаллақ бўлган газ муҳитидан иборат система аэрозол деб

айтилади. Аэрозолнинг заррачалари одатда шарсимон формада бўлади ва ҳар-хил ўлчамли бўлиши мумкин (МКМ).

Конденсацияда ҳосил бўлган томчилар жуда (дисперс) майдада бўлади. Уларнинг ўлчамлари-диаметри 0,1-20 мкм. Суюқлик қаватидан барботаж – қайнаб чиққан газдаги томчиларнинг ўлчамини диаметри 10-1000 мкм. Газнинг ҳаракати натижасида суюқлик юзасидан олиб кетилган томчини диаметри ҳам шундайдир. Лекин бу томчилар вақт ўтиши билан бир-бiri билан урилиб, қўшилиб катта томчи ҳосил қиласида ва аппаратларни ички юзасига келиб тушади. Газ-суюқлик оқимини ҳаракат йўлини аэрозолларни ўлчамлари бир хил бўлган участкаларга бўлиш мумкин. Технологик участка – технологик иншоотларни – аппаратларни газни тайёрлаш учун танлаб олиш. Бу участкада аэрозолларни дисперс таркиби технологик аппаратларнинг типига боғлиқ (расм).



13-Расм. Суюқлик томчиларини синфлаш ва уларни ушлаб қолувчи қурилмалар.

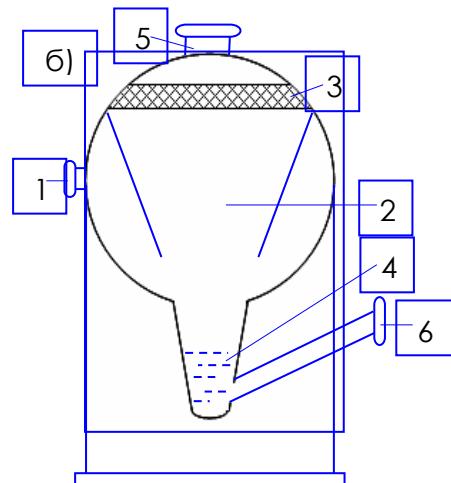
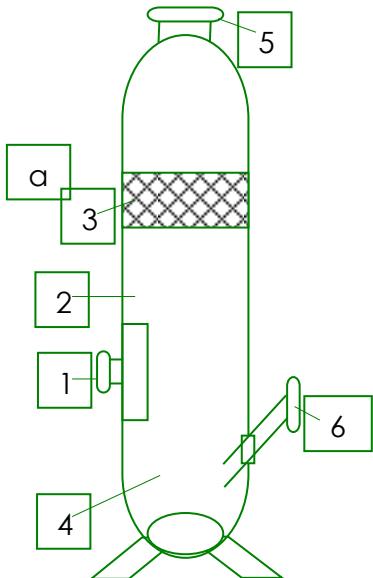
Ишлаш шароитининг турлича бўлганлиги ҳар-хил конструкцияли сепараторларни яратишга мажбур қилди. Бу сепараторларда аэрозолни томчиларини ажратиш учун инерция ва марказдан ўочувчи кучлардан

фойдаланилади, шунингдек газни аниқ тозалаш учун фильтр-сепараторлар кўлланилади.

Сепараторларни синфлаш.

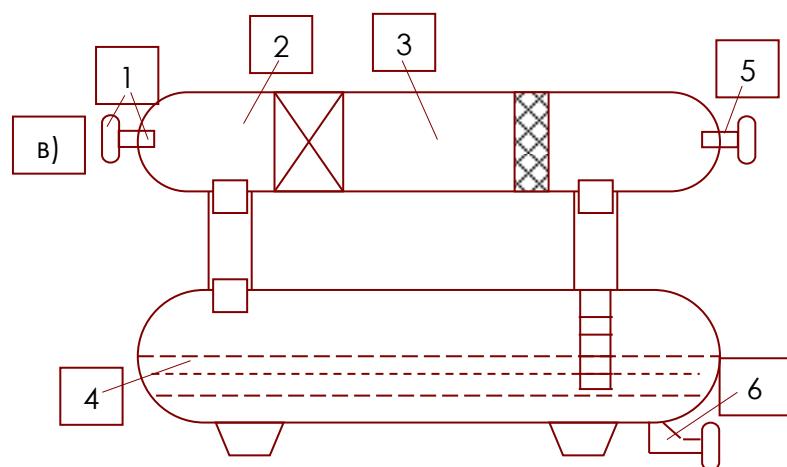
Хозирги замон сепараторларини конструкциялари ишланиши бўйича турлича, лекин уларни кўпчилиги ишлаш принципи бўйича қуидагиларга бўлинади.

1. гравитацияли
2. инерция типидаги сепараторлар (жалюзиили, сеткали, насадкали ва х.к.).
3. марказдан қочувчи.
4. фильтр сепараторлар.



18 а-расм. Вертикаль сепаратор.

18 б-расм. Шарсимон сепаратор.



18 в-расм. Горизонталь сепаратор.

Бу сепараторларда қуйидаги зоналар бор. 1. Газ-суюқлик киравчи узел. 2. Чүктириш. 3. Асосий сепарация. 4. Газни чиқиш узеллари. 5. Суюқлик иіғіладиган узеллар.

Шаклига қараб босим остида ишловчи сепараторлар: Горизонтал, вертикаль ва шарсимон ҳолида бўлади.

Вертикаль сепараторлар газ оқимида кўп миқдорда қум, лойлар бўлса ишлатилади, чунки уни ҳажмида сепарация қилинган оқова сувлар дренаж системага осонлигича юборилади. Бундан ташқари уларни ўрнатиш учун кам жой талаб қилинади.

Горизонтал сепараторлар қайта ишланадиган газни миқдори кўп бўлганда қўлланилади. Бу горизонтал аппаратлар ичидаги сепарациялаш секцияларини кампоновкалаш усули билан амалга оширилади. Горизонтал аппаратлар блокларга бўлинган бўлиб уни монтаж ва ремонт қилиш кулайдир.

Горизонтал сепараторларнинг камчиликлари – бу аппаратлар катта майдон эгаллайди, уни пастки қисмида тўпланган оқова сув, лойларни чиқарib ташлаш бироз қийинчилик туғдиради.

Сферик сепараторлар – компакт бўлиб, диаметри вертикаль сепараторларни диаметрига teng бўлишига қарамай массаси камдир. Бу сепараторлар юқори босимда ва газни миқдори кўп бўлганда ишлайди.

Юқорида кўрсатилган сепараторлар қўлланишига қараб ўзини афзалликларига ва камчиликларига эга. Қайси конструкцияли сепараторни танлаб олиш уларни ишлаш шароитларига (босим, маҳсулдорлиги, механик аралашмаларни борлиги, талаб қилинган тозалаш даражаси ва эффектив ишлаш диапазони) ва уларга кўйиладиган қўшимча талабларга боғлиқдир (компактлиги, транспортабеллиги ва х.к.).²²

3.2 Табиий газни тозалаш

Газларни нордон компонентлардан тозалаш учун абсорбция ва адсорбция жараёнлари қўлланилади.

Суюқликлар қўлланиладиган жараёнларни шартли равища қуйидаги гурухларга бўлиш мумкин:

1. **Хемосорбция жараёнлари** – бу жараёнлар H_2S ва CO_2 ни абсорбентнинг актив қисми билан кимёвий таъсир этишга асосланган. Бу жараёнларнинг кенг тарқалган реагентлари аминлар ва ишқорлардир.
2. **Абсорбция жараёнлари** – бу жараёнлар газ таркибидаги нордон компонентларни абсорбентларда эришига асосланган. Абсорбентлар сифатида N – метилпирролидон, гликоллар, пропиленкарбинат, трибутилфосфат, метанол ва ҳоказо қўлланилади. Бу жараёнларни афзаллиги – кўп миқдордаги нордон компонентларни қайта

ишлаганда билинади, чунки абсорбентларни ютиш қобилияти газдаги нордон компонентларнинг порциал босимига тўғри пропорционалдир.

3. **Комбинацияланган жараёнлар** – бу жараёнларда бир вақтнинг ўзида химик ва физик ютувчилар қўлланилади. Бу жараёнлар ичида энг кўп тарқалган сульфинол жараёнидир. Бу жараёнда ютувчи сифатида сульфолан қўлланилади. Тетрагидротиофең диоксида ва бирорта кимёвий ютувчи қўйиб ишлатилади. Кимёвий ютувчи сифатида аминлар қўлланилади, биринчи навбатда дизопропаноламин (ДИПА).

Барча қўлланиладиган усулларда нордон компонентларни ютувчилар қўйидаги талабларга жавоб бериши керак:

- А) Селектив бўлиши.
- Б) Кимёвий ва термик барқарор.
- В) Парларини босими паст ва коррозияси паст даражада бўлиши керак.
- Г) Юқори ютиш қобилияти.
- Д) Углеводородларга нисбатан кимёвий инерт.
- Е) Арzon бўлиши ва камёб бўлмаслиги керак.
- Ж) Кам заҳарли бўлиши.

4. **Оксидлаш жараёнлари** – бу жараёнлар ютилган водород сульфидни элемент олtingугуртга айлантиришга асосланган. Бу жараёнларга мисол қилиб Джиммарки-Ветрокон ёки Стретфорд жараёнларини кўрсатиш мумкин. Биринчи жараёнда ютувчи сифатида ишқорий металлни қайноқ эритмаси қўлланилади.

Жараён давомида ютилган водород сульфид олtingугуртга айланади. CO_2 га нисбатан бу жараён оддий циклик сорбцион жараёндир. Бу жараённинг асосий камчилиги қўлланиладиган ютувчининг жуда заҳарлилигидир.

Стретфорд жараёнида ютувчи сифатида антрахинон-дисульфокислотани натрийли тузининг сувли эритмаси қўлланилади.

5. **Адсорбция жараёнлари** – бу жараёнлар асосан табиий ва нефть билан чиқадиган йўлдош газлар таркибида олtingугуртли бирикмалар миқдори жуда оз бўлганда қўлланилади. Адсорбент сифатида бу жараёнларда активланган кўмир, молекуляр элак (табиий цеолитлар) қўлланилиши мумкин.

Газни тозалаш усулини танлашда, уни таркибига, товар маҳсулотни ишлатиш соҳасига (хўжаликда ишлатиладими ёки мотор ёқилғисими, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқариш учун хом ашёми), маълум маркали ютувчини борлигига қараб танланади. Бунда технологик схема ва қайта ишлаш усулини танлаб олишда асосий кўрсаткич бўлиб хом ашёдаги H_2S ва CO_2 ни ва сераорганик бирикмаларни концентрацияси эътиборга олинади.

Газларни тозалаш технологиясини танлаб олинаётганда H_2S билан бир қаторда углеводородларни ҳам концентрацияси чегаралаб қўйилади. Клаус қурилмасига берилаётган газнинг таркибида углеводородлар миқдори 2-4% дан ошмаслиги керак. Чунки юқори бўлса катализатор активлигини пасайишига олиб келади.

Физик ютгичларни қўллаш табиий газ таркибидаги нордон компонентларни парциал босими катта бўлганда афзалдир. Абсорбция жараёнининг босимини ошириш системада абсорбентни циркуляция сонининг камайтиришга ва десорбция (регенерация) блокида энергия сарфини камайтиришга ёрдам беради.

Физик ютгичларни асосий камчиликлари бу – углеводородларга нисбатан паст сайловчанлигидир. Шунинг учун газларни қайта ишлашдан олдин уларни углеводородлар-дан тозалаш вазифаси қўйилади.

Газларни таркибидаги H_2S концентрацияси паст бўлганда оксидлаш жараёнларини қўллаш ва парциал босими ўртacha бўлганда хемосорбция жараёнларини қўллаш керакдир.

Газларни олtingугуртли бирикмалардан тозалаш жараёнларини ютувчиларини ва технологик схемаларни танлаб олиш

Табиий газни H_2S , COS , CS_2 , RSH лардан тозалашда ютувчини тўғри танлаб олиш асосий вазифадир. Ютувчини тўғри танлаб олиш товар газ сифатини оширишдан ташқари қурилмаларни энергия ва металлар сарфини камайтиради, ҳамда газни қайта ишлаш корхоналарида атроф-муҳитни муҳофаза қилишга ёрдам беради.

Газ тозалаш усулларининг турлича бўлишига қарамасдан ютгич барқарор умумий талабларга жавоб бериши керак:

- 1) Ютувчи нордон компонентларни уларни газдаги миқдори катта интервал оралиғида бўлишига қарамасдан юқори ютувчанлик қобилияти бўлиши керак.
- 2) Ютувчини парциал босими паст бўлиши керак, чунки жараёнда уни йўқотиш камаяди.
- 3) Газ билан контакт яхши бўлиши учун ютувчини қовушқоқлиги паст бўлиши керак.
- 4) Углеводородларда эримаслиги керак.
- 5) Углеводород ва ингибиторларга нейтрал бўлиши керак.
- 6) Коррозияга активлиги паст.
- 7) Оксидланиш ва термик парчаланишга мустаҳкам.
- 8) Ҳар-хил аралашмалар билан реакцияга киришмаслик
- 9) Кўпик ҳосил бўлишига барқарор.
- 10) Ютувчини қайнаш ҳарорати барча компонентларга нисбатан паст бўлиши керак.²³

Оддий шароитда ДГА ва МДЭА дан ташқари барча тўртта аминлар қаттиқ моддалардир. Аминларга сув қўшилса уларни қовушқоқлиги пасаяди,

эритмани қайнаш ҳарорати ҳам пасаяди ва жараён нисбатан паст ҳароратда олиб борилади.

17-жадвал

Аминларни структура тавсифи.

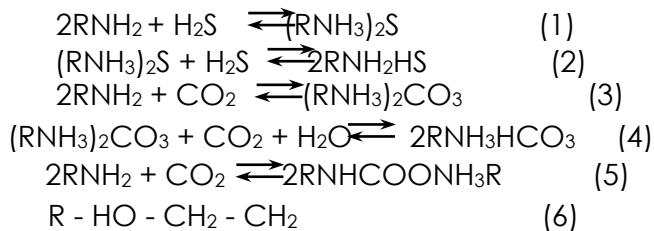
Аминлар	Структураси	Молекул яр масса	Функция гурухлар сони		
			N-H	-OH	-CH _m
МЭА моноэтаноламин)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	61,1	1	1	2
ДГА (дигликоламин)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	105,1	1	1	4
ДЭА (диэтаноламин)	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	105,1	1	2	4
ДИПА (дизопропанол амин)	$\text{HO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH}$	133,2	1	2	6
ТЭА (триэтаноламин)	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	149,2	1	3	6
МДЭА (метилдиэтанол амин)	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	119,2	1	2	5

Газларни тозалаш

Аминлар марказдаги азот атомини алкил радикаллар билан жойлашиш даражасига қараб бирламчи моноэтанол амин, дигликоламин; иккиламчи – диэтаноламин метилдиэтаноламин ва учламчиларга бўлинади. Аминлар 3 типдаги функционал гурухга эга. Бу гурухларни аминларга таъсири кўйидагича тавсифланади.

1. метил гурухларнинг сонини ортиши. Аминларнинг углеводородларда эрувчанлигини орттиради ва сувдаги эрувчанлигини пасайтиради.
2. Оксигурухлар – эритма устидаги аминларни тўйинган парларини босимини пасайтиради. Уларнинг молекуладаги сонини ортиши аминларнинг сувда эришини кўпайтиради ва углеводородлардаги эришини пасайтиради.
3. Амино-гурухлар – уларни сувли эритмаларига ишқорий муҳит беради, углеводородларни аминларда эришига таъсир кўрсатмайди.

Юқорида келтирилгандарга хулоса қилиб, шуни айтиш мүмкінки диэтаноламин бошқа ютувчиларга нисбатан юқори танловчанликка эга, чунки унда 2 та окси гурух ҳамда 4 та метилен гурухи бор. Моноэтаноламин ва диизопрапаноламин-ларни эрувчанлиги бир-бирига яқин. Дициколамин – 1 та окси ва 4 та метилен гурухга эга. Шунинг учун углеводородларга яқин ва уларга нисбатан танловчанлиги кам. Газларни H_2S ва CO_2 дан тозалаш қуйидаги хусусияттарға асосланған. H_2S ва CO_2 сувда әриганда дисоцияланиб кучсиз кислота ҳосил қиласы. Аминлар эса кучсиз асосдир. Аминлар нордон газлар билан реакцияга киришганды тузлар ҳосил бўлади ва шунинг ҳисобига газлар тозаланади. Ҳосил бўлган тузлар юқори ҳароратда тез парчаланиб кетади. Моноэтаноламин учун бу реакциялар қуйидаги тенгламалар билан тушунтирилади.²⁴



Ле-Шателье принципиға асосан ҳароратни пасайиши ва босимнинг ортиши 1-5 реакцияларни тўғри йўналишда боришини таъминлайди ва аксинча ҳароратни ортиши ва босимнинг пасайиши реакцияни тескари йўналишда боришига ёрдам беради. Кўрсатилган реакциялар иссиқлик чиқиши билан боради.

3.3 Табиий газни тозалашнинг янгича усуллари

Атроф-мухитни H_2S билан ифлосланиши ва бу билан курашиб ҳозирги вақтда жаҳон ҳамжамияти олдида турган катта муаммодир. H_2S ни газ ва суюқликлардан ажратиш усуллари асосан қуйидагилардир.

Физик усуллар. Буларга аэрация ва термик усуллар киради.

Кимёвий усуллар. Уларга абсорбция, адсорбция ва каталитик усуллар киради.

Физик-химик усул.

Электрохимик усул.

Тажрибада сувни водород сульфиддан тозалаш асосан аэрация усули билан амалга оширилган. Аэрация – бу сувни ичидан ҳавони ўтказиб «қайнатиши». Бу усул сувни таркибидаги H_2S ни 50-55% гача тозалайди.

Аэрация усули билан тозаланганда аҳоли яшаш жойидан узоқ бўлган катта майдонлар талаб қилинади. Бундан ташқари сувнинг таркибида ҳосил бўлган каллоид олтингугурт сувнинг қўшимча тозалаш кераклигини кўрсатади.

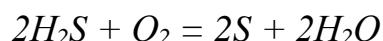
Абсорбция жараёнлари саноатда энг кўп қўлланилади. Бу моно ва диэтаноламинларни сувли эритмалари билан абсорбция қилиш жараёнидир.

Абсорбция жараёни хона ҳароратида 20-25⁰C ва юқори босимда 70 атм гача олиб борилади. Ютилган H₂S ва CO₂ газлари 1атм босимида 115-122⁰C да десорбланади. Нордон газлар аппаратурага тез коррозияга учратади. Шунинг учун аминларни концентрацияси 0,5моль ҳисобида ушлаб турилади. Газлардаги H₂S нинг миқдори 20мг/м³ гача тозаланади. 1930-32 йилларда кокс газини (генератор газини) табиий газларни H₂S дан тозалашни мишъяксода усули яратилди. Бу усул билан газ таркибидаги H₂S 90-93% гача тозаланади. Мишъяк бирикмаларининг заҳарлилиги, эритмани регенерация қилиш кераклилиги – бу усулнинг камчилиги ҳисобланади. Саноатда газларни H₂S дан тозалашни янги усулларидан бири бу Стретфорд усулидир. Бунда H₂S сақловчи газлар антрохинонни сувли эритмаси билан тозаланади. Газни ишқорли эритма билан pH = 8-9,5 да ювилади. Кейин эритма кетма-кет уланган 2та реактор орқали ўтказилади. Бунда эритмада эриган H₂S ни антрохинон сульфокислотаси ҳосил бўлади. Эритма реактордан оксидловчи башняга берилади ва ҳаводаги O₂ билан оксидланиб гидрохинонлар хинонгача оксидланади. Вакуум фільтрда жуда тоза олтингугурт ажратиб олинади. Бундан ташқари сувдаги H₂S тозалаш никель ёки кобальтнинг метал комплексларидан фойдаланилади. 1 куб.м катализатор 10 миллион кубометр сувни тозалайди.

Саноатда юқори босимли газларни H₂S дан тозалаш учун гликоламин усули қўлланилади. Бунинг учун моно, ди, три этиленгликолни моноэтаноламин билан 5% ли сувли эритмаси қўлланилади. Бу жараён этаноламин усулига нисбатан 2та афзаликка эга. Бу жараёнда бир вақтнинг ўзида газлар зарарсизлантирилади ва жараён учун сарфланадиган парларни миқдори камаяди. Бу жараённи H₂S нинг газдаги миқдори 2% дан юқори бўлганда қўллаш мақсадга мувофиқдир. Бу жараённинг камчилиги амин парланиши натижасида кўп сарфланади. Чет элларда таркибида бир кубометрда 15г H₂S бўлган газларни тозалашда аммиак қўлланилади (NH₃). Бу жараёнда аммиакни 12-15% ли сувли эритмаси қўлланилади. H₂SO₄ – 98% ли, HCl – 35,5%, NH₃ – 25% ли бўлади. Жараён оддий ҳароратда олиб борилади, 20⁰C да H₂S дан тозалаш даражаси 75-85% ни ташкил этади. H₂Sдан газларни абсорбция усули билан тозалаш катта саноат корхоналарида қўлланилади. H₂S 1% дан кўп бўлса абсорбция усулида тозаланилади, 1% дан кам бўлса адсорбция усули қўлланилади.

Абсорбция усулида қимматбаҳо абсорбентлар қўлланилади. Буларни активлигини тиклаш яни регенерация қилиш мураккаб технологик жараён бўлиб, бунинг учун оддий металлдан ясалган ускуналар ярамайди. Чунки

жараён катта босим остида ва агрессив мухитда олиб борилади (кислотали мухит). Шунинг учун коррозияга учрамайдиган металлар танланади. Бундан ташқари регенерация қилинмайдиган чиқиндилар ҳосил бўлади. Саноат миқёсида кенг қўлланиладиган адсорбция усулларидан бири бу активланган кўмирда оксидлаш усулидир. Жараён H_2S ни активланган кўмир иштирокида ҳаво кислороди билан амалга оширилади.



Бу жараёнда реакцияни тезлигини ошириш учун оддий ҳароратда тозаланадиган газга $0,2\text{гр}/\text{м}^3$ аммиак қўшилади. Бу ўз навбатида кўмирнинг ишқорийлигини керакли даражада ушлаб туради. Оксидланиш натижасида ҳосил бўлган олтингугурт активланган кўмир устида ушлаб қолинади. Газдаги H_2S нинг миқдори $2\text{-}4\text{гр}/\text{м}^3$ бўлганда кўмирнинг олтингугуртни ушлаб қолиш қобилияти 15% га етади, газнинг тозаланиш даражаси 98% гачадир. Оз миқдорда ҳосил бўлган H_2S ва олтингугурт ангидриди (SO_2) кўмирни актив марказларини беркитиб қўйиб, аммоний сульфидни ҳосил бўлишига олиб келади. Газни H_2S дан тозалаш усулларидан яна бири марганец (2) оксиdi – MnO_2 билан шимдирилган қипикдан фойдаланиш. Лекин бу жараённинг камчилиги ҳарорат 100°C ошганда қипик ўз-ўзидан ёниб кетади. Саноатда H_2S ни заарсизлантириш усулларидан бири бу цинк оксидидан фойдаланишdir.²⁵

Булар қуйидагича белгиланади (маркаланади) 481 – Zn·Cu; ГИАП – 10; Д – 49; сорбентлар каталитик жараёнлар олдидан фойдаланилади.

Асосий адабиётлар рўйхати

1. Speight, J.G. (2000). The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2nd edn. Marcel Dekker, New York
2. Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York
3. ASTM (2005a). ASTM D4. Test method for bitumen content. Annual Book of Standards. Volume 04.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
4. С.М. Туробжонов. Б.А. Абидов. Мойлар ва маҳсус Суюқликлар технологияси. Дарслик Тошкент 2010.

Назорат саволлари

1. Газларни қайта ишлашга тайёрлаш
2. Газларни ажратувчи абсорберлар

3. Газларни ректификасия усулида ажратиш
4. Йенгил газлар таркибидаги түйинмаган углеводородлар
5. Табиий газни қайта ишлаш, газларни H_2 ва CO_2 бирикмаларидан тозалаш
6. Табиий газни таркиби түғрисида тушунча

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот: НЕФТНИ ФРАКСИЯЛАРГА АЖРАТИШ ҚУРИЛМАЛАРИНИ МАТЕРИАЛ БАЛАНСИНІ ТУЗИШ

Мақсад: Нефть ва газни бирламчи қайта ишлаш. Атмосфера трубкали ва атмосфера вакуум трубкали құрилмада қайта ишлаш, бензин, керосин, дизель ёнилғиси, мазут, енгил, ўрта ва оғир дистиллатлар, гудрон ва ярим гудрон, дистиллатларни иккиласынан қарастырып тозалаш усуллари.

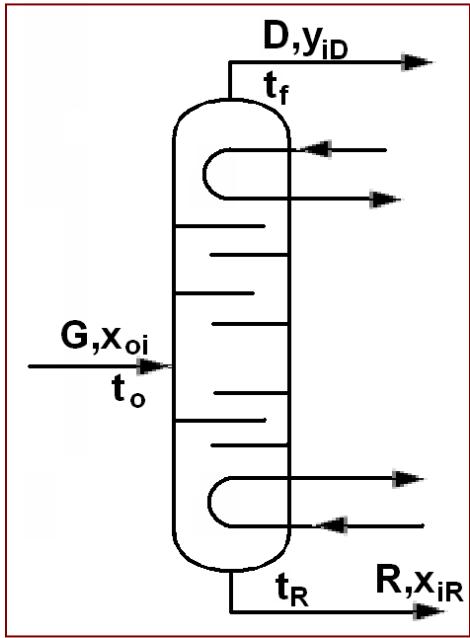
Материал ва иссиқлик ҳисоблари. Калонналар бир хил мейрда ишлаши. Кетаётган хом-ашё ва иссиқлик оқимларининг йиғиндиси. Тенг бўлган шароитлар учун қўлланилади.

Материал ва иссиқлик ҳисоблари калонналар бир хил мейрда ишлаганда, яъни келаётган хом ашё ва иссиқлик оқимларининг йиғиндисига тенг бўлган шароит учун ҳисобланади.

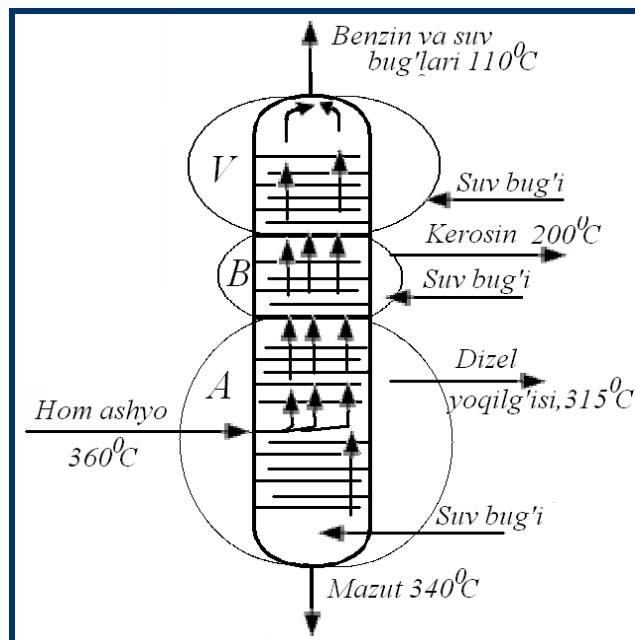
Колоннанинг материал баланси масса бирлигига ёки фоиз кўринишида ҳисобланиши мумкин. Мураккаб аралашмаларнинг ректификациясини материал балансининг ҳисоби натижалари қўйидаги маҳсус жадвал кўринишида ёзиб чиқилади:

Келган				Олинган			
Махсулот	°C	% масс.	кг./соат	Махсулот	°C	% масс.	кг./соат
Хом ашё				Тепадан Ёнидан №1 №2 пастдан йўқотилган			
Жами				Жами			

1-расмда колоннанинг схемаси келтирилган.



2-расм. Kolonna sxemasi.



3-расм. Kolonnani material va issiqlik

Бу расмда: Г-хом ашёнинг массаси, кг/соат; Д-ректификатнинг массаси, кг/соат; Р-қолдиқ, кг/соат.

Бир меъёрда ишлаётган колоннанинг материал балансини қуидагича ёзамиш:

$$G = D/R.$$

Агарда жараёнда иштирок этажтган моддалардан бирини и деб белгиласак, у ҳолда и-модда бўйича колоннанинг материал баланси қуидагича бўлади:

$$Gx_{oi} = Dy_{iD} + Rx_{iR}$$

x_{oi} , y_{iD} , ва x_{iR} – i модданинг хом ашёдаги, ректификатдаги ва қолдиқдаги масса улуси (қисми).²⁶

Одатда Г ва x_{oi} , бизга маълумдир. Жараённи қанчалик аниқ боришини биз олдиндан белгилаб, Д - ни миқдорини аниқлаймиз. Бунинг учун юқоридаги иккала тенгламани бирга ечиб, қуидаги тенгликларни чиқарамиз:

$$\frac{D}{y_{iD} - x_{oi}} = \frac{G}{y_{iD} - x_{oi}} = \frac{R}{x_{oi} - x_{iR}}$$

Колоннанинг иссиқлик баланси, колоннага келаётган ва ундан чиқиб кетаётган ҳамма иссиқликни ҳисобга олади. Колоннанинг устки юзасидан

ItR^ñ – колоннанинг пастки қисмидаги суюқ қолдиқни энталпияси, кЖ/кг.

Масала. Ректификацион колоннага 360°Сача иситилган нефт соатига 382600 кг (0,875) ва соатига 9580 кг сув буғи берилади ($P = 0,3 \text{ МПа}$, 400°C). Ректификасия натижасида бир соатда 28,8т бензин фраксияси (0,712), 61,2т керосин фраксияси (0,776), 62,9т дизел ёқилғиси (0,8553) ва 229,7т мазут (0,9672) олинади. Колоннага қайтиб берилиши лозим бўлган тўйинтириш суюклига (орошение) микдорини аниқлаш керак. Колоннанинг ишлаш схемаси 3-расмда берилган.

Бу расмда маҳсулотларнинг бир қисмини маълум ҳароратгача совутиб, яна колоннага қайтиб бериш схемаси келтирилган. Бу расмдан кўриниб турибдик, маҳсулотларни бир қисми одатдагидек энг устки тарелкага берилади. Буни “Острое орошение” деймиз. Бир қисми колоннанинг ён томонидан олиниб маълум ҳароратгача совутилиб, яна колоннага қайтиб берилади. Буни “Сиркуляционное орошение” деймиз. Масала қанча микдордаги продуктни совутиб бериш кераклиги тўғрисида.

Иссиқлик балансини ҳисоблаётганда шуларни эътиборга олиш керак: келаётган сув буғининг умумий микдоридан 1250кг колоннанинг тепа сексиясига ва 1300 кг ўртадаги керосин сексиясига келади. Колоннанинг пастки қисмига сув буғи берганимиз ҳисобига мазутдан соатига 5400 кг бензин, 8600 кг керосин ва 9000 кг дизел ёқилғиси фраксиялари буғ ҳолида ажралиб чиқади.

Ечими. Колоннанинг сексиялари бўйича иссиқлик балансини тузиб жадвалга ёзамиз. Баланс колоннанинг бир соатдаги ишига тузилади.

1. Бериладиган сув буғининг умумий микдори 9580 кг. Бу микдор ҳисобидан бензин сексиясига 1260 кг ва керосин сексиясига 1300 кг берилади:

$$1260 \div 1300 = 2580 \text{ кг сув буғи}$$

Демак, колоннанинг пастки сексиясига бир соатда

$$9580 - 2580 = 7020 \text{ кг сув буғи берилар экан.}$$

2. Колоннадан олинадиган бензинни умумий микдори 28800 кг экан. Колоннанинг пастки сексиясига сув буғи берилиш эвазига нефтдан 5400 кг бензин буғ ҳолда ажралиб чиқар экан. Демак, колоннага келаётган нефтнинг таркибида:

$$28800 - 5400 = 23400 \text{ кг бензин буғ ҳолида олинар экан.}$$

3. Масалада айтилишича колоннадан бир соатда 61200 кг керосин фраксияси олинди. Шу микдордан 8600 кг колоннанинг пастки сексиясига сув буғи берилиши ҳисобига нефтдан буғ ҳолида ажралиб чиқар экан.

Демак, колоннага келаётган нефтдан:

$$61200 - 8600 = 52600 \text{ кг керосин буғ ҳолида хостл бўлади.}$$

4. Колоннадан бир соатда 62900 кг дизел ёқилғиси олинади. Бу микдордан 9000 кг дизел ёқилғиси колоннанинг пастки сексиясига берилган сув буғи ҳисобига нефтдан буғ ҳолида ажралиб чиқади. Демак, колоннага келаётган нефтнинг таркибида:

$62900 - 9000 = 53900$ кг дизел ёқилғиси буғ ҳолида ҳосил бўлади.

5. Колоннага келаётган нефтнинг таркибида буғ ҳолида бўлган енгил фраксияларнинг умумий миқдори:

$$23400 \div 52600 \div 53900 = 129900 \text{ кг.}$$

У вақтда колоннага келаётган нефтнинг таркибида суюқ ҳолдаги мазутнинг миқдори:

$$382600 - 129900 = 252700 \text{ кг.}$$

6. Колоннадан олинадиган енгил фраксияларнинг умумий миқдори:

$$28800 \div 61200 \div 62900 = 152900 \text{ кг.}$$

7. Колоннадан олинадиган суюқ ҳолдаги мазутнинг миқдори:

$$382600 - 152900 = 229700 \text{ кг.}$$

Бу миқдорларни жадвалларга қўйиб чиқамиз ва уларнинг энталпияларини аниқлаймиз.

8. Адабиётдан юқорида қўрсатилган нефт маҳсулотларини ва сув буғини берилган ҳароратларидағи энталпияларини аниқлаб колоннанинг учта (пастки, ўрта ва тепа) сексиялари учун келаётган ва кетаётган иссиқлик миқдорларини аниқлаймиз.²⁷

9. Бензин фраксияси сексиясига келаётган ва ундан кетаётган иссиқлик миқдорини фарқи:

$$\Delta Q_3 = 95486000 - 70261000 = 252250000 \text{ kJ/s.}$$

Иссиқликнинг бу фарқини текислаш учун олинаётган маҳсулотни бир қисмини -40°C гача совутиб, “Сезиларли тўйинтириш” (“Острое орошение”) ҳолида колоннанинг тепа қисмига қайтиб бериш лозим. Унинг миқдори:

$$G_{op} = \frac{\Delta Q_3}{I^n - I^c} = \frac{25225 * 10^3}{565-84} = 52,400 \text{ kg/s}$$

10. Колоннанинг А ва Б қисмидаги келаётган ва кетаётган иссиқлик миқдорини фарқини текислаш учун айланма тўйинтириш (“Сиркуляционное орошение”) қилинади. “Сиркуляционное орошение”ни олинаётган тарелкадан 1 – 2 тарелка пастига қайтиб берилади. Олинаётган маҳсулотни ҳарорати $t = 240^{\circ}\text{C}$ ва қайтиб берилаётганда $t_2 = 85^{\circ}\text{N}$ деб қабул қиласиз. Уларнинг энталпияси $I^s_{240} = 574 \text{ кЖ/кг}$, $I^s_{85} = 175 \text{ кЖ/кг}$.

Бу “тўйинтириш” билан қуйидаги иссиқлик миқдорини ҳисоблаш керак:

$$Q_1 = 386392 \cdot 10^3 - 358690 \cdot 10^3 = 27700 \cdot 10^3.$$

$$Q_2 = 180440 \cdot 10^3 - 137914 \cdot 10^3 = 42520 \cdot 10^3.$$

$$\Delta Q = Q_1 + Q_2 = 2770 \cdot 10^4 + 4252 \cdot 10^4 = 7622 \cdot 10^4 \text{ kJ/s}$$

Бунинг учун керак бўлган тўйинтириш миқдори:

$$G_{n o.p.} = \frac{\Delta Q_3}{I_t^c - I_t^c} = \frac{7022 * 10^4}{574 - 175} = 17 * 10^4 \text{ kg/ s}$$

колоннанинг пасти									
ён томнонидан	400	1260	1260	4118000					
Жами	95486000				Жами	70261000			

2 -амалий машғулот:

Каталитик риформинг қурилмасининг ректорлари сонини ва уларнинг ўлчамларини аниқлаш (4 соат)

Ишдан мақсад: Каталитик риформинг қурилмалари. Нефтни қайта ишлаш заводларининг кераклилиги, асосий мақсад ва вазифалари. Бензин фракцияларини ароматик углеводородлар билан бойитишнинг кимёвий усуллари, дегидроташли цикллаш, деалкиллаш, депарафинлаш, изомерлаш жараёнлари. Қурилмаларда паст октанли бензин фракциялари асосида уларинг таркибини мақсадли реформасини амалга ошириб улар асосида юқори октанли кўрсаткичига эга бўлган автомобил бензинларини олиниши ва қўлланилиши.

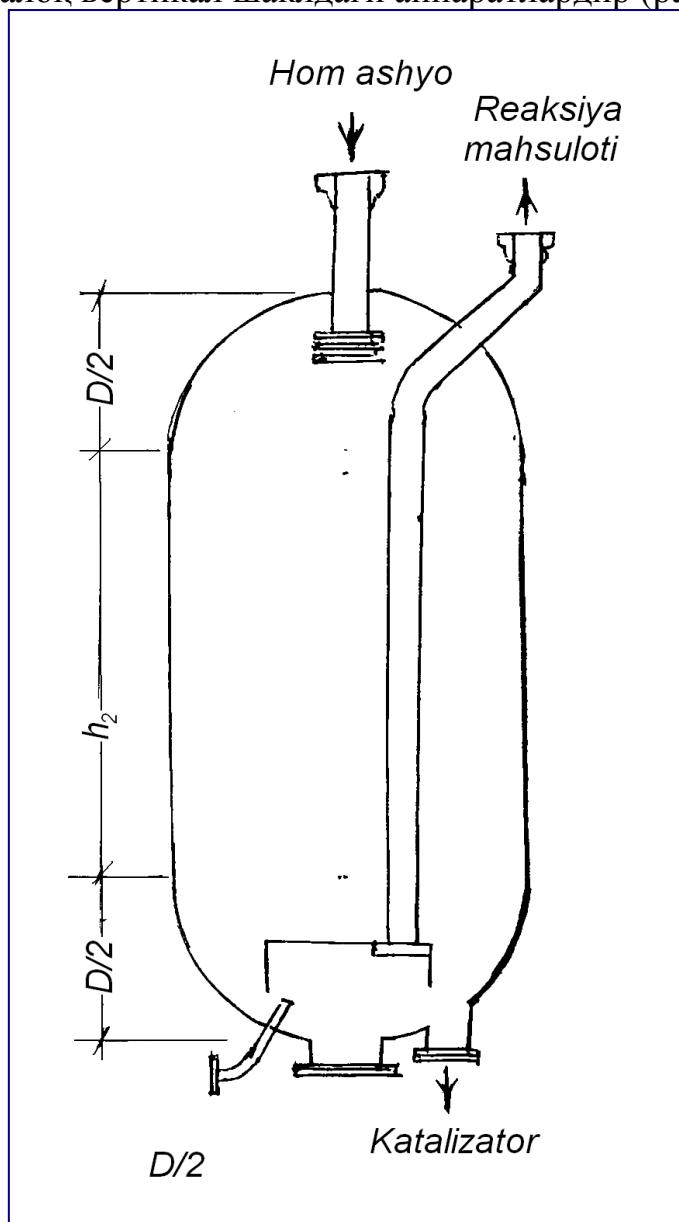
Материал ва иссиқлик ҳисоблари. Калонналар бир хил меёрда ишлаши. Кетаётган хом-ашё ва иссиқлик оқимларининг йиғиндиси. Тенг бўлган шароитлар учун қўлланилади.

Хозириги вактда каталитик риформинг қурилмалари нефтни қайта ишлаш заводларининг энг керакли ажралмас ажраламас қисми ҳисобланади. Бу қурилмаларда паст октанли бензин фраксияларидан юқори октанли автомобил бензинларини компоненти олинади.

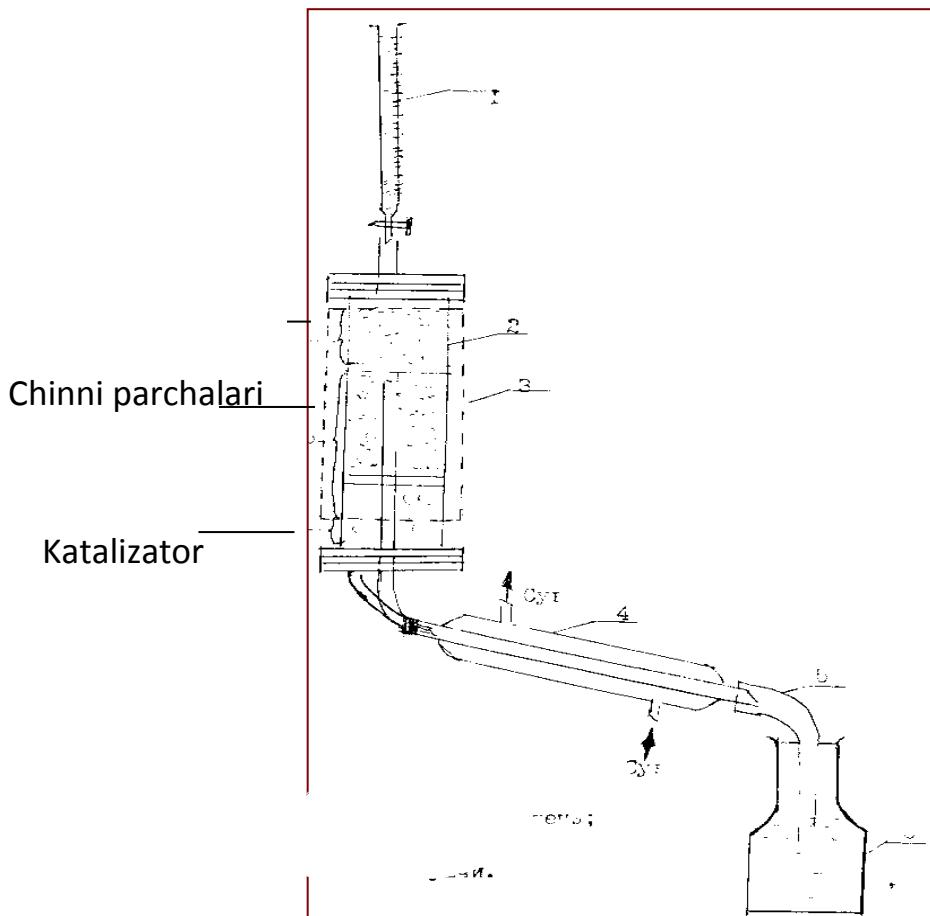
Маълумки нефтдан олинган бензин фраксияси асосан паст октанлидир. Каталитик риформинг натижасида бу фраксиядан октан сони (мотор усули билан аниқланганда) 80-90 (МУ)га тенг ёки бўлмаса тадқиқот усули билан аниқланганда 90-100 (ИУ) га тенг бензин компоненти олинади. Олинган катализатнинг миқдори хом ашёга нисбати 80-85 % ни ташкил этади. Риформинг қурулмаларида хом ашё сифатида нефтдан олинган бензин фраксияси билан бир қаторда, иккиламчи жараёндан олинган бензин фраксиялари кокслаш, термик крекинг ва гидрокрекинг жараёrlаридан олинадиган бензин фраксиялари ишлатилади.

Каталитик риформинг қурулмаларининг заводларда кўплаб қурилишига яна бир сабаб – кимё саноатини бир ҳалқали ароматик углеводородларни кўп миқдорда ишлатилишидир. Ароматик углеводородлар бензин фраксияларини риформинг этиш усули билан олинади. Риформинг жараёнида бензиндаги наftenлар дегидрирланади, парафинлар эса дегидросиклизасия бўлиб ароматик углеводородларга ўтадилар.²⁸

Каталитик риформинг қурулмаларининг асосий ускуналаридан бири риформинг реаксиялари содир бўладиган реакторлардир. Реакторлар – думалоқ вертикал шаклдаги аппаратлардир (расмга қаранг).



Rasm 3 (a). Sanoatdagi riforming qurilmasining reaktorini umumiy ko'rinishi



3-rasm (b). Laboratoriyaada ishlataladigan riforming reaktori qurilmasi

1-byuretka; 2- reaktor; 3- pech; 4- sovutgich; 5- forshtos;6- suyuq mahsulotni yig'uvchi idish.

Риформинг жараёни одатда 3 та реакторда бирин-кетин олиб борилади. Уччала реакторнинг ўлчамлари бир хил бўлади. Берилётган хом ашё ҳар бир реакторга хомашё ҳар бир реакторга берилишидан илгари печларда иситилади. Биринчи реакторда хомашёни ўзгаришини 50-55%, иккинчисида 25-35% ва учинчисида 15-25% и содир бўлади. Хомашё парлари ва айланиб юрувчи водородли газ аралашмаси реакторларининг кўндаланг юзасидан 0,3-0,5 м/сек тезлик билан ҳаракат қиласади.

Риформинг қурилмалари хом ашёнинг таркибидаги олтингугуртли бирикмалардан тозалаш мақсадида қўшимча бир реактор билан таъминланади. Агарда риформинг жараёнига иккиламчи жараёнларидан олинадиган бензин фраксиялари бериладиган бўлса, уларнинг таркибидаги тўйинмаган углеводородларни гидрирлаш учун яна бир реактор билан таъминланади.

Курилма реакторларининг ўлчамлари қуидагича аниқланади:

1. Реактордаги катализаторни ҳажмини аниқлаймиз ($V_{p.k.}$, m^3);

$$V_{p.k.} = \frac{V_x}{\omega}$$

Бу ерда: V_x - ҳом ашёнинг 20°C даги ҳажми, m^3/s ;

ω - ҳом ашёнинг ҳажмий тезлиги, s^{-1} .

2. Ҳом ашё ва айланиб юрувчи водородли газ аралашмасини реактор шароитидаги ҳажмини ҳисоблаймиз (V_{ap} , $\text{m}^3/\text{сек}$).
3. Реакторнинг қўндаланг кесим юзасини аниқлаймиз. (Φ , m^2);

$$F = \frac{V_{\dot{a}\delta}}{U}$$

У- аралашмани реактордаги ҳаракатни тезлиги, m/s .

4. Реакторнинг диаметрини аниқлаймиз (м):

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{ap}}{\pi \cdot U}} = 1,128 \sqrt{\frac{V_{ap}}{U}}$$

5. Ҳамма реакторларга жойланадиган катализаторнинг умумий баландлигини ҳисоблаймиз (x_k , м):

$$h_k = \frac{V_k}{F}$$

Риформинг жараёнининг реаксиялари бир меъёра боришини таъминлаш учун катализаторни реакторларга қуидагича жойланади: биринчи ректорга умумий микдорини 15%, иккинчисига 30% ва учинчисига 55%. Учала реакторларни ўлчамлари бир хилдир. Масалан, учинчи реакторга жойланган катализаторнинг баландлиги (x_1^H , м) қуидагича аниқланади:²⁹

$$h'_1 = h_k \cdot 0,55$$

Учинчи реакторнинг силиндр қисмини баландлигини (x_2^H , м) қуидагича аниқлаймиз:

$$h'_{12} = \frac{h'_1 \cdot 3}{2}$$

Реакторнинг умумий баландлигини (X^H , м) топилади:

$$H' = h'_{12} + D$$

Реакторнинг умумий баландлигини аниқлаш учун унинг силиндр қисмининг баландлигига диаметрини ўлчамини қўшамиз.

Қолган иккита реакторларнинг ўлчамларини учинчи реакторнинг ўлчамларига teng деб қабул қиласиз.

Куввати бир суткада 960 т бензин фраксиясини риформинг этувчи курилманинг реакторларини сонини ва ўлчамларини аниқлаш.

Берилган шартлар:

1. Ҳом ашё – бензин фраксияси $80-180^{\circ}\text{C}$ ($d_H^{20}=0,745$; $M=116$; $T_{kp}=570^{\circ}\text{C}$; $P_{kp}=2,7 \text{ МПа}$);
2. Реактордаги ҳарорат- 480°C
3. Реактордаги босим $2,04 \text{ МПа}$;
4. Ҳом ашёнинг ҳажмий тезлиги $\omega=1,6 \text{ s}^{-1}$

5. Ҳом ашё парларини ва айланиб юрувчи водородли газнинг реакторни кўндаланг юзаси бўйича ҳарактининг тезлиги
 $U = 0,5 \frac{m}{c}$

Масаланинг йечими:

1. Ҳом ашё буғларининг ҳажмини қўйидаги формула билан топамиз:

$$\nu = 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z \cdot \sum \frac{G_i}{M_i}$$

Келтирилган босим :

$$P_{np.} = \frac{2,04}{2,70} = 0,755 \approx 0,8$$

Келтирилган ҳарорат:

$$T_{np.} = \frac{480 + 273}{570} = 1,32$$

Ҳом ашёни сиқилиш фактори $Z=0,8$

У вақтда ҳом ашё буғларини ҳажми:

$$\nu_{xom}^{480} = 22,4 \frac{(480 + 273) \cdot 0,101}{273 \cdot 2,04 \cdot 3600} \cdot 0,8 \cdot \frac{960000}{24 \cdot 116} = 0,102 \frac{m^3}{c}$$

2.Айланиб юрувчи водородли газнинг ҳажмини топамиз:

$$\nu_{a.e.}^{480} = \frac{(480 - 273) \cdot 1 \cdot 0,101}{273 \cdot 2,04 \cdot 3600} \cdot \nu_x^{20} \cdot 1000 = \frac{753 \cdot 0,101}{273 \cdot 3600 \cdot 2,04} \cdot \frac{960000}{745 \cdot 24} \cdot 1000 = 1,34 \frac{m^3}{c}$$

3.Реактордаги катализаторнинг умумий ҳажмини аниқлаймиз:

$$\nu_{p.k.} = \frac{\nu_x}{\omega} = \frac{960}{24 \cdot 0,745 \cdot 1,6} = 34 m^3$$

Реакторнинг кўндаланг юзасини аниқлаймиз:

$$F = \frac{\nu_{ap}}{U} = \frac{\nu_{xom}^{480} + \nu_{a.e.}^{480}}{U} = \frac{0,102 + 1,34}{0,5} = 2,8 m^2$$

5. Реакторни диаметрини ҳисоблаймиз:

$$D = \sqrt{\frac{4\nu_p}{\pi U}} = \sqrt{\frac{4 \cdot (0,102 + 1,34)}{3,14 \cdot 0,5}} = 1,98 \approx 2 m$$

6. Ҳамма реакторлардаги катализаторнинг баландлиги

$$h_k = \frac{\nu_{p.k.}}{F} = \frac{34}{2,8} = 12 m$$

7. Реакторларнинг сонини учта деб кабул қиласиз. Катализатор реакторларга 1:2:4 мутаносиблиқда жойлаштирилади. У вақтада учинчи реактордаги катализаторнинг баландлиги:

$$h'_1 = h_k \cdot 0,4 = 12 \cdot 0,4 = 4,8 m \text{ тенг бўлади.}$$

Реакторнинг силинтир қисмини баландлиги:

$$h'_2 = \frac{h'_1}{2} = \frac{4,8 * 3}{2} = 7,2 m$$

Реакторнинг умумий баландлиги

$$H' = h'_2 + D = 7,2 + 2 = 9,2 m.$$

МАСАЛА ВАРИАНТЛАРИ

№	Күрвати 1 сүткада	Бензин фраксияси	Зичлиги $D_{4-20} =$	M	$T_{kp} = 0^{\circ}\text{C}$	$P_{kp} = \text{МПа}$	реактордаг и босим		Хом ашёнинг	$U = \frac{M}{c} \%$
							реактордаг и харорат			
1	950	80- 180°C	0,742	11 8	57 1	2,8	2,05	481	1,5	0,4
2	955	80- 180°C	0,748	11 9	57 5	2,9	2,07	485	1,4	0,55
3	970	80- 180°C	0,746	12 0	57 8	2,77	2,08	483	1,56	0,7
4	975	80- 180°C	0,747	12 1	58 0	2,85	2,1	486	1,77	0,8
5	945	80- 180°C	0,750	12 4	58 1	2,9	2,9	488	1,44	0,9
6	980	80- 180°	0,751	12 5	58 5	2,75	2,75	490	1,58	0,85

«Нефтни қайта ишлаш технологияси» модули аудиторияда олган назарий билимларини мустахкамлаш ва соҳага тегишли амалий масалаларни ёчишда кўнекма хосил қилиш учун мустақил таълим тизимига асосланиб, кафедра ўқитувчилари раҳбарлигига, мустақил иш бажаради. Бунда улар кўшимча адабиётларни ўрганиб ҳамда интернет сайтларидан фойдаланиб илмий маъruzалар тайёрлайдилар, амалий машғулот мавзусига доир уй вазифаларини бажарадилар.

Мустақил ишни тайёрлашда муайян фаннинг хусусиятларини хисобга олган холда қуйидаги шакллардан фойдаланиш тавсия этилади.

- дарслик ва ўқув қўлланмалар бўйича фан боблари ва мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича мавзулар қисмини ўзлаштириш;
- интерфаол ва муоммоли ўқитиш жараённида фаол қатнашиш;
- масофавий таълимни ташқил этишда қатнашиш.

V.КЕЙСЛАР БАНКИ

“Кейс-стади” методи

«Кейс-стади» - инглизча сўз бўлиб, («case» – аниқ вазият, ҳодиса, «stadi» – ўрганмоқ, таҳлил қилмоқ) аниқ вазиятларни ўрганиш, таҳлил қилиш асосида ўқитишни амалга оширишга қаратилган метод ҳисобланади. Мазкур метод дастлаб 1921 йил Гарвард университетидаги амалий вазиятлардан иқтисодий бошқарув фанларини ўрганишда фойдаланиш тартибида қўлланилган. Кейсда очиқ ахборотлардан ёки аниқ воқеа-ҳодисадан вазият сифатида таҳлил учун фойдаланиш мумкин. Кейс ҳаракатлари ўз ичига қўйидагиларни камраб олади: Ким (Who), Қачон (When), Қаерда (Where), Нима учун (Why), Қандай/ Қанақа (How), Ниманатижа (What).

“Кейс методи” ни амалга ошириш босқичлари

Иш босқичлари	Фаолият шакли ва мазмуни
1-босқич: Кейс ва унинг ахборот таъминоти билан таништириш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка тартибдаги аудио-визуал иш; ✓ кейс билан танишиш(матнли, аудио ёки медиа шаклда); ✓ ахборотни умумлаштириш; ✓ ахборот таҳлили; ✓ муаммоларни аниқлаш
2-босқич: Кейсни аниқлаштириш ва ўқув топшириғни белгилаш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гурӯҳда ишлаш; ✓ муаммоларни долзарблик иерархиясини аниқлаш; ✓ асосий муаммоли вазиятни белгилаш
3-босқич: Кейсдаги асосий муаммони таҳлил этиш орқали ўқув топшириғининг ечимини излаш, ҳал этиш ўйларини ишлаб чиқиш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гурӯҳда ишлаш; ✓ муқобил ечим йўйларини ишлаб чиқиш; ✓ ҳар бир ечимнинг имкониятлари ва тўсиқларни таҳлил қилиш; ✓ муқобил ечимларни танлаш
4-босқич: Кейс ечимини ечимини шакллантириш ва асослаш, тақдимот.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка ва гурӯҳда ишлаш; ✓ муқобил вариантларни амалда қўллаш имкониятларини асослаш; ✓ ижодий-лойиҳа тақдимотини тайёрлаш; ✓ якуний хулоса ва вазият ечимининг амалий аспектларини ёритиш

Кейс. 1. Юқори молекуляр углеводородларни самарали крекинги ва пиролизи.

2. Нефть фракцияларидан қолдик олтингугурт бирикмалари миқдорини 0,00001 қисмгacha камайтириш.
3. Нефт махсулотлари асосидаги ёқилғиларни таркибидаги конденсирланган ароматик бирикмалакр миқдорини 1 % масс. гача камайтириш.

4. Нефтни иккиламчи қайта ишлаш жараёнида қўлланиладиган катализаторлар таркибидаги қимматбахо металл бирикмалар асосидаги актив компонентлар миқдорини 20 % дан 12 % камайтиришга эришиш.
5. Нефтни қайта ишлашдаги каталитик жараёнларни катализаторларни статционар замонавий суспензия холатида эксплуатация холатига ўтиш.

Кейсни бажариш босқчилари ва топшириқлар:

- Кейсдаги муаммони келтириб чиқарган асосий сабабларни белгиланг(индивидуал ва кичик гурӯҳда).

Муаммо тури	Келиб чиқиш сабаблари	Ҳал этиш йўллари

VI.МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ

Тингловчи мустақил ишни муайян модулни хусусиятларини ҳисобга олган холда қуидаги шакллардан фойдаланиб тайёрлаши тавсия этилади:

- меъёрий хужжатлардан, ўқув ва илмий адабиётлардан фойдаланиш асосида модул мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича маъruzалар қисмини ўзлаштириш;
- автоматлаштирилган ўргатувчи ва назорат қилувчи дастурлар билан ишлаш;
- маҳсус адабиётлар бўйича модул бўлимлари ёки мавзулари устида ишлаш;
- тингловчининг касбий фаолияти билан боғлиқ бўлган модул бўлимлари ва мавзуларни чукур ўрганиш.

Мустақил таълим мавзулари:

1. Республикамиздаги нефт-газ саноати корхоналари;
2. Нефтдан ёқилғи маҳсулотлари олиш технологиялари;
3. Газни қайта ишлаш корхоналари.
4. Нефтни қайта ишлаш технологиясида каталитик риформинг жараёнининг мақсади;
5. Риформинг жараёнининг кимёси;
6. Риформинг жараёни катализаторлари.
7. Каталитик риформинг қурилмаларини ривожланиш тарихи;
8. Риформинг жараёнининг асосий факторлари.
9. Нефтни қайта ишлашда гидрогенизация жараёнининг вазифаси ва аҳамияти;
10. Нефт дистиллятларини гидротозалаш;
11. Жараёнда ишлатиладиган катализаторлар, хом ашё ва маҳсулотлар, асосий омиллар жараённинг асосий кўрсаткичлари.
12. Гидротозалаш (гидроочистка) жараёни қурилмаларининг турлари;
13. Гидротозалаш қурилмасининг технология чизмаси ва унинг тавсифи;
14. Пиролиз жараёни, бензин фракциясини тозалаш усули.
15. Ёнилғи ва сурков мойларини тозалаш жараёнининг мақсади

VII.ГЛОССАРИЙ

Термин	Ўзбек тилидаги шарҳи	Инглиз тилидаги шарҳи
Керосин	фраксиясида → би ва трициклик углеводородлар бор. Нефтни ҳайдашда 350°C дан юқорида чиқувчи фраксия таркиби кам ўрганилган. Бунда молекуляр оғирлиги 300-1000 болган моддалар ҳайдалади.	a fraction of petroleum that was initially sought as an illuminant in lamps; a precursor to diesel fuel
Термик кrekинг	кимёвий жараён бўлиб, юқори температура ва босим таъсирида, маълум τ ичидан боради. Бунда углеводородлар бир вақтни ўзида, парчаланиш, бошқа гурухга ўтиш, зичланиш каби реаксиялар буриши мумкин.	the thermal processes by which the constituents of petroleum are converted to lower molecular weight products.
Пиролиз	асосан – газ ҳолатдаги тўйинмаган углеводородлар, метилен, этиленни олишда ишлатилади.	exposure of a feedstock to high temperatures in an oxygen-poor environment
Етилен	синтетик каучук, этил спирти ва бошқа органик моддалар олишда ишлатилади.	compound formed by the reaction between an organic acid and an alcohol; ethoxylated alcohols (i.e., alcohols having ethylene oxide functional groups attached to the alcohol molecule)
Алканлар	Алканлар учун C—C боғни узилиши билан қолдиқларни тойинтириши ва гидроизомерлаши характерлидир:	hydrocarbons that contain only single carbon–hydrogen bonds. The chemical name indicates the number of carbon atoms and ends with the suffix “ane”
Газоконденсат	таркибida кўп миқдорда метан, ҳамда нефтни бензин, керосин, айрим ҳолатларда дизел фраксиясига кирувчи юқори молекулали	fuel for the internal combustion engine that is commonly, but improperly, referred to simply as

	углеводородлар бўлади.	
Абсорбсия	газ аралашмасидаги пропилендан пентангача бўлган фраксияларни ажратиб олиш учун ишлатилади. Ажралаётган қисмда этан ва этилен ҳам учраши мумкин.	oil used to separate the heavier components from a vapor mixture by absorption of the heavier components during intimate contacting of the oil and vapor; used to recover natural gasoline from wet gas
Октан сони деб	детонасияга нисбатан чидамлилик кўрсаткичига айтилади.	the octane number added to gasoline by refinery processes or by the use of octane number (q.v.) improvers, such as tetraethyl lead.
Табиий газ	бу нефти бўлмаган тоза углеводород гази.	the naturally occurring gaseous constituents that are found in many petroleum reservoirs; there are also those reservoirs in which natural gas may be the sole occupant
Детонасия	бу вақтда ёқилғини ёниши натижасида аланга тезлиги 2000-2500 мFс (35м/с ўрнига) ташкил этади. Двигателда шовқин (стук) ва чала ёнган газлар ажралиб чиқади.	resistance to detonation or pinging in spark-ignition engines
Еталон ёқилғилари	кам детонасияга учрайдиган изооктан (2,2,4-триметилпентан), октан сони 100 га teng, ҳам кўп детонасияга учрайдиган октан сони 0 бўлган гептандир.	the process of treating a product with a solution of caustic soda to remove minor impurities; often used in reference to the solution itself
Антидетонатор	метилисклопетадиентрикарбонил марганес $(CO)_3 MnC_5H_4CH_3$ (МСТМ): 1 кг га 0,05 – 0,25 грамгача қўшилади	resistance to detonation or pinging in spark-ignition engines.

Нефт	<p>суюқ ёқилғи, мойлаш ёғлари ва бошқа маҳсулотлар олишнинг ягона манбаидир. Нефт ва табиий газни қазиб олиш ва уларни қайта ишлаш технологияларини такомиллашиши, ўсиши ҳалқ ҳожалиги учун зарур болган суний тола, оғитлар, полимер моддалар, каучук ва бошқа маҳсулотлар билан түлиқ таъминлашга олиб бормоқда.</p>	<p>that portion of the maltenes (q.v.) that is not adsorbed by a surface-active material such as clay or alumina</p>
------	--	--

VIII. АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

Махсус адабиётлар:

1. С.М. Туробжонов. Б.А. Абидов. Мойлар ва махсус Суюқликлар технологияси. Дарслик Тошкент 2010.
2. Speight, J.G. (2000). The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. 2nd edn. Marcel Dekker, New York
3. Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York
4. ASTM (2005a). ASTM D4. Test method for bitumen content. Annual Book of Standards. Volume 04.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

Интернет ресурслари

1. <http://www.chem.msu.su/ru>
2. <http://www.colibri.ru>
3. <http://book.vsem.ru/>
4. <http://www.books.econprofi.ru>