

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-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ”

йўналиши

НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

модули бўйича

Ў Қ У В – У С Л У Б И Й М А Ж М У А

ТОШКЕНТ -2018

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР 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-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ”
йўналиши

“НЕФТЬ ВА ГАЗНИ ҚАЙТА ИШЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИ”

модули бўйича

Ў Қ У В – У С Л У Б И Й М А Ж М У А

ТОШКЕНТ -2018

Мазкур ўқув-услубий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2018 йил _____ сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчи: т.ф.н., доцент М.Қ.Назарбеков

Такризчи: т.ф.н., доцент А.Ибодуллаев

Ўқув -услубий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 2018 йил _____даги ____-сонли қарори билан фойдаланишга тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

I. Ишчи дастур	3
II. Модулни ўқитишда фойдаланиладиган интерфаол таълим методлари ...	10
III. Назарий машғулот материаллари	14
IV. Амалий машғулот материаллари	44
V. Кейслар банки	55
VI. Мустақил таълим мавзулари	57
VII. Глоссарий	58
VIII. Адабиётлар рўйхати	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 чиққан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади

Ушбу дастурда нефтни, табиий газларни ва газоконденсатларни қайта ишлаш технологияси ҳақидаги назарий ва амалий машғулотларнинг мазмунини ёритилган бўлиб, нефтни, газоконденсатни ва йўлдош ҳамда табиий газларни қайта ишлаш, бирламчи ва иккиламчи нефтни қайта ишлашни кўриб чиқиш 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 ўқитишга 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 туркумлари;
- кимё технологияларининг асосий тушунчалари ва таърифларини **билимларга эга бўлиши.**

Тингловчи:

- нефть ва газ конларини ишга туширишда замонавий техника ва технологияларни қўллаш;

- агрегатларни йириклаштириш 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 йириклаштириш ва улар ишларини интенсивлаштиришнинг илғор усулларини ишлаб чиқиш;
- жараёнларни механизациялаш ва автоматлаштиришнинг илғор усулларини ишлаб чиқиш **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 ўқитиш 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, гуруҳли фикрлаш, кичик гуруҳлар 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 ўқитишнинг 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 юкلامаси, соат					
		Ҳаммаси	Жами	Аудитория ўқув юкلامаси			Мустақил таълим
				Назрий	Амалий машғулот	Қўчма машғулот	
1.	Нефтни қайта ишлаш	8	6	2	4		2
2.	Нефт ва газ кимёси	12	10	2	6	2	2
3.	Табиий газни қайта ишлаш	10	10	4	4	2	
Ҳаммаси		30	26	8	14	4	4

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1 - мавзу: Нефтни қайта ишлаш

Нефтни бирламчи ҳайдаш қурилмалари. Нефтни иситиш қурилмалари. Қурилма нефтни 350⁰С гача қайновчи 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 ошириш бўйича амалга оширилади. Табиий газни адсорбция усулида қўшимча маҳсулотлардан тозалаш, кейинчи босқичда эса кимёвий қайта ишлашга юбориш масаларини ўрганишга йўналтирилга бўлади.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот: Нефтни қайта ишлаш .

(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 иккиламчи ҳайдаш ва тозалаш усуллари.

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

2-амалий машғулот: Нефт ва газ кимёси

(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 усуллари, дегидроташли цикллаш, деалкиллаш, депарафинлаш, изомерлаш жараёнлари. Қурилмаларда паст октанли бензин фракциялариасосида уларинг таркибини мақсадли реформасини амалга ошириб улар асосида юқори октанли кўрсаткичига эга бўлган автомобил бензинларини олиниши ва қўлланилиши.

ТАЪЛИМНИ ТАШКИЛ ЭТИШ ШАКЛЛАРИ

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

Модулни ўқитиш жараёнида қуйидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот;
- мустақил таълим.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- гуруҳли (кичик гуруҳларда, жуфтликда);
- якка тартибда.

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

Гуруҳларда ишлаш – бу ўқув топшириғини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик гуруҳларда ишлашда (2 тадан – 8 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиш методига кўра гуруҳни кичик гуруҳларга, жуфтликларга ва гуруҳларора шаклга бўлиш мумкин. *Бир турдаги гуруҳли иш* ўқув гуруҳлари учун бир турдаги топшириқ бажаришни назарда тутди. *Табақалашган гуруҳли иш* гуруҳларда турли топшириқларни бажаришни назарда тутди.

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

БАҲОЛАШ МЕЗОНИ

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

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФЙДАЛАНИЛАДИГАН 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, такрорлаш, баҳолашга, мустақил, танқидий фикрлашни, ностандарт тафаккурни шакллантиришга хизмат қилади.

S – (strength)	• кучли томонлари
W – (weakness)	• заиф, кучсиз томонлари
O – (opportunity)	• имкониятлари
T – (threat)	• тўсиқлар

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. Қимматбаҳо 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 айти пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва зарарлари бўйича ўрганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантиқий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга ҳамда ўқувчиларнинг мустақил ғоялари, фикрларини ёзма ва оғзаки шаклда тизимли баён этиш, ҳимоя қилишга имконият яратади. “Хулосалаш” методидан маъруза машғулотларида индивидуал ва жуфтликлардаги иш шаклида, амалий ва семинар машғулотларида кичик гуруҳлардаги 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 гуруҳларга ажратади;



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



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



навбатдаги босқичда барча гуруҳлар ўз тақдимотларини ўтказадилар. Шундан сўнг, тренер томонидан таҳлиллар умумлаштирилади, зарурий ахборотлар 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 хулосалар чиқариш, таққослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хулосалаш, шунингдек, мустақил ижодий фикрлаш кўникмаларини шакллантиришга хизмат қилади. 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 хулоса ёки ғоя таклиф этилади;
- ҳар бир иштирокчига ФСМУ технологиясининг босқичлари ёзилган қоғозларни тарқатилади:



- иштирокчиларнинг муносабатлари индивидуал ёки гуруҳий 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”.

Топширик: Мазкур фикрга нисбатан муносабатингизни ФСМУ орқали таҳлил қилинг.

“Ассесмент” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод таълим олувчиларнинг билим даражасини баҳолаш, назорат қилиш, ўзлаштириш кўрсаткичи ва амалий кўникмаларини текширишга йўналтирилган. Мазкур техника орқали таълим олувчиларнинг 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 маъруза 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 миқдори неча %ни ташкил этади?
- А. 0,5
- В. 1,5
- С. 3,0



Қиёсий таҳлил

- Нефть ер остида қандай усуллар билан қазиб олинади?



Тушунча таҳлили

- АТ қисқармасини изоҳланг...



Амалий кўникма

- Калоннанинг материал балансини ҳисобланг?

III. НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-мавзу: НЕФТНИ ҚАЙТА ИШАШ

Режа:

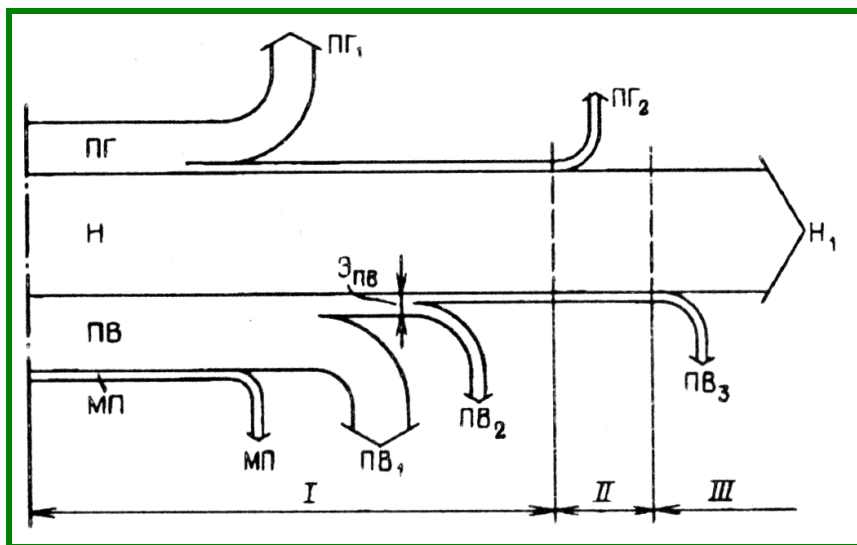
1. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш
2. Крекинглаш
3. Гидрирлаш
4. Алкиллаш

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

1.1. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш

Нефть қайта ишлашга икки босқичда тайёрланади – нефть конида ва нефтни қайта ишлаш корхонасида нефтни қайта ишлашга 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 ишлашларга йўналтирилувчи йўлдош механик аралашмаларни ажратилади.



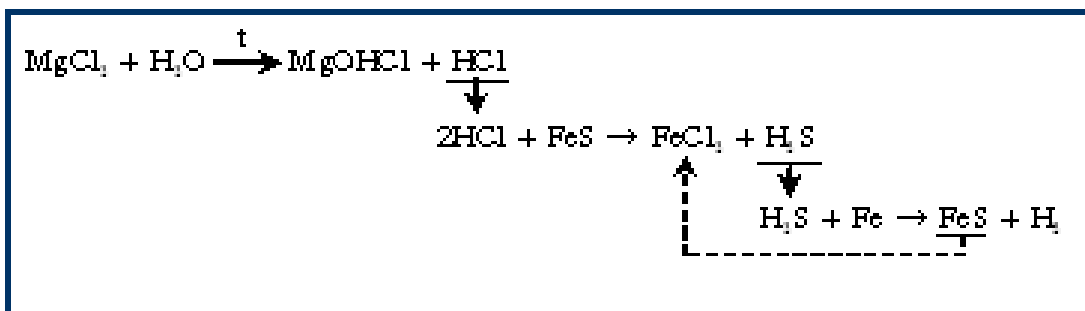
5-расм. Нефтни қайта ишлашга тайёрлашда оқимларни тақсимланиши.

I, II, III – Нефтни конда тайёрлаш, НКҚИЗ да барқарорлаштириш ва чуқур сувсизлантириш, ҳамда тузсизлантириш босқичлари; PB_1 , PB_2 ва PB_3 – сепараторларда, кон электродегидраторларида ва НКҚИЗ электродегидраторларида ажратиладиган сув; N ва N_1 – илк нефть ва дистилляцияга келаётган нефть; \mathcal{E}_{PB} – қатлам эмульцияланган суви.

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

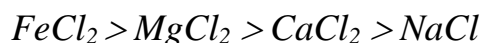
Газнинг ушбу эриган қисмини, конда бошқа қолган аралашмалар ажратилгандан сўнг, нефтни барқарорлаштириш босқичи (ПГ₂) да ундан чиқариб олинади.¹

Аввалига қатлам суви кон тиндиргичлари (ПВ₁) да чиқариб олинади, унинг диспергирланган қисми («сув-нефть» эмульцияси) эса махсус аппаратлар – электродегидраторларда икки ҳароратда: аввал конда (ПВ₂), сувнинг қолган қисми [нефтга нисбатан 0,5-1,0% (масс.) га яқин] эса нефтни қайта ишлаш 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 коррозия-фаолликни юзага келтиради ва кўтарилган ҳарорат (100⁰С 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 қуйидаги қатордан ўрин олади:



Нефтда мавжуд бўлган минерал тузларнинг таъсири оқибати ҳақида қуйидаги 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 ишлаш вақти 500 ва ундан кўпроқ суткага етади.

Кудуқлардан қазиб олинаётган нефтда минерал тузларнинг умумий миқдори 3000 дан 12000 мл/л нефть гачадир. Нефтни қайта ишлашга кон олди тайёрлашда тузларни нефтдаги миқдори категорияга қараб 40-3600 мг/л

¹ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 356

гача пасайтирилади, сувни қолдиқ миқдори 0,2-1,0% (масс) ни ташкил этади. Нефтни якуний сувсизлантириш ва тузсизлантириш нефтни қайта ишлаш заводи (НҚИЗ) да 5 мл/л миқдоригача туз ва 0,2% (масс) дан кўп бўлмаган миқдорда сув сақлайдиган таркибга етказилади.

Кейинчалик нефтни газдан ($ПГ_1$), механик аралашмадан (МП) ва сувдан ($ПВ_1$) тиндириш усуллари билан ажратишга тегмаган ҳолда 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 50-100м³ йўлдош (нефть) газ, 200-300кг сув ва унда эриган тузлар тўғри келади.

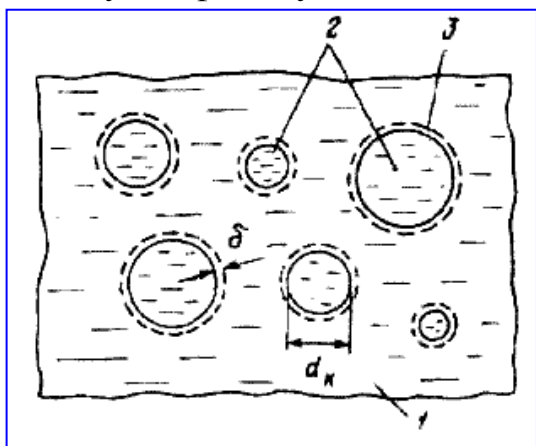
Сув-нефтли дисперс системалар ва уларни хоссалари

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

Бундай эмульсия кудуқ устунни бўйича, задвижка ва штуцерлар, қувур ўтказгичлар орқали кудуқдан нефтни тайёрлаш узелигача ҳаракатида сув-нефть аралашмасини турбулизацияси ҳисобига ҳосил бўлади. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, сувнинг асосий миқдори тиндириш ($ПВ_1$) билан ажратилади ва «нефть ва сув» дисперс системасини, яъни сувда дисперсланган нефтнинг майда томчиларини ташкил қилади. Пласт сувида диспергирланган ушбу нефть сувни тайёрлаш қурилмасида ажратиб олиш амалга оширилади; ажратиб олинган нефть нефтнинг асосий оқимиغا қайтарилади.

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

Сув-нефть эмульсиясининг тузилиши 6-расмда схематик кўрсатилган.



6.-расм. «Нефтда сув» эмульсияси тузилиши. 1-нефть (дисперс муҳит); 2-сув глобуллари; 3-қобиклар.

Диспергирланган сув томчилари (глобулалари) 0,1 дан то 1000 мкм гача диаметрга эга, ва уларнинг ҳар бири глобула юзасига адсорбирланган сольват қобик – нефтнинг кутбли юқори молекуляр моддалари концентрати билан ўраб олинган (шу боис эмульгатор деб номланади). Қалинлиги δ 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 қилади.²

Сольват қобикларнинг ҳосил бўлиш жараёни сувни майда глобулаларга майдаланиш баҳясидаёқ бошланади ва эмульсия мавжудлигида ҳамма вақт давомида давом этади. Шунинг учун эмульсия қанчалик кўп вақт мавжуд бўлса, сольват қатлами δ шунчалик қалин ва унинг ҳимоя таъсири шунчалик мустаҳкамроқ 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 миқдордаги моддалар абсорбирланиши мумкин, яъни эмульсияга – мухитга 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} қуйидаги формула билан ҳисобланиши мумкин. ($см^{-1}$ 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 - майда 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 - кўпол дисперс ҳисобланади. Нефть қудуқ олди тайёргарликдан сўнг эмульсияларни ўзида сақлайди ва уларни қуйидаги диаметрли сув заррачаларидан иборат майда дисперс системаларга йўйиш мумкин.

Заррачалар ўлчами, мкм Таркиби, %

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

^{2 2} Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 357

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

Нефть эмульгаторларини ва уларни ажратиш усуллари ўрганишда В.Г. Беньковский ва А.А. Петров ўз ходимлари билан энг сезиларли улуш кўшдилар. Улар сув-нефть эмульсияларининг асосий эмульгаторлари ва стабилизаторлари - асфальтенлар, смолалар ва юқори эрувчи парафинлар ҳамда юқори дисперс қаттиқ заррачалар (минераллар ва карбонидлар) эканлигини аниқладилар. Шу билан бирга эмульсияларнинг барқарорлиги санаб ўтилган эмульгаторларнинг концентрациясига эмас, балки ўз навбатида, нефтда парафин ва ароматик углеводородларнинг мавжудлиги билан аниқланувчи уларнинг коллоидлик даражасига боғлиқдир.

Эмульгирловчи моддалар концентранган сольват қобиғининг мустаҳкамлиги сув фазанинг рН кўрсаткичига ҳам боғлиқдир. Сув глобуласи кимёвий таркиби ва унда айрим бирикмалар ионларининг мавжудлиги адсорбированган эмульгаторларнинг таркиби ва хоссасига таъсир кўрсатади. Асфальтенлар ҳосил қилган сольват қобиқнинг мустаҳкамлиги сув фазанинг нордон муҳитда – максимал, ишқорийсида – минимал эканлигини кўрсатувчи маълумотлар мавжуддир. Асфальтенларни эмульгирловчи хоссалари нордон муҳитда юқори, смолаларники эса ишқорий муҳитда, шунинг учун сув фазанинг рН муҳитига боғлиқ ҳолда турли нисбатларда смолалар ва асфальтенлар сақловчи сольват қобиқчаларнинг мустаҳкамлиги ҳам турлича бўлади.

3-Жадвал

**Нефть, пласт суви ва ажратиб олинган эмульгаторлар
характеристикаси**

Кўрсаткич	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, мм ² /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 кўшимчалар	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 чиқиш, сувсиз нефтга нисбатан % да:			
керосин билан, жами шу жумладан бензолда эрувчи	0,34 0,26	0,78 0,52	- -
петролейн эфирида, жами шу жумладан бензолда эрувчи	1,79 1,61	4,28 3,88	0,79 0,73
Керосин билан ювиб ташланган эмульгатор таркибини характеристикаси:			
1	2	3	4
молекуляр массаси	1350	845	-
миқдори, % масс:			
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 тўла 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 чўқади ва эмульсия шунчалик турғун бўлади. Бу тинч ҳолатдаги сууюқликда, яъни Рейнольдснинг кичик сонлари ($Re < 1$) билан характерланувчи гидродинамик область шароитларида заррачаларнинг чўқиш тезлиги (W_o , 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 қобикчаси ҳам шунчалик мустақкамдир. Бундан ташқари, нефть оқимида уни қазиб олиш жойидан қайта ишлаш жойигача характерланиш жараёнидаги гидродинамик таъсирлашувларнинг характери 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.³⁴

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_0 шунчалик камдир). Шу билан бирга сув ва нефть зичликларининг фарқи ҳарорат ортиши билан ортиб боради, чунки бунда нефтнинг зичлиги сувниқига нисбатан анчагина тезроқ пасаяди.

Сув томчиларининг чўкиш тезлигига қовушқоқлик тескари пропорционал таъсир қилади: 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, ҳароарт 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 гуруҳга ажратилади.

^{3 3} Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 358

Биринчи – зичлиги $\rho_4^{20}=0,867\div 0,967$, 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 (Ғарбий Сибирь, Боку ва Туркменистон нефтлари) дистилланган сув буғи 40% га яқин ва шўр сув бўйича 15-30% эмульсиялик нефтлар.

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

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

Сув – нефть эмульсияларини парчалаш усуллари

Ҳамма мавжуд усуллар уч гуруҳга – механик, термохимёвий ва электротермохимёвийга бўлинади. Ҳамма ушбу усуллар учун умумий бўлган, (7.2.)-формула бўйича аниқланувчи параметрларга у ёки бу даражада таъсирлашувчи максимал чўктириш тезликка эришишга интилишдан иборат.

Механик усуллар

Улардан энг оддийси катта сиғимли идишлар (100-150м³)да гравитацион тиндириш бўлиб, бу ерда нефть 120-140⁰С ҳароратда (фақат γ_n ва η га таъсир) ва 1,5 МПа гача босимда 1-2 соат давомида бўлади.

Усул кам қувватли ва алоҳида холда амалда қўлланилмайди, бироқ у ҳамма термохимёвий ва электротермохимёвий усулларда ҳар доимги элемент бўлиб киради.

Эмульсиянинг механик ажратиш самарадорлигини гравитация кучи ўрнига марказдан қочма кучни қўллаш орқали анчагина кўтариш мумкин, яъни эмульсияни центрифугалашга учратиш орқали. Ушбу ҳолда марказдан қочма куч $F_{ц}$ қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланиши мумкин:

$$F_{ц} = m r n^2 / 900, \quad (1.3)$$

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

Центрифугада заррачанинг чўкиш тезлиги $W_{ц}$ ҳар доим оғирлик кучи таъсирида эркин чўкиш тезлиги W_0 дан кўпдир ва уларнинг нисбатлари – мос тезланишлар нисбатлари сифатида енгил ҳисобланади.

$$K_{ц} = W_{ц} / W_0 = \sqrt{g^2 / r g} = \sqrt{4\pi^2 r^2 n^2 / 60^2 r g} = \sqrt{r n^2 / 900}. \quad (1.4.)$$

Бундан келиб чиқадики, $m=1$ бўлганда $K_{ц} \cong \sqrt{F_{ц}}$, яъни бир хил массали заррачалар учун центрифугадаги чўкиш тезлиги гравитацион чўкиш тезлигидан $\sqrt{F_{ц}}$ маротаба кўпроқ (ўнлаб ёки юзлаб маротаба). Шунинг учун

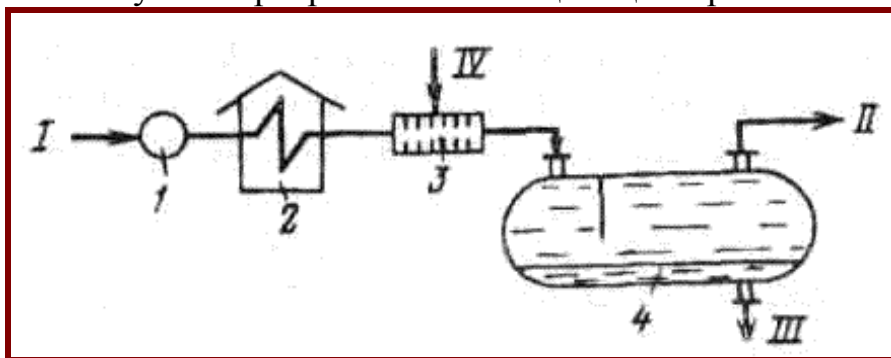
центрифугада эмульсиянинг ажралиш самарадорлиги жуда юқори, бироқ бундай усул аппаратуравий расмийлаштиришнинг мураккаблиги боис эмульсияни саноатда қўлланилиб ажратишга йўл топмайди. У нефть эмульсияларини кўп бўлмаган массаларини лаборатория шароитларида ёки озиқ-овқат саноатида ажратиш учун қўлланилади.⁵

Эмульсияларни парчалашнинг механик усулларига танлаб ҳўлловчан филтрлар орқали филтрлашни ҳам киритиш мумкин. Агарда филтрловчи элемент (қум, ёғоч қипиғи) фақат сув билан ҳўлланиб, нефть билан эса ҳўлланмаса, нефть эмульсиясини бундай филтр орқали ўтказиб сувнинг анчагина миқдорини нефтьдан ажратиш мумкин (айниқса, агарда нефть кўпол дисперс бўлса). Бундай усул лаборатория амалиётида ҳам қўлланилади ва филтрловчи элементнинг тезда ишдан чиқиши ва уни тез-тез алмаштириш зарурути боис нефтни саноат миқёсида сувсизлантиришга қўллаш мумкин эмас.

Термокимёвий усул

Термокимёвий усул системага сув глобуллари атрофидаги ҳимоя сольват қобикчасини парчаловчи, иситилган нефтьда сувнинг коалесцирланган томчиларини чўктирувчи кимёвий модда (деэмульгатор)ни киритишни бирга қўшиб олиб боради. Усул нефтнинг зичлиги ва қовушқоқлигини пасайиши ҳисобига (нефтни 60-100⁰С гача иситиш) ва томчиларнинг ҳимоявий қобикчаларини кучсизланиши ва уларнинг нефтни ҳаракати жараёнида коалесценциясининг енгиллашиши оқибатида йириклашишининг тезлашиши (d_k ни ошиши) ҳисобига томчилар чўкиш тезлигини анчагина оширишга имкон беради.

Нефть оқимида деэмульгатор махсус аралаштиргичда кўп бўлмаган миқдорларда (5-50г/т) нефть учун киритилади (8-расм). Деэмульгатор яхшигина сирт-фаол хоссаларига эга холда сув томчилари атрофида адсорбирланган эмульгаторларнинг сольват қобикчаларига:



8-расм. Нефтни термокимёвий сувсизлантириш принципиал схемаси.

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

⁵ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 363

- сольват қобикчанинг дезэмульгаторларини адсорбцион ситиб чиқариш (ўрин олиш) ҳисобига;

- эмульгатор компонентлари билан кимёвий ўзаро таъсирлашув ва сольват қатламнинг парчаланиши ҳисобига;

- қарама-қарши типдаги эмульсия ҳосил бўлиши, яъни фазалар инверсияси ҳисобига таъсир кўрсатади.

Натижада сув томчиси атрофидаги эмульгияловчи моддалардан тузилган юпка парда парчаланаяди, унинг мустаҳкамлиги ва ҳимоя ҳоссалари кескин пасаяди, бу эса сув томчиси коалесценциясига ёрдам беради.

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

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

Дезэмульгаторлар – куйидаги талабларни қониқтирувчи кимёвий моддалардир:

- нефтнинг асосий моддаси билан ўзаро таъсирлашмаслиги ва унинг таркибини ўзлаштирмаслиги лозим;

- аппаратуранинг коррозияга учратмаслиги;

- кам сарфларда юқори дезэмульгирловчи фаолликни таъминлаши;

- нефтьдан ажратиб олинган оқава сувдан енгил ажратиб олинishi;

- инсонлар учун захарсиз бўлиши;

- нисбатан арзон бўлиши ва камёб бўлмаслиги лозим.

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

Дезэмульгаторларнинг икки типи мавжуд – ноэлектролит ва коллоид типли.

Ноэлектролит дезэмульгаторларга 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 чўктирилгач уларни нефтьдан ажратиб олишнинг мураккаблиги боис қўлланилмайди. Шунинг учун саноатда энг катта қўлланилишга коллоид типли сирт-фаол моддалар (САМ) эгадир. Улар уч кўринишда: анионоактив, катионоактив ва ноионоген бўлади.

Анионоактив дезэмульгаторлар (сульфанол, сульфозэфирлар, карбон кислоталар) сув мавжудлигида углеводород қисмининг салбий зарядланган ионлари ва металллар ёки водороднинг мусбат ионларига диссоциялайдилар.

Котиноактив деэмульгаторлар сув мавжудлигида мусбат зарядланган радикал ва манфий зарядланган кислота қолдиғига парчаланадилар. Деэмульгаторлар сифатида онда-сонда қўлланилади.

Ноионоген деэмульгаторлар сувли муҳитларда 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 эрувчиларга оксиэтилланган суюқ органик кислоталар (ОЖК), алкилфеноллар (ОП-10 ва ОП-30), ҳамда органик спиртлар (неонол, синтанол, оксанол). Нефтни деэмульсацияси жараёнида ушбу деэмульгаторларнинг 75-85% и дренаж сувига ўтиб кетади.

Сув-нефтьда эрувчи ноионоген деэмульгаторларга этилен ва пропиленоксидларнинг блок-сополимерлари (диссољван 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 эрувчи деэмульгатор нефтьда чин ва коллоид эритмалар ҳосил қиладилар ва сувда деярли эримайдилар. Улар дренаж сувига 10-15% ўтиб кетади. Ушбу деэмульгаторларга дипроксамин 157, оксафор 1107 ва 43 лар, прохинор 2258 ва бошқалар киради. Ушбу деэмульгаторларнинг характеристикалари 4-жадвалда келтирилган.⁶

4-Жадвал

Айрим деэмульгаторларнинг тавсифи

Номи	Ташқи кўриниши	Зичлик, кг/м ³	20 ⁰ С даги қовушқоқлик, мм ² /с	Ҳарорат, ⁰ С		Эрувчанлик*		
				чақнаш	қотиш	сув-да	ароматик углеводородларда	керосинда
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ОЖК	Тўқ жигаранг паста	1050	-	420	42	Р	Р	НР
Диссољван 4411	Сарик суюқлик	1050	1158	-	-	Р	Р	НР
Проксанол 305	-//-	1045	650	45	-35	Р	Р	НР
Проксамин 385	-//-	1050	800	46	-37	Р	Р	НР
Сепарол WF-25	-//-	-	300	23	-50	Р	Р	Р
Дипроксамин 157	-//-	1030	40	50	-40	ОР	Р	Р

⁶ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 365

Оксафор 1107	Жигарранг суюқлик	1040	400	60	-40	НР	Р	-
Прохинор 2258	Тўқ жигарран Г суюқлик	970	120	132	-22	Д	Р	-

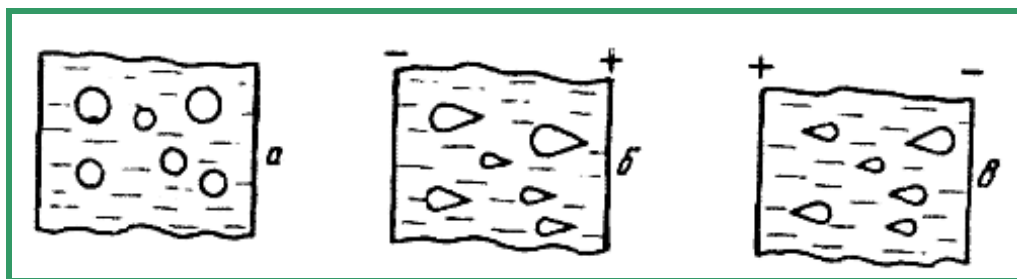
*)

Р – эрийди, НР – эримаиди, ОР – эриши чекланган, Д – дисперсия хосил қилади.

Электротермохимёвий усул

Электротермохимёвий усул – юқорида баён қилинган термохимёвий усул билан сув заррачаларини кучли электр майдонида интенсив чўктирилиши 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 эришишга имкон беради.

Электр майдонни эмульсияга таъсирини 2.4.-расм намойиш этади.



9-расм. Электр майдонни эмульсияга таъсир этиш схемаси.

а – майдон таъсирсиз; б ва в – электрод кутблари алмаштирилган электр майдондаги эмульсия.

Одатдаги ҳолатда нефтьдаги муаллақ сув томчилари сферик кўринишга 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 кутблари алмашади (в), ва майдонни томчиларга таъсир этиши бошқача бўлиб қолади. Улар тескари йўналишда тортиладилар.

Ўзгарувчан ток частотаси 50с^{-1} га тенг бўлганлиги боис, томчиларнинг электр майдондаги деформацияланиши худди шундай частотада ўзгаради. Ташқаридан қараганда ушбу таъсир 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, электротермохимёвий усулда эмульсия томчиларининг чўкиш тезлигини оширувчи ҳамма факторлар: муҳитнинг зичлиги ва ковушқоқлиги пасайтирилган (ҳароратни кўтариш ҳисобига), томчи

атрофида (деэмульгаторлар киритиш билан) ва томчиларнинг тўқнашишини интенсификациясига олиб келувчи (электр майдон ҳисобига), уларнинг мажбурий вибрацияси вужудга келтирилган.

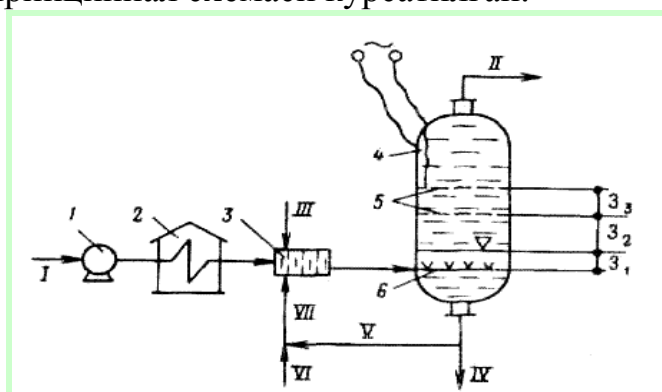
Электродларда кучланишни электродлараро масофага нисбати билан баҳоланувчи электр майдоннинг кучланганлиги одатда 1дан 5 кВ/см ни ташкил қилади. Электр майдоннинг бундай кучланганлиги коалесценцияга ёрдам беради ва эмульсиянинг парчаланиш самарадорлигини оширади. Кучланганликнинг кейинги оширилишида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

Юқорида эслатиб ўтилган факторлар сувни эмульсиядан ажратиш чизиқини интенсификациясига олиб келади, бироқ, сувсизлантиришдан сўнгги нефтьда қолиб кетган сув томчилари нефтнинг тузланганлик даражасига таъсир этмайди.

Нафақат чуқур сувсизлантиришга, нефтни тузсизлантиришга эришиш учун ҳам нефтни янги чуқур 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 қилади⁷.

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

5- расмда нефтни электротермохимёвий усул билан сувсизлантириш ва тузсизлантириш принципитал схемаси кўрсатилган.



10-расм. Нефтни электротермохимёвий сувсизлантириш ва тузсизлантириш схемаси.

⁷ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 369

1-насос; 2-иситгич; 3-аралаштиргич; 4-электродегидратор; 5-электродлар; 6-нефть киритиш маточниги; I-II-«хом» ва сувсизланган нефть; III-деэмульгатор; IV-дренаж шўр сув; V,VI ва VII-рециркуляцияланувчи, тоза ва аралашган конденсат сувлари; V-нефть-сув фазаларнинг ажралиш сатҳи; З₁-З₃-нефтни ювиш, бўш ва кучли электр майдонидаги зоналари, мос равишда.

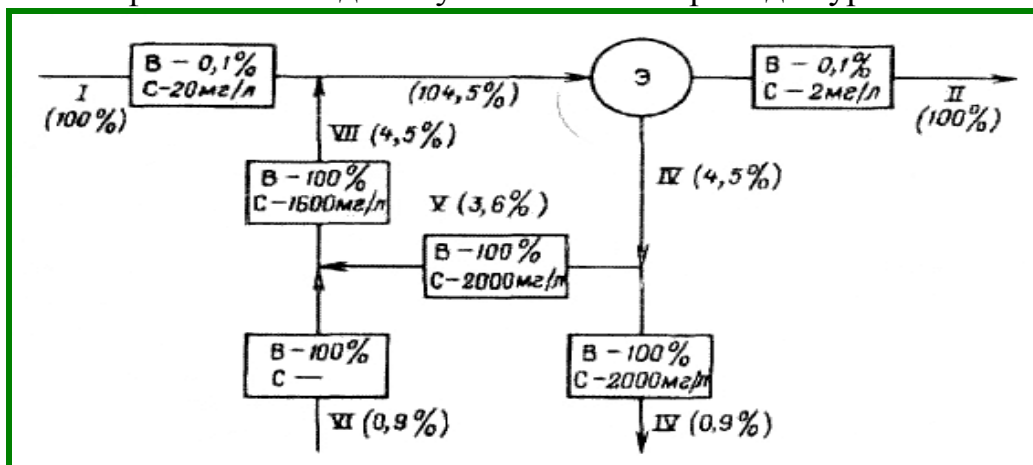
120-130⁰С гача (1,0-1,5 МПа босим остида) иситилган нефтьга аралаштиргич 3 олдидан деэмульгатор ва аралашган ювувчи сув (оқва рециркуляцияланувчи сув V ва янги чучук сув VI аралашмаси) бериледи. Аралаштиргичдан сўнг ушбу нефть оқими билан ювувчи сув электродегидратор 4 га киради. Маточник (таксимловчи) 6 сув сатҳи остида жойлашган, ва нефть ундан тизиллаб кўтарила, уч зонадан ўтади:

З₁-сув қатлами орқали барботаж зонаси; бу ерда сувнинг энг йирик томчилари (пуфаклари) ажралади;

З₂-электр бўшлиғи остидаги кучсиз электр майдони зонаси; бу ерда кучсиз майдонда ўртача сув томчиларининг коалесценцияси бошланади.

З₃-3-4 кВ/см электрод 5 лар орасида бўлган кучланишли кучли электр майдони зонаси; бу ерда энг майда томчилар коалесцирланади.

Нефтьтни ювишдаги тузли баланс 11. расмда кўрсатилган.

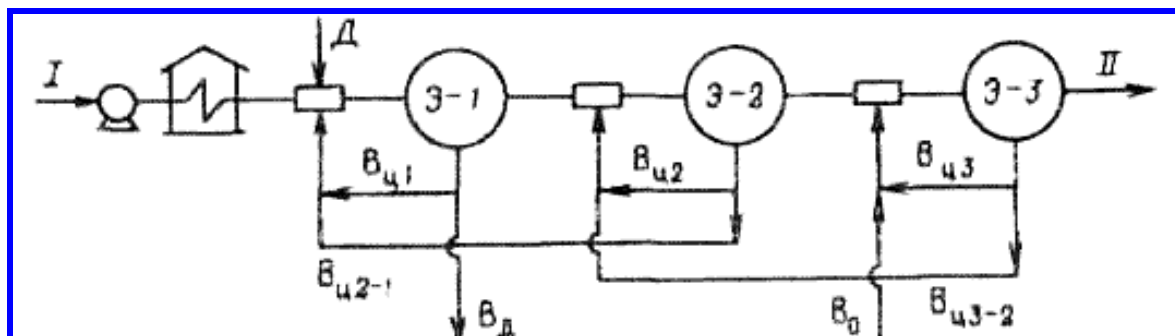


11-расм. Нефтьнинг сувни рециркуляцияли ювиш схемаси ва сув бўйича тузли баланси.

(I-VII-7.5-расмдан қаралсин; оқимлардаги қавс ичидаги 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 чиқишдаги 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 кўрсаткичга эришиш учун нефтьга ҳаммаси бўлиб 0,9 % (масс.) тоза сув ва электродегидраторлардан дренаж бўлаётган циркуляцияланаётган сувдан 3,6% (масс.) бериш кифоядир.

Сўнгги босқичда нефтни чуқур сувсизлантириш ва тузсизлантиришга эришиш учун электротермохимёвий 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; $V_{ц1}$, $V_{ц2}$ ва $V_{ц3}$ -1-, 2 ва 3-поғоналарда рециркуляцияланувчи сув; V_o ва V_g – янги ва дренаж суви; Д-деэмульгатор.

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

Нефтниг тузсизлантириш поғоналарини сони асосан илк нефтдаги тузлар миқдори билан сув – нефть эмульсиясининг мустаҳкамлиги билан аниқланади.

Ювувчи сувнинг сарфлари ва поғоналарнинг тавсия этилган миқдори куйидаги 5-жадвалда келтирилган.⁸

5-Жадвал.

Поғоналар бўйича ювувчи сувнинг сарфи, илк нефтьга нисбатан % да.

Илк нефтьдаги тузлар миқдори, мг/л.	Поғоналар сони	1-поғона (Э-1)			2-поғона (Э-2)				3-поғона (Э-3)		
		$V_{ц2-1}$	$V_{ц1}$	жами	$V_{ц3-2}$	$V_{ц2}$	V_o	жами	V_o	$V_{ц3}$	жами
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100 гача	2	3 та-гача	5 та-гача	6 та-гача	-	5 та-гача	3 та-гача	6 та-гача	-	-	-
100-300	2	3 та-	5 та-	7 та-	-	5 та-	3 та-	7 та-	-	-	-

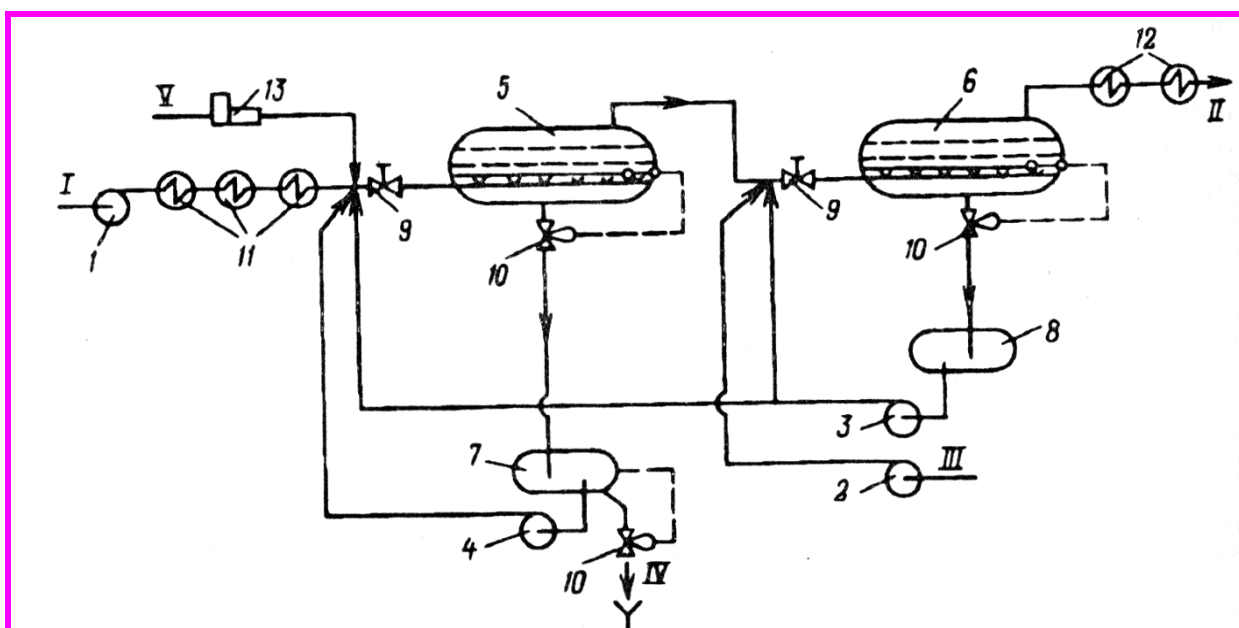
⁸ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 370

		гача	гача	гача		гача	гача	гача			
100-300	2	4 та- гача	5 та- гача	6 та- гача	4 та- гача	5 та- гача	-	7 та- гача	4 та- гача	5 та- гача	7 та- гача
300 дан ортик	2	4-7	1та- гача	4-7	4-7	5 та- гача	-	4-10	4-7	5 та- гача	4-10

Нефтни сувсизлантириш ва тузсизлантириш технологияси

Замонавий электр тузсизлантириш қурилмаси (ЭЛОУ) автоном холда ёки нефтни дистилляцияси қурилмаси билан комплекс холда блок бўлиб мавжуд бўлиши ҳам мумкин.

Сўнгги вариант энг кўп тарқалгандир ва 8-расмда кўрсатилган.



13-Расм. Замонавий ЭЛОУ схемаси.

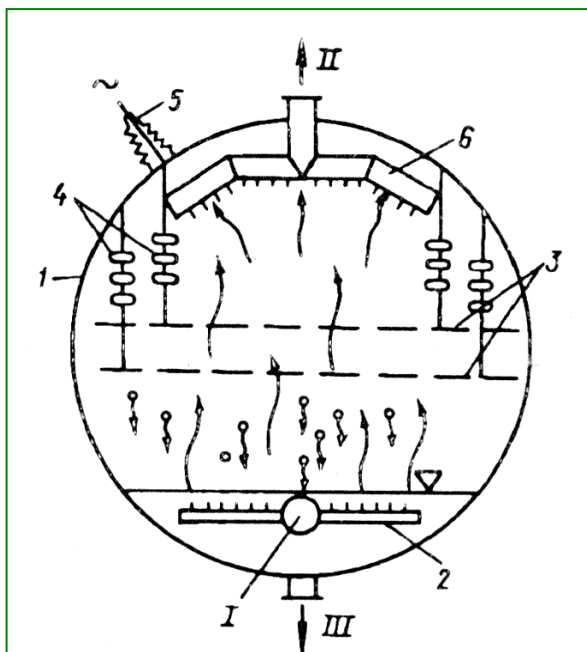
1-4-насослар; 5,6-электродегидраторлар; 7,8-оралиқ сиғим тиндиргичлар; 9-аралаштириш қурилмалари; 10-туслаш клапанлари; 11,12-иссиқлик алмаштиргичлар; 13-дозатор; I,II –хом ва сувсизланган нефть; III-тоза чучук сув; IV-дренаж шўр суви; V-деэмульгатор эритмаси.

Нефть хом ашё насоси 1 ёрдамида ундан олинган дистиллатлар иссиқлиги ҳисобига рекуператив иссиқлик алмаштиргичлар гуруҳи 11 орқали 130-140°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 $V_{и 2-1}$ иккинчи босқичидан $V_{и 1}$ биринчи босқичига рециркуляцияланувчи ювиш суви берилади. Сувнинг бу иккала оқими белгиланган микдорда насослар 3 ва 4 билан тиндиргич-сиғимлар 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 $V_{И2}$ нинг ушбу босқич рециркуляция қилинаётган суви берилади.

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

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



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

1-корпус; 2-нефть киритиш маточниги; 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.⁹

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 ВНИН нефтемашининг 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.

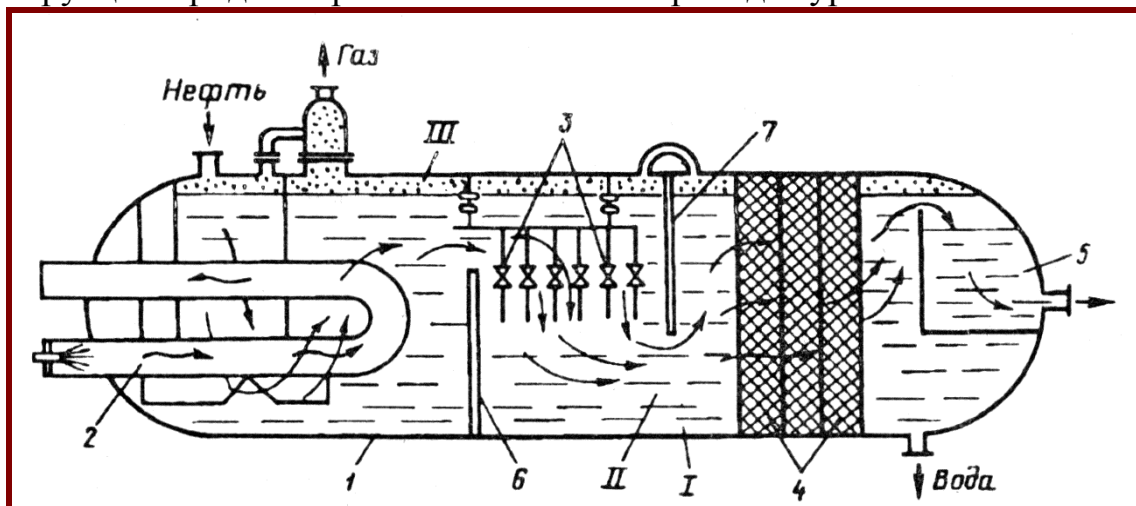
Аппарат корпусига изоляторлар орқали осиб қўйилган икки сеткасимон эллектродларни ўз ичига олган.

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

Нефтни кон олди тайёрлаш (сувсизлантириш) да қўлланиладиган электродегидраторларнинг тузилиши бирмунча бошқачароқ бўлиб, улар ҳам

⁹ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 373

кўп турли-туманликлари билан фаркланадилар. Замонавий конструкцияларидан бирининг схемаси 10-расмда кўрсатилган.



15-Расм. Нефтни кон олди электродегидратори.

1-корпус; 2-алангали иситиш қузури; 3-электродлар; 4-коалесцирланувчи қатламиналар пакети; 5-сувсизланган нефтни чиқариб юбориш чўнтаги; 6 ва 7-тўсиқчалар; I-сув қатлими; II-нефть; III-газ «ёстикчаси».

Аппаратда 3 дона ўзаро мужассамланган: 6-тўсиқчадан чапда – нефть исийдиган ва йирик томчилар чўкадиган-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-кобурғалар)дан тайёрланган гофрланган қатламлар. Пакети орқали нефтни филтрацияси 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 °С, 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 нефтни ўзига боғлиқ ва таркиби бўйича турлича бўлган бир нечта турли нефть учун у 6-жадвалда келтирилган.

Агарда нефть кўп миқдорда 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 ювувчи 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 махсус ишлаб беришсиз қўлланилади. Бошқа қурилмалар конденсатлари иситилганда водород сульфид ва аммиакда парчаланувчи аммоний сульфидлари ва гидросульфидларини ўзларида сақлайдилар. Бундай конденсатлар ЭЛОУга берилишдан аввал водород сульфид ва аммиакдан фориг бўлиши мақсадида сув буғлари билан ишлов берилади.

6-Жадвал

ЭЛОУ нинг технологик режими

Кўрсаткич	Нефтлар			
	Гарбий 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, °С	70	100-120	120-140	100-120
ишлаб чиқариш қуввати, м ³ /соат [айл / (айл. соат)]	480 [3,0]	360 [2,25]	240 [1,5]	360 [2,25]
деэмульгатор (диссольван 4411) ни сарфи, г/т	10	10	20	15

2. Крекинг

Нефть – мой варианты бўйича қайта ишланмаган ҳолда, АВТ да олинадиган оғир дистиллатлар чуқур термокаталик 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 – каталик крекинг, гидрокрекинг ва термодеструктив жараёнларини кўриб чиқамиз.

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

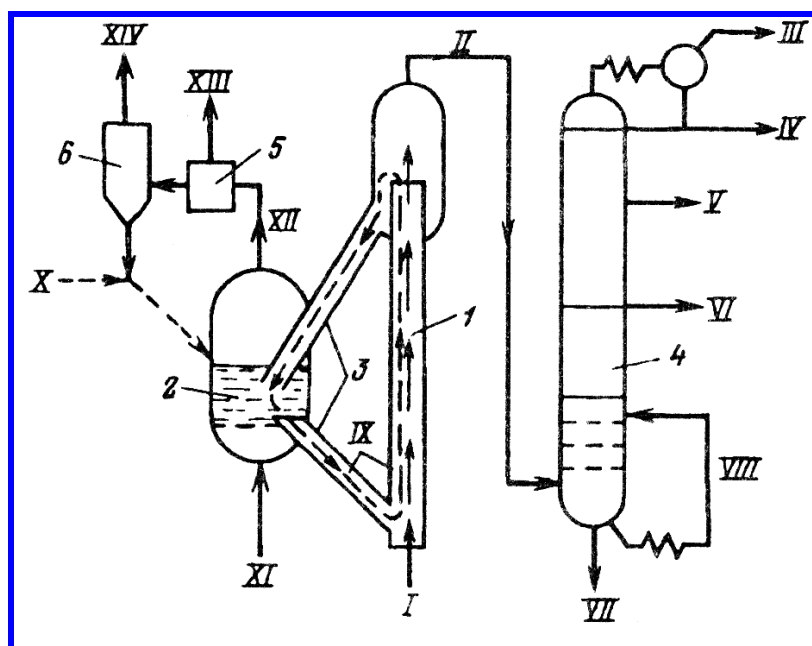
Ҳозирги вақтда каталик крекинг кўлами турли мамлакатларда қайта ишланаётган нефть хажмининг 10 дан 30 % гачасини ташкил қилади. Унинг хом ашёси катализатор учун зарарли бўлган қўшимчалар – олтингугурт, азот ва металллардан олдин тозаланган вакуум – газоилнинг кенг 350-500°С фракциясидир. Крекинг катализаторларининг янги типларини вужудга келтиришидаги ютуқлар сўнгги йилларда нафақат вакуум-газоилни, унинг

мазут билан аралашмасини [20 % (массавий) гача] ва хаттоки, мазутни ўзини ҳам (расмга қаранг) қайта ишлашга имкон берди.¹⁰

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 кукундир.

Ушбу жараён механизми жуда мураккаб ва ҳар бир ҳом ашё кўриниши учун эҳтимол, индивидуалдир. Умуман олганда кўрсатилган катализатор иштирокида карбоний – ион механизми бўйича парафин ва олефин углеводородларни парчаланиши (крекинг), цикланларни деалкилланиши (алкил гуруҳларини узилиши ёки крекинги билан) ва санаб ўтилган бирламчи реакция (изомеризация, водород ташитиш, 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 қимёвий 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. 180-350⁰С ва 350-420⁰С 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 диаметри, баландлиги 25-30 м ли вертикал кувур бўлиб, тубидан регенераторда 600-650⁰С гача қайта қиздирилган катализатор ва олдиндан 250-300⁰С гача иситилган крекинг қилинувчи хом ашё оқими киритилади.¹¹

Юқорига интилувчи оқимда реактордаги ўртача 500-520⁰С 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 ғовақларида одатда 1% га яқин кокс бўлади) сепарацион зонадан сув буғи билан буғланиб регенератор (унинг диаметри 8-9 м, баландлиги 15-20 м) га оқиб ўтади. Буғланишлар ерда катализатордаги кокс куйдирилади ва каталитик активлик тикланади. Куйдириш ҳаво ёрдамидаги псевда «суяқ» ҳолатли коксинг қайнар қатламида амалга оширилади. Ҳаво хавопуфлагич билан регенератор тубига берилади. Регенератордан чиқаётган катализатордаги коксинг қолдиқ миқдори 0,1% (масс.) га яқин. Коксини ёниш маҳсулотлари (углерод оксиди ва диоксидини азот билан аралашмаси) – тутун газлари – 750-800⁰С ҳарорат билан регенератордан чиқиб қозон – утилизатордан ўтади (буғланишлар ерда иссиқлик – сув буғи олиш учун қўлланилади), сўнг эса газ билан олиб чиқиб кетилган катализаторнинг майда заррачаларини ушлаб қолиш учун электрофилтрга боради. Коксини куйдириш ҳисобига 600-650⁰С гача қизиган катализатор нишаб кувур орқали реактор тубига оқиб тушади. Шундай қилиб, катализатор жараёнда 1 кг хом ашёга нисбатан 6-8 кг карраликда, 15-18 дақиқада тўла циклни айланиб чиқиб, узлуксиз циркуляцияланади; бундан бир неча сониясидагина у реакторда бўлади.

Реакция маҳсулотлари ажратилувчи ректификацион колонна икки қисмдан иборат. Қуйи совутувчи – ювувчи қисмида циркуляцион суғориш VIII ҳисобига улар тахминан 500⁰С дан то 350-380⁰С гача совийди ва улардан реактордан олиб чиқиб кетилган катализатор чанги ювилади. Юқори қисмида, ушбу колонна одатдаги ректификацион колонна каби ишлайди; ундан жараённинг охириги маҳсулотлари – газ, бензин, енгил ва оғир газоиллар чиқариб олинади (маҳсулотлар ҳақидаги маълумотлар 10.2.7. - матнда).

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

¹¹ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 375

Агарда нефть кўп миқдорда органик кислоталар ўзида сақласа, нефтьга (ЭЛОУ дан кейин ёки унинг охириги поғонасига) одатда 1-5 г/т (рН 5,5 – 7,0 бўлишини таъминлаш ҳисобида) ишқор эритмаси юборилади. ЭЛОУ қурилмалари технологиясининг аҳамиятли элементи – ювувчи 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 (каталитик 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 ўзларида сақлайдилар. Бундай конденсатлар ЭЛОУ га берилишдан аввал водород сульфид ва аммиакдан фториф бўлиши мақсадида сув буғлари билан ишлов берилади.

3. Гидрирлаш

Ҳозирга пайтда риформинг жараёни кислотали ва гидрирлаш – дегидрирлаш функцияларини бирга намоён этувчи бифункционал катализаторларда кўпроқ амалга оширилади. Саноатда қуйидаги катализаторлар қўлланилади: платинали (ёвучи – фтор ёки хлор билан промоторланган алюминий оксиди; алюмосиликат; цеолит ва бошқалар); платина билан бирга рений, иридий, кўрғошин, қалай ва бошқа металллар (ўша-ўша ёвучиларда).

Алюмоплатинали катализаторлар энг кенг тарқалган. Платина гидрирлаш ва дегидрирлаш реакцияларида фаолдир. У ароматик бирикмаларни ҳосил бўлишига воситачилик қилиб, оралик олефинлар, кокс ҳосил бўлиш жараёнларини олдини олиб, уларни гидрирланишини таъминлайди.

Платинанинг катализатордаги миқдори одатда 0,3÷0,65% 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 парчаланаш 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 0,5-2,0 % хлор киритилади. Галогенларни бундан юқори миқдорлари катализаторни крекинглаш хусусиятларини анчагина кўтаради ва газ ҳосил бўлишини оширади. Промотор сифатида хлорни қўлланилиши 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 ҳам ашёда мавжуд бўлган намлик билан ўзаро таъсирлашуви эвазига йўқотилади.

Ажралиб чиқаётган водород хлорид ускуналарни кучли коррозияга учратади. Шунинг учун ҳам ашёсига қўйиладиган талаблардан бири – унда сувни миқдори 10^{-3} % дан ошмаслигидир. Хлорнинг мумкин бўлган йўқотишларини компенсация қилиш учун ҳам ашёга доимий ёки даврий равишда маълум миқдорда органик хлоридлар (дихлорэтан, углерод (IV) хлорид ёки этилхлорид) лар киритилади.¹²

Катализатор фаоллигини пасайиши олтингугурт ва азот сақловчи бирикмалар билан, сурмани қайтмас сорбцияси ҳамда коксланиш натижасида платинанинг фаол марказларини захарланиши оқибатида ҳам юз беради. Катализаторни хизмат муддатини узайтириш учун ҳам ашё махсус тайёрлов блокада гидротозаланиши лозим.

Катализатор узок муддат эксплуатация қилинганда платина кристаллари 5-7 дан 20 нм гача бир – бирига ёпишиши натижасида йириклашади. Бир вақтнинг ўзида ёювчининг нисбий юзаси 120 дан 83 м²/г гача пасайиб, фаол марказлар сони камаяди. Платинанинг рекристаллизацияси махсус промоторлар киритиш йўли билан ингибирланади.

Кейинги йиллардаги каталитик риформингнинг ривожини платинаренийли катализаторларни ишлаб чиқиш билан боғланган. Янги катализаторлар 0,3 – 0,6 % платинага қўшимча 0,3 – 0,4 % рений сақлайдилар. Биметаллик катализаторларни қўллаш риформинг босимини 3,5 дан 1,5 – 2,0 МПа гача пасайтиришга ва октан сони 95 пунктли (изланиш усули) бўлган бензин салмоғини тахминан 6 % га оширишга имкон беради.

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

Риформинг иссиқлик эффеќтлари 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 кДж/моль, гидрокрекингники эса 117 – 220 кДж/мольдир.

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

Нативавий эффект ушбу икки босқичларни нисбий интенсивликларининг нисбатларига боғлиқдир. Ҳароратни кўтариш ароматизация ва гидрокрекинг реакцияларини тезлашишига олиб келади. Аренларни салмоғи, оқибатда бензинни октан сони ҳам кўтарилади. Шу билан бирга, гидрокрекинг жараёнида кўпгина энгил углеводородлар ($C_3 - C_4$) ҳосил бўлиб, бензин салмоғини камайишига олиб келади. Бундан ташқари, гидрокрекинг реакцияларига кўпроқ водород сарф бўлиши боис, циркуляция газидаги водороднинг миқдори пасаяди, бунинг натижасида катализаторнинг коксланиши тезлашади. Ушбу кўрсатилган факторларнинг таъсири натижасида жараённи олиб бориш оптимал ҳарорати 480-530⁰С ни ташкил қилади.

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

Қуйида 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 1-3 с⁻¹ да ушлаб турилади.

Саноатда каталитик риформинг

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

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

Ҳарорат 480 – 540⁰С,

Босим 2 – 4 МПа,

Хом ашёни бериш ҳажмий тезлиги 1 – 3 с⁻¹,

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

Каталитик риформинг хом ашёси сифатида одатда нефтни бирламчи хайдаш 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 сақловчи $\text{C}_6(62-85^\circ\text{C})$, $\text{C}_7(85-105^\circ\text{C})$ ва $\text{C}_8(105-140^\circ\text{C})$ фракциялар ишлатилади. Агарда жараён юқори октанли бензин олиш мақсадида амалга оширилса, хом ашё сифатида C_7 - 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.

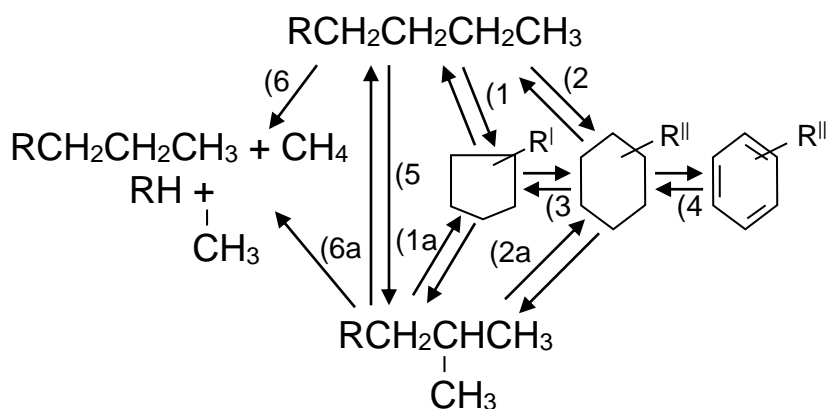
Ароматик углеводородлар ҳосил бўлиш реакциялари:

циклогексан ва унинг гомологлари дегидрирлаш;
циклопентан гомологлари изомеризацияси ва сўнг дегидрирланиши;
парафинларни дегидроциклизацияси.

Иккинчи гуруҳ – гидрокрекинг ва изомеризация реакциялари:

парафинлар ва нафтенларни гидрокрекинг;
парафинларни гидрогенолизи;
парафинларни изомеризацияси;
ароматик углеводородларни изомеризацияси;
бензол гомологлари деалкиллаш.

Риформингнинг асосий реакциялари ва улар орасидаги ўзаро боғлиқлик куйидаги 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 кенгайтириши (3) оқибатида ҳам алкилциклогексанлар ҳосил бўлади. Ўзгаришларни охириги фазаси – алкилциклогексанларни ароматик углеводород ҳосил қилиб дегидрирланишидир.

Нормал парафинлар изомерланади (5) ва изопарафинларни кейинги ўзгаришлари нормал парафинларникига ўхшаб аналогик ҳолда 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 эффектига 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 – риформатдир. Водород қисман циркуляцияланаётган водород сақловчи газдаги йўқотишлар ўрнини тўлатишга ишлатилади. Водородни кўпроқ қисми нефть маҳсулотларини гидрокрекинг ва гидротозалаш курилмаларига йўналтирилади. Платинали катализатордаги риформинг жараёнида 90 % (ҳажмий) концентрацияли техник водороднинг салмоғи 0,7-1,5 % (ҳажмийни) ни ташкил этади.

Барқарорлаштириш орқали водород сақловчи газдан қуруқ газ (C_1-C_2 ёки C_1-C_3) ва суюлтирилган газ (C_3-C_4) лар ҳам ажратиб олинади.

Риформат – автомобил 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 кўпчилиқни ташкил қилади. Каталитик риформинг бензини юқорироқ қурум ҳосил қилувчи аренларнинг юқори миқдорлари ҳисобига уларни тоза ҳолда автомобил ёнилғилари сифатида ишлатиб бўлмайди ва шу боис компаундлашга учратилади.

Каталитик риформинг бензинларидан органик синтезда ишлатилувчи индивидуал аренлар: бензол, толуол, этилбензол, ксилолни ҳамма изомерлари, нафталин, псевдокумол ва айрим бошқа маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин. Нефтькимёвий маҳсулот сифатида энг ахамиятли аренлар сифатида бензол, о – ва п – ксилоллар ишлаб чиқарилиши маълум; толуол ва м – ксилоллар эса мавжуд эҳтиёжлардан ҳам анча ортиқ миқдорда ишлаб чиқарилмоқда. Шунинг учун ҳозирги вақтда толуол ва м – ксилоллар асосида қимматли маҳсулотлар ишлаб чиқаришга уринишлар билан бирга уларни

деалкиллаш, диспропорциялаш ва изомеризациялаш жараёнлари мувафакқиятли ривожланаяпти.

Ёқилғиларни юқори октанли компонентларини синтези

Изланиш усули билан аниқланган 93-98 (АИ-93 ва АИ-98) октан сонли юқори сифатли бензинларни олиш учун риформинг – бензин изомеризация, алкиллаш ва полимеризация жараёнларида олинадиган тармоқланган алканлар билан компаундланади. Товар бензин компонентлари сифатида тармоқланган тузилишли алканларни олиш жараёнларини аҳамияти тетраэтилқўрғошинга 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.¹³

C₄-C₆ алканларни изомеризацияси

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

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

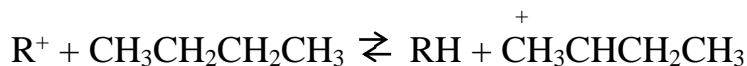
Реакциялар термодинамикаси, кинетикаси ва механизми

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

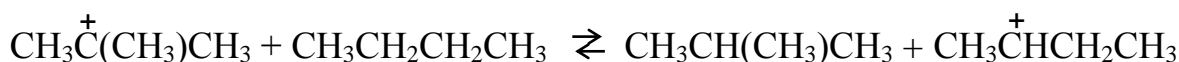
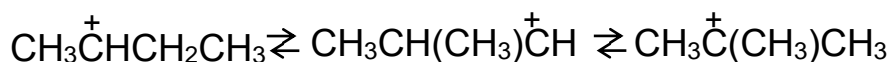
Нормал ва тармоқланган алканлар аралашмасини термодинамик мувозанати ҳарорат ошиши билан тармоқланмаган ва кам тармоқланган тузилмалар томонга силжийди.

¹³ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 376

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



Кейинги борадиган икки реакция – занжир звеносидан иборатдир:

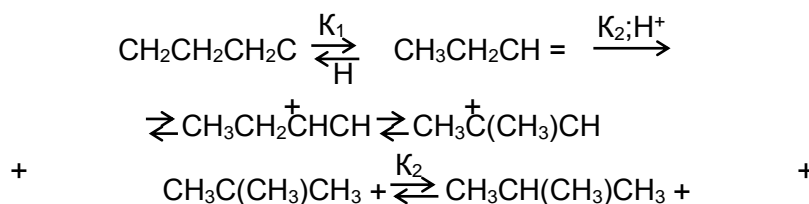


Ушбу звенонинг қайтарилиши оқибатида занжирни ўсиши амалга оширилади.

Занжирни узилиши протонни карбкатиондан катализаторга қайта ўтиши натижасида амалга ошади.

Электрон типдаги катализаторлар (гидрирлаш – дегидрирлаш) иштирокида молекулаларни биринчи-бошланғич крекинга руҳсат берувчи радикал механизмининг эҳтимоли энг кўпдир, чунки измеризацияда бирмунча миқдорда қуйи ва юқори углеводородлар ҳосил бўлиши доимо кузатилади.

Бифункционал катализаторда измеризация механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин: аввало метали катализаторни актив марказида нормал алканни дегидрирланиши амалга ошади, сўнг ҳосил бўлган алкен кислотали марказда карбкатионга айланади ва измерланади ва ниҳоят, илк алканга занжир узатилгач, тармоқланган алкан ажралади:



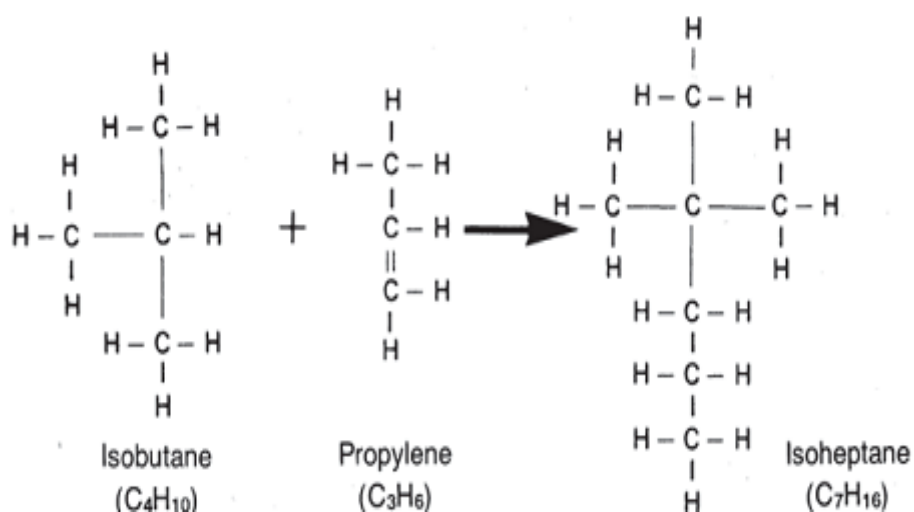
4. АЛКИЛЛАШ 2*

Кимёгарлар учун “алкиллаш” ибораси бир қатор жараёнларга дахилдор хисобланади, бироқ нефтна қацта ишлавчи технолог учун алкиллаш

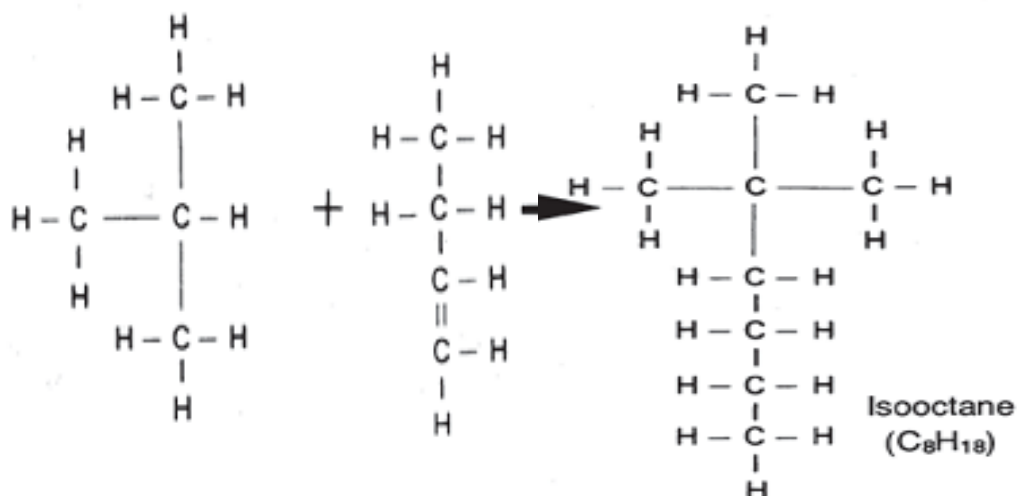
пропилен ёки бутиленни изобутан билан ўзаро таъсир этказиб изопарафинларни хосил қилиш деб тушуниладива у алкилат деб аталади.

Бу жараёнда хажмнинг ўзгариши крекингда кузатганга нисбатан тескари кўринишда 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 алкилаш 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 тенг 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 (C₄H₁₀) Пропилен (C₃H₆) Изогептан(C₇H₁₆)



Изобутан (C₄H₁₀) Бутилен(C₄H₈) Изооктан(C₈H₁₈)

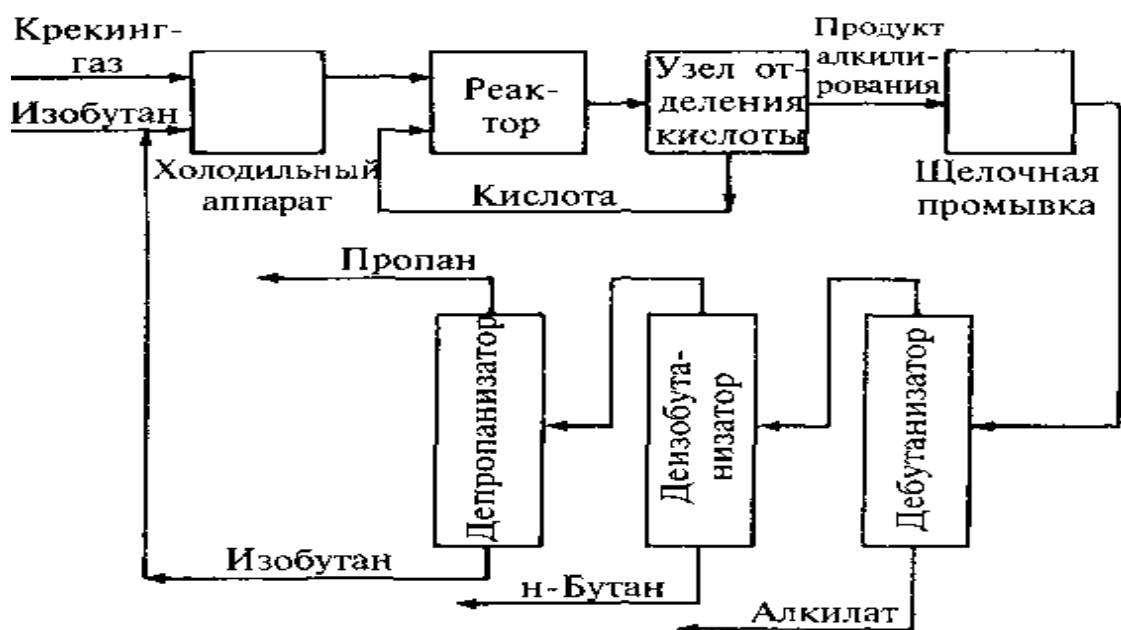
Алкиллаш жараёни технологияси

Изобутан ва олифенлар юқори босимда ўзаро таъсирланиши мумкин. Бироқ алкиллашнинг бундай кўриниши гоёт қиматбаҳо усқунанинг ва жараёнлар каби углеводородларни алкиллаш учун ҳам катализаторлар танланган, у жараёни тезлаштиради ва технологик усқуналарни содалаштириш имконини беради.

2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical. Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 82 бет

Одатда сульфат ёки фтор кислотасидан фойдаланилади. Бу кислоталар иштирокида ўтказилган жараёнлар асосан ўхшашдир, лекин сульфат кислотали катализаторларёрмада алкиллаш саноатда анча кенгрок тарқалган.

Алкиллаш қурилмаси. 7 та асосий қисмдан , яъни совуткич аппарати, реактор, кислота ажратиш қисми, ишқор ювувчи қисми ва учта ректификация колонасидан иборат.



17-расм. Углеводородларни алкиллаш қурилмаси.

2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical. Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 83 бет

Совутгич аппарати. Сульфат кислота иштирокида алкиллаш 40°F ($4-5^{\circ}\text{C}$) ҳароратда самаралироы кечади. Шундай ыилиб олефин хом ашёси пропан/пропилен ва/ёки бутан/бутилен фракцияси изобутан оқими ва сульфат 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 қоришма катта реакторларнинг бутун системасидан ўтади. Реакторларнинг умумий хажми гоят муҳим бўлганлиги учун ҳам системадан бир марта лик ўтишдаҳар 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 тامينланади ва реакциянинг самарали ўтишига эришилади.

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

Ишқор билан ювиш қисми.

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

Yields

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

2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 84 бет

Пропилен ва бутилен хом ашёсининг ҳажмий модий баланси

	Ҳажмий баланс	
	Пропилен	бутилен
<i>Хом ашё</i>		
Пропилен	1,0	—
Бутилен	—	1,0
Изобутан	1,6	2,2
Жами:	2,6	2,2
<i>Маҳсулот:</i>		
Пропан	0,3	—

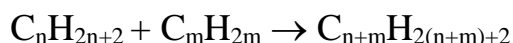
н-Бутан	—	0,1
Алкилат	1,8	1,7
Жами:	2,1	1,8

Бирок жараёнга киритилган хом ашё ва олинган махсулот бўйича баланснғбутан ва пропанинғқанча қисми реактордан ўзгармаган кўринишда чиқиши кўрсатмайди. Амалда алкиллаш қурилмаси индустриал пропан ва бутаннинг сезиларли миқдорини чиқинди тарзда чиқишини таъминлайди. Агар бу қурилма у ёки бу сабаб билан тўхтатилса пропан/пропилен қоришмаси оқими одатда ёнилғи системасига йўналтирилади вап сиқилган газ ишлаб чиқариши сезиларли даражада қисқарадихарорат пасайиши кислотанинғ ёпишқоқлигини оширади ва у хом ашё билан қийин аралашади. Натижада олифенлар реакцияга тўлиқ киришмайди. Хароратнинг кўтарилиши қўшимча оралиқ махсулотларнинг хосил бўлишига олиб келади.бу ҳолат 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 ичида бўлиши вақтига қараб олинандиган алкилат сифати ўзгариб туриши мумкин.

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

Реакциялар термодинамикаси, кинетикаси ва механизми

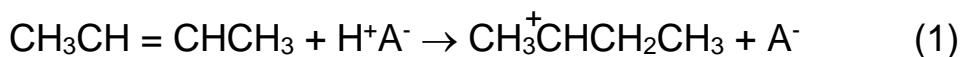
Тармоқланган алканларни алкенлар билан алкиллаш умумий кўринишда қуйидаги тенглама билан ёзилади:



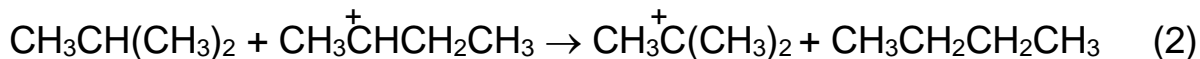
Реакция иссиқлик ажралиши билан кетади, шунинг учун жараённи қуйи хароратда олиб борган афзалроқдир.

Кислотали катализаторлар иштирокида алкиллаш механизми карбкатионли занжирлидир.

Биринчи босқичда алкен катализатор протони билан реакцияга киришади:

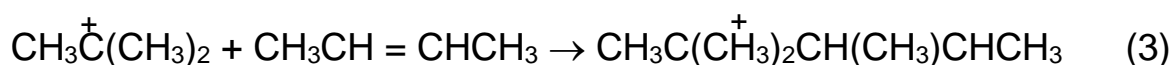


Бутил катиони тармоқланган алкан билан реакцияга киришади:

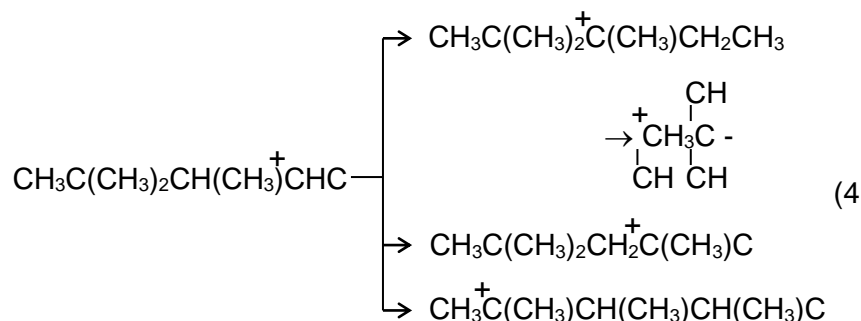


Ҳосил бўлган учламчи бутил карбкатиони алкен молекуласига бирикади:

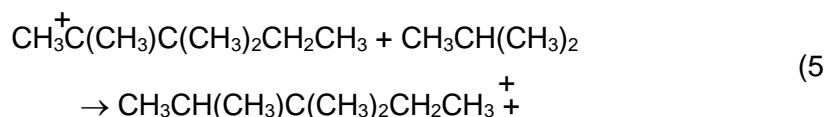
2* William L. Leffler. Petroleum Refining in Nontechnical . Language — 4th ed. 2008 Penn Well Corporation. ISBN 978-1-59370-158-1. 85 бет



Иккиламчи октил карбкатиони нисбатан барқарор бўлган учламчига изомерланади:

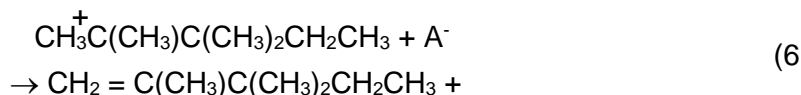


Изомерланган ион илк тармоқланган алкан билан реакцияга киришиб охириги реакция маҳсулотлари бўлмиш изооктанлар ва карбкатионлар ҳосил қилади:



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 карбокатионларни 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 қуйидаги гуруҳларга 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.¹⁴

Алкиллаш – гетероген жараёндир. Кимёвий реакция кислотали фазада кетади. Жараёни 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 таъсирлашуви 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, ҳаттоки юқорироқ (20 - $40^{\circ}C$) ҳароратда кетади. Бу эса жараёни сунъий совутишсиз амалга ошириш имкониятини беради. HF ни H_2SO_4 дан афзаллиги – углеводородлар билан эмьсияларни катта енгилликда ҳосил қилиш ва унда изобутанни анча

¹⁴ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 376

юқориқ эрувчанлигидир, бу эса – ёнаки реакциялар ролини пасайиши демақдир.

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.

Истикболли 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 5-10⁰С, 0,6-1,0 МПа босимда, кислота: углеводород 1-1,5 ва изобутан: бутилен 6:1 дан 15:1 гача нисбатларда олиб борилади.

Қуйи ҳароратни қўллаш тармоқланган алканларни мувозанатли салмоғини ошиши билан ва оралик ионларни β - парчааниш ёнаки реакциялари ролини ҳамда сульфурлаш ва оксидлаш реакцияларини пасайиши билан боғлиқдир. Кўтарилган босим реакция аралашмани суёқ 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 хизмат қилади.

Нормал тузилишга эга бўлган C_3 - 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 мақсадга мувофиқ эмас.

Алкенларни хом ашёдаги таркиби ва миқдори ҳам жараён кўрсаткичларига катта таъсир 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 қилади. Шундай қилиб, алкиллаш учун C_2 - C_5 алкенлар ичида бутиленлар энг маъқулидир.

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 ювувчи моддалар олиш учун хом ашё сифатида ишлатилувчи уч- ва тетрамерлар олинади.¹⁵

Жараён термик ва термокаталитик йўллар билан амалга оширилади.

Термик полимеризация $480-550^{\circ}C$ да ва $1,0-13,5$ МПа да олиб борилади. Унинг камчилигига – қуйи селективлик ва ҳосил бўлаётган маҳсулотларни крекингидир. Термик усул C_2-C_3 алкенларни полимеризациялашда қўлланилади.

Каталитик полимеризация $160-250^{\circ}C$ да $2,5-8,0$ МПа да олиб борилади. Катализаторлар асосан фосфат кислота асосида тайёрланади. Жараён селектив, крекинг кузатилмайди.

¹⁵ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 378

Жараён термодинамикаси ва механизми

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

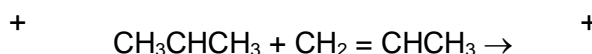
Реакция экзотермик. Полимерланган олефин бўйича иссиқлик эффекти 71 ± 8 кДж/моль ни ташкил қилади. Мувозанатдаги полимеризация даражаси босим ошиши ва ҳарорат пасайиши билан ошиб боради.

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

1) алкенни катализаторда протонланиши:

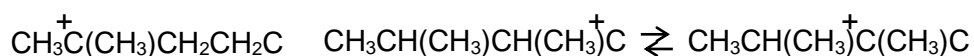
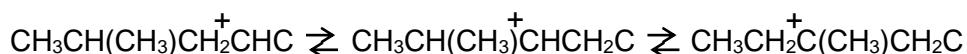


2) π - боғ бўйича алкен молекуласига ҳосил бўлган ионни бириктириши:



Гексил иони кейинроқ кетма-кет яна бирқанча алкен молекуласини бириктириб олиши ва C_9 - ва C_{12} - ионларини ҳосил қилиши мумкин.

3) ионларни изомеризацияси – иккиламчи карбкатионлар барқарорроқ учламчига айланадилар:



C_9 ва C_{12} ионлари ҳам изомеризацияга учрайди, бироқ, кейин улар осон парчаланадилар. C_9 ва C_{12} 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 ҳолда, 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.

2-мавзу: Нефт ва газ кимёси

Режа:

1. Нефт ва табиий газнинг таркиби
2. Парафинлар
3. Олефинлар
4. Ароматика

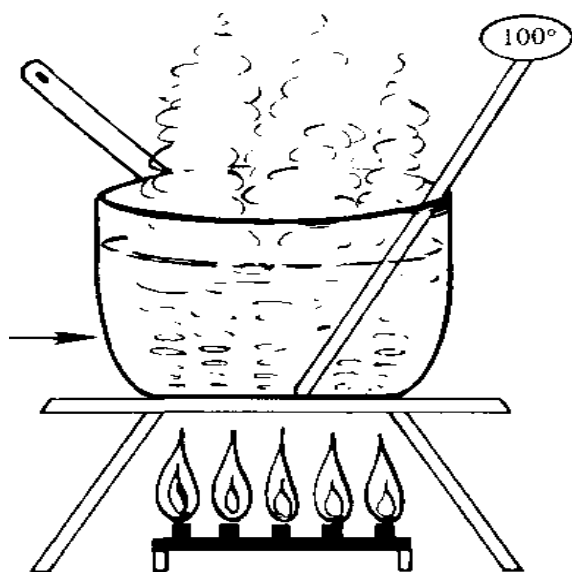
Таянч сўз ва иборалар: Термик жараёнлар, пиролиз, термик крекинг, кокслаш, жараёнлар механизми, технологиялари, жиҳозлари, термокаталитик жараёнлар, углеводородларни ўзгариши, каталитик крекинг, гидрокрекинг, гидротозалаш, гидрирлаш, дегирирлаш, термо- ва гидродеалкиллаш, оксидлаш, жараёни механизми,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

2.1. НЕФТ ВА ТАБИЙ ГАЗНИНГ ТАРКИБИ ^{1*}

Нефт хом ашёси дегани нима? Бу саволга жавоб беришдан аввал, нефтнинг узи нималигини аниқлаб олишимиз керак. Нефт бир эмас балки бир канча кимёвий бирикмалар аралашмасидан иборат суюқлик. Нефт қиздирилганда унинг ҳолатини тавсифловчи хусусиятлари (хоссалари) намоён бўлади. Агар нефт қайнаш ҳароратига қадар қиздирилса ва уни шу ҳолатда сақлаб турилса у буткул парчаланиб (бугланиб) кетмайди.

Солиштириш 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 охириги сув томчиларининг бугланишдан олдин ҳам ҳарорат 212 °F (100 °C) атрофида сақланиб қолганини кўраемиз. Бунга сабаб, H₂O таркибли кимёвий бирикма сув айнан 212 °F (100 °C) қайнайди. Тексликдаги атмосфера босими остида сувнинг қайнаш ҳарорати 212 °F (100 °C) ва ундан кам ҳам, кўп ҳам бўлмайди.



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 таркибига кирувчи кўпгина кимёвий бирикмалар углеводородлар деб аталиб, углерод ва водороднинг аниқ комбинацияларидан ташкил бўлган атомлардан иборат.

Нефт таркибида 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 ароматик углеводородлар ёки уларнинг аралашмаси учрайди.нефт ер қобигининг 500-5000 метр чуқурлигида жойлашган бўлиб, асосий қисми 800-2500 метрдан насослар ёрдамида қазиб олинади. Нефт қудуги қазилганда ундан нефт нефтда эриган ёки биргаликда мавжуд бўлган газларнинг босими таъсирда ер юзасига фонтан холида отилиб чиқади. Кейинчалик босим пасаяди в анефт компрессор орқали тортиб олинади. Қазиб олинаётган 1 тонна нефт ўзи билан $50\text{-}100\text{м}^3$ газ , 200-300 кг сув, 10-15кг минерал туз ва чиқиндилар бирга олиб чиқади.

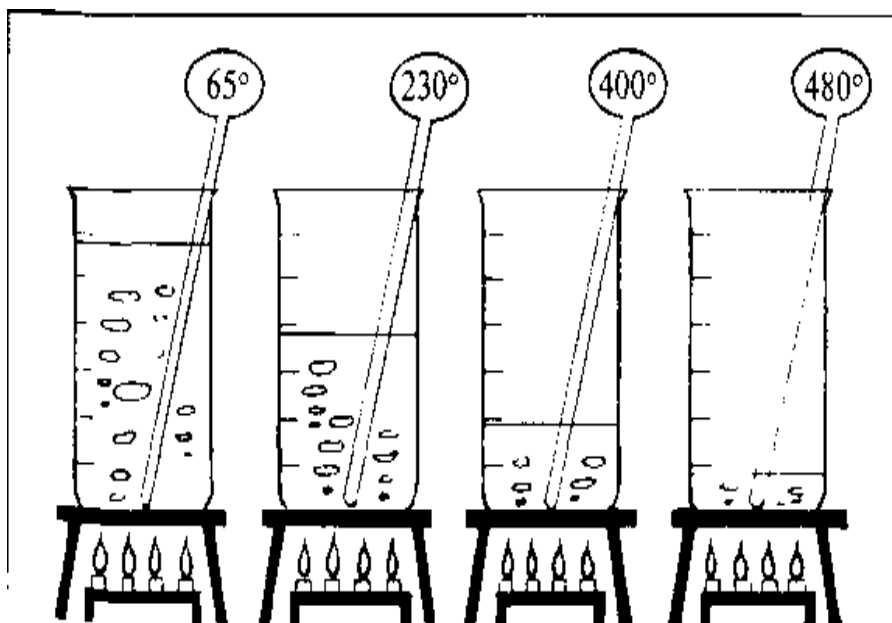
Сув ва туз миқдори камайтирилган нефт қайта ишлаш заводларига юборилади. Турли конлардан олинаётган нефт таркиби бўйича бир биридан

фарқ қилади. Юқорида айтилгандек, нефтда турли молекулар огирликдаги 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°F(65°C) градусга етганида нефт қайнай бошлайди. Қиздиришни давом этириб, хароратни бир хил кўрсаткичда сақлаб турамыз. Маълум вақдан сўнг нефт махсулоти қайнашдан тўхтаганини кўрамиз.



2-расм. Нефт хом ашёсининг қайнаш харорати.

Кейинги босқичжа газ алангасини кучайтириб нефтни тахминан 450°F(230°C) гача қиздирамиз бунда нефт яна қайнай бошлайди, лекин малум мудатдан сўнг яъни файнашдан тўтайди

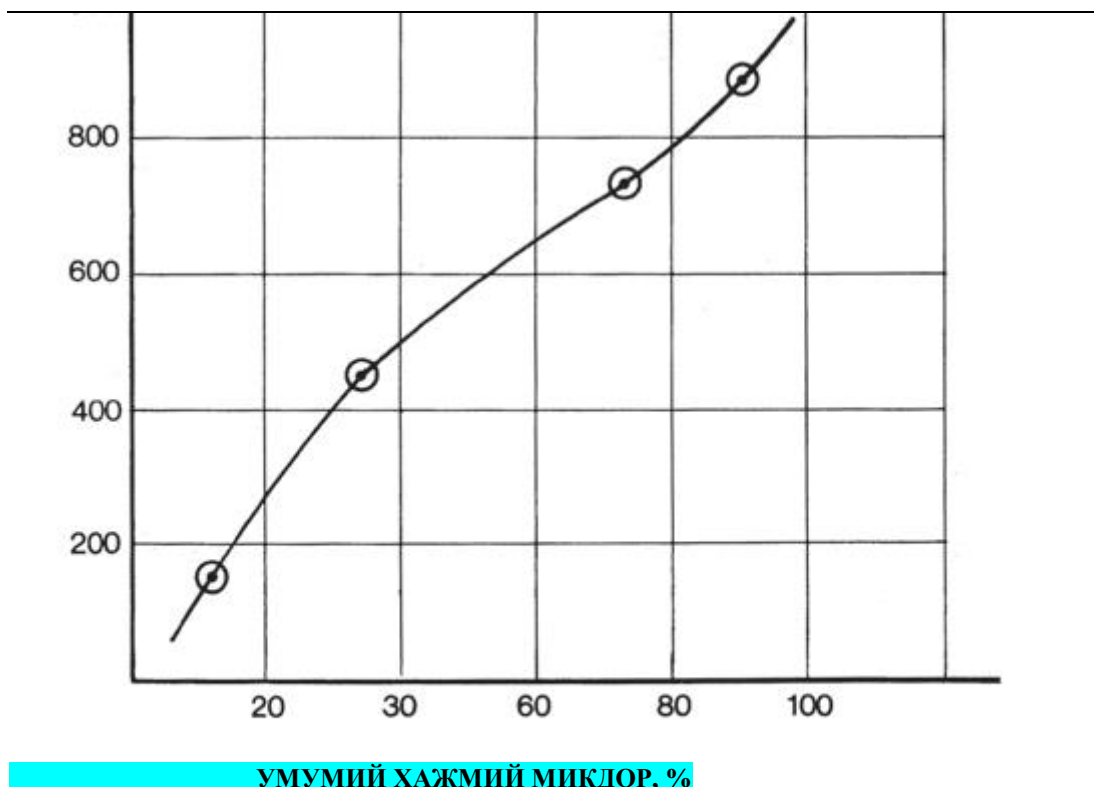
Бундай босқичларнинг каита ва каита такрорлаш мумкин. Бунда идишдаги нефт миқдори хар гал борган сари камайиб боради. Сиз балки нима содир бўлаётганига тушунган бўлсангиз керак. Биринчи босқичда

қайнаш харорат 150°F(65°C) дан кичик бўдган бирикмалар 2 босқичда эса 450°F(230°C)да қайнайдиған 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

Ўундай қилиб, нефтни хайдаш эгри чизиги гафигини тузамиз графигнинг 1 ўкига харорат, 2 чи ўкига эса қайнашжан қолған 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. Қонунга , кўра бирикма таркибида углерод атомлари

Бирикма номи	Брутто-формуласи	Қайнаш харорати	Зичлик $\rho, \text{кг/м}^3 (\text{г/см}^3)$
пропан	C_3H_8	-44°F	4,2 (0,50)
бутан	C_4H_{10}	31°F	4,9 (0,59)
декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	345°F	6,1 (0,73)



3-расм. Нефт хом ашёсининг хайдаш эгри 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 тавсифи ҳақида сўз юритиш учун аниқ бирикмаларни *фракциялар* деб номланувчигрухларга киритиш мақсадга муофиқ бўлади. Фракциялар аниқ икки харорат оралигида қайнайдиган барча бирикмаларни оралиги деб аталади.

Одатда нефт куйдаги 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)	Қолдик (мазут)

Шуни қайд этиш керакки, нефт турлари таркиби бўйича бир биридан кескин фар қилади. Енгил нефт таркибида, одатда бензин, нафта ва керосин, огир нефт таркибида эса газойл ва мазут кўп бўлади. Сиз, балки огирлик ва қайнаш харорати ўуаро боглиқ, деган хулосага келгандирсиз дар хакикат шундай хам. Яъни бирикма молекулалари қанча огир бўлса, унинг қайнаш харорати шунчалик юқори бўлади. Ёки, аксинча, фракцияларнинг қайнаши чегараси қанча юқори бўлса, фракция шунчалик огир, яъни юқори молекулали кимёвий моддалар миқдори кўп бўлади.

2.2. Парафинлар

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

Нефтни текшириш давомида қуйидагилар аниқланади:

- нефтларнинг кимёвий элемент таркиби;
- гуруҳли таркиб, яъни нефтларнинг турли синфлар ёки гуруҳ бирикмалари;
- индивидуал алоҳида бирикмаларнинг кимёвий таркиби ва нефтларнинг изотоп таркиби мажмуасидан иборатдир.

Углеводородларнинг қайси қатордан, кўп ёки озлигига қараб уларни таснифи тузилган. Қуйида нефтнинг углеводород таркибига қараб гуруҳли 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 учрамайди.

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 мальталар ҳосил бўлади.

Мальта – қуюқ, ёпишқоқ, кислород ва олтингугуртга 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 ташқи кўринишидан асал арини мумига ўхшайди, шунинг учун кўпинча тоғ муми ёки минерал муми дейилади.

Озокерит – асосан қаттиқ, қисман суюқ ва газ ҳолатидаги парафин қаторидаги (C_nH_{2n+2}) углеводородлар аралашмасидан иборат.¹⁶

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

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

Озокерит кимёвий таркиби жиҳатидан парафинли нефть таркибига яқин: углерод – $84,0 \div 86,0$ %, водород – $13,7 \div 15,3$ % ташкил қилади.

Агарда озокеритни таркибида асфальтен моддалари бўлса, унда кислородни миқдори $4 \div 5$ % га етади. Озокерит таркибидаги суюқлик ва газлар миқдorigа қараб қаттиқ, мўртдан то мойсимонгача бўлиши мумкин. Уни зичлиги $0,90 \div 0,94$ г/см³ гача ўзгаради. 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 олинади. 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,

¹⁶ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 379

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

Кимёвий таркиби жиҳатдан озокеритга яқин ва унга ўхшаш минераллар тошқўмир 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 миқдорда 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.

Нафтенли (полиметилен) углеводородлар ёки цикланлар.

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

Ўзларининг кимёвий хусусиятлари бўйича нафтенли углеводородлар алканларга яқин. Нафтенли углеводородларнинг муҳим хусусиятларидан бири уларнинг изомерланиш хусусиятига эгалигидир. Каталитик ва термик жараёнлар таъсирида олти аъзоли циклар 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 нафтенлиларга нисбатан); улар анча енгил ажралиши мумкин.

Аренлар юқори эриш қобилятига эга бўлиб, чекланмаган миқдорда 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 қатлам 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 жараёнлар таъсирида (парчаланиш, олтингугуртланиш ва бошқалар) ҳам ўзгариши мумкин. Шундай қилиб, нефтнинг турлилиги унинг иккиламчи ўзгариши билан узвий боғлиқдир.

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 геохимёвий шароитлар билан боғлиқ) таъсири жуда катта эканлигини кўрсатади.

Нефтнинг физик-кимёвий хоссалари ҳақида гапирар 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 геохимёвий 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 юқори 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-жигарранггача ўзгариб, зичлиги 1000-1070 кг/м³ ни ташкил қилади. Ранги тўқ бўлиши асосан нейтрал мумларнинг кўплигидан далолат бериб туради. Нейтрал мумлар жуда яхши адсорбцияланади ва натижада асфальтен ҳолатига келади.¹⁷

¹⁷ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 385

Парафинларга углеводородларнинг $C_{18}H_{38}$ дан $C_{35}H_{72}$ гача бўлган қисми киради. Уларнинг эриш ҳарорати $27-71^{\circ}C$ ни ташкил этади. Парафинлар нефть ҳаракатланаётган вақтда, термодинамик шароитлар ўзгариши натижасида, майда қатламчасимон кристалл ҳолдаги тасмачалар ҳосил қилади. 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 $65-88^{\circ}C$ 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 миқдорда эриган газ бўлади. Нефть ҳаракатга келгандан кейин ва айниқса, қудуқ ичига киргандан кейин эриган газ ажралиб чиқа бошлайди.

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

1) парафинли, бунда парафин миқдори $1,5-6,0\%$ гача бўлиши мумкин;

2) кўп парафинли, бунда парафин миқдори $6,0\%$ дан юқори бўлиши мумкин.

Нефтларни таркибида олтингугурт миқдорига қараб қуйидагича фарқлаш мумкин:

• кам олтингугуртли, бунда олтингугурт миқдори $0,5\%$ гача бўлиши мумкин;

• олтингугуртли, бунда олтингугурт миқдори $0,5-2,0\%$ гача бўлиши мумкин;

• кўп олтингугуртли, бунда олтингугурт миқдори $2,0\%$ дан юқори бўлиши мумкин.

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

Нефтларни таркибида мум миқдорига қараб қуйидагича фарқлаш мумкин:

1) кам мумли, бунда мумнинг миқдори 5% гача бўлиши мумкин;

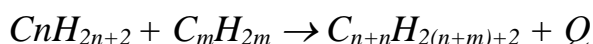
2) мумли, бунда мум миқдори $5-15\%$ гача бўлиши мумкин;

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

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

2.3. Олефинлар

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



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

Алкиллашга юқори ва паст молекулали углеводородларни жалб қилиш мумкин. Лекин бензин компонентларини олиш учун амалий аҳамиятга C_2 - C_5 углеводородларни реакциялари эгадир. Парафин углеводородларда метан ва этан реакцияга киришмайди. Учламчи углерод атомида ҳаракатчан водороди бўлган изобутан энгил алкилланади. Бундан ташқари изобутанни тармоқланган структураси олинган маҳсулотни антидетонация хусусиятини аниқлаб беради. Шунинг учун барча саноат миқёсидаги алкиллаш жараёнларида бошланғич парафин хом ашё сифатида изобутан олинади. Олефин углеводородларидан изобутанни алкиллаш учун C_3 - C_5 углеводородлар ишлатилади. Алкиллаш жараёни иссиқлик чиқиши ва ҳажмини камайиши билан боради. Шунинг учун Ле-шателъе принципига асосан бу реакция юқори босим ва паст ҳароратда яхши боради. Алкиллаш жараёнини $0^{\circ}C$ га яқин ҳароратда олиб бориш мақсадга мувофиқдир. Бунда олефин молекуляр массаси қанча юқори бўлса ҳарорат шунча паст бўлиши керак. Катализаторсиз алкиллаш реакцияси паст ҳароратда деярли бормади.

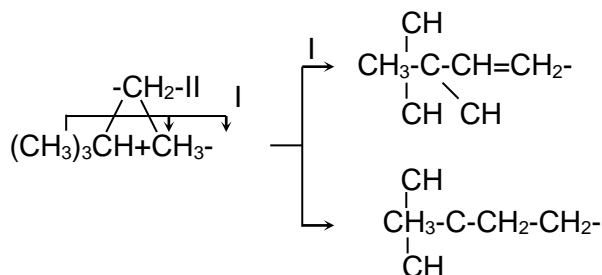
Саноатда каталитик алкиллаш кенг ўрин олган. Бу реакция учун катализатор сифатида комплекс ҳосил қилувчи катализаторлар: хлористый алюминий, промотор хлористый водород, сульфат кислотаси, суяк фтористый водород¹⁸

Каталитик 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 C_6 - C_9 ҳар-хил тузилишга эга бўлган углеводородлар аниқланган. Катализаторсиз алкиллаш

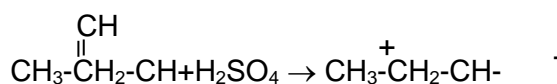
¹⁸ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 387

реакциясининг механизмига кўра (Морковников қондасига асосан) 2,2,3-триметилпентан ҳосил бўлиши керак эди. Лекин ундан 1,2% ҳосил бўлган.

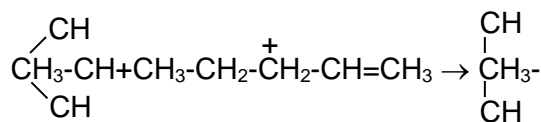


Ион механизмига асосан, алкиллаш реакцияси босқичма-босқич карбоний – ионлари иштирокида боради.

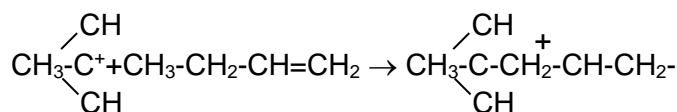
Биринчи босқичда – олефин катализатор билан реакцияга киришади ва катализатор унга ўзини протонини беради:



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

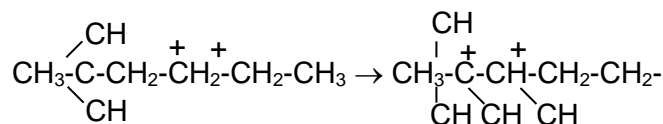


Иккинчи босқич – занжирни янги карбоний ионлар ҳосил бўлиб узайиши.



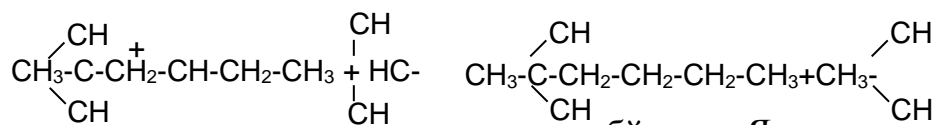
Учинчи босқич – ҳар-хил ўзгаришлар билан мураккаблашади.

Биринчидан водород жойини ўзгартиради ва зарядни ўрни ўзгаради.



Метил гуруҳни 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 махсулоти ҳосил бўлади. Янги ҳосил бўлган учламчи карбоний иони алефинни янги молекулалари билан реакцияга киришади.

Учинчи босқичдаги барча гуруҳлашишлари ҳисобга олинади дилитилгексонларни аралашмаси ҳосил бўлади. Катализатор билан реакцияга киришаётган углеводлар 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 махсулотлар енгил бензин фракциялари-дан то юқори молекулали полимерларни олиш мумкин.

30-йилларда селектив каталитик полимерлаш усули изо–C₈H₁₆ димерини гидрирлаб техник изооктан – авиа бензинни компонентини олиш учун қўлланилган. Кейинчалик полимер бензин олиш йўлга қўйилди. Бунда пропилен кварцга шимдирилган фосфор кислотаси иштирокида полимерланади. Жараён шароити 220-230⁰С, 6,7-7,0 МПа, О.С. 1,7-9г⁻¹. Пропилен, бутилен – бутелен ёки бутиленлар амиленлар билан биргаликда полимерлаш усули ҳам қўлланилади.¹⁹

Хом ашёда мавжуд бўлган тўйинган углеводлар 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 қилади. Ҳосил бўлган алкил парафин молекуласини тузиш назариясига қараганда у бир атом водороди алкил гуруҳ билан алмаштирилган бошланғич парафин деб қараш мумкин. Лекин асосий реакция қўшимча йўлдош реакциялар билан бирга

¹⁹ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 389

боради ва шуни натижасида мураккаб углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Нефтинг қайта ишлаш саноатида изобутанни олефин билан алкиллаш жараёни кенг тарқалган. Каталитик алкиллашни қўлланилиши (изобутанни бутилен билан) куйидаги 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.

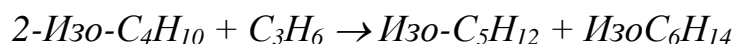
Жараёни асосий факторлари. Алкилларни саноат миқёсидаги катализаторлари сифатида сульфат кислотаси ёки суюқ HF ишлатилади. Бу моддаларни катализатор сифатида танлаб олинганлиги уларни сайланувчанлиги (избирательность), ишлатишга қулайлиги, арзонлиги, регенерация қилиш мумкинлигидир.

Сульфат кислотаси ёки HF иштирокида каталитик алкиллашга актив учламчи углевод 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:

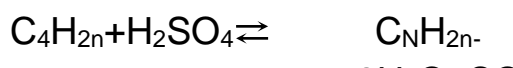
Ўз-ўзидан алкиллаш ёки водород алмашиш. $2\text{-Изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Изо-C}_8\text{H}_{18} + \text{C}_3\text{H}_8$. Бу реакцияни бориши мақсадга мувофиқ эмас, чунки изопарафинни кўп сарфлашга олиб келади.

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 концентрациясини 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 концентрациясини пасайиши натижасида кўзда тутилган алкиллаш реакцияси пасаяди ва полимерланадиган олефинлар сони кўпаяди.

Реакция зонасидаги кислотани концентрациясини 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 яхшилади. 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 биров кам бўлиши керак. Шунинг учун практикада хом ашёни концентрацияси изобутан билан камайтирилади 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.

2.4. Ароматика

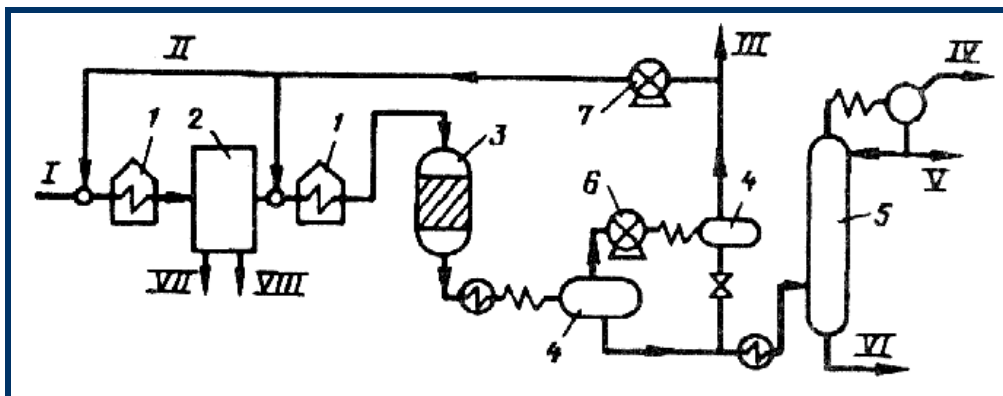
Ароматизация жараёни (каталитик риформинг)нефтьдан тўғридан-тўғри хайдаб олинган бензинни октан сонини ошириш ва юқори концентрланган ароматик углеводородлар C₆–C₈ олиш мақсадида кимёвий таркибини ёқимлироқ (мақсадга мувофиқроқ) қилиш учун қўлланилади

Каталитик риформинг жараёни асосида нафтен углеводородларини дегидрирланиши ва Н.Д. Зелинский томонидан 80 йилдан ортиқ аввал очилган нормал алканларни дегидроциклизация реакциялари ҳамда изомеризациялари ётади. Кўрсатилган гуруҳ углеводородларини ушбу реакциялари оқибатида мос равишдаги миқдорда эркин водород ажралиши билан ароматик углеводородлар изопарафинлар ҳосил бўлади.

Жараён ёнаки реакцияларни минимал кетиши билан амалга ошиши учун хом ашё сифатида иккиламчи ҳайдаш қурилмаларида олинандиган бензин фракцияси 85-180°С ишлатилади.

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

Жараёни принцинал схемаси 4-расмда кўрсатилган.



4-Расм. Бензинни каталитик риформинги принцинал схемаси.

1-печлар; 2-гидротозалаш блоки; 3-реактор блоки; 4-юқори босим сепараторлари; 5-барқарорлаштириш колоннаси; 6-қўшимча сиқиш 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 водородсакловчи газ (ВСГ) мухитида ўтади; буғланишлар ерда олтингугурт ва азотнинг бензиндаги миқдори мос равишда 1 мг/кг ва 0,5 мг/кг гача пасаяди (олтингугуртли ва азот бирикмалари катализаторни кучли дезактиваторларидир). Бензин гидротозалаш блокидан сўнг циркуляцияланувчи ВСГ ($1000-1500 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ ҳом ашёга) билан аралаштирилади 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, дегидрирлаш реакцияси катта иссиқлик ютилиши билан кетади.

Реакция маҳсулотлари реакторлар блокидан чиқаверишда 30-40⁰С гача совутилади ва қуйи босим сепаратори 4 да улардан енгил углеводородлар қўшимчали ВСГ ажратилади. Ушбу газ қўшимча сиқиш компрессори билан 2,0-2,5 МПа гача сиқилади, яна бир бор совутилади ва юқори босим сепараторида ундан енгил углеводородлар C₂ – C₄ ажратилади. Ушбу сепаратордан сўнг ВСГнинг баланс миқдори [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.²⁰

²⁰ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 390

Барқарор бензин VI [илк фракция 85-180⁰С 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 қилади.

Каталитик риформинг қурилмасининг бошқа вариантыда 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 йиғиндиси 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 сақламайди (ОС_м = 45 ÷ 50), асосан изоалканлар ва n-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 физикавий 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.

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

Режа:

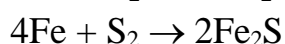
1. Хом нефтьдан газ олиш
2. Табиий газни тозалаш
3. Табиий газни тозалашнинг янги усуллари
- 4.

Таянч сўз ва иборалар: Кам олтингургуртли, олтингургуртлт ва кўп олтингургуртли нефтлар, 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

Табиий 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 (CO), меркаптанлар RSH бўлади. Табиий газдан ажратиб олинган суюқ компонентлар таркибида сульфид RSR, дисульфид RSSR бўлади. Олтингургуртли бирикмалар захарли моддалар казиб олишда, транспортировка қилишда ва газни қайта ишлашни қийинлаштиради. Бу хусусият углерод (II) оксидига ҳам тегишли. Водородсульфид – организмни фалаж қилади, рангсиз газ, палағда тухумни ҳидини беради ва табиий газнинг таркибидаги олтингургуртли бирикма ичида энг фаоли, $-60,4^{\circ}C$ да рангсиз суюқликка айланади, $-85^{\circ}C$ да кристалланади. Қаттиқ H_2S уч хил модификацияда $-170^{\circ}C$, $-147^{\circ}C$, $-85^{\circ}C$ да ҳароратлар оралиғида бўлади. H_2S нормал шароитда бир ҳажм сувда уч ҳажм эрийди нормал шароитда $20^{\circ}C$ водород сульфидни ишлаб чиқишда рухсат этилган концентрацияси $ПДК_{и.ж.} = 0,01 \text{ мг/м}^3$, $ПДК_x = 0,008 \text{ мг/м}^3$.

Металларни коррозияга учратади ва сульфидлар ҳосил қилади.



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

$0^{\circ}C$	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 қилади.

COS – сероокис углерод – Рангсиз ва ҳидсиз, тез аланга оладиган газ. Суюқланиш ҳарорати $-50^{\circ}C$, қайнаш ҳарорати $-138^{\circ}C$.

Тиоллар (меркаптанлар) – Умумий формуласи RSH – органик бирикма. Нохуш ҳидли суюқлик, газ таркибига кўшади, ампулаларда бўлади.

Сувда эримайди. Органик бирикмаларда яхши эрийди. Реакторларга тушиб колса катализаторларни захарлайди.

Олтингугуртли газларни синфлаш – Газни таркибида H_2S ни ва бошқа органик бирикмаларнинг миқдори катта интервалда ўзгариб туради. Табиий газни тозалашда техник иқтисодий кўрсаткичларга асосан H_2S таъсир кўрсатади. Ҳозирги даврда газни қайта ишлаш соҳасида жуда кўп ишлар қилинганига қарамадан 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 олинандиган 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 $20-36 \text{ мг/м}^3$ бўлган газлар киради. Бу газлар H_2S дан тозаланмайди. Магистрал трубопроводларга беришдан олдин сув бўйича шудринг нуқтаси ва углеводороднинг миқдори бўйича стандартга мослаштирилади²¹

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

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 олинандиган бўлса, CO_2 тўлиқ тозаланиши керак. Тозаланмаса $-72^{\circ}C$ да қуруқ муз ҳосил бўлади ва трубаларда тикилиб 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 иқтисодий самара берувчи газларга айтилади. Газлар таркибидаги H_2S ва бошқа элементларнинг миқдори $г/м^3$ да ҳисобланади. Бундан ташқари олтингугуртнинг умумий миқдори қуйидаги формула билан аниқланади.

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

²¹ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 392

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/м^3

μ_i – компонентларни молекуляр массаси

n_i – компонентдаги олтингугурт миқдори атом сони.

Нордон газлардан H_2S ва CO_2 газларни кўрсаткичларига таъсир этади, шу жумладан термодинамик кўрсаткичларга ҳам. Қолган компонентларни миқдори кам бўлганлиги учун деярли таъсир этмайди.

Водород сульфидни ва CO_2 ни концентрацияси ошиши гидрат ҳосил бўлиш ҳароратини кўтаради ва сиқилиш коэффицентини пасайтиради.

Водород сульфид ва углерод икки оксидни бўлиши табиий газни сувда ва реагентларда эрувчанлигини кўпайтиради, чунки H_2S ва CO_2 ни бу моддаларда эрувчанлиги углеводородларга нисбатан юқори.

Бошқа олтингугуртли бирикмалар COS , CS_2 , R-SH , R-S-R , R-S-S-R гидрат ҳосил бўлиш ҳароратига, намликни ютишига, сиқилиш коэффицентига ва коррозия қилиш қобилиятига деярли таъсир кўрсатмайди. Лекин гидрат ҳосил қилиш ингибиторларини, абсорбентларини ва уни регенерация қилиш хусусиятига таъсир кўрсатади.

Табиий газ магистрал трубопроводларга берилишидан олдин олтингугурт бирикмаларидан тозаланади. H_2S ва меркаптанни миқдори 20 мг/м^3 ва 39 мг/м^3 қилиб белгиланган. CO_2 – газни балласт бўлиб, табиий газни иссиқлик қувватини пасайтиради.

Газларни қайта ишлашга тайёрлаш

Табиий газ казиб 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 авариясиз 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.

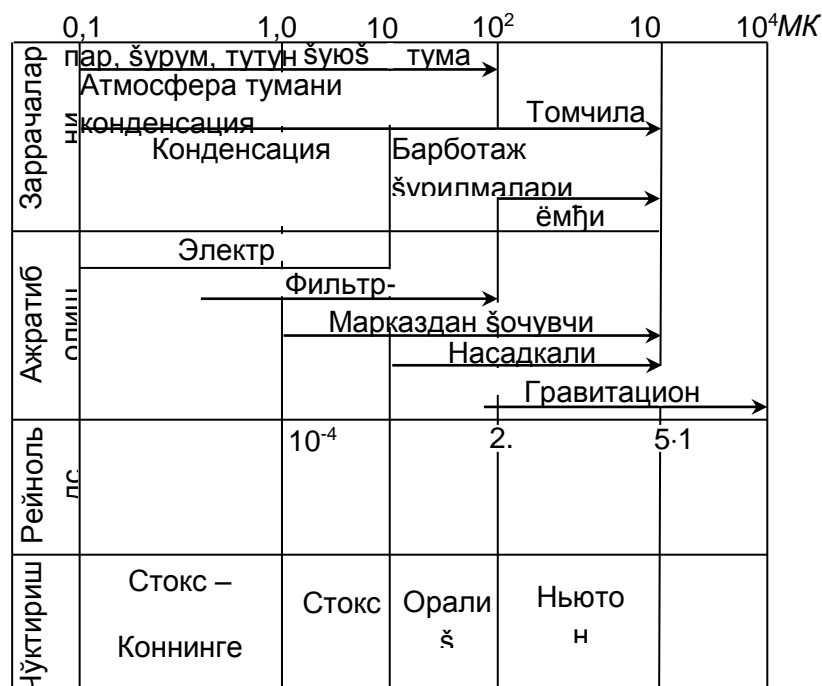
№	КЎРСАТКИЧЛАР	Нормалари	
		Ўртача ва иссиқ климатик зона учун	Совуқ климати к зона учун
1.	Намлиқ ва оғир углеводородлар бўйича шудринг нуқтаси $p=5,5$ МПа, °С (кўп эмас) Қиш даврида Ёз даврида	-10 -3	-25 -15
2.	Механик аралашмани миқдори, г/100 м ³ газ (к.э.)	0,1	0,1
3.	Водород сульфидни миқдори, г/100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

Эслатма: қиш 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) майда бўлади. Уларнинг ўлчамлари-диаметри 0,1-20 мкм. Суюқлик қавватидан 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-бири билан урилиб, қўшилиб катта томчи ҳосил қилади 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).



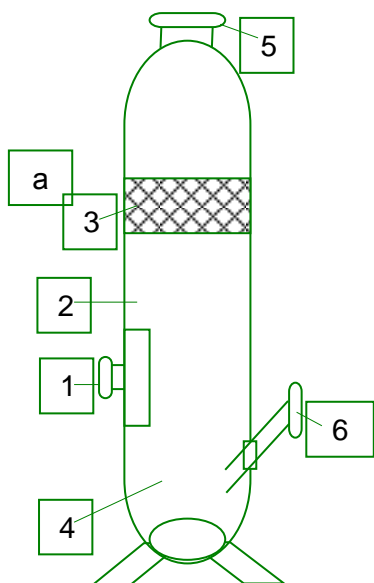
13-Расм. Суюқлик томчиларини синфлаш ва уларни ушлаб қолувчи қурилмалар.

Ишлаш шароитининг турлича бўлганлиги ҳар-хил конструкцияли сепараторларни яратишга мажбур қилди. Бу сепараторларда аэрозолни томчиларини ажратиш учун инерция ва марказдан қочувчи кучлардан фойдаланилади, шунингдек газни аниқ тозалаш учун фильтр-сепараторлар қўлланилади.

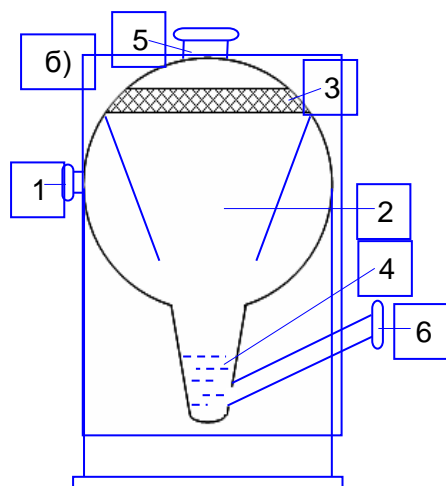
Сепараторларни синфлаш.

Ҳозирги замон сепараторларини конструкциялари ишланиши бўйича турлича, лекин уларни кўпчилиги ишлаш принципи бўйича қуйидагиларга бўлинади.

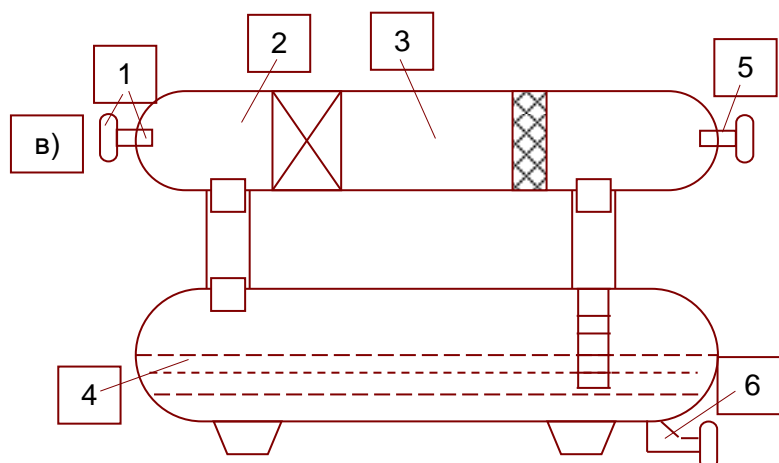
1. гравитацияли
2. инерция типигаги сепараторлар (жалюзили, сеткали, насадкали ва ҳ.к.).
3. марказдан қочувчи.
4. фильтр сепараторлар.



18 а-расм. Вертикал сепаратор.



18 б-расм. Шарсимон сепаратор.



18 в-расм. Горизонталь сепаратор.

Бу сепараторларда қуйидаги зоналар бор. 1. Газ-суюқлик кирувчи узел. 2. Чўктириш. 3. Асосий сепарация. 4. Газни чиқиш узеллари. 5. Суюқлик йиғиладиган узеллар.

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

Вертикал сепараторлар газ оқимида кўп миқдорда кум, 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 қулайдир.

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

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

Юқорида кўрсатилган сепараторлар қўлланилишига қараб ўзини афзалликларига ва камчиликларига эга. Қайси конструкцияли сепараторни танлаб олиш уларни ишлаш шароитларига (босим, махсулдорлиги, механик аралашмаларни борлиги, талаб қилинган тозалаш даражаси ва эффектив ишлаш диапозони) ва уларга қўйиладиган қўшимча талабларга боғлиқдир (компактлиги, транспорттабеллиги ва ҳ.к.).²²

3.2 Табиий газни тозалаш

Газларни нордон компонентлардан тозалаш учун абсорбция ва адсорбция жараёнлари қўлланилади.

Суюқликлар қўлланиладиган жараёнларни шартли равишда қуйидаги гуруҳларга 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, гликолар, 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 сульфидлар жараёнидир. Бу жараёнда ютувчи сифатида сульфидлар қўлланилади. Тетрагидротиофен диоксиди ва бирорта кимёвий ютувчи қўйиб ишлатилади. Кимёвий ютувчи сифатида аминлар қўлланилади, биринчи навбатда диизопропаноламин (ДИПА).

Барча қўлланиладиган усулларда нордон компонентларни ютувчилар қуйидаги 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 қобилиятли.

²² Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 394

Д) Углеводородларга нисбатан кимёвий инерт.

Е) Арзон бўлиши ва камёб бўлмаслиги керак.

Ж) Кам захарли бўлиши.

4. **Оксидлаш жараёнлари** – бу жараёнлар ютилган водород сульфидни элемент олтингугуртга 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 олтингугуртга айланади. CO_2 га нисбатан бу жараён оддий циклик сорбцион жараёндир. Бу жараённинг асосий камчилиги қўлланиладиган ютувчининг жуда захарлилигидир.

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 олтингугуртли 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 ёки қисими, 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 берилётган 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) блокада 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 ўртача бўлганда хемосорбция жараёнларини қўллаш керакдир.

Газларни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш жараёнларини ютувчиларини ва технологик схемаларни танлаб олиш

Табиий газни H_2S , COS , CS_2 , RSN лардан тозалашда ютувчини тўғри танлаб олиш асосий вазифадир. Ютувчини тўғри танлаб олиш товар газ сифатини оширишдан ташқари курилмаларни энергия ва металллар 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 каттиқ 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 гуруҳлар сони		
			N-H	-OH	-CH _m
МЭА (моноэтаноламин)	$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ H \end{matrix} - CH_2 - CH_2 - OH$	61,1	1	1	2
ДГА (дигликоламин)	$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ H \end{matrix} - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - OH$	105,1	1	1	4

²³ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 395

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 (диизопропанол 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

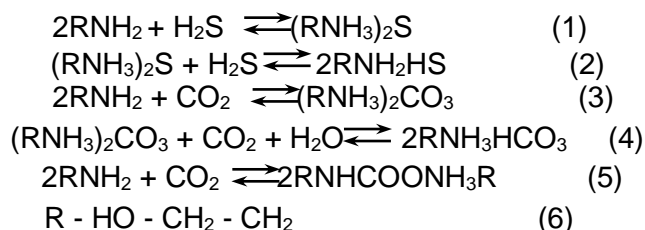
Аминлар марказдаги азот атомини алкил радикаллар билан жойлашиш даражасига қараб бирламчи моноэтанол амин, дигликоламин; иккиламчи – диэтаноламин метилдиэтаноламин ва учламчиларга бўлинади. Аминлар 3 типдаги функционал гуруҳга эга. Бу гуруҳларни аминларга таъсири қуйидагича тавсифланади.

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

Юқорида келтирилганларга хулоса қилиб, шуни айтиш мумкинки диэтаноламин бошқа ютувчиларга нисбатан юқори танловчанликка эга, чунки унда 2 та окси гуруҳ ҳамда 4 та метилен гуруҳи бор. Моноэтаноламин ва диизопропаноламин-ларни эрувчанлиги бир-бирига яқин. Дигликоламин – 1 та окси ва 4 та метилен гуруҳга эга. Шунинг учун углеводородларга яқин ва уларга нисбатан танловчанлиги кам. Газларни H_2S ва CO_2 дан тозалаш қуйидаги хусусиятларга асосланган. H_2S ва CO_2 сувда эриганда дисоцияланиб кучсиз кислота ҳосил қилади. Аминлар эса кучсиз асосдир. Аминлар нордон газлар билан реакцияга киришганда 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

²⁴ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 351

²⁴ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 397



Ле-Шателье принципига 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-муҳитни H_2S билан ифлосланиши ва бу билан курашиш 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 «қайнатиш». 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 олтингурут сувнинг қўшимча тозалаш кераклигини кўрсатади.

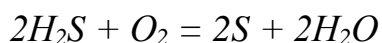
Абсорбция жараёнлари саноатда энг кўп қўлланилади. Бу моно ва диэтанолламинларни сувли эритмалари билан абсорбция қилиш жараёнидир.

Абсорбция жараёни хона ҳароратида 20-25⁰С ва юқори босимда 70 атм гача олиб борилади. Ютилган H_2S ва CO_2 газлари 1атм босимида 115-122⁰С да десорбланади. Нордон газлар аппаратурани тез коррозияга учратади. Шунинг учун аминларни концентрацияси 0,5моль ҳисобида ушлаб турилади. Газлардаги H_2S нинг миқдори 20мг/м³ гача тозаланаяди. 1930-32 йилларда кокс газини (генератор газини) табиий газларни H_2S дан тозалашни мишьяк-сода усули яратилди. Бу усул билан газ таркибидаги H_2S 90-93% гача

тозаланади. Мишьяк бирикмаларининг захарлилиги, эритмани регенерация қилиш кераклилиги – бу усулнинг камчилиги ҳисобланади. Саноатда газларни H_2S дан тозалашни янги усулларидан бири бу Стретфорд усулидир. Бунда H_2S 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 H_2S ни антрохинон сульфокислотаси ҳосил бўлади. Эритма реактордан оксидловчи башняга берилади ва ҳаводаги O_2 билан оксидланиб гидрохинонлар хинонгача оксидланади. Вакуум филтлда жуда тоза олтингугурт ажратиб олинади. Бундан ташқари сувдаги H_2S тозалаш никель ёки кобальтнинг метал комплексларидан фойдаланилади. 1 куб.м катализатор 10 миллион кубометр сувни тозалайди.

Саноатда юқори босимли газларни H_2S дан тозалаш учун гликоламин усули қўлланилади. Бунинг учун моно, ди, три этиленгликолни моноэтанолламин билан 5% ли сувли эритмаси қўлланилади. Бу жараён этанолламин усулига нисбатан 2та афзалликка эга. Бу жараёнда бир вақтнинг ўзида газлар зарарсизлантирилади ва жараён учун сарфланадиган парларни миқдори камаяди. Бу жараённи H_2S нинг газдаги миқдори 2% дан юқори бўлганда қўллаш мақсадга мувофиқдир. Бу жараённинг камчилиги амин парланиши натижасида кўп сарфланади. Чет элларда таркибида бир кубометрда 15г H_2S бўлган газларни тозалашда аммиак қўлланилади (NH_3). Бу жараёнда аммиакни 12-15% ли сувли эритмаси қўлланилади. H_2SO_4 – 98% ли, HCl – 35,5%, NH_3 – 25% ли бўлади. Жараён оддий ҳароратда олиб борилади, $20^{\circ}C$ да H_2S дан тозалаш даражаси 75-85% ни ташкил этади. H_2S дан газларни абсорбция усули билан тозалаш катта саноат корхоналарида қўлланилади. H_2S 1% дан кўп бўлса абсорбция усулида тозаланилади, 1% дан кам бўлса адсорбция усули қўлланилади.

Абсорбция усулида қимматбаҳо абсорбентлар қўлланилади. Буларни активлигини тиклаш яъни регенерация қилиш мураккаб технологик жараён бўлиб, бунинг учун оддий металдан ясалган ускуналар ярамайди. Чунки жараён катта босим остида ва агрессив муҳитда олиб борилади (кислотали муҳит). Шунинг учун коррозияга учрамайдиган металллар 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 $2-4\text{гр}/\text{м}^3$ 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) оксиди – MnO_2 билан шимдирилган қипиқдан фойдаланиш. Лекин бу жараённинг камчилиги ҳарорат $100^{\circ}C$ ошганда қипиқ ўз-ўзидан ёниб кетади. Саноатда H_2S ни зарарсизлантириш усулларидан бири бу цинк оксидидан фойдаланишдир.²⁵

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

Юқори қовушқоқ нефтларни қайта ишлашга тайёрлашнинг ўзига ҳос томонлари

Сўнги вақтларда нефтни сувчсизлантириш ва тузсизлантириш технологиясида оғир, юқори қовушқоқ нефт (ЮҚН) ларни, келажакда эса табиий нефтебитум (ТНБ) ларни қазиб олишни кенгайтириш билан боғлиқ янги муаммолар юзага келди.

Юқори қовушқоқ нефтларга $20^{\circ}C$ да зичлиги 0,92-0,99 г/см³ ва қовушқоқлиги 1000 Па·с бўлган нефтлар киради.

Табиий нефтебитумлар – нефтебитумсимон жинслар (қумтошлар, охактошлар) нинг зичлиги 1 га яқин ва ундан юқори, қовушқоқлиги 5000 Па·с гача бўлган органик массалардир.

ЮҚН ҳам, ТНБ ҳам смолалар ва асфальтенлар [биргаликда 40% (масс.) гача], олтингугурт [5% (масс.) гача], азот (1,0% гача) ва металлар (1500мг/кг гача) нинг юқори миқдорлари билан характерланади.

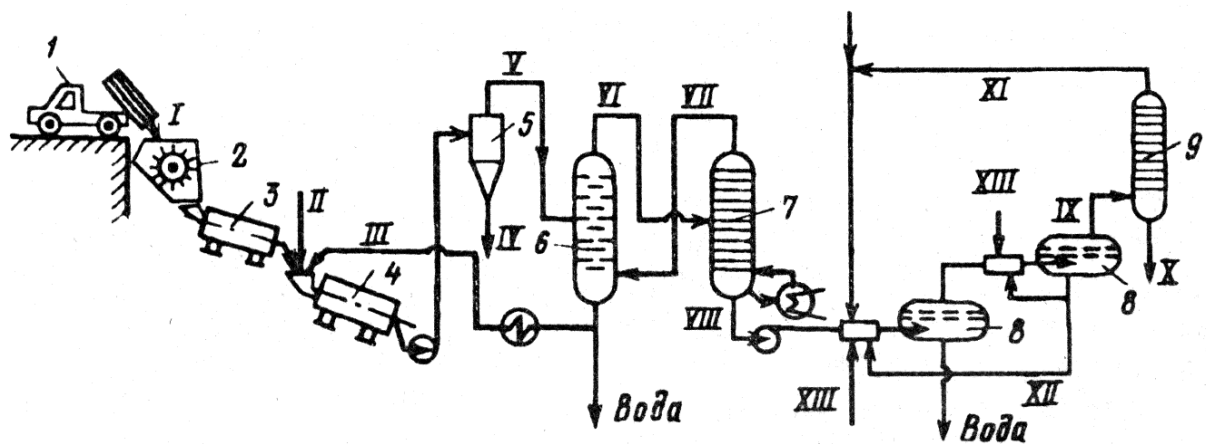
ЮҚН асосан қатламга термик таъсир ўтказиб – қатлам ичида ёниш ёки юқори босимли сув буғини насос билан юбориш орқали қазиб олинади.

Жинслардан ТНБ ни ажратиш олиш учун икки усул қўлланилади – сиқиб чиқариш, қатлам ичида ёқиш йўли билан, ва экстракцион, бунда жинс қазиб олинади, майдаланади ва қайноқ сув билан ёки органик моддани ажратиш берувчи органик эритувчилар билан ишлов берилади.

Россия Федерациясида қатлам ичида ёқиш усули қўлланилади.

Шахта ёки карьер услуби билан қазиб олиш ва ТНБ ни қайта ишлашга тайёрлаш асосан Канадада қўлланилади ва қуйидагича амалга оширилади (2.11-расм).

²⁵ Speight, J.G. and Ozum, B. (2002). Petroleum Refining Processes. Marcel Dekker, New York 2010. p 399



11-Расм. Битумсимон жинсни қайта ишлашга тайёрлаш схемаси.

1-транспорт воситаси; 2-майдалагич; 3,4-қуруқ ва хўл тортилувчи тегирмонлар; 5-гидроциклон; 6-экстракцион колонна; 7 ва 9-ректификацион колонналар; 8-электродегидратор; I-битумсимон жинс; II-қайноқ ишқорли сув; III-циркуляцион сув; IV-жинснинг қуюқлашган шлами; V-сув-битум эмульсияси; VI-битумни бензиндаги эритмаси; VII-табиий нефтебитум (ТНБ); VIII-керосинни ТНБ билан аралашмаси; IX-сувсизлантирилган ва тузсизлантирилган ТНБ; X-керосин (эритувчи); XI-ювинди сув; XII-деэмульгатор.

Ердан қазиб олинган нефтебитумсимон жинсни юк машиналарида ёки конвейер билан уни майдалаш жойига транспорт қилинади.

ТНБ сақловчи жинс майдалагичларда, сўнг тегирмонларда майдаланади. Ушбу операцияни олиб бориш ТНБ қандай жинсдалигига ва у қандай синфга мансублигига боғлиқдир.

ТНБ ларни синфларга бўлиш уларнинг зичлиги, қовушқоқлиги ва ундаги мойларни миқдори бўйича қуйидагича амалга оширилади:

ТНБ синфи	Зичлик, кг/м ³	Қовушқоқлик, Па·с	Мойларни миқдори, % (масс.)
Мальталар	960-1000	1-100	40-55
Асфальтлар	1000-1050	100 дан юқори	25-40
Асфальтитлар	1050-1150	Қатламчалар	15-25
Керитлар	1150-2000	Эримайдиганлар	10-15

Одатда ТНБ ғовак жинслар – кумлар, кумтошлар ва оҳактошларда мавжуд. Битум-сақловчи курумлар ўз тузилиши бўйича ғовак ва мустахам эмас, улар маҳсус майдалашни талаб қилмайди. Қумтошлар ва оҳактошлар етарли юқори қаттиқликка эгадирлар, бу эса улардан органик массани ажратиш олишни қийинлаштиради, ва шу боис майдалаш ва жуда яхши майдалашни талаб қилади.

Учинчи босқичда органик модда минерал жинсдан ажратилади; ушбу технологик этап майдалаш билан биргалликда ёки алоҳида-алоҳида олиб борилиши мумкин. Нефтебитумни жинсдан ажратишнинг уч услуби мавжуд.

Биринчи, энг кўп тарқалган услуб – 85-90⁰С гача иситилган ишқорли сув билан қайноқ буғлатиш услуби бўлиб, у айланиб турувчи барабанларда, кейинчалик битумни бензин билан экстракциялашга асосланган (2.11-расмга қаранг). Ушбу ҳолда битумни жинсдан ажратиб олиш унинг жинсдаги миқдорининг 90% ига етади, бироқ бу кўрсаткич, битумнинг жинсдаги миқдори 11% дан қуйи бўлса, кескин пасаяди. Бундай услубнинг жиддий камчилиги – сув сарфининг катталиги ва битум ҳамда ишқор билан ифлосланган шлам (2.11-расмдаги оқим IV) нинг катта миқдоридир. Ушбу шлам атроф-мухитни анчагина ифлослантирувчи маҳсус ҳовуз – тиндиргичларга ташланади.

Иккинчи услуб – майдаланган жинсдаги битумни органик эритувчилар (бензин, керосин, хлоруглеводородлар) билан тўғридан-тўғри экстракцияси. Бундай услуб жинсдан ҳаммаси бўлиб 60 дан 80% гача битумни ажратиб олиш имконини беради, қиммат эритувчининг катта йўқотишлари (шлам билан бирга) ҳамда эритувчининг улкан миқдорларини регенерациясидаги катта энергетик сарфлари билан ўзаро боғлиқ (эритувчини берилиш даражаси 3-5 баробар тартибда).

Учинчи услуб (ҳозиргача фақат пилот шароитларида ўрганилган) – майдаланган битумсимон жинсни тўғридан-тўғри термокаталитик қайта ишлашдир. Бунинг учун у «қайнар» қатламда CO₂ ни сув буғи билан аралашмасида 100 дан 500⁰С гача ҳароратда, органик моддага ҳисобланганда, 100% гача буғ-газ аралашмаси билан пуфланади. Жинсдаги битумнинг конверсияси 95% га етади, олинган маҳсулот (газдан ташқари) эса ўрта молекуляр массаси 170 дан 280 гача бўлган дистиллат, яъни қайнаш чегаралари 200-350⁰С бўлган фракциядир.

Ҳамма юқорида эслатиб ўтилган ҳолларда ЮҚН қазиб олиш ёки жинсдан битумни ажратиб олишда сувни органик модда билан ҳосил қилган қатламда ёниш оқибатида ёки экстракцияланувчи сув ҳисобига ҳосил бўладиган жуда барқарор эмульсияси ҳосил бўлади. Бундай эмульсиянинг барқарорлиги ЮҚН ни ҳам, ТНБ ни ҳам эмульгаторларга қачалик бойлигига боғлиқ, уларнинг зичлиги сувникига яқин, сув заррачаларининг ўлчамлари жуда кичик (сув томчиларининг 50% дан ортиғи 10 мкм дан камроқ диаметрга эга). Ушбу эмульсияларни ажратиш ўта мураккаб вазифадир ва ЭЛОУ нинг одатий технологик йўллари билан уни ажратиб юбориш имконияти йўқ (хаттоки одатдаги нефтларга бериладиган деэмульгаторнинг миқдори 20-30 баробар ортиқ кўшилганда ҳам).

Юқорида баён қилинган усуллар билан ажратиб олинган ЮҚН ёки ТНБ ларни сувсизлантириш ва тузсизлантириш учун, ЭЛОУ гача уларга 10-15% енгил эритувчи – керосин қўшилади (2.11-расмга қаранг). Ушбу эритувчи аралашма зичлигини ва қовушқоқлигини сезиларли пасайтиради ва бир вақтнинг ўзида, электролит бўлмаган деэмульгатор бўлиб, сув глобулаларининг сольватли қобикчаларини бир қисмини эритади. Ушбу ҳолда эмульсиянинг хоссаси одатий нефтникига яқинлашади ва одатий ЭЛОУ схема бўйича 2-3 поғонада сувнинг ажралиши мумкин бўлиб қолади. Эритувчи ЭЛОУ системасида циркуляцияланади: у нефть оқимида ЭЛОУ

гача ноионоген деэмульгатор билан бирга берилади, ЭЛОУ дан сўнг эса нефтдан ҳайдаб ажратилади ва ЭЛОУ нинг киришига қайтарилади. Эритувчини кўшимча буғлатишга ва циркуляциясига бўлган сарф-харажатлар сувсизлантириш ва тузсизлантириш харажатларини бирмунча оширади, бироқ бу ердаги мақсад – харажатларни оқлайди.

ЮҚН ва ТНБ ларни сувсизлантириш ва тузсизлантириш учун фақат бензин – ёки керосин фракциялари қўлланилади.

Оғир нефтларни қазиб олишни ўсиб бориши боис технология ҳам мукамаллашиб боради. Ҳар йил 10 млн т. дан ортиқ ЮҚН ва ТНБ қайта ишланмоқда (Канада), уларни сувсизлантириш ва тузсизлантириш бензин фракциясини рециркуляция қилиш орқали амалга оширилмоқда.

2.1.5. Нефтни барқарорлаштириш

Хаттоки нефтни кўп босқичли кон олди сепарациясидан кейин ҳам унинг таркибида анчагина микдорда C_1 - C_4 углеводородларни кўпроқ қисми нефтни бир резервуардан бошқасига ўтказилганда, сақлаш ва транспортировка қилишда йўқотилиши мумкин. Газлар билан бирга қимматли энгил бензин фракциялари ҳам йўқотилади.

Газлар ва энгил бензин фракцияларини йўқотилишини, ҳавони ифлосланишини олдини олиш учун қимматли газ ҳолатдаги компонентларни ушлаб қолиш учун НКИЗга жўнатилишидан аввал C_1 - C_4 углеводородлари ундан максимал ажратиб олиниши лозим. Ушбу вазифа одатда нефть конларига яқин жойлаштирилган нефтни барқарорлаштириш қурилмаларида ечилади.

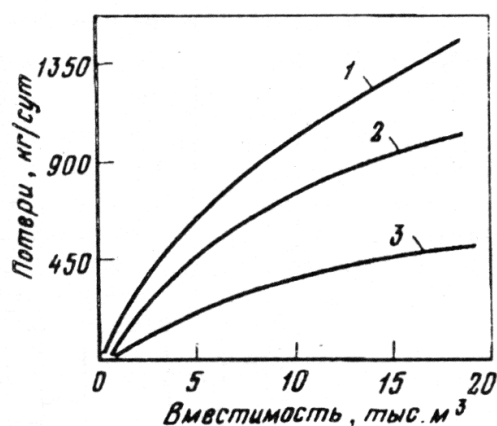
Агарда нефть барқарорлаштирилмаса ва унинг энгил фракцияларини йўқотилишини олдини олиш чоралари қўрилмаса, нефтдан 2% гача ушбу фракциялар йўқолиши мумкин. Бир томондан, бу катта иқтисодий йўқотишлардир, чунки C_1 – C_5 – углеводородлар қимматли нефт-кимё синтези ҳам ашёсидир, бошқа томондан эса – ҳаво бассейнини углеводородлар билан анчагина ифлосланишини белгилайди.

Ушбу йўқотишларнинг манбалари – нефть резервуарларидир. Резервуарларни тўлатиш – бўшатиш операциялари («катта нафас»)да буғланиш ҳисобига ва уларни суткалик «нафас» ида атроф-мухит ҳароратининг ўзгариши («кичик нафас») да энгил фракциялар йўқотилади.

Йўқотиш миқдори резервуарнинг сиғими, уни оборотда бўлиши (тўлдириш-бўшатиш сони) ва климатик шароитларга боғлиқдир. Масалан, ер- стационар қопқоқли ер усти резервуарларда мамлакатимиз жанубий худудларида «катта нафас» ҳисобига йўқотишлар қуйидагичадир:

Резервуар сиғими, м ³	Оборотда бўлишидаги йўқотишлар, т/йил	
	1	2
1000	12	58
3000	35	160
5000	60	227

Резервуарларнинг «кичик нафаслар» бўйича суткалик йўқотишлари 2.12-расмда кўрсатилган.



12-расм. Турли сифимли резервуарларда «кичик нафас» да буғларнинг йўқотилиши

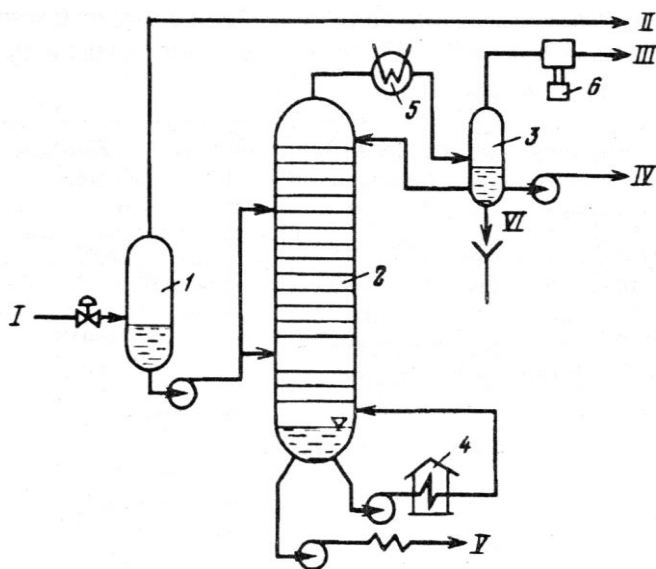
1-енгил бензин; 2-бензин; 3-нефть.

5 минг м³ сифимли нефть резервуари учун у ~200 кг/сут ни, яъни ~70т/йил ни, сифими 15-20 минг м³ бўлган резервуар учун эса у 160-180 т/йил гача ўсиб боради.

Йўқотилишлар билан курашиш мавжуд усулларини пассив ва активларга бўлиш мумкин.

Пассив усулларга резервуарларни «нафас» бўйича йўқотишларини камайтирувчи (понтон ёки сузувчи копқоқ тузилишли резервуар), ёки резервуар «нафас» лари буғларини бир умумий газгольдерга марказлаштирилган ҳолда йиғиш усуллари киради. Бироқ ҳамма ушбу ечимлар нефтни бўшатиш – қуйиш ва бир жойдан бошқасига ўтказишдаги буғланиши оқибатидаги йўқотилишларнинг олдини ололмайди.

Шунинг учун радикал ечим бўлиб, актив усул – нефтни барқарорлаштириш схемаси кўрсатилган.

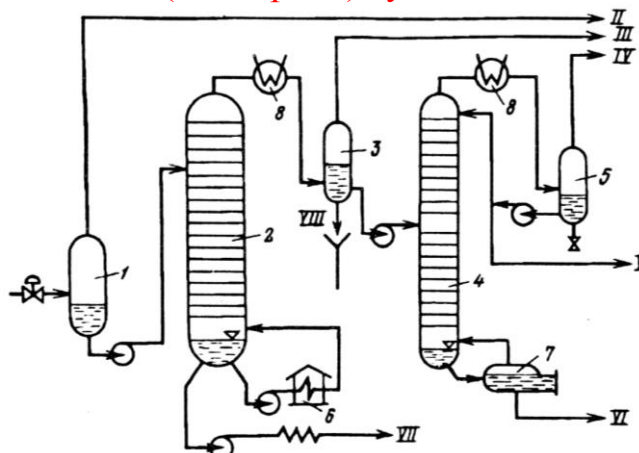


13-расм. Нефтни барқарорлаштириш қурилмасини принципал схемаси.

1-сепаратор; 2-ректификацион колонна; 3- газосепаратор; 4- иситгич; 5-конденсатор; 6-газ компрессори; I ва IV-барқарор бўлмаган ва барқарор нефть; II-III-углеводородли газ; IV-суюлтирилган газ; VI-сув конденсати.

Ушбу ҳолда кон олдида тайёрланган нефть сепаратор 1 дан ректификацион колонна 2 га йўналтирилади; бу ерда колоннанинг тубига иситгич 4 билан берилаётган иссиқлик ҳисобига ундан енгил углеводородлар буғланилади. Сўнгилар конденсатор 5 да конденсирланадилар ва сепаратор 3 да конденсирланмаган газ III га ва кўп бўлмаган гексан қўшимчали C₃-C₅ углеводородлар сақловчи суюқ фаза IV га ажраладилар.

Агарда кон олдида тайёрланган нефть таркибида кўтаринки миқдорда (1,5% дан юқори) газ бўлса, уни барқарорлаштириш учун икки поғонали барқарорлаштириш схемаси (2.14 - расм) қўлланилади.



14-Расм. Нефтни икки поғонали барқарорлаштириш қурилмаси принцинал схемаси.

1,3,5-сепараторлар; 2,4-ректификацион колонналар; 6,7- иситгичлар; 8- конденсаторлар; V- углеводородли газ; VII- енгил бензин фракцияси (30-80°C). Бошқа белгиланишларни 2.13-расмдан қаранг.

100-120°C ҳароратгача иситилган нефть I биринчи колонна 2 га йўналтирилади, бу ерда 0,2-0,5 МПа босимда ундан кенг бензин фракцияси хайдалади, тубидан эса барқарор нефть VII чиқариб олинади. Кенг бензин фракциясини, ундан сепаратор 3 да газ III ажратилгандан сўнг, иккиламчи ректификация (барқарорлаштириш) колоннаси 4 га йўналтирилади. Бу ерда 0,8-1,0 МПа босим остида ушбу фракцияни газ VI, C₃-C₄- суюлтирилган углеводородлар ва C₄-C₇ углеводородлардан таркиб топган енгил бензин фракцияси VI га ажратилади.

Нефть таркибини барқарорлаштиришдан кейинги ўзгаришлари хақида қуйидаги маълумотлар асосида фикр қилиш мумкин:

Таркиби, %	УГЛЕВОДОРОДЛАР						
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇ ва юқори
Нефть I да	0,6	2,3	2,7	2,3	3,6	7,0	81,5
Нефть II да	-	-	-	2,0	4,2	7,4	86,4

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 махсус Суюқликлар технологияси. Дарслик Тошкент 2010.

Назорат саволлари

1. Газларни қайта ишлашга тайёрлаш
2. Газларни ажратувчи абсорберлар
3. Газларни ректификация усулида ажратиш
4. Йенгил газлар таркибидаги тўйинмаган углеводородлар
5. Табиий газни қайта ишлаш, газларни H_2 ва CO_2 бирикмаларидан тозалаш
6. Табиий газни таркиби тўғрисида тушунча

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ

1-амалий машғулот: Нефтни қайта ишлаш (Нефтни фраксияларга ажратиш қурилмаларини материал балансини тузиш)

Мақсад: 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 иккиламчи ҳайдаш ва тозалаш усуллари.

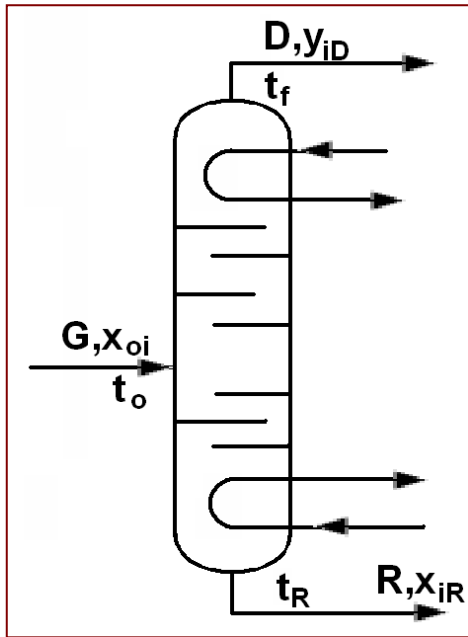
Материал ва иссиқлик ҳисоблари. Колонналар бир хил меёрда ишлаши. Кетаётган хом-ашё ва иссиқлик оқимларининг йиғиндиси. Тенг бўлган шароитлар учун қўлланилади.

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

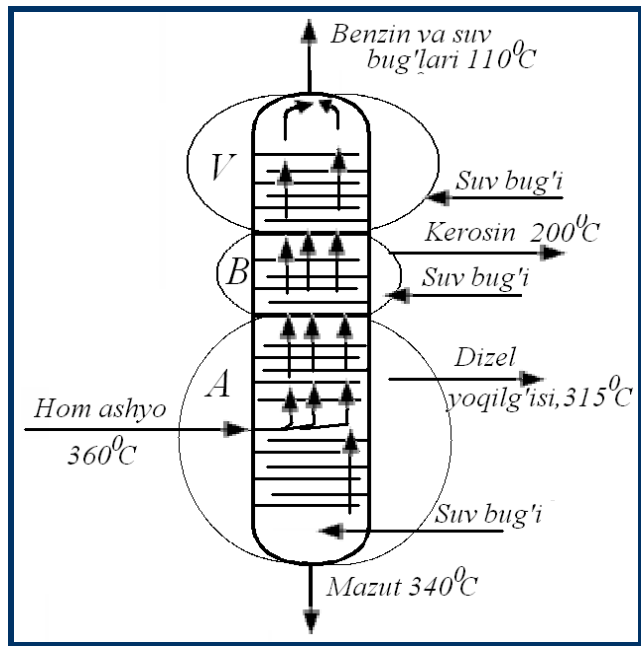
Колоннанинг материал баланси масса бирлигида ёки фоиз кўринишида ҳисобланиши мумкин. Мураккаб аралашмаларнинг ректификациясини матераил балансининг ҳисоби натижалари қўйидаги махсус жадвал кўринишида ёзиб чиқилади:

<i>Келган</i>				<i>Олинган</i>			
Маҳсулот	°С	% масс.	кг./соат	Маҳсулот	°С	% масс.	кг./соат
Хом ашё				Тепадан Ёнидан №1 №2 пастдан йўқотилган			
Жами				Жами			

1-расмда колоннанинг схемаси келтирилган.



2-расм. Колонна схемаси.



3-расм. Колоннани материал ва иссиqlik

Бу расмда: G -хом ашёнинг массаси, кг/соат; D -ректификатнинг массаси, кг/соат; R -қолдиқ, кг/соат.

Бир меъёрда ишлаётган колоннанинг материал балансини куйидагича ёзамиз:

$$G = D/R.$$

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

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

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

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

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

Колоннанинг иссиқлик баланси, колоннага келаётган ва ундан чиқиб кетаётган ҳамма иссиқликни ҳисобга олади. Колоннанинг устки юзасидан атрофга иссиқлик йўқолмайди деб фараз қилсак, у вақтда энергияни сақланиш қонунига асосан иссиқлик балансининг тенгламаси:

$$Q_h = GI_{ti}$$

Колоннага келаётган иссиқлик:

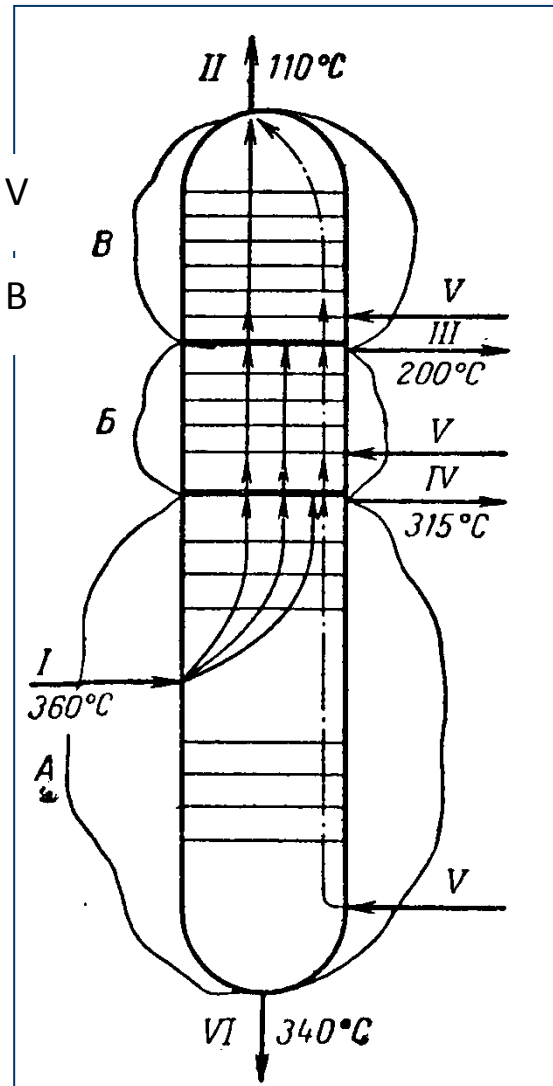
1) хом ашё билан, t_o – ҳароратгача иситилган (K_x, Vt ёки $кЖ/соат$):

$$Q_h = GI_{ti};$$

I_{ti} – хом ашёни энталпияси, $кЖ/кг$.

Суюқ моддаларнинг энталпияси деб, 1кг моддани $0^\circ C$ дан то керакли ҳароратгача иситиш учун зарур бўлган иссиқликни айтамыз (калория ёки жоул бирлигида).

Агар келаётган хом ашё қисман буғга айланган бўлса, у вақтда:



$$Q_h = G\bar{e}I_{ti}^n + G(1 - \bar{e}) I_{ti}^{\bar{n}}.$$

2) Колоннанинг пастки қисмига келаётган сув буғи ёки иситилган суюқлик билан ($K_{с.п.}, Vt$ ёки $кЖ/соат$).

Демак, колоннага келаётган умумий иссиқлик:

$$Q_{kel.} = G\bar{e}I_{ti}^n + G(1 - \bar{e}) I_{ti}^{\bar{n}} + Q_{s.p.}$$

Колоннадан кетаётган иссиқлик:

1) Ректификат буғлари билан ($K_D,$ $кЖ/соат$):

$$2) Q_D = DIt_D^n$$

3) Суюқ қолдиқ билан ($K_R,$ Vt ёки $кЖ/соат$):

$$Q_R = RI_{tR}^{\bar{n}}.$$

4) Колоннанинг устки қисмига қайтиб берилаётган суюқлик билан ($K_{i\delta}, Vt$ ёки $кЖ/соат$):

Колоннадан чиқиб кетаётган иссиқликни умумий миқдори:

$$Q_{kel.} = Q_D + Q_R + Q_{i\delta} = DIt_D^n + RI_{tR}^{\bar{n}} + Q_{i\delta}$$

Демак, иссиқлик балансининг тенгламаси:

$$G\bar{e}I_{ti}^n + G(1 - \bar{e}) I_{ti}^{\bar{n}} + Q_{s.p.} = DIt_D^n + RI_{tR}^{\bar{n}} + Q_{i\delta}.$$

ёки

$$G\bar{e}I_{ti}^n + G(1 - \bar{e}) I_{ti}^{\bar{n}} + Q_{s.p.} = DIt_D^n + RI_{tR}^{\bar{n}} + Q_{i\delta}.$$

\bar{e} – хом ашёни буғга айланган улуши (қисми);

$I_{ti}^n, I_{ti}^{\bar{n}}$ – хом ашёни колоннага келаётган ҳароратдаги буғ суюқлик қисмини энталпияси, $кЖ/кг$;

t_o – хом ашёнинг ҳарорати, $^\circ C$;

It_D^n – колоннанинг энг тепа қисмидаги ректификат буғларининг энталпияси, $кЖ/кг$;

$I_{tR}^{\bar{n}}$ – колоннанинг пастки қисмидаги суюқ қолдиқни энталпияси, $кЖ/кг$.

Масала. Ректификацион колоннага 360°Сгача иситилган нефт соатига 382600 кг (0,875) ва соатига 9580 кг сув буғи берилди (Р 0,3МПа, 400°С). Ректификация 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 суюқлига (орошение) миқдорини аниқлаш керак. Колоннанинг ишлаш схемаси 3-расмда берилган.

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

Иссиқлик балансини ҳисоблаётганда шуларни эътиборга олиш керак: келаётган сув буғининг умумий миқдоридан 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.

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

1. Бериладиган сув буғининг умумий миқдори 9580 кг. Бу миқдор ҳисобидан бензин сексиясига 1260 кг ва керосин сексиясига 1300 кг берилди:

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

Демак, колоннанинг пастки сексиясига бир соатда

$$9580 - 2560 = 7020 \text{ кг сув буғи берилар экан.}$$

2. Колоннадан олинadиган бензинни умумий миқдори 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 миқдордан 8600 кг колоннанинг пастки сексиясига сув буғи берилиши ҳисобига нефтдан буғ ҳолида ажралиб чиқар экан.

Демак, колоннага келаётган нефтдан:

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

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

$$62900 - 9000 = 53900 \text{ кг дизел ёқилғиси буғ ҳолида ҳосил бўлади.}$$

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

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

У вақтда колоннага келаётган нефтнинг таркибида суяқ ҳолдаги мазутнинг миқдори:

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

6. Колоннадан олинадиган энгил фраксияларнинг умумий миқдори:

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

7. Колоннадан олинадиган суяқ ҳолдаги мазутнинг миқдори:

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

Бу миқдорларни жадвалларга қўйиб чиқамиз ва уларнинг энталпияларини аниқлаймиз.

8. Адабиётдан юқорида кўрсатилган нефт маҳсулотларини ва сув буғини берилган ҳароратларидаги 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:

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

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:

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

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

Бу “тўйинтириш” билан қуйидаги иссиқлик миқдорини ҳисоблаш керак:

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

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

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

Бунинг учун керак бўлган тўйинтириш миқдори:

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

И. Дизел ёнилгиси секциясининг иссиқлик баланси (1- расми А қисми)

Маҳсулот	Келган				Маҳсулот	Олинган			
	⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с		⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с
Хом ашё	360								
Буғ ҳолидаги фраксиялар:					Буғ ҳолидаги фраксиялар:	315			
Бензин	-	23400	1140	26676000	Бензин	-	28800	1044	3006700
Керосин	-	52600	1127	59438000	Керосин	-	61200	1021	62424000
дизел ёқилғиси	-	53900	1090	58751000	дизел ёқилғиси	-	62900	985	61960000
Суюқ ҳолда мазут	360	252700	865	218586000	Суюқ ҳолда мазут	340	229700	795	182612000
Сув буғи	400	7020	3268	22941000	Сув буғи	315	7020	3097	21741000
Жами		386392000			Жами		358690000		

Дизел ёнилгиси секциясининг иссиқлик баланси (2- расми А қисми)

Маҳсулот	Келган				Маҳсулот	Олинган			
	⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с		⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с
Хом ашё	315								
Буғ ҳолидаги фраксиялар:					Буғ ҳолидаги фраксиялар:	200			
Бензин	-	28800	1044	30067000	Бензин	-	28800	763	2197400
Керосин	-	61200	1021	62424000	Керосин	-	61200	741	45349000
дизел ёқилғиси	-	62900	985	61960000	Суюқ ҳолда дизел ёқилғиси	315	62900	740	4654600
Сув буғи: колоннанинг пасти	315	7020	3097	21741000					
ён томнонидан	400	1300	3268	4248000	Сув буғи	200	8320	2891	24045000
Жами		180440000			Жами		137914000		

Дизел ёнилгиси секциясининг иссиқлик баланси (2- расми В қисми)

Маҳсулот	Келган				Маҳсулот	Олинган			
	⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с		⁰ С	кг/с	кДж/кг	кДж/с
Хом ашё									
Буғ ҳолидаги фраксиялар:	200				Буғ ҳолидаги бензин фраксиси:	110	28800	564	16243000
Бензин	-	28800	763	21974000					
Керосин	-	61200	741	45349000	Суюқ ҳолидаги керосин	200	61200	460	45349000
Сув буғи: колоннанинг пасти	200	8320	2891	24045000	Сув буғи	110	9580	2709	25866000

ён томнонидан	400	1260	1260	4118000					
Жами	95486000			Жами	70261000				

2 -амалий машғулот: Нефт ва газ кимёси

(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 фракциялариасосида уларинг таркибини мақсадли реформасини амалга ошириб улар асосида юқори октанли кўрсаткичига эга бўлган автомобил бензинларини олиниши ва қўлланилиши.

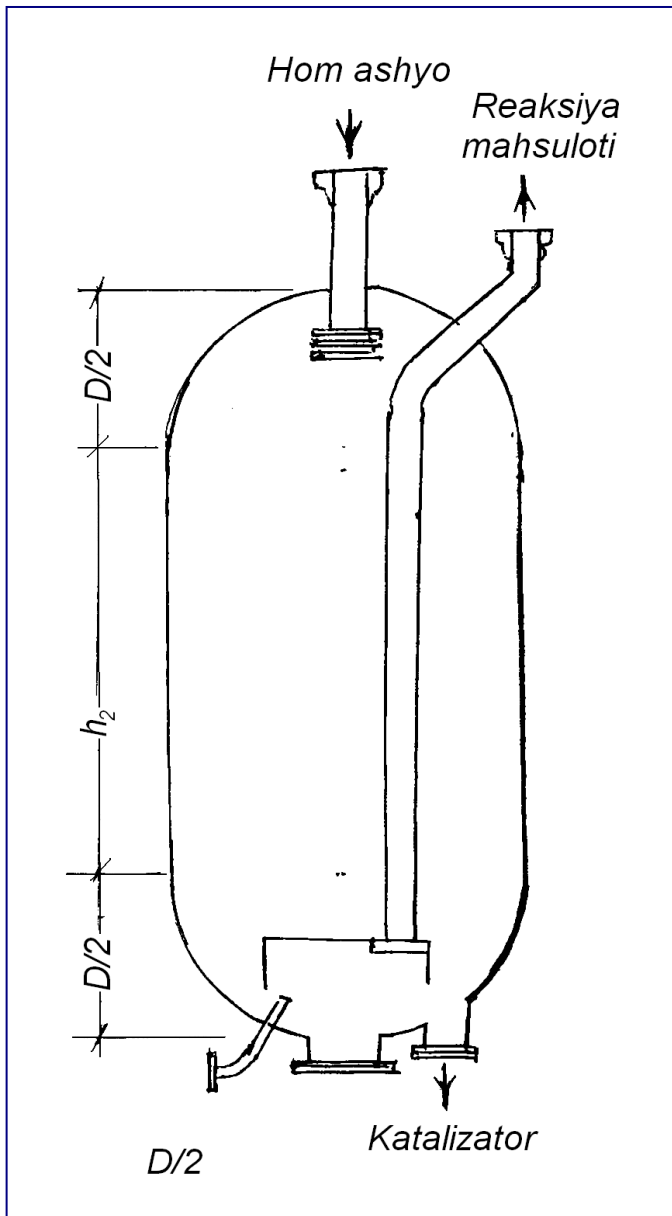
Материал ва иссиқлик ҳисоблари. Калонналар бир хил меёрда ишлаши. Кетаётган хом-ашё ва иссиқлик оқимларининг йиғиндиси. Тенг бўлган шароитлар учун қўлланилади.

Ҳозирги вақтда 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.

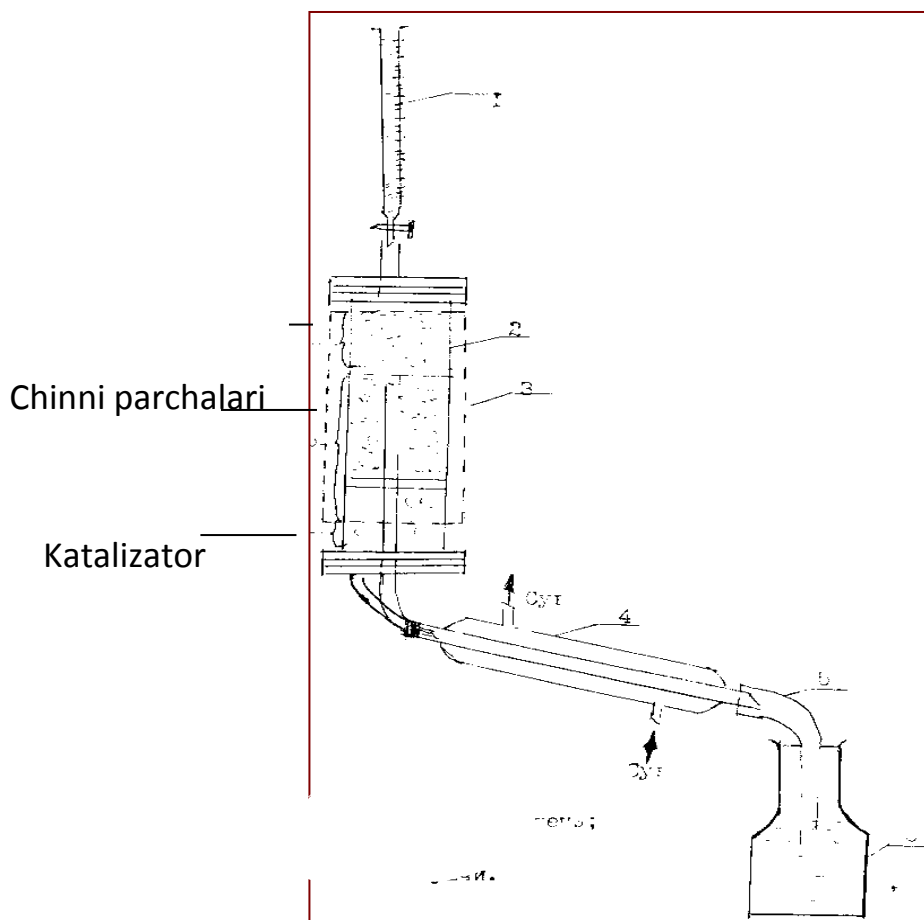
Маълумки нефтдан олинган бензин фраксияси асосан паст октанлидир. Каталитик риформинг натижасида бу фраксиядан октан сони (мотор усули билан аниқланганда) 80-90 (МУ)га тенг ёки бўлмаса тадқиқот усули билан аниқланганда 90-100 (ИУ) га тенг бензин компоненти олинади. Олинган катализатнинг миқдори хом ашёга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

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

Каталитик риформинг қурилмаларининг асосий ускуналарида бири риформинг реакциялари содир бўладиган реакторлардир. Реакторлар – думалоқ вертикал шаклдаги аппаратлардир (расмга қаранг).



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



3-rasm (b). Laboratoriyada ishlatiladigan 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. Берилаётган 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 қилади.

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.

Қурилма реакторларининг ўлчамлари қуйидагича 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, $\text{м}^3/\text{с}$;

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

2. Ҳом ашё ва айланиб юрувчи водородли газ аралашмасини реактор шароитидаги ҳажмини ҳисоблаймиз (V_{ap} , $\text{м}^3/\text{сек}$).

3. Реакторнинг кўндаланг кесим юзасини аниқлаймиз. (Φ , м^2);

$$F = \frac{V_{ad}}{U}$$

У- аралашмани реактордаги ҳаракатни тезлиги, $\text{м}/\text{с}$.

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 (h_k , м):

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

Риформинг жараёнининг реакциялари бир меъёردа боришини таъминлаш учун катализаторни реакторларга қуйидагича жойланади: биринчи реакторга умумий миқдорини 15% , иккинчисига 30% ва учинчисига 55%. Учала реакторларни ўлчамлари бир хилдир. Масалан, учинчи реакторга жойланган катализаторнинг баландлиги (x_1^{II} , м) қуйидагича аниқланади.²⁹

$$h_1' = h_k \cdot 0,55$$

Учинчи реакторнинг цилиндр қисмини баландлигини (x_2^{II} , м) қуйидагича аниқлаймиз:

$$h_2' = \frac{h_1' \cdot 3}{2}$$

Реакторнинг умумий баландлигини (X^{II} , м) топилади:

$$H' = h_2' + D$$

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

Қолган иккита реакторларнинг ўлчамларини учинчи реакторнинг ўлчамларига тенг деб қабул қиламиз.

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

Берилган шартлар:

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

5. Ҳом ашё парларини ва айланиб юрувчи водородли газнинг реакторни кўндаланг юзаси бўйича ҳарактининг тезлиги $U = 0,5 \text{ м/с}$

Масаланинг йечими:

1. Ҳом ашё бўғларининг ҳажмини қуйидаги формула билан топамиз:

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

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 бўғларини ҳажми:

$$v_{xom}^{480} = 22,4 \cdot \frac{(480 + 273) \cdot 0,101}{273 \cdot 2,04 \cdot 3600} \cdot 0,8 \cdot \frac{960000}{24 \cdot 116} = 0,102 \text{ м}^3/\text{с}$$

2. Айланиб юрувчи водородли газнинг ҳажмини топамиз:

$$v_{a.z.}^{480} = \frac{(480 - 273) \cdot 1 \cdot 0,101}{273 \cdot 2,04 \cdot 3600} \cdot v_x^{20} \cdot 1000 = \frac{753 \cdot 0,101}{273 \cdot 3600 \cdot 2,04} \cdot \frac{960000}{745 \cdot 24} \cdot 1000 = 1,34 \text{ м}^3/\text{с}$$

3. Реактордаги катализаторнинг умумий ҳажмини аниқлаймиз:

$$v_{p.k.} = \frac{v_x}{\omega} = \frac{960}{24 \cdot 0,745 \cdot 1,6} = 34 \text{ м}^3$$

Реакторнинг кўндаланг юзасини аниқлаймиз:

$$F = \frac{v_{ap}}{U} = \frac{v_{xom}^{480} + v_{a.z.}^{480}}{U} = \frac{0,102 + 1,34}{0,5} = 2,8 \text{ м}^2$$

5. Реакторни диаметрини ҳисоблаймиз:

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

6. Ҳамма реакторлардаги катализаторнинг баландлиги

$$h_k = \frac{v_{p.k.}}{F} = \frac{34}{2,8} = 12 \text{ м}$$

7. Реакторларнинг сонини учта деб қабул қиламиз. Катализатор реакторларга 1:2:4 мутаносибликда жойлаштирилади. У вақтда учинчи реактордаги катализаторнинг баландлиги:

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

Реакторнинг цилиндр қисмини баландлиги:

$$h_2 = \frac{h'_1}{2} = \frac{4,8 \cdot 3}{2} = 7,2 \text{ м}$$

Реакторнинг умумий баландлиги

$$H' = h'_2 + D = 7,2 + 2 = 9,2 \text{ м.}$$

МАСАЛА ВАРИАНТЛАРИ

№	Қуввати 1 суткада	Бензин фраксияси	Зичлиги D_4^{20}	М	$T_{кр}^{0}C$	$P_{кр}$ мпа	реактордаг и босим	реактордаг и харорат	Хом ашёнинг	$U = \frac{M}{c}$
1	950	80- 180 ⁰ C	0,742	11 8	57 1	2,8	2,05	481	1,5	0,4
2	955	80- 180 ⁰ C	0,748	11 9	57 5	2,9	2,07	485	1,4	0,55
3	970	80- 180 ⁰ C	0,746	12 0	57 8	2,77	2,08	483	1,56	0,7
4	975	80- 180 ⁰ C	0,747	12 1	58 0	2,85	2,1	486	1,77	0,8
5	945	80- 180 ⁰ C	0,750	12 4	58 1	2,9	2,9	488	1,44	0,9
6	980	80- 180 ⁰	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 сохага тегишли амалий масалаларни ечишда кўникма хосил қилиш учун мустақил таълим тизимига асосланиб, кафедра ўқитувчилари раҳбарлигида, мустақил иш бажаради. Бунда улар кўшимча адабиётларни ўрганиб ҳамда интернет сайтларидан фойдаланиб илмий маърузалар тайёрлайдилар, амалий машғулот мавзусига доир уй вазифаларини бажарадилар.

Мустақил ишни тайёрлашда муайян фаннинг хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда 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 жараёнида 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 университетидида амалий вазиятлардан иқтисодий бошқарув фанларини ўрганишда фойдаланиш тартибида қўлланилган. Кейсда очик ахборотлардан ёки аниқ воқеа-ҳодисадан вазият сифатида таҳлил учун фойдаланиш мумкин. Кейс ҳаракатлари ўз ичига қуйидагиларни қамраб олади: Ким (Who), Қачон (When), Қерда (Where), Нима учун (Why), Қандай/ Қанақа (How), Нима-натижа (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 гуруҳда ишлаш; ✓ муаммоларни долзарблик иерархиясини аниқлаш; ✓ асосий муаммоли вазиятни белгилаш
3-босқич: Кейсдаги асосий муаммони таҳлил этиш орқали ўқув топшириғининг ечимини излаш, ҳал этиш йўллари ишлаб чиқиш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ✓ муқобил ечим йўллари 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 гуруҳда 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 крекинг ва пиролизи.

2. Нефть фракцияларидан қолдик олтингутурт бирикмалари миқдорини 0,00001 қисмгача камайтириш.

3. Нефть маҳсулотлари асосидаги ёқилғиларни таркибидаги конденсирланган ароматик бирикмалар миқдорини 1 % масс. гача камайтириш.

4. Нефтни иккиламчи қайта ишлаш жараёнида қўлланиладиган катализаторлар таркибидаги қимматбаҳо металл бирикмалар асосидаги актив компонентлар миқдорини 20 % дан 12 % камайтиришга эришиш.
5. Нефтни қайта ишлашдаги каталитик жараёнларни катализаторларни стационар замонавий суспензия ҳолатида эксплуатация ҳолатига ўтиш.

Кейсни бажариш босқичлари ва топшириқлар:

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

Муаммо тури	Келиб чиқиш сабаблари	Ҳал этиш йўллари

VI. МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ

Тингловчи мустақил ишни муайян модулни хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги шакллардан фойдаланиб тайёрлаши тавсия этилади:

- меъёрий ҳужжатлардан, ўқув ва илмий адабиётлардан фойдаланиш асосида модул мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича маърузалар қисмини ўзлаштириш;
- автоматлаштирилган ўргатувчи ва назорат қилувчи дастурлар билан ишлаш;
- махсус адабиётлар бўйича модул бўлимлари ёки мавзулари устида ишлаш;
- тингловчининг касбий фаолияти билан боғлиқ бўлган модул бўлимлари ва мавзуларни чуқур 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	<p>фраксиясида → би ва трисиклик углеводородлар бор.</p> <p>Нефтни ҳайдашда 350°C дан юқорида чиқувчи фраксия таркиби кам ўрганилган. Бунда молекуляр оғирлиги 300-1000 болган моддалар ҳайдалади.</p>	<p>a fraction of petroleum that was initially sought as an illuminant in lamps; a precursor to diesel fuel</p>
Термик крекинг	<p>кимёвий жараён бўлиб, юқори температура ва босим таъсирида, маълум τ ичида боради. Бунда углеводородлар бир вақтни ўзида, парчаланиш, бошқа гуруҳга ўтиш, зичланиш каби реакциялар буриши мумкин.</p>	<p>the thermal processes by which the constituents of petroleum are converted to lower molecular weight products.</p>
Пиролиз	<p>асосан – газ ҳолатдаги тўйинмаган углеводородлар, метилен, этиленни олишда ишлатилади.</p>	<p>exposure of a feedstock to high temperatures in an oxygen-poor environment</p>
Этилен	<p>синтетик каучук, этил спирти ва бошқа органик моддалар олишда ишлатилади.</p>	<p>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)</p>
Алканлар	<p>Алканлар учун C—C боғни узилиши билан қолдиқларни тойинтириши ва гидроизомерлаши характерлидир:</p>	<p>hydrocarbons that contain only single carbon–hydrogen bonds. The chemical name indicates the number of carbon atoms and ends with the suffix “ane”</p>
Газоконденсат	<p>таркибида кўп миқдорда метан, ҳамда нефтни бензин, керосин, айрим ҳолатларда дизел фраксиясига кирувчи юқори молекулали</p>	<p>fuel for the internal combustion engine that is commonly, but improperly, referred to simply as</p>

	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 чидамлилиқ 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 м/с (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 тенг, 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	метилсиклопентадиентрикарбонил марганес (СО) ₃ MnC ₅ H ₄ CH ₃ (МСТМ): 1 кг га 0,05 – 0,25 грамгача кўшилади	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 халқ хожалиги учун зарур болган суний тола, оғитлар, полимер моддалар, каучук ва бошқа маҳсулотлар билан тўлик 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>