

66
g 14

LAYEV, S.F. FOZILOV, T.B. TO'RAYEV,
B.N. HAMIDOV, R.N. RAJABOV, N.SH. MUXTOROV

UGLEVODORODLI GAZLARNI KIMYOVIIY QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI



**S.A.G'aybullayev, S.F.Fozilov, T.B.To'rayev,
B.N.Hamidov, R.N.Rajabov, N.Sh.Muxtorov**

UGLEVODORODLI GAZLARNI KIMYOVIIY QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI

Darslik

**"DURDONA NASHRIYOTI"
BUXORO - 2021**

UO'K 547:66(075)

BBK 24.2:35.61я7

G 14

Uglevodorodli gazlarni kimyoviy qayta ishlash texnologiyasi. Darslik/S.A.G'aybullayev, S.F.Fozilov, T.B.To'rayev, B.N.Hamidov, R.N.Rajabov, N.Sh.Muxtorov. – O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi – T.: "Durdona nashriyoti", 2021. – 408 b.

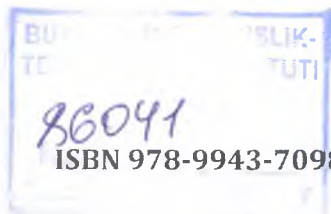
Taqrizchilar:

Sharipov M.Z. – Buxoro muhandislik-texnologiya instituti professori, t.f.d.

Amonov M.R. – Buxoro Davlat universiteti Kimyo kafedrası professori, t.f.d.

Mazkur darslikda uglevodorodli gazlarni keraksiz komponentlardan tozalash, nordon komponentlarni bartarafash, gazlar aralashmasini individual komponentlarga ajratish va ajratilgan komponentlarni chuqur qayta ishlash hisobiga ulardan xalq xo'jaligining turli sohalariga mo'ljallangan mahsulotlar ishlab chiqarish va sintetik yoqilg'ilar sintez qilish texnologiyalari bayon etilgan. Darslikda keltirilgan texnologik tizimlar gazni qayta ishlash va gazkimyo sanoatining zamonaviy ilg'or texnologiyalari asosida izohlangan bo'lib, u bakalavriatning 5320400 – "Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha)", 5321300 – "Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi", 5321400 – "Neft gaz kimyo sanoati texnologiyasi", 5322200 – "Gazni chuqur qayta ishlash texnologiyasi", 5322300 – "Plastmassani qayta ishlash texnologiyasi" ta'lim yo'nalishi talabalariga "Uglevodorodli gazlarni kimyoviy qayta ishlash texnologiyasi" fanidan darslik sifatida tavsiya etiladi.

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2021-yil 1-martdagi № 110-sonli qaroriga muvofiq chop etishga ruxsat berildi.



ISBN 978-9943-7098-5-0

© "Durdona" nashriyoti, 2021

Kirish

Insoniyatning progressiv tarzda o'sib borayotgan ehtiyojlari-ga ko'ra tabiiy uglevodorodli resurslar sarfining keskin oshishi energetika zaxiralarining kamayib borishi xavfini yuzaga keltirib, energetik xom ashyolardan oqilona foydalanishni taqazo etish bilan birga atrof-muhitga zarar keltirmaydigan muqobil energiya manbalarini izlab topish va ularni qo'llash yo'nalishida amalga oshiriladigan asosiy vazifalarning dolzarbligini oshiradi. Shu sababli ekologiyaga antropogen ta'sirni kamaytirish va yuqori sifatli tovar mahsulotlar ishlab chiqarish hamda neft va gaz sanoatida resurs va energiya tejamkor texnologiyalarni joriy qilish jadal amalga oshirilmoqda.

O'zbekiston Respublikasining yoqilg'i-energiya ta'minoti-da gaz sanoati muhim ahamiyat kasb etib, uning ulushi 80 % ni tashkil etadi. Dunyoda tabiiy gaz qazib olish sur'ati bo'yicha 14-o'rinni egallagan yurtimizning iqtisodiyotida gazni qayta ishlash sanoatining o'rni beqiyosdir. O'zbekiston polimer va tabiiy gaz bo'yicha Markaziy Osiyodagi asosiy eksportyor sanaladi. O'zbek gazining eksport salmog'i Xitoyga *8 mlrd. kub metr*, Rossiyaga *4,5 mlrd. kub metr*, Qozog'istonning janubiy hududlariga *2,5 mlrd. kub metr*, Markaziy Osiyoning boshqa davlatlariga *500 – 550 mln. kub metr*ni tashkil etadi.

Gazni qayta ishlash va iste'molchilarga uzatishda tovar gazning sifat ko'rsatkichlari bo'yicha qat'iy me'yorlar o'rnatilishi gazni tayyorlash va tozalash qurilmalarida texnologiyalarni modernizatsiyalash va rekonstruksiya qilinishi, gazli xomashyo tarkibidagi nordon komponentlar miqdorini xalqaro standartlar talablariga qadar kamaytirish, gazlarni tozalash tizimini ta-

komillashtirish hisobiga tayyorlanadigan tovar gaz tannarxini kamaytirish, gazlarni tozalash va quritish jarayonlarida qo'llaniladigan sorbentlar, ingibitorlar va boshqa turdagi reagentlarni mahalliyashtirish talab etiladi.

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

Mazkur siyosatning huquqiy asoslari ijtimoiy-iqtisodiy rivojlanishni jadallashtirish, xalqning turmush darajasi va daromadlarini oshirish uchun har bir hududning tabiiy, mineral xom ashyo, sanoat, qishloq xo'jaligi, turistik va mehnat salohiyatidan kompleks va samarali foydalanishni ta'minlash kabi vazifalar O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning besh ta ustuvor yo'nalishi bo'yicha Harakatlar strategiyasining III bo'lim «Iqtisodiyotni rivojlantirish va liberallashtirishning ustuvor yo'nalishlari»da o'z aksini topgan. Bu boradagi amalga oshirilayotgan siyosatning amaldagi yorqin ifodasi sifatida yurtimizda transport sohasi uchun toza ekologik kelajak ta'minlash maqsadida barpo etilayotgan ekologik toza energoresurslar ishlatiladigan kelajak sari "OLTIN YO'L GTL" loyihasi – jonajon diyorimiz iqtisodiyotining o'sishi va rivojlanishiga o'z hissasini qo'shuvchi, GTL yo'nalishida faoliyat yuritayotgan dunyodagi eng ilg'or korxonalardan biri bo'lishi shubhasiz. Tabiiy va yo'ldosh gazlardan tejamkorlik bilan foydalanish asosida yangi mahsulotlarni ishlab chiqarish istalgan neft va gazni qayta ishlash korxonasining asosiy maqsadlaridan biri hisoblanadi.

Shunga ko'ra, neft va gaz kimyosi sanoati tarmoqlarini tubdan isloh qilish, undagi mavjud xom ashyoni samarali qayta ishlash texnologiyalarini joriy qilish maqsadida mavjud texnologiyalarning zamonaviy, energiya va resurs tejamkor hamda

chiqindisiz texnika va texnologiyalar bilan bosqichma-bosqich almashtirishni talab qiladi.

Hozirgi kunda mamlakatimizga davlat va xususiy ishlab chiqarish korxonalari ko'pgina xom ashyo resurslarini xorijdan valyuta evaziga import qilishadi. Bu o'z navbatida mahsulot tannarxining qimmatlashishiga va ishlab chiqarish unumdorligining beqarorligiga olib keladi. Bundan tashqari, tabiiy uglevodorod manbalarining narxlari jahon bozorida doimiy ravishda o'zgarib turishi kabi sabablar ham import xom ashyolarga asoslanib ishlaydigan ko'pchilik korxonalarni qiyin ahvolga solib qo'ymoqda.

Gazlarning yonish issiqligini kamaytirib, uning ekspluatatsion xossalarini yomonlashtiradigan, gazlarni tashish, saqlash, qayta ishlash va foydalanish qurilmalari, jihozlari hamda quvuruzatkichli kommunikatsiyalarga korrozion tajovuzkor tavsifga ega, aksariyat katalizatorlarni zaharlovchi, ekologiyaga salbiy ta'sir ko'rsatib inson hayotiga jiddiy xavf tug'diruvchi nordon komponentlardan gazlarni tozalash va uni bartaraf qilish gazni qayta ishlash sanoatining asosiy masalalaridan sanaladi.

Uglevodorodli gazlarni kimyoviy qayta ishlash – nordon komponentlardan tozalangan va talab darajasida quritilgan uglevodorodli gazlar nafaqat yoqilg'i energetika sohasida, balki gazlarning individual komponentlari kimyoviy sintez texnologiyalari uchun muhim xom ashyo sifatida qo'llash, gazlarni chuqur qayta ishlash va uning asosida xalq xo'jaligining turli sohalari uchun zarur anjomlar va mahsulotlar ishlab chiqarish bo'g'inlarini uyg'unlashtiradi.

1-§. Uglevodorodli gazlarning tarkibi, fizik-kimyoviy xossalari

Uglevodorodli konlar tasnifi

Tabiiy gazlar qanday konlardan olinayotganligiga qarab ularning quʻyidagi tasnifi mavjud:

1. Sof gaz konlaridan olinadigan tabiiy gazlar. Bunday gazlarda suyuq holdagi uglevodorodlar deyarli boʻlmaydi va bu gazlar «quruq gazlar» deb yuritiladi.

2. Neft bilan birga olinadigan yoʻldosh gazlar. Yoʻldosh gaz neftning tarkibida erigan tabiiy gaz boʻlib, qatlamda va quduq ichida neft harakatlanib yer yuziga koʻtarilish davomida undan ajralib chiqadi. Shuning uchun ham yoʻldosh gaz tarkibida quruq gazlar (ayniqsa, metan) kamroq boʻlib, propan, butan kabi uglevodorodlar koʻproq boʻladi.

3. Gazkondensat konlaridan olinadigan tabiiy gazlar. Bu gazlar quruq gaz bilan suyuq holatdagi kondensatlar aralashmasidan iborat boʻladi. Har uch guruhdagi gazlar asosan metan – pentan ($C_1 - C_5$) komponentlarining miqdori bilan farq qiladi.

Neft va gazning asosiy tarkibiy qismini uglevodorodlar tashkil qilib, ular qatlam sharoitida suyuqlik, gaz yoki aralashma holatida uchrashi mumkin. Bu holat qatlamdagi boshlangʻich bosim va haroratga, shuningdek uglevodorodlarning fizik-kimyoviy xossalriga bogʻliq. Odatda qatlamning yuqori qismida, yaʼni gumbazi va gumbaz atrofida, gaz holatidagi eng yengil uglevodorodlar joylashadi, qatlamning oʻrta qismida esa gaz va kondensat aralashma holatda joylashadi, qatlamning pastki qismida ogʻir uglevodorodlar, yaʼni neft joylashadi. Koʻp hollarda uglevodorod konlarining qatlam chekkalari va ostini suv egalagan boʻladi.

Uglevodorodlarning qatlamda joylashishi har doim bir xil boʻlavermaydi. Masalan, qatlam bosimi juda katta boʻlsa, gaz holatidagi uglevodorodlar suyuq holatidagi uglevodorodlar tarki-

bida to'liq erigan holda uchrashi mumkin. Umuman olganda uglevodorodlarning qatlam ichida joylashishi ularning zichligiga, fizik holatlariga, qatlam bosimi va haroratiga bog'liq bo'lib turli holda uchrashi mumkin.

Uglevodorodlarning qatlamda joylashishiga qarab tuzilgan tasniflari juda ko'p bo'lib, har bir keltirilgan tasnifning o'z yutuqlari va kamchiliklari mavjud. Uglevodorodlarning qatlamda qanday holatda joylashishiga qarab berilgan birinchi tasnif I.O.Brod tomonidan 1941-yilda e'lon qilingan. Shundan keyin to hozirgi vaqtgacha ko'plab olimlar uglevodorod konlarining har turdagi tasnifini ishlab chiqdilar. Ana shunday tasniflar ichida keng qo'llaniladigani V.N.Samarsevning uglevodorod uyumlari tasnifidir. Unga ko'ra uglevodorod uyumlarini gaz va suyuqlik holatidagi egallagan hajmlari nisbati bilan tasniflagani eng maqbul deb topilgan. Bu tasnif bo'yicha hajmlar nisbati

$$V_0 = \frac{V_g}{V_g + V_n} \text{ ifoda orqali aniqlanib, bunda:}$$

V_g - gaz holatdagi uglevodorodlar egallagan hajm;

V_n - suyuq holatdagi uglevodorodlar egallagan hajm.

V.N. Samarsev bo'yicha uglevodorodlar konlarining tasnifi quyidagicha:

1. Sof gaz konlari. Bunday konlarning qatlamlarida faqat gaz holatdagi uglevodorodlar to'planadi (1.1.a-rasm), ya'ni $V_0=1,0$.

2. Neft hoshiyali gaz konlari. Bunday konlarda sof gaz holatidagi uglevodorodlar umumiy uglevodorodlar hajmining 34 qismidan ko'prog'ini tashkil qiladi, ya'ni $1 > V_0 > 0,75$ bo'ladi (1.1.b - rasm).

3. Neftli gaz konlari. Bunday konlarda gaz holatidagi uglevodorodlar ko'proq va suyuq holatidagilari kamroq hajmni egallaydi, ya'ni $0,75 > V_0 > 0,50$ bo'ladi (1.1.v-rasm).

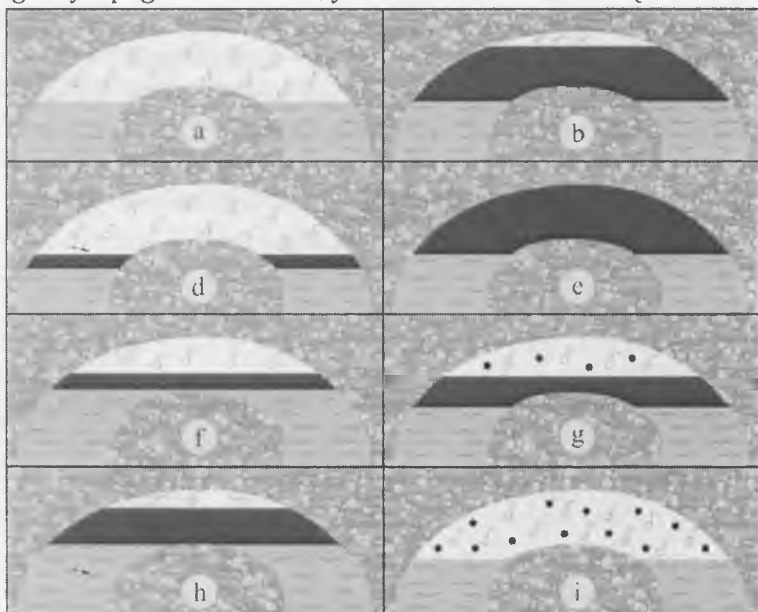
4. Gazli neft konlari. Bunday konlarda gaz holatidagi uglevodorodlar suyuq holatdagi uglevodorodlarga nisbatan kamroq hajmni egallaydi, ya'ni $0,50 > V_0 > 0,25$ bo'ladi (1.1.g-rasm).

5. Gaz do'ppili neft konlari. Bunday konlarda sof gaz holatidagi uglevodorodlar umumiy kon hajmining $1/4$ qismidan kamroq, ya'ni $V_0 < 0,25$ bo'ladi (1.1.d-rasm).

6. Sof neft konlari. Bunday konlarda erkin holda gaz holatidagi uglevodorodlar uchramaydi (1.1.e - rasm).

7. Neft-gazkondensat konlar. Bunday konlarda uglevodorodlarning uch turi gaz, kondensat va neft har xil miqdordagi nisbatlarda uchrashi mumkin (1.1.j-rasm).

8. Gaz-kondensatli konlar. Bunday konlar gaz konlarining bir turi bo'lib, unda gazsimon uglevodorodlar tarkibida erigan holdagi suyuq uglevodorodlar, ya'ni kondensat bo'ladi (1.1.z-rasm).



1.1-rasm. Uglevodorod konlarining gaz va neft uyumlarining joylashishi bo'yicha tasnifi.
Gazlarning tarkibi va tasnifi

Keltirilgan tasnifdan ko'rinib turibdiki, uglevodorodlarning joylashish holatiga qarab konlarning ko'rinishi har xil bo'lar

ekan. Demak, ularni loyihalashtirish, ishlash va ishlatish jara-
yonlari ham har xil bo'ladi. Shuning uchun uglevodorod koni
topilgandan keyin u avvalo qaysi turdagi neft yoki gaz koniga
mansub ekanligi aniqlanadi va shunga ko'ra loyihalash ishlari
olib boriladi.

Mamlakatimizda yer ostidan olinayotgan gazlarning 70 % ga
yaqini sanoatda yonilg'i va xom ashyo sifatida ishlatiladi, 20 %
ga yaqini elektroenergiyani ishlab chiqarish uchun yonilg'i sifa-
tida foydalaniladi.

Hozirgi vaqtda tabiiy gazlar yer ostidan olingandan so'ng
konlarda qayta ishlanib, ularni tovar gaz holiga keltiriladi, shu
bilan birga, undan etan, propan, butan, izobutan gazlari, oltin-
gugurt, merkaptanlar, gazokondensat, hatto motor yonilg'ilari
ishlab chiqariladi.

Tabiiy gazlar uglevodorod va nouglevodorodlar birikmasi-
dan tashkil topgan bo'lib, ular qatlamda sof gaz holda, neft va
suv tarkibida erigan holda uchrashi mumkin. Tabiiy gazlarning
umumiy ko'rinishi C_nH_{2n+2} ifodasi bilan aniqlanib, metan gomo-
loglari qatoridan tashkil topgan bo'ladi.

Tabiiy gazlar tarkibida nouglevodorod gazlardan azot (N_2),
uglerod (IV) oksidi (CO_2), vodorod sulfid (H_2S), inert gazlardan
argon (Ar), geliy (He), kripton (Kr), ksenon (Xe) va merkaptan-
lar (RSH) bo'lishi mumkin.

Tabiiy gaz tarkibiga kiruvchi metan gomologlari C_1 dan C_4
gacha bo'ladi (ya'ni quyidagilar metan- CH_4 , etan- C_2H_6 , pro-
pan- C_3H_8 , butan- C_4H_{10}). Demak C_5 dan C_9 gacha suyuq moddalar,
 C_{10} - C_{20} quyuq va C_{20} dan yuqorilari esa qattiq moddalar hisob-
lanadi. Tabiiy gaz tarkibida eng yengil suyuq, karbonsuvchilar
erigan holda ham uchrashi mumkin). Shuningdek, tabiiy gaz tar-
kibida eng yengil suyuq, uglevodorodlar erigan holda ham uch-
rashi mumkin. Bular C_5 dan C_9 gacha bo'lib, ular «kondensat»
deb ataladi. Tarkibida erigan kondensat bor bo'lgan tabiiy gaz
konlari «gazkondensat konlari» deyiladi.

Tabiiy gazlar qanday konlardan olinayotganligiga va tarkibidagi komponentlarning miqdoriga qarab tasniflanadi.

Gazlar organik sintez jarayonlari uchun asosiy va kerakli xom ashyodir. Bundan tashqari ular issiqlik va energiya manbaidir. Sintetik-kauchuklarning turlari, spirtlar, motor yoqilg'ilarining ayrim komponentlari, erituvchilar, sifatli qorakuya, sintetik moy, tolalar, smolalar, plastmassalar va boshqa ko'pgina sintetik moddalar hozirgi vaqtda gazlardan (uglevodorodlardan) olinmoqda.

Gazlar ikkiga – tabiiy va sun'iy (neftda qayta ishlash gazi) ga bo'linadi. Qayerdan qazib olinayotgani va usuliga ko'ra tabiiy gazlar tabiiy, yo'ldosh va gazokondensat konlari gazlariga bo'linadi.

Tabiiy gaz – bu nefti bo'lmagan toza uglevodorod gazi.

Yo'ldosh gaz – neft bilan birga chiquvchi gaz. Chuqurlikda va katta bosimda gazlar neftda erigan bo'ladi.

Gazokondensat konlari gazlari – chuqurlikda gaz suyuq neft uglevodorodlari bilan to'yingan bo'ladi. Yuzaga chiqishi bilan suyuq faza gaz fazasidan oson ajraladi.

Tabiiy gazlar – asosan past molekulali parafin uglevodorodlaridan tashkil topgan. Ularda yuqori molekulali uglevodorodlar bo'lmaganligi sababli ular quruq gaz guruhiga kiradi.

Gazokondensatlar – tarkibida ko'p miqdorda metan, hamda neftning benzin, kerosin, ayrim holatlarda dizel fraksiyasiga kiruvchi yuqori molekulali uglevodorodlar bo'ladi.

Yo'ldosh gazlar yengil benzin (gaz benzini) olishning asosiy manbaidir.

Tabiiy gazlarda nouglevodorod: H_2S , N , SO_2 , suv bug'i va boshqa qo'shimchalar ham bo'lishi mumkin.

Neffni qayta ishlash vaqtida (turli uglevodorodlar fraksiyalariga ajratish – destruksiya) hosil bo'lgan gazlar – sun'iy gazlardir.

Masalan: termik va katalitik kreking, pirolizlar. Mazut termik krekinglanganda etilen, propilen, butilenlar miqdori ko'p bo'la-

di. Katalitik kreking vaqtida izobutan ko'p miqdorda chiqadi. Piroliz jarayonida esa etilen ko'p miqdorda chiqadi.

Past bosim ostida boruvchi kreking vaqtida gazlarning hosil bo'lishi kamayadi, piroliz vaqtida esa ortadi. Piroliz jarayonida reaksiyaga kirishishi yuqori bo'lgan olefin uglevodorodlari ko'p ajraladi. Shu sababli organik sintez uchun bu jarayon (piroliz) ahamiyatlidir.

Sun'iy gazlarda uglevodorod bo'lmagan N_2 , H_2S , COS , CO qo'shimchalari ham uchraydi. Shu boisdan gazlar yuqorida keltirilgan uglevodorodlar bo'lmagan qo'shimchalardan tozalanadi.

Gazlardan olinadigan (organik sintez uchun) xom ashyo sifatiga ta'sir etuvchi ortiqcha qo'shimchalar gaz tarkibidan chiqariladi, ya'ni tozalanadi. Tozalash jarayonlari ko'p bosqichli bo'lib, murakkabdir. Gazlarni H_2S dan tozalash: quruq va suyuq holatdagi ko'rinishlarga bo'linadi.

Respublikamizda ishlatilayotgan neft, gaz va gazkondensat konlari ichida yuqorida ko'rsatib o'tilgan guruhlariga tegishli konlar ham mavjud. 1.1 - jadvalda har uchala guruhga tegishli bo'lgan O'zbekiston konlaridan olinadigan tabiiy gazlarning kimyoviy tarkibi berilgan.

Tabiiy gazlarning tarkibidagi komponentlar miqdoriga qarab quyidagi tasniflari mavjud:

1. Metan miqdoriga ko'ra (hajm hisobida % %):

Past metanli 0-30

Kam metanli 30- 70

O'rtacha metanli 70 - 90

Yuqori metanli 70 - 100

2. Og'ir gomologlar C_{2+} miqdoriga ko'ra (hajm hisobida %, %):

Past miqdorli 0-3

Kam miqdorli 3-10

O'rtacha miqdorli 10 - 30

Yuqori miqdorli 30 dan ortiq.

3. Azot (N_2) miqdoriga ko'ra (hajm hisobida %, %):

Past azotli 0-3

Kam azotli 3-10

O'rtacha azotli 10- 30

Yuqori azotli 30 dan ortiq.

4. Karbonat IV oksidi (CO_2) miqdoriga ko'ra (hajm hisobida %):

Past miqdorli 0-3

Kam miqdorli 3-10

O'rtacha miqdorli 10-30

Yuqori miqdorli 30 dan ortiq.

5. Vodorod sulfidning (H_2S) miqdoriga ko'ra (hajm hisobida %).

Oltiogurtsiz 0,001 gacha

Kam oltiogurtli 0,001- 0.3

O'rtacha oltiogurtli 0,3 - 1.0

Yuqori oltiogurtli 1,0 dan ortiq.

Tabiiy gazlarning bunday mufassal tasniflanishiga asosiy sabab uning tarkibidagi komponentlarning miqdoriga (ayniqsa, kondensat, CO_2 , H_2S kabi moddalar miqdoriga) qarab konda tabiiy gazni tayyorlash inshootlari har xil bo'ladi. Oltiogurtsiz va kam oltiogurtli konlarda tabiiy gazni oltiogurtdan tozalovchi inshootlar qurilmaydi.

Azot va CO_2 hamma gazlarda 10 %, ba'zan undan ortiq hajmda uchraydi. Bular keraksiz gazlardir. H_2S gazi esa zaharli, suv bilan qo'shilib metall buyumlarni korroziyaga olib keladi. Shuning uchun 100 m³ gazda 2 g H_2S qolguncha tozalanadi. Geliy esa 1 % dan kamroq.

Tabiiy gazlarni uzoqqa uzatish uchun ular quritilgan (ya'ni tarkibida suv bug'leri bo'lmasligi kerak), kondensatdan to'la tozalangan, mexanik moddalarisiz va tajovuzkor gazlarsiz (N_2 , CO_2 , H_2S) holda tayyorlangan holda bo'lishi kerak. Ana shu aytib o'tilgan tozalash jarayonlarining bironyasi ham bajarilmay qol-

masligi kerak, aks holda iste'molchining gazdan foydalanuvchi qurilmalarida halokatli hodisalar yuz berishi mumkin.

Tabiiy gaz odatda uzoq masofalarga quvurlar orqali uzatiladi. Gaz yo'lida iqlim sharoiti har xil bo'lganligi sababli gaz tarkibidagi suvdan tozalash ahamiyatga ega.

Gaz tarkibidagi namlik, suyuq uglevodorodlar, zaharli va bos-hqa chiqindilar gaz trubalarining ish samaradorligini kamaytiradi, korroziyani kuchaytiradi, kompressorlarni iste'mol qiladigan energiyasini ko'paytiradi, kuzatish va tekshirish moslamalarini trubkalarida tiqilib qoladi. Bular texnologiya qurilmalarining ishini murakkablashtiradi, avariya holatiga olib kelishi mumkin. Shu sababli tovar gaziga quyidagi talablar qo'yiladi:

1) Bizning sharoitimizda qish davrida (X-IV) – 6°C , yoz davrida (V-IX) 0°C dan yuqori haroratda gaz tarkibidan suv kondensati hosil bo'lishi mumkin emas.

2) Mexanik chiqindilar 100 m^3 gazning tarkibida $0,1\text{ g}$ dan oshmasligi shart.

3) N_2 gazining miqdori 100 m^3 gazning tarkibida 2 g dan oshmasligi shart.

4) Kislorod miqdori 1% dan oshmasligi shart.

5) Qish va yoz fasllarida $\pm 0^{\circ}\text{C}$ da gazlarning tarkibidagi suyuq CH larning ajralib chiqmasligi.

Tovar gazni sifatini uzluksiz ravishda avtomatlashtirilgan moslamalar yordamida tekshirib boriladi.

Yurtimizda gaz sanoatining vujudga kelishi

Respublikamizda neft va gaz sanoatining rivojlanishi ancha katta tarixga ega.

Qadimiy yunon tarixchi va faylasufi Plutarx Iskandar Zulqarnaynning O'rta Osiyo orqali Hindistonga qilgan yurishi (eramizgacha 329-327 yillar) tarixini yozishda Amudaryo daryosining oqimi bo'ylab bir necha joylarda moysimon qora suyuqlikning yer yuziga chiqqan joylarini belgilab o'tgan.

XVIII asr oxirlarida Moylisoy hududida neftning yer yuziga qalqib chiqqan joylari ma'lum bo'ldi. Umuman 1870 - 1872 yillarda Farg'ona vodiysida 200 ga yaqin neft manbalari ma'lum edi.

1880 - 1883 yillarda Farg'ona vodiysidagi Qamish - Boshi tumani, Lakkon qishlog'ida to'rtta qidiruv quduqlari burg'ilangan bo'lib, bu quduqlarning chuqurligi 36,2 m (17 sajen) va diametri 219 mm (8 dyuym) edi.

1880-yilda sho'rsuv maydonida burg'ilangan birinchi qidiruv qudug'idan sutkasiga 160 kg dan neft olina boshlandi.

Farg'ona vodiysidagi birinchi tadbirkorlaridan D.P.Petrov 1885-yilda Sho'rsuv neft uchastkasini sotib olib, har kuni 400 - 500 kg-gacha neft qazib olib undan o'zining kichkina zavodida kerosin ajratib olardi va Toshkent, Andijon va boshqa viloyatlarga sotardi. 1900-yilda "Chimin" va 1908-yilda "Santo" nomli aksionerlik jamiyatlari tuzildi.

Qidiruv ishlari natijasida Farg'ona vodiysida Xo'jaobod, Andijon, Polvontosh, Janubiy Olamushuk va shu kabi bir necha konlar ochildi.

Surxondaryo vohasida qidiruv ishlari 1933-yilda boshlanib Houdag, Ko'kayti, Lalmikor, Uchqizil, keyingi yillarda Amudaryo, Qo'shtor, Mirshodi konlari ochildi.

G'arbiy O'zbekistonda qidiruv-izlash ishlari 1949-yilda boshlanib, Setalantepa, Toshquduq, Jarkoq, Saritosh, qorovulbozor kabi bir qator konlar ochildi. Undan keyingi yillarda Sho'rtan, Shimoliy va g'arbiy Muborak, Zevarda, Pomuq, Alan gaz konlari, Shimoliy O'rtabuloq, Quruq, Umid, Ko'kdumaloq kabi neft konlari ochildi. Hozirgi kunda bu konlar Respublikada qazib olinadigan neftning 80%dan ko'prog'ini ta'minlaydi.

G'arbiy O'zbekiston va Ustyurt platosida ochilgan Gazli, Shahpahta, Uchqir, Urga va shu kabi bir qator konlarning ham salmog'ini alohida ta'kidlash lozim.

Mustaqillikka erishilgandan beri respublikamizda neft va gaz sanoati rivojlanishiga alohida e'tibor berilib, yoqilg'i ta'minoti

mustaqilligiga erishildi. Ya'ni oxirgi yillarda chetdan neft va gaz import qilinmaydi.

Hozirgi kunda neft va gaz konlarini qidirish va izlash, quduqlarni burg'ilash, konlarni ishlatish, neft, gaz va neft mahsulotlarini yig'ish va quvurlar orqali uzatish, neft va gazni qayta ishlash, yer osti gaz omborlari va sanoatimizdagi qurilish ishlari bilan shug'ullanadigan yirik birlashma va boshqarmalarning ishi "O'zbekneftegaz" milliy xolding kompaniyasi tomonidan boshqariladi.

Hozirgi kunda Muborak gazni qayta ishlash zavodi, Uchqir gazni tozalash korxonasi, Sho'rtangazmikyo majmuasi, Uz-Kor Gaz Chemical, Qandim gazni qayta ishlash majmui kabi zavodlar ishlab turibdi.

Sho'rtan gaz-kimyoy kompleksida "Uzbekistan-Oltin Yo'l" loyihasi doirasida "Uzbekistan GTL" sintetik suyuq yoqilg'i ishlab chiqarish zavodining qurilishi yakunlash bosqichida.

Gazlarning asosiy fizik-kimyoviy xossalari

Tabiiy gazlarning fizik xossalaridan konlarning loyiha ko'rsatkichlarini hisoblashda, gazlarni konda davlat standartlariga mos holda tayyorlashda va gaz ishlab chiqarish korxonasi, hamda gaz transporti bilan shug'ullanuvchi korxona orasidagi o'zaro hisob - kitoblarda ishlatiladi. Shuning uchun tabiiy gazlarning asosiy fizik xossalarini doimo nazorat qilib borish kerak bo'ladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, agar gazning bosimi, hajmi va harorati o'zgarsa, uning asosiy fizik xossalari ham birmuncha o'zgaradi. Demak, gazning asosiy fizik xossalarini muntazam ravishda nazorat qilib turish zarur bo'ladi.

O'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan alohida gazlarning mexanik aralashmasiga gaz aralashmasi deyiladi. Har bir gaz hamma o'zining xossalarini saqlaydi va o'zini butun hajmni o'zi egallaganday tutadi. Har bir gazning alohida bosimi parsial bosim deyiladi. Gaz aralashmasi Dalton qonuniga bo'ysunadi:

“Gaz aralashmasining umumiy bosimi, uni tashkil qilgan alohida gazlarning parsial bosimlari yig'indisiga teng”.

Tabiiy gazning asosiy xossalariga uning molekulyar massasi M , zichligi ρ_g , qovushqoqligi μ_g , kritik parametrlari (P_k , T_k) va o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti z kiradi.

Tabiiy gazlarning asosiy fizik va kimyoviy xossalari 1.1-jadvalda berilgan.

1.1-jadval

Ko'rsatkichlar	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Qaynash harorati, °C (1,101 MPada)	-161	-88,6	-42,1
Suyuqlanish harorati, °C (0,0101 MPada)	- 182,5	- 183,3	- 187,7
Alanganlanish harorati, °C	545 - 800	530 - 694	504-583

Zichlik yoki hajm massasi deb, moddaning tinch holatidagi massasining uning hajmiga bo'lgan nisbatiga aytiladi. Gazning normal fizik sharoitdagi (ya'ni bosim 101325 Pa = 0,101 MPa va harorat 0°C (bunda, 1 mol' gazning hajmi $V_0 = 22,414$ l va uning massasi molyar og'irligiga teng, $m = M$)) zichligini uning molekulyar massasi orqali aniqlash mumkin. Ya'ni:

$$\rho_0 = \frac{M_g}{22,414}$$

bu yerda: M_g - gazning molekulyar massasi;

22,414 - har qanday bir mol' gazning normal sharoitdagi hajmi.

Standart sharoitdagi zichligi esa (760 mm.sim.ust va 20 °S da ($V_{st} = 24,05$ l, $m=M$)):

$$\rho_{st} = \frac{M_g}{24,05}$$

Agar gazning zichligi 0,1013 MPa bosimda berilgan bo'lsa, boshqa bosimdagi zichligi (xuddi shu haroratda) ideal gaz uchun quyidagicha hisoblanadi:

$$\rho = \frac{\rho_0 \cdot p}{0,1013}$$

Ammo hisoblashlarda ko'pincha gazga to'liq tavsif berish uchun uning nisbiy zichligi ishlatiladi. «Gazning nisbiy zichligi» deb, shu gaz zichligining havo zichligiga bo'lgan nisbatiga aytiladi:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_0}{1,293} \text{ yoki, } \bar{\rho} = \frac{M_g}{28,9}$$

bu yerda: ρ_h - havo zichligi - 1,293.

Gaz aralashmasi tarkibi. Gaz aralashmasi, shu aralashma komponentlarining og'irlik va molyar konsentratsiyasi bilan xarakterlanadi. Gaz aralashmasi hajmiy tarkibi, molyar tarkibi bilan taxminan teng, shunday ekan 1 kmol gaz hajmi Avogadro qonuni bo'yicha bir xil fizik sharoitda bir xil songa teng, ya'ni 0,1013 MPa va 273K da 22,414 m³ ga teng.

Tabiiy gaz aralashmasining molekulyar massasi M_{ar} aniq bo'lsa, uning zichligi

$$\rho_{ar} = \frac{M_{ar}}{22,414} \text{ ifodasi orqali topiladi.}$$

Aralashmaning nisbiy zichligi esa

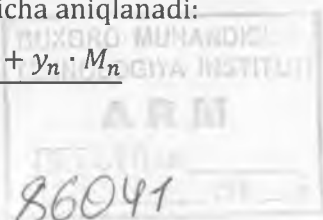
$$\bar{\rho}_{ar} = \frac{\rho_{ar}}{1,293} \text{ yoki, } \bar{\rho}_{ar} = \frac{M_{ar}}{28,9} \text{ yoki,}$$

ifodasi orqali topiladi.

Gaz aralashmasiga xarakteristika berishimiz uchun uning o'rtacha molekulyar og'irligini, o'rtacha zichligini (kg/m³ da) va havoga nisbatan zichligini bilishimiz kerak.

Agar aralashmaning molyar tarkibi foizda berilgan bo'lsa, unda o'rtacha molekulyar og'irligi quyidagicha aniqlanadi:

$$M_{ar} = \frac{y_1 \cdot M_1 + y_2 \cdot M_2 + \dots + y_n \cdot M_n}{100}$$



Bu yerda:

$y_1, y_2, \dots, y_n$ - aralashmadagi komponentlarning miqdori, mol-yar (hajmiy) ulushi.

$M_1, M_2, \dots, M_n$ - komponentlarning molekulyar og'irligi.

Agar aralashma og'irlik tarkibi berilgan bo'lsa, unda o'rtacha molekulyar og'irligi quyidagi ifoda orqali aniqlanadi:

$$M_{or} = \frac{g_1 + g_2 + \dots + g_n}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} + \dots + \frac{g_n}{M_n}} \text{ yoki,}$$

$$M_{or} = \frac{100}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} + \dots + \frac{g_n}{M_n}}$$

Bu yerda: $g_1, g_2, \dots, g_n$ - komponentlarning og'irlik ulushi, % da.

Gaz aralashmasini ifodalash uchun aralashma tarkibining og'irlik, hajmiy va molli ulushlarini hisoblash lozim.

Og'irlik ulushi. Gaz aralashmasini tashkil etuvchi har qanday komponentning og'irlik ulushi deb, shu komponent massasi m_i ning aralashma massasi m_{or} ga nisbatiga aytiladi:

$$g_1 = \frac{m_1}{m_{or}}; \quad g_2 = \frac{m_2}{m_{or}}; \quad g_n = \frac{m_n}{m_{or}}$$

Aralashma alohida komponentlarning massalarining yig'indisi, aralashma massasiga teng:

$$m_{or} = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_1^n m_i; \text{ bundan,}$$

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = \frac{m_1}{m_{or}} + \frac{m_2}{m_{or}} + \dots + \frac{m_n}{m_{or}} = \frac{\sum_1^n m_i}{m_{or}} = 1$$

Buni qisqartirilgan holda keltirsak, quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\sum_1^n g_i = 1$$

Molli ulush. Gazdagi har qanday komponentning mol ulushi y_i berilgan komponentning kilomollar soni N_i ni gaz aralashmasining kilomol soni N ga nisbatiga teng:

$$y_1 = \frac{N_1}{N}; \quad y_2 = \frac{N_2}{N}; \quad y_n = \frac{N_n}{N}$$

Aralashmadagi alohida komponentlar kilomol sonlari yig'indisi ham massalar yig'indisi singari aralashmaning umumiy kilomol soniga teng.

Olingan natijalardan quyidagini qo'lga kiritamiz:

$$\sum_1^n y_i = 1$$

Agar aralashma alohida komponentlarning mol ulushlari va molekulyar og'irliklari ma'lum bo'lsa, aralashmaning o'rtacha molekulyar og'irligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$M_{ar} = y_1 \cdot M_1 + y_2 \cdot M_2 + \dots + y_n \cdot M_n$$

Berilgan komponentning mol ulushini og'irlik ulushiga aylantirish mumkin:

$$g_i = y_i \frac{M_i}{M_{ar}}$$

Massali tarkibni molyarga o'tkazish va aksincha hisoblash quyidagi formula bilan amalga oshiriladi:

$$y_i = \frac{g_i / M_i}{\sum (g_i / M_i)}; \quad g_i = \frac{y_i \cdot M_i}{\sum y_i \cdot M_i}$$

Hajmiy ulushi. Hajmiy ulush deb alohida gaz keltirilgan hajmi - V_i ni aralashma hajmi - V ga nisbatiga aytiladi.

$$i_1 = \frac{V_1}{V}; \quad i_2 = \frac{V_2}{V}; \quad i_n = \frac{V_n}{V}$$

Keltirilgan hajm deb bosimi va harorati aralashma bosimi va haroratiga teng bo'lgan alohida gazning egallagan hajmiga aytiladi. Keltirilgan hajmni hisoblash uchuni 1-chi gaz uchun 2 ta holat tenglamasini yozamiz.

$$P_1 \cdot V = M_1 \cdot R_1 \cdot T \text{ va } P \cdot V_i = M_i \cdot R_i \cdot T \text{ va}$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki:

$$V_i = \frac{V \cdot P_i}{p}$$

Hamma gazlar hajmlarining yig'indisini Dalton qonunini hisobga olgan holda yig'sak:

$$\frac{V \cdot P_1}{p} + \frac{V \cdot P_2}{p} + \frac{V \cdot P_3}{p} + \dots + \frac{V \cdot P_n}{p} = \frac{V(P_1 + P_2 + \dots + P_n)}{p} = \frac{V \cdot p}{p} = V$$

ya'ni alohida gazlar keltirilgan hajmlarining yig'indisi aralashma hajmiga teng.

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_1^n V_i$$

u holda, hajm ulushlarining yig'indisi ham birga teng.

$$\sum_1^n i_i = 1$$

Hajm tarkibini massa ulushiga o'tkazish va aksincha, har bir komponentning zichligi ρ_i ni bilish zarur bo'ladi:

$$i_i = \frac{\frac{g_i}{\rho_i}}{\sum \frac{g_i}{\rho_i}}; \quad g_i = \frac{i_i \cdot \rho_i}{\sum (i_i \cdot \rho_i)}$$

Gazning og'irlik tarkibi va molyar tarkibi berilgan bo'lsa, **og'ir uglevodorodlar miqdori** quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$A = 10 \cdot g_o \cdot \rho_{ar} = 10 y \cdot \rho$$

Bu yerda g_o - gaz tarkibidagi og'ir uglevodorodlarning og'irlik ulushi, % da;

ρ_{ar} - gaz aralashmasi o'rtacha zichligi kg/m^3 ;

y - gaz tarkibidagi og'ir uglevodorodlarning molyar ulushi, % da;

ρ - berilgan og'ir uglevodorodlar zichligi kg/m^3 .

Gazning namligi ikki ko'rinishda ifodalanadi: nisbiy va absolyut namlik. Normal sharoitda bir metr kub quruq gaz tarkibidagi suv bug'ining miqdori uning qiymatini belgilaydi va quyidagicha aniqlanadi:

$$A = \frac{m_s}{V_q}$$

Bu yerda: m_s - suv bug'ining og'irligi, kg ;

V_q - quruq gaz hajmi, m^3 .

Berilgan aniq haroratdagi gazning haqiqiy absolyut namlik miqdorini, uning yuqori namlik miqdoriga bo'lgan nisbatiga gazning nisbiy namligi deyiladi va quyidagicha ifodalanadi.

Gazlarning qovushqoqligi uning zichligiga, molekularining o'rtacha tezligi va erkin harakatlanish masofasiga bog'liq bo'lib, u quyidagicha aniqlanadi:

$$\mu_g = \frac{\rho v \lambda}{3} [N \cdot s / m^2 \text{ yoki } Pa \cdot s] \quad (3.25)$$

- bu yerda: V - gaz molekularining o'rtacha tezligi;

λ - molekularning o'rtacha erkin harakatlanish masofasi.

Gazning qovushqoqligi haroratga va bosimga bevosita bog'liq bo'lib, agar bosim oshsa, gazning zichligi ham ortadi, molekularning o'rtacha erkin harakatlanish masofasi esa qisqardi, bundan kelib chiqib molekularning o'rtacha harakatlanish tezligi o'zgarmasdan qoladi deyishimiz mumkin. Shunday ekan bosim ortsa, gazning qovushqoqligi boshlang'ich davrda deyarli o'zgarmaydi, keyinchalik esa oshib boradi. Yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan gazlarning (masalan, atmosfera bosimi

sharoitida) bosimi biroz kichik bo'ladi, harorat ortishi natijasida gazning qovushqoqligi ortib boradi. Tabiiy gazlarning molekulyar og'irligi bilan qovushqoqligi o'rtasidagi bog'liqlikka shu gazning tarkibida bo'lgan tajovuzkor gazlarning (masalan, *azot, vodorod sulfid, uglerod IV oksidi*) miqdori sezilarli darajada ta'sir ko'rsatar ekan.

Tabiiy gazning atmosfera bosimi sharoitidagi qovushqoqligini quyidagi ifodadan aniqlash mumkin:

$$\mu_g = \Delta\mu + \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \Delta\mu_3$$

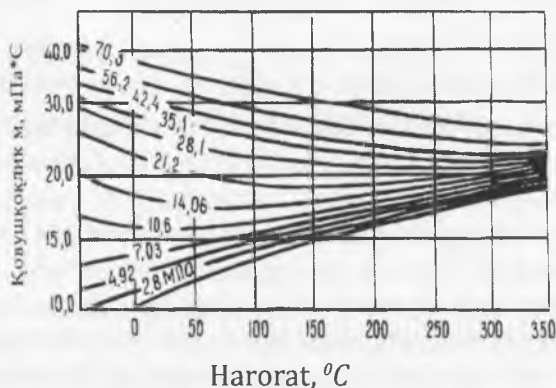
bu yerda: μ_g, M_g - tabiiy gazning atmosfera bosimida va berilgan haroratdagi qovushqoqlik;

$\Delta\mu_1$ - tabiiy gaz tarkibidagi azotning miqdorining qovushqoqlikka bo'lgan tuzatmasi;

$\Delta\mu_2$ - tabiiy gaz tarkibidagi vodorod sulfid miqdorining qovushqoqlikka bo'lgan tuzatmasi,

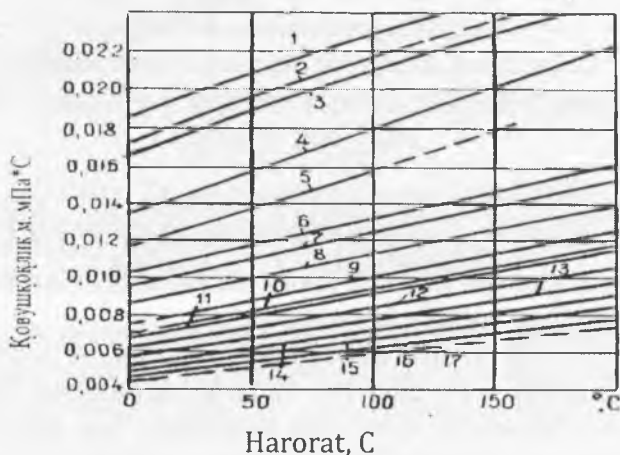
$\Delta\mu_3$ - tabiiy gaz tarkibidagi uglerod IV oksidining miqdorining qovushqoqlikka bo'lgan tuzatmasi.

Qovushqoqlikning harorat va bosimga bevosita bog'liqligini metan gazi misoli tariqasida 1.2- rasmda keltirilgan.



1.2-rasm. Metan gazining qovushqoqligining bosim va haroratga bog'liqligi.

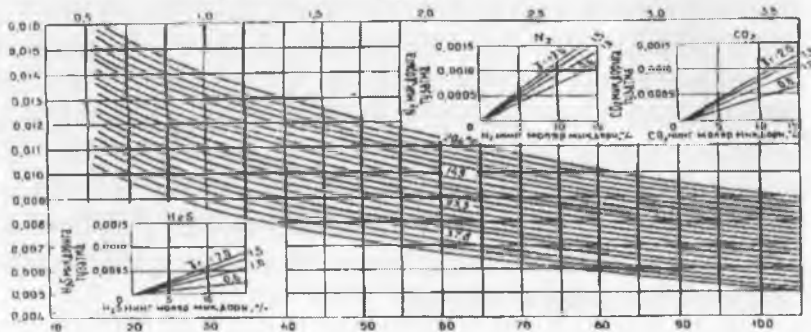
Keltirilgan 1.2-rasmdan ko'rinib turibdiki, agar gazning boshlang'ich bosimi yuqori bo'lsa (8 MPa dan yuqori), haroratining oshishi qovushqoqlikning pasayishiga va boshlang'ich bosim past bo'lganda harorat oshishi, qovushqoqlik ham ortib borishiga olib kelar ekan. Ba'zi bir gazlarning harorati oshishi bilan qovushqoqligining o'zgarishi 1.3-rasmda keltirilgan. Shuni ham aytish kerakki, yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan gazlarning (atmosfera bosimi sharoitida) boshlang'ich qovushqoqligi biroz kichik bo'ladi, harorat oshishi esa qovushqoqlikning ortib borishiga olib keladi.



1.3- rasn. Ba'zi gazlarning atmosfera bosimidagi qovushqoqligining harorat bilan bog'liqliligi.

Tabiiy gazlarning molekulyar og'irligi bilan qovushqoqlik o'rtasidagi bog'liqlikka shu gazning tarkibida bo'lgan tajovuzkor gazlarning (azot, vodorod sulfid, uglerod IV oksidi) miqdori sezilarli darajada ta'sir ko'rsatar ekan. Bu ta'sirning va tabiiy gazlarning atmosfera bosimi sharoitida molekulyar massasi va nisbiy zichligi bilan bog'liqliligi 1.4 - rasmda keltirilgan. 1.5 - rasmda tajovuzkor gazlarning qovushqoqlikka ta'sirini aniqlash grafigi kichik miqyosda ko'rsatilgan.

Gazning nisbiy (havo) zichligi, Gazning molekulyar massasi



Gazning molekulyar massasi

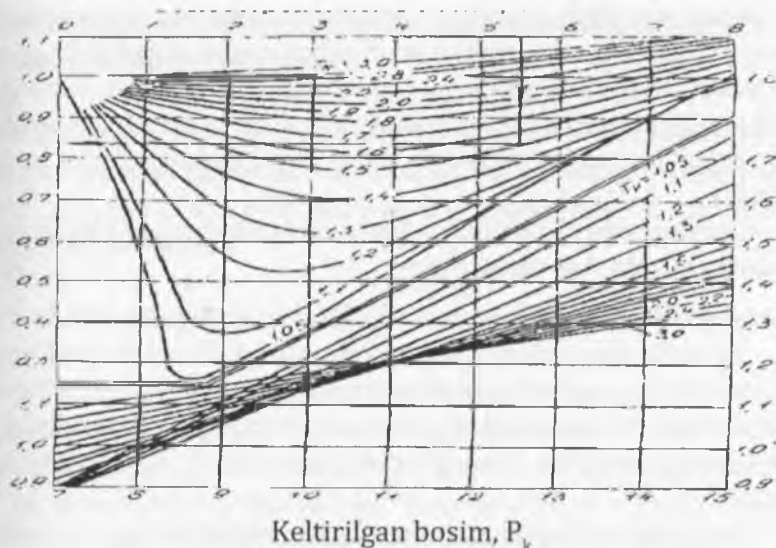
1.4-rasm. Gazlarning atmosfera bosimidagi qovushqoqligining nisbiy zichlik va molekulyar massa bilan bog'liqliligi.

Gazlarning holat tenglamalari - Mendeleyev - Klaypperon, Boyl - Mariott, Gey-Lyussak, Sharl qonunlari gazlarning hajm, harorat, bosim, gaz massasi kabi fizik ko'rsatkichlarning orasidagi o'zaro bog'liqliklarini yoritib beradi.

Bu qonunlarda real gazlar bilan ideal gazlar orasida farq ko'rsatib o'tilgan. Biz bu yerda bu farqning mohiyati to'g'risida to'xtalib o'tirmasdan aytishimiz mumkinki, real gazlar uchun eng asosiy ko'rsatkichlardan biri bo'lib o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti hisoblanadi.

Bu qonunlar haqidagi tushuncha maktab dasturida berilganligi uchun ular to'g'risida to'xtalib o'tirmadik.

O'ta siqiluvchanlik koeffitsiyentini aniqlash uchun gazlarning kritik bosimi va kritik haroratidan foydalanib keltirilgan bosim va keltirilgan harorati aniqlandi. Keltirilgan bosim va keltirilgan harorat aniqlangandan so'ng maxsus grafik (1.5-rasm) orqali gazlarning o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti aniqlanadi. Shuningdek, bu koeffitsiyentni maxsus hisoblashlar orqali ham aniqlash mumkin.



1.5-rasm. Tabiiy gazning o'ta siqiluvchanlik
koeffitsiyentining keltirilgan bosim P_k va keltirilgan
harorat T_k bilan bog'liqliligi.

Gazlarning o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti konning ishlash loyihalarini tuzishda, shuningdek gaz qazib chiqarish tashkiloti bilan iste'molchilar o'rtasidagi hisob-kitoblarda ishlatiladi.

Gaz holatlari qonunlari

Gazlar tekshirish uchun eng oddiy obyekt bo'lganligi sababli, ularning xossalari va gazsimon moddalar orasidagi reaksiyalar to'liq o'rganilgan.

Fransuz olimi J.L.Gey-Lyussak hajmiy nisbatlar qonunini aniqladi: **reaksiyaga kirishayotgan gazlarning hajmlari bir xil sharoitda (harorat va bosimda) bir-biriga oddiy butun sonlar nisbatida bo'ladi.**

Masalan, 1l xlor 1l vodorod bilan birikib, 2l vodorod xlorid hosil qiladi; 2l oltingugurt (IV) oksid 1l kislorod bilan birikib, 2l oltingugurt (VI) oksid hosil qiladi.

Bu qonun Italiya olimi A.Avogadroga oddiy gazlarning (vodorod, kislorod, azot, xlor va boshqalar) molekulari ikkita bir xil atomlardan tarkib topgan, deb taxmin qilishga imkon berdi. Vodorod bilan xlorning birikishida ularning molekulari atomlarga ajraladi va bu atomlar vodorod xlorid molekularini hosil qiladi.

Gazning molyar hajmi — bu modda hajmining shu moddaning miqdoriga nisbatidir:

$$V_m = \frac{V}{n}$$

bunda V_m – gazning molyar hajmi (o'lcham birligi m^3/mol yoki l/mol); V – sistemadagi moddaning hajmi; n – sistemadagi moddaning miqdori. Yozuvga misol: gazning $V_m(\text{n.sh.})=22,4 \text{ l/mol}$.

1860-yilda kimyogarlarning Karlsruedagi Xalqaro syezdida Avogadro ta'limoti umum tomonidan e'tirof etildi. Syezd atom-molekulyar ta'limotning rivojlanishiga kuchli turtki bo'ldi. Lekin bu ta'limot D.I.Mendeleyev kimyoviy elementlarning davriy qonunini kashf etgandan keyin, ayniqsa tez rivojlandi.

Avogadro qonuni asosida gazsimon moddalarning molyar massalari aniqlanadi. Gaz molekularining massasi qancha katta bo'lsa, bir xil hajmdagi gazning massasi shuncha katta bo'ladi. Gazlarning teng hajmlarida bir xil sharoitda molekular soni, binobarin, gazlarning mollar soni bir xil bo'ladi. Gazlarning teng hajmlari massalarining nisbati ularning molyar massalarining nisbatiga teng:

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2$$

bunda: m_1 — birinchi gaz muayyan hajmining massasi, m_2 — ikkinchi gaz xuddi shunday hajmining massasi, M_1 va M_2 — birinchi va ikkinchi gazning molyar massalari.

Bir gaz muayyan massasining xuddi shunday hajmdagi ikkinchi gaz (o'sha sharoitlarda olingan) massasiga nisbati

birinchi gazning ikkinchi gazga nisbatan zichligi deyiladi va D harfi bilan belgilanadi:

$$M_1/M_2 = D, \text{ bundan } M_1 = M_2 D$$

Odatda, gazning zichligi eng yengil gaz — vodorodga nisbatan aniqlanadi (D_H bilan belgilanadi). Vodorodning molyar massasi 2,016 g/molga yoki taqriban 2 g/molga teng. Shu sababli quyidagini olamiz:

$$M = 2D_H$$

Moddaning gaz holatidagi molyar massasi uning vodorod bo'yicha zichligining ikkiga ko'paytirilganiga teng.

Gazsimon moddalar bilan bog'liq hisoblashlarga doir kimyoviy masalalarni yechish uchun ko'pincha maktab fizika kursida o'rganiladigan gaz qonunlaridan foydalanishga to'g'ri keladi. Ularni bu yerda batafsil ko'rib o'tirmay, ta'riflarini va hisoblashlar uchun zaruriy formulalarni keltirish bilan kifoyalanamiz.

Boyl-Mariott qonuni: *berilgan miqdordagi gazning o'zgarmas haroratdagi hajmi shu gazning bosimiga teskari proporsionaldir.*

Bundan:

$$pV = \text{const}$$

bu yerda p — bosim, V — gazning hajmi.

Gey-Lyussak qonuni: *o'zgarmas bosimda gaz hajmining o'zgarishi haroratga to'g'ri proporsional, ya'ni*

$$VT = \text{const},$$

bu yerda T – harorat, K (Kelvin) hisobida.

Boyl-Mariott bilan Gey-Lyussakning birlashgan gaz qonuni:

$$pV/T = \text{const.}$$

Bu formula odatda gazning biror boshqa sharoitdagi hajmi ma'lum bo'lganda uning berilgan sharoitdagi hajmini hisoblab topish uchun ishlatiladi. Agar normal sharoitdan boshqa sharoitga (yoki normal sharoitga) o'tiladigan bo'lsa, u holda bu formula quyidagicha yoziladi:

$$\frac{pV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

bu yerda: P_0, V_0, T_0 - gazning bosimi, hajmi va normal sharoitdagi ($P = 101\,325\text{ Pa}$, $T = 212\text{ K}$) harorati.

Agar gazning massasi yoki miqdori ma'lum bo'lib, uning hajmini hisoblab topish zarur bo'lsa, u holda *Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidan* foydalaniladi:

$$pV = nRT,$$

bu yerda: n —gazning mollar soni, m - massasi (g), M — gazning molyar massasi (g/mol), R - universal gaz doimiysi. $R = 8,31\text{ J/(mol K)}$

Gazlarning holat tenglamalari - Mendeleyev-Klapeyron, Boyle-Marriot, Gey-Lyussak, Sharl qonunlari gazlarning hajm, harorat, bosim, gaz massasi kabi fizik ko'rsatkichlarning orasidagi o'zaro bog'liqliklarni quyida yoritib berishga harakat qilamiz:

$$1) \text{ Mendeleyev - Klapeyron: } PV = \frac{m}{M} RT;$$

$$2) \text{ Boyle-Mariott: } T = \text{const}, PV = \text{const} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2;$$

$$3) \text{ Gey-Lyussak: } P = \text{const}, \frac{V}{T} = \text{const} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2};$$

$$4) \text{ Sharl qonuni: } V = \text{const}, P_1 T_2 = P_2 T_1 \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2};$$

Bu qonunlarda real va ideal gazlar orasidagi farq ko'rsatilgan, biz bunga to'xtalmay ayta olamizki, real gazlar uchun eng asosiy ko'rsatkichlardan biri bo'lib, bu o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti hisoblanadi.

O'ta siqiluvchanlik koeffitsiyentini aniqlash uchun gazlarning kritik bosim va kritik haroratidan foydalanib keltirilgan bosim va keltirilgan harorati aniqlanadi. Keltirilgan bosim va

keltirilgan harorat aniqlangandan so'ng maxsus hisoblashlar orqali gazlarning siqiluvchanlik koeffitsiyenti aniqlanadi. Gazlarning o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti konlarning izlash tizimida, shuningdek gaz qazib chiqarish tashkiloti bilan iste'molchilar o'rtasidagi hisob-kitoblarda ishlatiladi.

Gaz holati tenglamasi tabiiy gazlarning fizik xossalarini aniqlashda ishlatiladi. Ideal gaz uchun bu holat Mendeleyev-Klapeyron tenglamasidir.

Tabiiy gazlar ideal gaz qonuniga bo'ysunmaydilar. Shuning uchun bu tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$pV = ZVRT$$

z - o'rta siqiluvchanlik koeffitsiyenti. Bu bosim va haroratga bog'liq bo'lib, real gazlarning ideal gazlar qonunidan cheklaniшинi ko'rsatadi. O'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti Z bir xil sharoitdagi real gaz hajmining ideal gaz hajmiga nisbatidir.

$$z = \frac{V_r}{V_{id}}$$

Bu ko'rsatkich laboratoriya sharoitida aniqlanadi. Amalda esa uni aniqlash uchun G.Braun chizmasidan foydalaniladi. Bir komponentli gaz o'zgarmas haroratda har xil bosimlarda uch xil holatda bo'lishi mumkin. Kiritik haroratda biz bosimni qancha oshirsak ham, gaz suyuqlikka aylanmaydi, demak bunday holatda suyuqlik va gaz o'rtasida farq bo'lmaydi.

Har bir gaz o'zining kritik bosimi (P_{kr}) va kritik haroratiga ega (T_{kr}). Kritik harorat shunday haroratki, gaz kritik haroradan yuqoridagi gaz suyuq holatga o'tilmaydi. Kritik bosim, bu minimal bosim bo'lib, kritik haroratda turgan gaz suyuqlanmaydi. Ayrim gazlarning ma'lum bir xossalarini keltirib o'tishimiz mumkin.

Tabiiy gaz ko'p komponentli sistema bo'lgani uchun uning har bir komponentiga kritik holatlarni topish imkoniyati ishni juda murakkablashtiradi. Shuning uchun Z koeffitsiyentni top-

pish vaqtida o'rtacha kritik ko'rsatkich aniqlanadi. Bunga soxta kritik nuqta deyiladi.

$$P_{s.kr} = \sum_{i=1}^n P_{kr_i} x_i$$

bunda: R_{kr} va T_{kr} ichki komponentning;

$$T_{s.kr} = \sum_{i=1}^n T_{kr_i} x_i \text{ kritik bosimi va harorati;}$$

x_i - i -inchi komponentning aralashmadagi ulushi.

Braun chizmasidan foydalanish uchun soxta kritik bosim yoki haroratni tabiiy sharoitga keltirish kerak. Keltirilgan bosim yoki haroratni tabiiy sharoitga keltirish kerak. Keltirilgan bosim yoki harorat quyidagicha bo'ladi:

$$P_k = \frac{P}{P_{s.kr}} \quad T_k = \frac{T}{T_{s.kr}}$$

Bu yerda P va T o'ta siqiluvchanlik koeffitsiyenti Z aniqlanishi lozim bo'lgan bosim va harorat.

Agar gazning tarkibi aniq bo'lmasa, soxta kritik bosim va harorat grafik orqali topiladi. Agar N_2 , H_2S va CO_2 larning miqdori 15% dan ortiq bo'lsa, bu grafikdan foydalanilmaydi.

O'ta siqiluvchanlik koeffitsiyentidan qatlamdagi gaz zaxiralari hisoblashda va umuman qatlamdagi bosim va haroratning o'zgarishini chamalashda va boshqa masalalarni hal qilishda foydalaniladi.

Gazlar orasidagi suv bug'larining mavjudligi gazlar bilan suvlarning doimo birgalikda qatlam muhitida bo'lishligidir. Gazlardagi suv bug'larining miqdori harorat, bosim va ularning tarkibiga bog'liq. Tarkibida mavjud suv bug'larining o'z gazda

mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan eng ko'p bug' miqdoriga nisbati gazning nisbiy namligi deyiladi.

Gaz tarkibidagi vodorodsulfid zararli qo'shimcha bo'lib, uning havodagi miqdori 0,01 ml.gr dan ortiq bo'lganda, ish zonalari uchun juda xavfli hisoblanadi. Gaz tarkibida uning bo'lishi metall va jihozlar zanglashini tezlashtiradi va avariya holatlarini ko'paytiradi. Olinayotgan gaz tarkibida is gazining bo'lishi yo-nish issiqligini kamaytiradi.

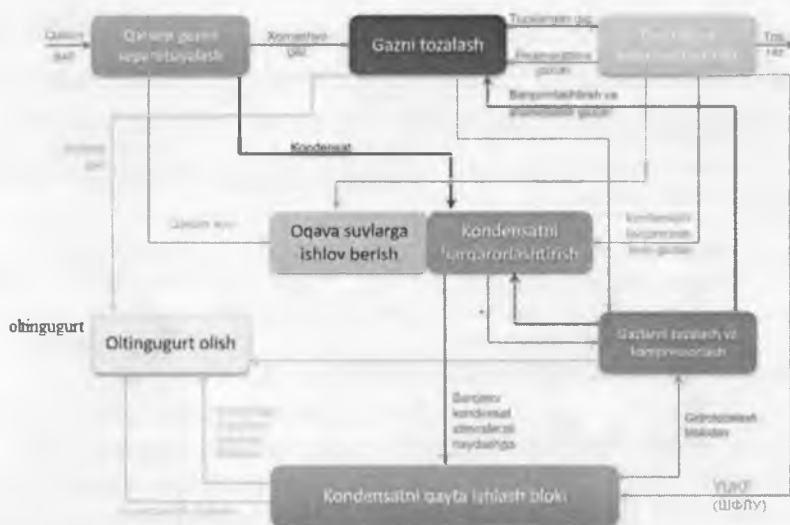
O'zDSt 948:1999 bo'yicha magistral gaz quvuruzatkich uzatladigan yonuvchan tabiiy gazning sifatiga bo'lgan talablar 1.2-jadvalda keltirilgan.

1.2 -jadval.

№	Ko'rsatkichlar nomi	Me'yor		Sinov uslubi
		yozgi	qishki	
1	Eng past yonish issiqligi, MJ/m ³ (kcal/m ³) 20 °S va 101,325 kPa da	Me'yorlanmaydi. Aniqlash majburiy		GOST 22667 bo'yicha
2	Vobbe soni miqdorlari sohasi (yuqori), MJ/m ³ (kcal/m ³)	Shuning o'zi		GOST 22667 bo'yicha
3	Vodorod sulfidining massa konsentratsiya, g/m ³ , ko'pi bilan	0,007		GOST 22387.2 bo'yicha
4	Merkaptanli oltingugurtning massa konsentratsiyasi, g/m ³ , ko'pi bilan	0,016		GOST 22387.2 bo'yicha
5	Kislorodning hajm ulushi, %, ko'pi bilan	0,5		GOST 23781 bo'yicha
6	1 m ³ da mexanik aralashmalar massasi, g, ko'pi bilan	0,001		GOST 22387.4 bo'yicha
7	Tomchilash nuqtasi harorati, °S, ko'pi bilan: namlik bo'yicha uglevodorodlar bo'yicha	0 0	-5 0	GOST 20060 bo'yicha GOST 20061 bo'yicha

2-§. Uglevodorodli gazlarni ajratish

Tabiiy gazni konlarda yig'ish tizimlarini tanlash konlarning turiga, iqlimiy va jo'g'rofiy sharoitlariga, kondagi gaz zaxiralari-ga, konning maydoni va konfiguratsiyasiga, mahsuldor qatlam-larning soni va tavsifnomalariga, quduqlarning ishchi debitiga, quduq usti bosimiga, gazning tarkibiy qismlariga, gaz tarkibi-dagi zararli qo'shimchalar miqdoriga, kondagi quduqlarning so-niga va ularning o'zaro joylashuvi va hamda qabul qilingan gaz tayyorlash usullari va texnologiyalariga qarab belgilanadi (2.1-rasm).



2.1-rasm. Gazlarni qayta ishlash jarayoni blok sxemasi.

Gaz konlarida gazni yig'ish va tayyorlash tizimi quyidagi elementlardan tuzilgan: *gazni dastlabki tayyorlash qurilmasi (GDTQ), gazni kompleks tayyorlash qurilmasi (GKTQ) va bosh inshootlardan (BI).*

Agarda kondan toza gaz qazib olinsa, unda GKTQ da tozalash amalga oshiriladi. GDTQda oldindan qazib olinadigan gazning

hajmi o'lchanadi. Gaz kondensat konlarida GKTQ da har bir quduqdan qazib olinadigan gaz mahsulotining hajmi va qisman ajralib chiqadigan kondensatning namligini o'lchash orqali amalga oshiriladi.

Gaz tarkibidagi namlikni chiqarishda asosan quyidagi uchta texnologik jarayonlar qo'llaniladi:

- a) past haroratda tozalash (PHT);*
- b) absorbsion usulda tozalash (ABT);*
- c) adsorbsion usulda tozalash (ADT).*

Separatsiya uglevodorodli ashyolarning butun harakati davomida kechadi:

- neftning quduq bo'ylab ko'tarilishida;
- quvuruzatkichlarda;
- separatorlarda;
- rezervuarlarda.

Separatsiyalangan gazning chiqishi gaz separatorlarida, xom ashyo rezervuarlarida, texnologik qurilmalarda amalga oshiriladi.

Separatsiyalangan gazning chiqadigan har bir punkt separatsiyalash bosqichlari bilan nomlanadi.

Neft – gaz separatorlarining turlari

Ishlatilish maqsadiga ko'ra:

- o'lchashga mo'ljallangan;
- ajratishga mo'ljallangan.

Neft-gaz separatorlari shakliga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

- sferik;
- silindrik apparatlar.

Fazalar soniga ko'ra:

- ikki;
- uch fazali.

Ishchi bosim ko'rsatkichiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

- 0,6 MPa gacha;

- 0,6 dan 2,5 MPa;
- 2,5 MPa dan yuqori.

Separatorlar o'rnatilish holatiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

Vertikal – ushbu qurilma neft-gazli xom ashyo kiritiladigan hamda suyuq va gaz fazalar chiqariladigan trubka bilan jihozlangan hamda himoyalovchi va postlovchi armatura, shuningdek, suyuqliklarni ajratuvchi alohida elementlar bilan qurollantirilgan silindrik qobiq ko'rinishida ishlab chiqariladi.

Gidrosiklon – bir oqimli siklonlardan tarkib topgan gorizontal silindrik tipdagi separatorlar. Bir oqimli siklon – yo'naltiruvchi nay va qaytma oqim bo'lmasiga ega qatlam xom ashyosi tangensial kiritiladigan silindrik shakldagi moslama.

Gorizontal – qiya o'rnatilgan ikki tokcha bilan jihozlangan ishchi sig'im tushuniladi. Bundan tashqari, ko'pik so'ndirgich, suyuqliklarni ajratuvchi element, neftni drenajlashda voronka hosil bo'lishining oldini oluvchi moslama bilan boyitiladi. Gorizontal separatorlarga xom ashyo kiritiladigan va ajralgan fazalar chiqariladigan shtutserlar va luyk-laz o'rnatiladi.

Ta'sir prinsipiga ko'ra separatorlar quyidagilarga bo'linadi: **inersion, gravitatsion, gidrosiklon yoki markazdan qochma.**

Tanlov mezonlari

Jihozni tanlashda quyidagi parametrlarni inobatga olish lozim:

- qatlam xom ashyosi tarkibi va uning miqdori;
- oqimning tipi;
- chidamliligi;
- bosim;
- harorat tarzi.

Vertikal tipdagi separatorlar gorizontaliga qaraganda bir muncha unumli va uning narxi anchayin qimmat sanaladi. Bunday separatorlar yuqori ishlab chiqarish quvvatiga ega korxonalarda shuningdek, emulsiya tarkibida ko'p miqdorda qattiq zarralar saqlagan hollarda qo'llaniladi.

Gorizontal separatsiyalash qurilmalari – kam hajmli xom ashyoni shuningdek, ko'p miqdorda erigan gaz saqlovchi suyuqlikni ajratishda maqbul sanaladi. Ular yetarlicha unumdorligi va narxi arzonligi sababli bozorgir hisoblanadi. Gorizontal neft-gazli separatorlarni ishlatganda yuqori samaradorlikka erishish uchun neft separatsiya jarayonida aralashtiriladi, harorat tarzi ko'tariladi va bosimi pasaytiriladi.

Gazlarni quyi haroratlarda separatsiyalash

Gaz va gaz kondensatli quduqlardan qazib olinayotgan xom-ashyo gazi dastlab gravitatsiya usuliga asoslangan holda gorizontal joylashgan ajratgichlarda qatlam suvi, kondensat va mexanik aralashmalardan ajratib olinadi.

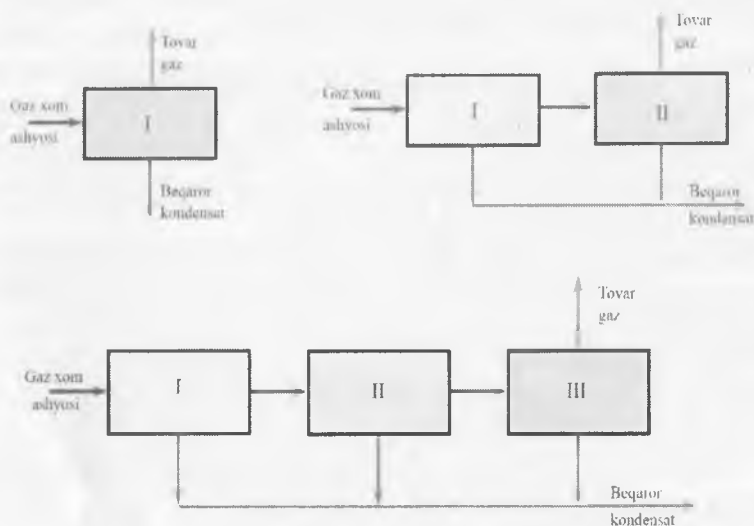
Bu texnologik jarayon gazni dastlabki tayyorlash qurilmalarida amalga oshiriladi. Keyingi bosqichda esa gazning tarkibidagi namliklar gazni past haroratli ajratish qurilmalarida amalga oshiriladi. Gazni past harorati ajratish qurilmalari (GPHAQ) GDTQdan kelayotgan tabiiy xom-ashyo gazi tarkibidagi suyuq fazalar va mexanik qo'shimchalarni ajratib olishda qo'llaniladi.

Gaz quduqlaridan qazib olinayotgan xom-ashyo gazining tarkibidagi namlikni ajratib olish jarayoni gazni quritish deyiladi. Toza gaz konlaridagi gazning tarkibidan namlikni yo'qotishda adsorbsiyali hamda adsorbsiyali quritish texnologiyasi qo'llaniladi. Kondensatli gaz konlarida gazni quritishda adsorbsiyali va adsorbsiyali texnologiya qo'llanilganda, quritishda past haroratli tozalash amalga oshiriladi. Agar $1m^3$ gazning tarkibida 100 sm^3 hajmdan ko'p miqdorda kondensat bo'lsa, u holda ham past haroratli adsorbsiya usuli qo'llaniladi.

Agarda gazning tarkibidagi ko'p miqdorda oltingugurt (H_2S , CO_2 , RSN) va uglerod oksidi (CO_2) bo'lsa, u holda gaz oltingugurtli va uglerodli gazlardan maxsus qurilmalarda, qo'shimcha tartibda tozalanadi.

Past haroratli tozalashda gaz oldindan siklonli tozalagichlarda $-15^{\circ}S$ haroratgacha sovutiladi. Past haroratda gazning tarkibidagi namlik va kondensat to'liq ajratib olinadi. Gidratlar-

ning paydo bo'lishini oldini olish uchun ham gazga dietilenglikol (DEG) eritmasi qo'shiladi. Adsorbsiya usulida gazni quritish oraliq adsorbsiyasini qo'llashga asoslangan bo'ladi va namlikni yutish uchun qattiq adsorbent moddalardan foydalaniladi.



2.2-rasm. Quyi haroratli separatsiyalash tizimi sxemalari.

2.1-jadval. Tadqiqot uchun olingan gaz tarkibi, (% mol.)

Komponentlar	Tarkib tartib raqami			Komponentlar	Tarkib tartib raqami		
	1	2	3		1	2	3
C_1	87,06	87,0	88,15	C_7	0,35	0,50	0,30
C_2	5,36	5,23	5,53	C_8	0,31	0,40	0,20
C_3	2,57	2,13	2,56	C_9	0,30	0,30	0,10
C_4	1,04	0,99	1,08	C_{10}	1,13	0,48	0,10
C_5	0,66	1,50	1,10	N_2	0,51	0,67	0,38
C_6	0,48	0,60	0,40	CO_2	0,21	0,20	0,10

Suyuyq fazaning chiqishi (100 mol' dastlabki xom ashyoning kondensatsiyalash pog'onasiga bog'liqligi, mol' da)

Kondensatsiyalash pog'onalar	Tarkib tartib raqami		
	1	2	3
1-variant			
I	13,48	13,37	13,76
2-variant			
I	9,55	8,71	8,42
II	1,99	2,54	3,85
Jami:	11,54	11,25	12,27
3-variant			
I	9,55	8,71	8,42
II	0,72	0,64	1,03
III	0,90	1,44	2,34
Jami:	11,17	10,79	11,79

Separatsiya natijasida nam tomchilar o'lchamlari o'zgaradi:

- Kirish bo'limida gaz oqimidagi tomchilar diametri 100-1000 mkm (o'rtacha 700-800 mkm) bo'ladi;

- 1-bosqich separatsiyadan so'ng – tomchilar diametri 30 dan 150 mkm gacha (suyuq faza umumiy miqdori $\leq 350 \text{ mg/m}^3$);

- 2-bosqich separatsiyadan so'ng – juda kichik tomchilar – 1 dan 30-50 mkm gacha.

Gazning ortiqcha bosimi gazni kengaytirish hisobiga past harorat olishni yoki gazni sovutishni ta'minlaydi:

- Izoental'piyalik kengaytirish – drossel qurilmasi bilan;

- Izoentropik kengaytirish – turbodetander qurilmasi bilan.

Hozir, QHS qurilmasida quyidagi elementlar mavjud:

- gidratlanishga qarshi ingibitorlarni kiritish va regeneratsiyalash tizimlari;

- issiqlik almashtirgichlar;

- separator;

- sovutish mashinalari;

- Kondensatni barqarorlashtirish tizimi.

Drossel-effektni qo'llab quyi haroratli separatsiyalash

Gazokondensat uyumi gazlarining muhim xususiyati — bu separatsiyalangan 1 m^3 gazga to'g'ri keluvchi sm^3 da ifodalanuvchi quruq kondensat miqdorini ko'rsatuvchi kondensat-gaz omili kattaligidir.

Amaliyotda gazokondensat omili ham ishlatiladi — bu 1 m^3 kondensatdan olinayotgan gaz miqdorini (m^3) anglatadi. Gazokondensat omili kattaligi turli konlar uchun $1500 - 2500 \text{ m}^3/\text{m}^3$ oralikda o'zgaradi.

Barqaror kondensat faqatgina suyuq uglevodorod — pentan va undan yuqori (C_{5+} , yuqori) bo'lgan komponentlardan iborat. Uni beqaror kondensat oxirgisidan gazzizlash yo'li bilan olinadi. Kondensatning asosiy komponentlari $40-200^\circ\text{S}$ temperaturada qaynaydi. Molekular og'irligi $90-160$. Barqaror kondensatning zichligi standart sharoitda $0,6$ dan $82 \text{ g}/\text{sm}^3$ orasida o'zgaradi va u uglevodorod komponentning tarkibiga to'g'ridan-to'g'ri bog'liq bo'ladi. Gazokondensat konlarining gazlari kondensat miqdoriga qarab kondensat miqdori past ($150 \text{ sm}^3/\text{m}^3$; gacha) bo'lgan, o'rta ($150-300 \text{ sm}^3/\text{m}^3$), yuqori ($300-600 \text{ sm}^3/\text{m}^3$) va juda yuqori ($600 \text{ sm}^3/\text{m}^3$ dan yuqori) bo'lgan gazlarga ajratiladi.

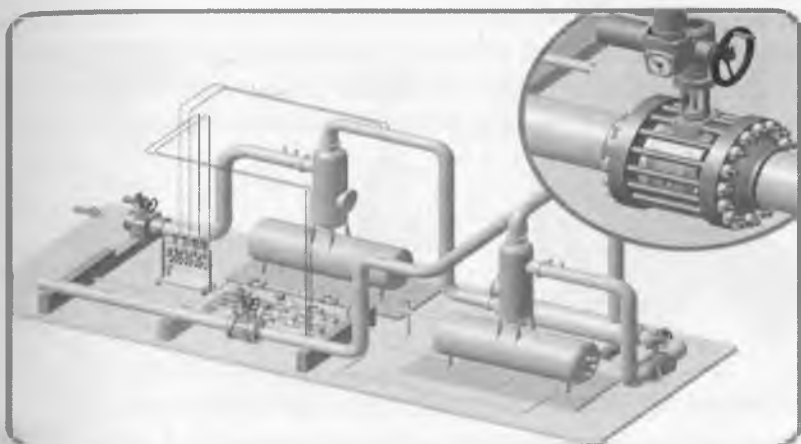
Toraygan qism orqali oqim jarayonida gaz bosimini pasaytirish effektiga **drossellash** deyiladi. Drossellash yo'li bilan gazni kengaytirish jarayoni izoentalpiyalik va qaytmas hisoblanadi.

Drossel — quvur uzatkich elementi bo'lib, tizimda gidravlik qarshilikni oshirish hisobiga ishchi bosimni pasaytirishga xizmat qiladi.

Quduqni uzoq muddat ishlatish davomida **QHS qurilmasi samarali ishlashi** quyidagi 2 sababga ko'ra pasayadi:

- qatlam bosimi pasayishi natijasida erkin bosimlar farqining kamayishi;
- gaz tarkibining yengillashishi.

Gazni tayyorlashning asosiy jarayoni drossel-effektdan foydalangan holda quyi haroratli separatsiyalash usuli hisoblanadi (2.3-rasm). Agar gaz bosimi 0,6 MPa dan pasayib ketsa, past haroratli separatsiya usuli yaxshi samara bermaydi. U holda boshqa usullardan, masalan, absorbsion yoki gazni sun'iy sovutish usullaridan foydalaniladi.



2.3-rasm. Gazlarning quyi haroratli separatsiyalash tizimi prinsipial sxemasi.

- **Gazlarning kengayishi** – solishtirma hajmining ortishi odatda, uning bosimi pasayishi bilan vujudga keladi.
- Gazlarni kengaytirishning *izoentalpiyal*i va *izoentropiyali* usullari mavjud.

Gazlarni kengaytirish mexanik energiya (turbinalar, pnevmovigatellar) olish uchun yoki, bir vaqtning o'zida energiya va sovuq (detanderlar) olish uchun amalga oshiriladi.

Drossellash moslamalari

Drossellash – suyuqlik, bug' yoki gazning drossel-oqimiga *matalliy gidrodinamik qarshilik* (quvuruzatkichni toraytirish,

murvat, zulfín va b.) qo'llab, bosim va haroratni o'zgartirish amalga oshiriladi.

Drossel samarasi (effekti) asosan gazlarni chuqur sovutish va suyultirishda qo'llaniladi.

Quvuruzatkichlarda gaz yoki bug'ning parametrlari va sarfini rostlash uchun gaz oqimini toraytiruvchi zulfín, klapan yoki murvat o'tkaziladi.



QHS elementlari

Gazokondensat konlari quduq mahsulotidan suyuq uglevodorodlarni olishning QHS usuli 1-marta AQSHda 1951-yilda qo'llanilgan.

Quyi haroratli separatsiya – C_1 - C_4 , C_{5+} fraksiyalarni ajratishning bir muncha oddiy texnologiyasi hisoblanadi.

Quyi haroratli separatsiya – gazdan suyuq uglevodorodlarni -10 dan -25°S gacha pasaytirilgan haroratda kondensatsiyalash yo'li ajratish jarayoni hisoblanadi.

QHS ni qo'llashning asosiy sharti – gaz xomashyosining bosimi gazni magistral gaz quvuriga uzatish bosimidan yuqori bo'lishi.

Drossel samarasi (effekti) asosan gazlarni chuqur sovutish va suyultirishda qo'llaniladi.

Gazlarni kompleks tayyorlash qurilmasida sovuq hosil qilishning eng soda usuli, bu – gazlarning izoental'piyali kengayishi. Bu jarayon drossellash moslamalarini qo'llab amalga oshiriladi.

Bunday tizimlarning afzalligi ularning metal sig'implari kamligi va ishda yuqori ishonchlilikidir.

Gazlarni 1 kgk/sm^2 ga drossellaganda uning haroratining o'zgarishi drossel-samarasi yoki, Joule – Tomson koeffitsiyenti deyiladi. **Drossel-samarasining differensial va integral ko'rinishlari mavjud.**

Differensial drossel-samarasi gazning bosim keskin kichik o'zgarishida haroratining pasayishini ifodalaydi. Amalda samaraning bu turi qo'llanilmaydi. Gazlarni separatsiyalashda bosim qiymatining muayyan o'zgarishi bilan boradigan – integral drossel-samarasi qo'llaniladi. Uning qiymati quyidagicha aniqlanadi:

$$D_l = \frac{t_1 - t_2}{p_1 - p_2}$$

p_1 va p_2 – gazning drossellashdan oldingi va keyingi bosimi, MPa;

$t_1 - t_2$ – gaz harorati, °C.

Gazni tayyorlashning asosiy jarayoni drossel-samarasidan foydalangan holda quyi haroratli separatsiyalash usuli hisoblanadi. Agar gaz bosimi **0,6 MPa** dan pasayib ketsa, past haroratli separatsiya usuli yaxshi samara bermaydi. Bunday hollarda boshqa, masalan, absorbsion yoki gazni sun'iy sovutish usullaridan foydalaniladi.

QHS jarayoni omillari

Haroratning ta'siri. Harorat quyidagilarga qarab tanlanadi:

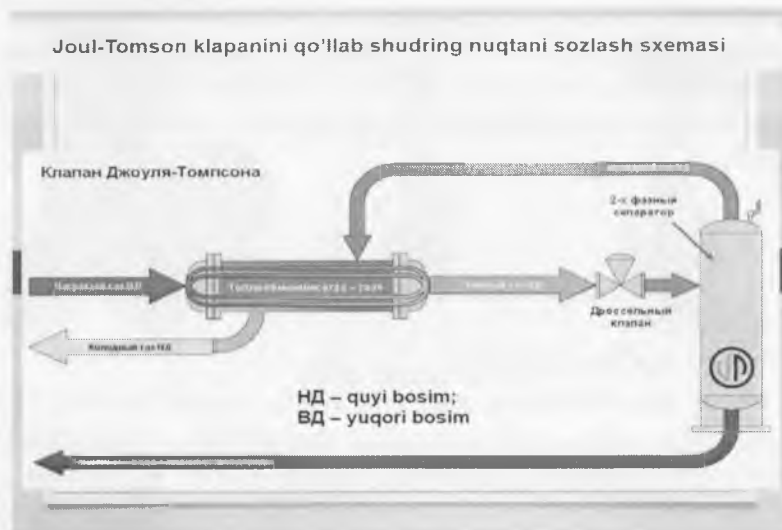
- bir fazali holatda gazni uzatishni ta'minlovchi zaruriy shudring nuqtasi;
- propan va butanning kondensatsiyalanish darajasini oshirish zarurligi.

Yengil gazlar uchun ($MM < 22$, $T_{\text{kip}} = -156-133^\circ\text{S}$) haroratni 0 dan -40°S gacha pasaytirish kondensat olish darajasi o'sishini ta'minlaydi;

Yog'li gazlar – suyuq uglevodorodlarni ajratishga haroratning ta'siri kam.

Bosimning ta'siri

Separatsiya bosimi magistral quvurdagi bosimga qarab aniqlanadi va odatda foydalaniladigan bosim (5-7,5 MPa) C_3 va undan yuqori komponentlar olishga kam ta'sir qiladi (2.4-rasm).



2.4-rasm. Joul-Tomson klapanini qo'llab shudring nuqtani sozlash sxemasi.

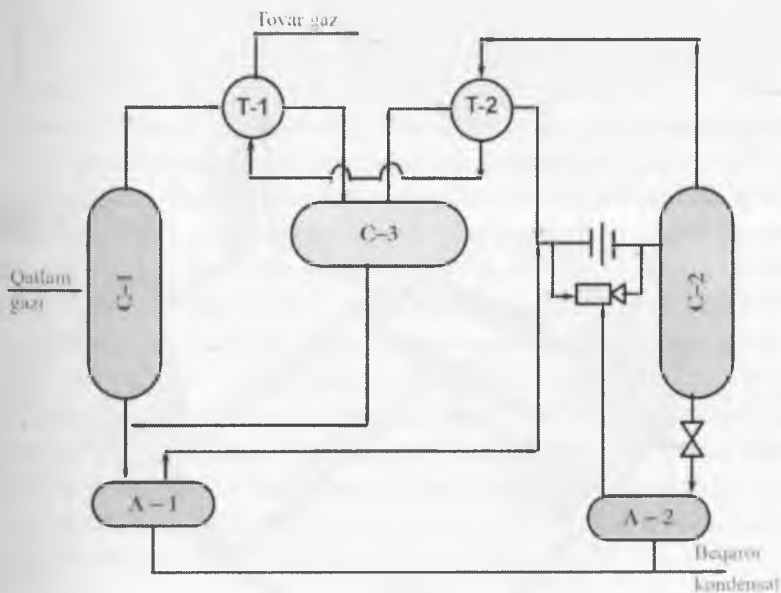
QHS afzalliklari

- bosimlar farqini hosil qilish xarajatlari kam;
- QHS da gazlarni magistral quvurlar orqali uzatishda gazlarni quritish imkonining mavjudligi.

QHS kamchiliklari

- P va T da drossellashda barcha komponentlarni ajratishning kiruvchi aralashma tarkibiga bog'liqligi, buning natijasida gaz tarkibini yengillashtirish va QHS haroratini oshirish maqsadida jarayon samarasining pasayishi;

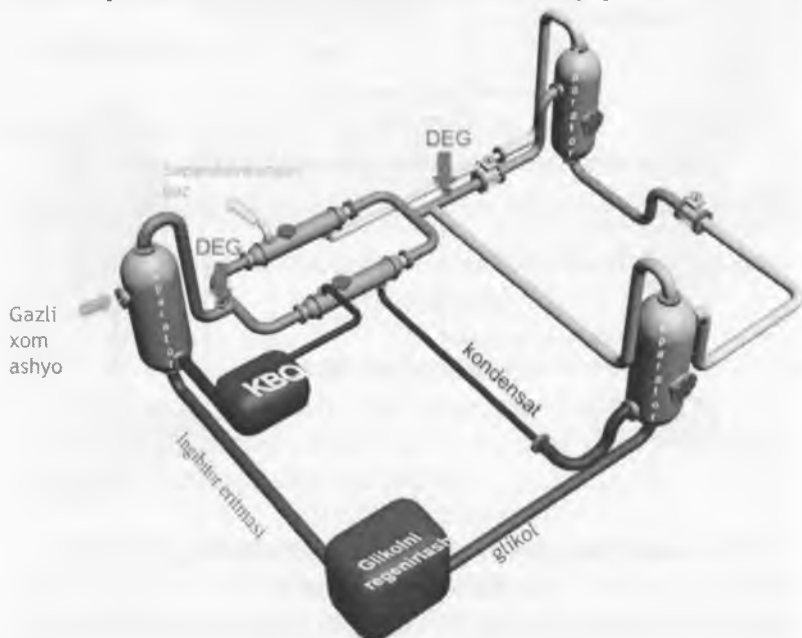
- Quyi haroratli separatsiyalashda gaz oldindan siklonli tozalagichlarda -15°S haroratgacha sovutiladi (2.5-rasm). Quyi haroratda gazning tarkibidagi namlik va kondensat to'liq ajratib olinadi.



S-1, S-2, S-3 – separatorlar; A-1, A-2 – uchfazali ajratkichlar; T-1, T-2 – rekuperativ issiqlik almashtirgichlar.

Gidratlar paydo bo'lishining oldini olish uchun ham gazga dietilenglikol (etilenglikol, metanol, izopropanol va shu kabi boshqa spirtlar) eritmasi qo'shiladi (2.6-rasm). Adsorbsiya usulida gazni quritish oraliq adsorbsiyasini qo'llashga asoslangan bo'ladi va namlikni yutish uchun qattiq adsorbent moddalardan foydalaniladi.

Gaz xom ashyosini iste'molchilarga yetkazib berishda hamda ular asosida tovar mahsulotlar tayyorlashda, albatta, xomashyo gazining tarkibidagi qatlam suvi bug'lari hamda suyuq uglevodorod bug'laridan tozalash talab etiladi. Bunday hollarda ishlatilishi va konstruksiya jihatidan judayam sodda bo'lgan quyi haroratli separatsiyalash jarayonlari keng qo'llaniladi. Quyi haroratli separatsiyalash jarayonlarida gazlar haroratini pasaytirish, ya'ni uni tarkibidagi suyuqliklar bug'larini kondensatsiyalash maqsadida drossellash moslamalari keng qo'llaniladi.



2.6-rasm. QHS qurilmasining prinsipial sxemasi.

Gazlarni quyi haroratli separatsiyalashning 2.5-rasmda tasvirlangan sxemasiga ko'ra dastlab qatlam gazi kirish separatori C-1 ga keladi. Kirish separatoridan asosan mexanik qo'shimchalardan, yirik o'lchamli suyuqlik tomchilaridan tozalangan gaz aralashmasi kirish separatorining yuqori qismidan o'tib, rekuperativ issiqlik almashtirgich T-1da, C-2 separatordan kelayotgan quyi haroratli gaz oqimining hisobiga sovutilib C-3 separatorga beriladi. C-3 separatorida ham, albatta, haroratning 0°C gacha pasayishi hisobiga hosil bo'lgan suyuqlik tomchilari separatorning pastki qismiga yig'ilib, quvuruzatgichlar orqali, C-1 separatorida hosil bo'lgan yirik o'lchamli tomchili suyuqlik bilan qo'shilib, ajratgich A-1ga uzatiladi. C-3 separatorning yuqorisidan chiqqan, ikkinchi pog'onada suvsizlantirilib, benzinsizlantirilgan gaz aralashmasi ikkinchi rekuperativ issiqlik almashtirgich T-2da yana sovutilib, drossel moslamasiga keladi. Drossel moslamasida issiqlik almashtirgichda sovugan gaz C-2 separatorida harorat qiymatining yana pasayishi, ya'ni haroratning -25°C gacha pasayishiga imkon beradi. Kelayotgan gaz oqimining asosiy qismi drossel moslamasi bo'ylab siqilib so'ngra kengayib ketadigan bo'lsa A-1 ajratgichdan ajratilgan shamollash gazlari T-2 rekuperativ issiqlik almashtirgichdan kelayotgan gaz oqimi bilan birlashtirib beriladi. Uning bir qismi injektor bo'ylab kelib quyi bosimli A-2 ajratgichdan kelayotgan garshamullash gazlari bilan tortilib C-2 separatorga beriladi. C-2 separatorida suyuqlik tomchilari A-2 ajratgichga, gaz holatdagilari esa dastlab T-2 issiqlik almashgichga berib keyin tizimdan chiqarib yuboriladi. A-1 va A-2 beqaror kondensat, kondensatni barqarorlashtirish qurilmalariga yuboriladi. Bu jarayonni amalga oshirish uchun qatlam bosimi yuqori bo'lishi talab etiladi.

Quyi haroratli separatsiyalash qurilmalarida turbodetanderlarni qo'llash

Uglevodorodli uyumlar har doim bosimning so'nib borishi tarzida ishlatiladi. Muayyan davr mobaynida ishlatilgan uyum-

larda quyi haroratli separatsiyalash jarayonida gaz xom ashyosi tarkibidagi suyuq uglevodorodlar bug'leri va namlikni ajratishda bosimlar farqi haroratni talab darajasiga qadar pasaytirishga yetarli bo'lmay qoladi. Bunday hollarda gaz xom ashyosi bosimini kompressorlarda siqib bosimini oshirish yoki, qatlam bosimini kamaygan qiymatida ham quyi haroratlar hosil qilish imkonini beruvchi turbodetanderli agregatlardan foydalanib quyi haroratli separatsiyalash amalga oshirilishi mumkin.

Kompressorli usulda gazlarni siqib bosimini oshirish uchun kompressor qurilmalarini qurish va uni ishlatish xarajatlari mahsulot tannarxini oshirib yuboradi. Qolaversa, kompressorda siqilgan gazning harorati ham bosimga mutanosib tarzda ko'tarilishi separatsiyalash jarayonini bir muncha murakkablash-tirishi tayin.

Quyi haroratli separatsiyalashda turbodetanderli agregatlarni qo'llash yuqorida sanab o'tilgan qiyinchiliklarsiz gazlarni ajratish imkonini beradi.

Gazlarning kengayishi – solishtirma hajmining ortishi odatda, uning bosimi pasayishi bilan vujudga keladi.

Gazlarni kengaytirishning *izoentalpiyal*i va *izoentropiyali* usullari mavjud.

Gazlarni kengaytirish mexanik energiya (turbinalar, pnevmovigatellar) olish uchun yoki, bir vaqtning o'zida energiya va sovuq (detanderlar) olish uchun amalga oshiriladi.

Izoentalpiyali kengayishi (*ing. isenthalpic expansion*) – kengayishda muhit bilan issiqlik yoki, mexanik energiya almashinuvi amalga oshmaydi. Ya'ni, entalpiya doimiy qoladi.

Gazlarni izoentalpiyal kengaytirish uchun drossellash amalga oshiriladi.

QHS qurilmalari samaradorligiga qo'llanilayotgan sovuq manbai ta'sir ko'rsatadi.

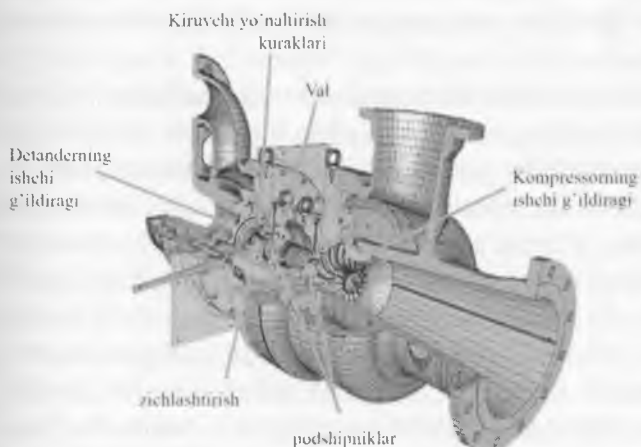
Uyumlar davomli ishlatilganida qatlam bosimining pasayishi izoentalpiyal kengaytirish (*drossellash*) o'rniga bosimning pasaygan qiymatidan ham samarali foydalanib, kam bosimda ham

oqimni detanderlab separatsiyalashning anchayin quyi haroratlarga erishish imkonini beruvchi izoentropiyali kengaytirish (*detanderlarda kengaytirish*)ga o'tishni taqozo etadi.

Gazlarni detanderda kengaytirish ularni sovutishning eng maqbul usuli sanaladi.

Texnologik uskuna va tarqatish tizim stansiyalari, siqilgan gaz energiyasini qayta ishlatishda nafaqat sovuqni qabul qilish imkonini beradi, balki ular mexanik va elektr energiyasini ishlab chiqarish imkoniyatiga ega. Bu uskuna turbodetander deb ataladi. Uning harakat prinsipi bosim o'zgaruvchanligiga asoslangan. Bu uskuna foydalanilmagan potensial energiyasini olishga imkon beradi.

Trubodetander qurilmasi. Trubodetander uskunasi uzluksiz harakatdagi parrak turbin mashinasini ifodalaydi. Trubodetander yordamida gaz kengaytiriladi, keyinchalik uni sovutish maqsadida ozod etilgan energiya foydali tashqi ishni bajarishga imkon beradi. Trubodetander ishlab chiqarish uskunalarida past haroratdagi gazni qayta ishlashni amalga oshiradi, gazni suyultirishga va ko'p komponentli gazlar aralashmasini ajratishga imkon beradi.



2.7-rasm. Turbodetander konstruksiyasi.

Trubodetander tuzilishida tanasi, rotor, nazorat ostida nozuli aparat va yo'naltiruvchi apparat, qaytib mexanizmlar bilan jihozlangan. Harakatlanuvchi gaz oqimining yo'nalishi uning tuzilishini aniqlaydi. Shu uchun trubodetanderlar santrifugali, markazlashtirilgan va radial bo'lishi mumkin. Nozularida gazlarning har xil kengayishi kuzatiladi. Shu sababdan trubodetanderlar faolli va reaktivga ajraladi. Birinchi holda bosim faqatgina qo'zg'almas yo'naltiruvchi kanallarda kamayadi, ikkinchi holda – aylanuvchi rotor kanallarida ham pog'ona soniga qarab usku-na tuzilishi bir pog'onali yoki ko'p pog'onali bo'lishi mumkin.

Trubodetander qurilmalarning ishlash prinsipi

Suyultirilgan gazlar aralashmasi yoki gazlarning o'tib ketishi qo'zg'almas yo'naltiruvchi kanallar, nozullar funksiyasini bajaradigan, oralig'idan davom etadi. Shu yerda gaz potensial energiyasi qisman kinetik energiyasiga aylanadi, bu tufayli aylanuvchi belkurakli rotor kanallari harakatga keladi. Keskin gazning kengayishi bosim pasayishiga olib keladi. Natijada bir zumda gaz oqimini intensiv sovutishi bilan rotor mexanik ishini bajara-di. Unga o'rnatilgan kompressor g'ildiragi rotor bilan bir vaqtda aylanadi.

Qoida bo'yicha ishlab chiqarishda uskuna bilan foydalanishda, loyiha darajasiga muvofiq holda turbinada kirishda doimiy bosim saqlanadi. Bu holatda bosim maxsus klapanlar orqali tartibga solinadi, bu esa o'z navbatida noratsional deb hisoblanadi. Butunlay ochiq kirish klapanlar bilan qo'zg'aluvchan bosimli turbinalar ko'proq samaradorli deb hisoblanadi. Qo'llanilayotgan klapanlar maksimal katta o'lchamga ega bo'lishi kerak. Bor-yo'g'i 5-10% bosim qo'zg'alishida zarur qisqarish erishishiga imkon beradi. An'anaviy klapanlar uchun juda kichik o'lchami tufayli bu ko'rsatgich 20-25% tashkil qiladi. Xuddi shu narsa gaz bosimini yaratayotgan nasoslarga ham tegishli. Ular muayyan ekspluatatsiya sharoitiga mos ravishda tanlanadi.

Ortiqcha bosim evaziga elektroenergiyani ishlab chiqarish uchun trubodetanterni qo'llash eng yaxshi variant deb topildi. Bir zumda uskunadan o'tadigan gaz, uning to'g'ridan-to'g'ri maqsadi uchun ishlatiladi, ish rejimidan qat'iy nazar va har qanday yo'qotilishsiz. Shu bois butun sikl termodinamik teskari jarayonni ifodalaydi.

Ishlab chiqarishda trubodetantnlarni qo'llash

Ishlab chiqarishda turbodetanterlar keng qo'llaniladi, ularni harakat prinsipi elektr energiyani yoki mexanik energiyani ishlab chiqaradi. Bu uskunalarni qo'llashda optimal energetik samaradorligiga qaramasdan, ular korxonaning bug' balansiga va umumiy kutilayotgan talabga to'g'ri kelishi kerak. Haddan tashqari miqdorda yoki qurilma quvvatiga qarab past bosim ostida ortiqcha bug' ishlab chiqarish mumkin. Odatda, bu bug' atmosferaga yuboriladi va shu bois sezarli darajada energetik samaradorlik pasayadi.

Aniq o'rnatilgan vaqt yoki uzoq vaqt davomida turbodetanterni normal holatda ishlashi uchun asosiy shartlardan biri bug' oqimining mavjudligi. Agarda muntazam yoki kutilmagan holda bug' kelib tursa, uni foydali ishi qiyinlashadi va turbina bo'sh ishlaydi. Turbodetanderdan samadorli foydalanish uchun bosimni muhim farqlanishi va gazning katta sarfini talab qiladi.

Turbodetandirlarni qo'llab gazlarni quyi haroratli separatsiyalash texnologik tizimi quyida tasvirlangan (2.8-rasm).

Dastlab xom ashyo gaz, kirish separatori C-1 ga berilib, xom ashyo gaz tarkibidagi yirik o'lchamli tomchili suyuqliklar kirish separatoridagi gaz oqimining tezligi suyuqlik tomchilarining cho'kish tezligidan pasayishi hisobiga separator C-1 ning pastki qismiga tomib, yig'ila boshlaydi. Separator C-1 ning yuqori qismidan esa qisman suyuqlik tomchilaridan ajralgan gaz aralashmasi ajraladi. Kirish separatorning pastida tarkibida oz miqdorda gaz erigan holda yig'ilgan kondensat aralashmasi R-1

S-1 – kirish separatori; S-2 – ikkinchi pog'ona separatsiyalash separatori; S-3 – quyi haroratli separator; T-1, T-2 – rekuperativ issiqlik almashtirgichlar; P-1, P-2 – ajratkichlar; TDA – turbodetander agregati; E - ejetor.

50

qismidan o'tib, issiqlik almashtirgich T-2 da -15°C haroratgacha sovutiladi. Bunda sovutish uchun quyi haroratli separator C-3 ning yuqori qismidan o'tgan, -25°C haroratli tovar gaz aralashmasi hisobiga sovutiladi va bu turbodetander agregatini turbinasida gazlar mexanik ish bajarish hamda kengayish hisobiga keskin sovutiladi. So'ngra gazlar aralashmasi ejektorga yuboriladi. Ejektor E da ajratgichlar P-1 va P-2 da kondensatga yutilgan gazlarni ajralishidan hosil bo'lgan ajralma gazlar ejektor E ga yuborilib, turbodetanderdan kelayotgan quyi haroratli gaz bilan birgalikda quyi haroratli separator C-3 ga jo'natiladi. Separator C-3 da kichik o'lchamli suyuqlik tomchilari ham ajralib, separator C-3 ning quyi qismiga yig'iladi. Separator C-3 ning quyi qismida yig'ilgan kondensat ajratgich R-2 ga jo'natiladi. Separator C-3 ning yuqori qismidan esa bosimi pasaygan sovuq haroratli tovar gazlar aralashmasi chiqarib olinadi. Tovar gaz dastlab, issiqlik almashtirgichlar T-2 so'ngra T-1 da separatsiyalashning 1-pog'onali va 2-pog'onali separatorlardan kelayotgan gazlarga o'zining sovuqligini berib, turbodetanderni kompressor bo'linmasiga yuboriladi. O'zining sovuqlik energiyasini xom ashyoga ulashgan quyi bosimli kondensatsizlantirilgan gaz turbodetander agregatining turbo kompressorida siqilib, keyingi qurilmalarga jo'natiladi.

Gazlarni quyi haroratli separatsiyalash texnologik tizimining yonaki mahsuloti hisoblangan, ajratgichlar P-1 va P-2 da ajratilgan beqaror kondensatlar barqarorlashtirish qurilmasiga yuboriladi.

Quyi haroratli separatsiyalash qurilmalari jihozlarini tanlash

Turbodetander Rossiya, AQSH kabi yirik davlatlarda ishlab chiqariladi.

Hozirgi vaqtda "Sho'rtanneftgaz" MCHJda Propan – butan olish qurilmasida ishlatilmoqda. Turbodetander agregati beril-

gan gaz bo'yicha ishlab chiqarish quvvati 9,0 mln. $\text{m}^3/\text{k-n}$ yoki 3,0 mlrd. m^3/yil . Detanderning valiga gaz kelib urilishi hisobiga val 1 minutda 12500 – 13000 marta aylanishi va detander quvurining qisqarib kengayishi hisobiga gazning harorati (minus) – 20 °S gacha tushadi va gaz tarkibidagi suyuq uglevodorodlar butkul ajraladi.

Past haroratli ajratish qurilmasi 1,2 navbatini har bitta texnologik tarmog'ini 3 mln. $\text{m}^3/\text{k-n}$ ekanligini e'tiborga oladigan bo'lsak, bu qurilmaga turbodetanderni bir kunlik ishlab chiqish quvvati 3 mln. m^3/sutka detander o'rnatish mumkin.

QHS qurilmasi jihozlarini tanlash bo'yicha umumiy tavsiyalar

QHS jarayonlari sodda texnologik sxemaga ega bo'lib, energiya va metall sig'imi pastligi bilan tavsiflanadi. Aralashmaning fazaga ajralish aniqligining pastligi – QHS jarayonining emas, balki separatsiylovchi jihozlarning kamchiligi hisoblanadi. Shu sababli QHS qurilmasi ish tarzini tanlashda quyidagi umumiy tavsiyalarga amal qilish talab etiladi.

1. Jihoz o'lchamini tanlashda birinchi navbatda gaz tezligining pasaytirish hisobiga tomchili olib ketilishiga qarshi kurashmoq lozim. Glikol va kondensat olib ketilishi mos holda atigi 1 va 10 $\text{g}/100 \text{ m}^3$ gacha pasaytirilishi ikki karra katta kesimli separatorni o'rnatish xarajatlarini qoplaydi.

2. Siklonli koagulyator bilan jihozlangan separatorlarda cho'kuvchi tomchi o'lchami gaz tezligining kvadrat ildiziga teskari mutanosib. Istalgan o'lchamli zarralarni ushlab qolish uchun gaz oqimining tezligi shunday bo'lishi kerakki, tezlik qancha katta bo'lsa, ajraladigan suyuqlik zichligi shuncha kichik bo'lsin.

Gazlarning zichligi qancha katta bo'lsa, uni suyuqlik tomchisi va mexanik qo'shimchalardan ajratish shunchalik qiyin. Shu sababli, separatsion moslama, xususan, markazdan qochma kuch-

dan foydalaniladiganlari bosim oshishi bilan, separatsiyalash samarasi pasaya boradi. Shuning uchun bunday separatorlar QHS qurilmalarining yakuniy bosqichlarida o'rnatgan ma'qul.

3. Amalda gazlarning shudring nuqtasi separatsiyalash haroratiga nisbatan bir necha gradusga yuqori bo'ladi. Bunga sabab separatorlar suyuq fazani gazdan to'liq ajralishini ta'minlay olmaydi. Ya'ni, suyuqlik tomchisi gaz oqimi orqali olib ketilishi sodir bo'ladi.

Tovar gaz liniyasida filtr o'rnatish suyuqlik tomchisini ushlab qolish shuningdek, naqliyo qilinayotgan gazning sifatini ta'minlaydi. Bu esa, o'z navbatida qurilmada bosim yo'qotilishining ortishiga olib kelgani uchun gazlarni qayta ishlash parametrlarini tanlashda ta'kidlangan omillarni yaxshigina hisobga olish lozim.

Gaz uzatkichlardagi filtrlar odatda rekuperativ issiqlik almashtirgich orqali o'tgandan so'ng o'rnatiladi. Biroq issiqlik almashtirgichdan o'tishda qizigan gazdagi tomchili suyuqlik bug'lanib, filtrlash samarasining pasayishiga olib keladi.

Filtrlarni quyi haroratli separatoridan keyin darhol o'rnatish zarur.

4. Qurilmadan chiqadigan suyuq faza miqdori separatsiyalash pog'onasi soniga bog'liq: separatsiyalash pog'onalari soni qancha kam bo'lsa, suyuq faza miqdori shuncha ko'p bo'ladi.

5. QHS qurilmasi sxemalarida turbodetanderlarni qo'llash separatsiyalashning yakuniy bosqichida propan, butan va yanada og'irroq uglevodorodlarining chiqimini ko'paytirish uchun 5,5-6,5 MPa oralig'ida saqlash lozim. Gazlarni turbodetanderli agregat kompressor yordamida kelgusida siqish gazni magistral gazuzatkichga bosh uchastkalardagi bosimga mos bosimda uzatish imkonini beradi.

6. Gazkondensatli kon ishlatishning boshlang'ich davrida S_{5+} ning asosiy miqdori separatsiyalashning birinchi pog'onasida ajraladi. Separatsiyalashning yakuniy bosqichida haroratning

favqulodda pasayishi yengil komponentlarning kondensatsiyalanish darajasini oshirib, oqibatda kondensatni barqarorlashtirish qurilmasida olinadigan quyitazyqli gazlar miqdorini ko'paytiradi.

7. Issiqlik almashtirgichlar va separatorlarni tanlashda qatlam bosimi pasayishi bilan qazib olinadigan xom ashyo yengillashishini inobatga olish lozim. Chunki, C_{5+} fraksiyasining zichligi qancha kamaysa, uni fraksiyaga ajratish shuncha qiyinlashadi.

Yakuniy pog'ona separatoridan oldin gaz oqimiga kondensat uzatilishi suyuq fazaning zichligini ko'paytiradi va separatsiya darajasining oshishiga olib keladi.

3-§. Uglevodorodli gazlarni fraksiyalash

Gazlarni benzinsizlantirish usullari

Gazni qayta ishlash zavodlaridagi asosiy jarayon bu – benzinsizlashtirish jarayoni hisoblanadi.

Qayta ishlanadigan neft gazini hajmidan, bu gazdagi zarur komponentlarni ajratish darajasiga va boshqa omillarga ko'ra benzinsizlashtirishning to'rt usuli qo'llaniladi:

- Kompressorlash;
- Quyi haroratli kondensatsiya va rektifikatsiya;
- Absorbsiyalash;
- Adsorbsiyalash.

Benzinsizlantirishni kompressorlash usuli gazni siqishga asoslangan bo'lib, havoli va suvli sovutkichlarda sovutiladi. Bunda gaz tarkibidagi og'ir uglevodorodlar va suv bug'lari kondensatsiyalanadi, so'ngra separatorlarda ajratiladi. Bu usul orqali gazdan zarur komponentlar yetarli darajada ajratish imkonini ta'minlamaydi va odatda boshqa benzinsizlashtirish usullari bilan birikkan holda o'tkazish talab etiladi.

Uglevodorodli gazlardan etan, propan, butan va gaz benzini komponentlari (C_5H_{12+})ni ajratish konlarda yoki, gazni qayta ishlash zavodlarida amalga oshirilishi mumkin. Gazlarni ajratishda dastlab benzinsizlantirishning *kompresion usuli* (1,0-4,0 MPa gacha siqib, 20-30^oS gacha sovutish) vujudga keldi. Bunda gazdan faqatgina benzin fraksiyasi ajratilgan.

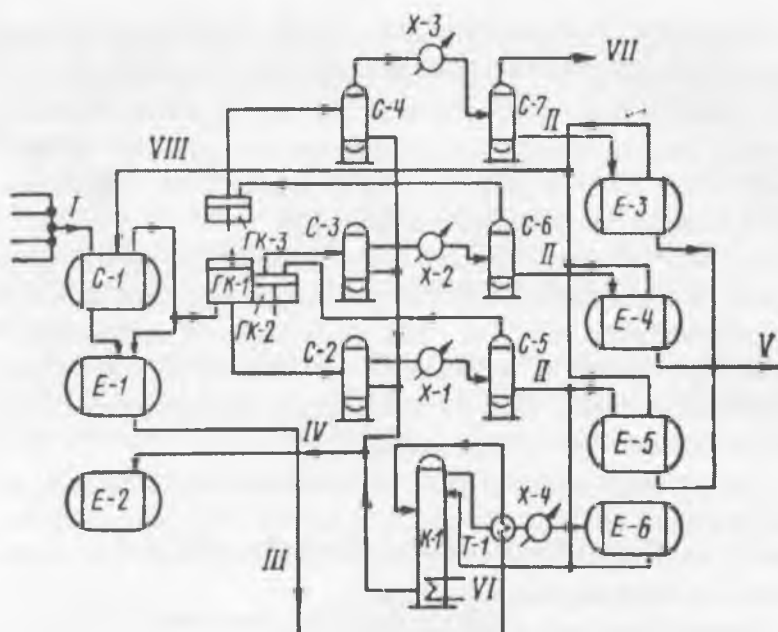
Suyultirilgan gaz (*propan-butan fraksiyasi*)ni ajratib olish uchun benzinsizlantirishning moyli so'ngra esa, quyi haroratli absorbsiya (minus 45 °C va 7 MPa da amalga oshiriladi) usullari qo'llanila boshladi. Absorbent sifatida asosan kerosin fraksiyasi ishlatiladi. Kerosinning C_7 va undan yuqori komponentlarni ajratish darajasi – 80-95% ga yetadi.

Ozchil tabiiy gazlarni benzinsizlantirish shuningdek, C_3 va undan yuqori uglevodorodlarni to'la ajratib olish uchun quyi haroratli moyli absorbsiya sxemalari faollashtirilgan ko'mir yordamida adsorbsiyalashga almashadi.

Kompressorlash usuli

Benzinsizlantirishning kompressorlash usuli gazni siqishga asoslangan bo'lib, 1,0-4,0 MPa bosimgacha siqilgan gaz havoli va suvli sovutkichlarda 20-30 ^oS gacha sovutiladi. Bunda gaz tarkibidagi og'ir uglevodorodlar va suv bug'lari kondensatsiyalanadi, so'ngra separatorlarda ajratiladi (*3.1-rasm*). Bu usul gazdagi zarar komponentlardan yetarli darajada ajratish imkoni ta'minlamaydi va odatda boshqa benzinsizlashtirish usullari bilan birikkan holda o'tkazish talab etiladi.

Ushbu texnologik tizimning yakuniy mahsuloti – tarkibida ko'p miqdorda gazning quyi molekulyar uglevodorodlari saqlangan beqaror gaz benzini hamda tarkibida anchagina gaz benzining yuqori molekulyar komponentlarini saqlovchi benzinsizlantirilgan gaz bo'lib hisoblanadi.



**3.1-rasm. Gazlarni kompressorlash usulida
benzinsizlantirish qurilmasi sxemasi:**

C-1 – qabul qiluvchi-gaz akkumulyatori; C-2 – C-4 – moy ajratkichlar; C-5 – C-7 – mos holda I, II va III bosqich kompressiyalash separatorlari; E-1 – E-5 – yig'ish sig'implari; E-6 – reflyuks sig'imi; GK-1 – GK-3 – mos holda I, II va III bosqich kompressiyalash; X-1 X-3 – mos holda I, II va III bosqich kompressiyalash sovutkichlari; X-4 – bug'latilgan benzin sovutkichi; K-1 – bug'latish kolonnasi; T-1 – issiqlik almashtirgich.

I kon gazlari; II gaz benzini; III bug'latishga yuboriladigan ifloslangan benzin; IV bug'latish kolonnasi qoldig'i va moy ajratkichdan chiquvchi moy; V fraksiyalashga yuboriladigan gaz benzini; VI suv bug'i; VII iste'molga yoki, moyli absorbsiyaga jo'natiluvchi gaz; VIII shamollatish gazlari.

Neft konlarida ajraladigan gaz xom ashyosi 0,15-0,5 MPa bosim atrofida yig'ish va tayyorlash blokida jamlanadi. Tayyorlash blokida gaz mexanik qo'shimchalar (qum, chang, korroziya mahsulotlari va .)dan tozalanib, suv va gaz kondensatidan ajratiladi. So'ngra, gaz oltingugurtli birikmalar va uglerod oksididan tozalanadi.

Tozalangan gaz benzinsizlantirishga uzatiladi. Yo'ldosh gazlarni qayta ishlashda jahon amaliyotida benzinsizlantirish (C_3 va undan yuqori uglevodorodlarni ajratish)ning quyidagi asosiy usullari qo'llaniladi: kompressorlash, absorbsion, adsorbsion, quyi haroratli rektifikatsiyalash va kondensatsiyalash.

Gazlarni uch bosqichli kompressorlab benzinsizlantirishda dastlabki gaz aralashmasi mos holda 0,4-0,6; 1,2-1,7; 3,2-5,5 MPa gacha siqiladi (Separatsiyalash pog'onalaridagi bosim qiymati: 1 - 0,05-0,15 MPa; 2 - 0,3-0,5 MPa; 3 - 3,8-5 MPa). Siqishning har bir bosqichidan so'ng, kondensat C-5-C-7 separatorlarda gazdan ajratiladi. Siqishning birinchi bosqichida ajralgan kondensat asosan C_5 va undan og'ir uglevodorodlardan tarkib topgan. Siqishning ikkinchi bosqichi kondensati propan va butandan, uchinchi esa propan va undan yengil uglevodorodlardan tarkib topadi. Kondensatlar aralashmasi gazni fraksiyalash qurilmasiga siqilgan gaz esa siqishning uchinchi bosqichidan so'ng iste'molchilarga yoki, moyli absorbsiya qurilmasiga jo'natiladi.

Odatda kompressorlash usuli benzinsizlantirishning qolgan boshqa uchta usuli bilan uyg'unlashtilgan holda amalga oshiriladi.

Moyli absorbsiya yo'ldosh gazlarni benzinsizlantirishning asosiy usuli sanaladi.

Bu usul gazning bosimini oshirish va so'ngra sovutish hisobi-ga kondensat ajralishiga asoslangan.

Shu sababli, bu usul uglevodorodlarni ajratish chuqurligi pastligi sababli mustaqil holda kamdan-kam vaziyatlarda qo'llaniladi. Biroq boshqa usullar bilan uyg'un holda yetarlicha ko'p qo'llaniladi.

Quyi haroratli kondensatsiya va rektifikatsiya

Kondensatsion usulning mohiyati gazdagi og'ir uglevododli komponentlarning manfiy haroratlarda suyulishiga asoslangan. Gazlarni benzinsizlantirishning kondensatsion usulining ikki turi qo'llaniladi: quyi haroratli kondensatsiya (QHK) va quyi haroratli rektifikatsiya (QHR).

Quyi haroratli benzinsizlantirish jarayoni uch bosqichdan tarkib topgan:

a) gazning bosimini $3 \div 7 \text{ MPa}$ gacha kompressiyalash;

b) siqilgan va sovutlgan gazni $-10 \div -80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratga qadar sovutish;

v) uglevodorodlarning gaz-suyuqlik aralashmalarini beqaror gaz benzini va "quruq" gazga ajratish.

QHK va QHR jarayonlarida qo'llaniladigan dastlabki ikki bosqich bir xil. Ularning farqi uchinchi bosqichga asoslangan.

QHK – ajratishga faqatgina kondensat (separator)dan yo'naltiriladi;

QHR – barcha bug'-suyuqlik aralashmasi.

QHK:

– issiqlik, sovuqlik sarfi va qurilishga xarajatlar kam talab qilinadi;

– kichik hajmli apparatlarda amalga oshiriladi.

QHR:

– gazdagi propanni yanada chuqurroq ajratish imkonini beradi;

– yanada toza individual uglevodorodlar – tor fraksiyalar olish.

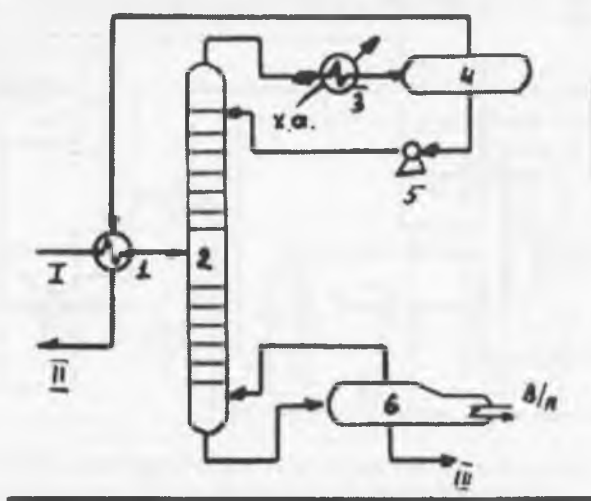
QHA:

– ajratish mo'tadil haroratlarda (masalan, propanli bug'latgichlarda) amalga oshirilishi.

Quyi haroratli kondensatsiyalash

Quyi haroratli kondensatsiyalash (QHK) jarayonida siqilgan gaz maxsus sovuqagent (propan, ammiak)lar ishtirokida to past (minusli) haroratgacha sovutiladi (3.2-rasm). Natijada gazning

katta qismi kondensatsiyalanadi. Uglevodorodli kondensat separatorlarda ajratiladi, so'ngra rektifikatsion kolonna – deetanizatorga beriladi. Kolonna yuqorisidan metan va etan, pastidan esa beqaror gazsimon benzin chiqariladi.



3.2-rasm. Quyi haroratli rektifikatsiyalash usuli.

Gazlarni quyi haroratli rektifikatsiyalash usulida benzinsizlantirish qurilmasining texnologik sxemasi:

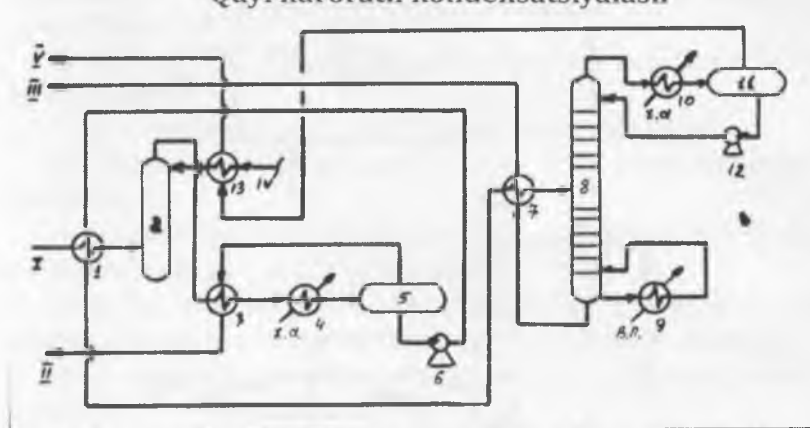
1-issiqlik almashtirgich; 2-rektifikatsion kolonna; 3-sovutgich;
4-reflyuks sig'imi; 5-nasos; 6-riboylar.

I dastlabki aralashma; II benzinsizlantirilgan gaz; III gaz benzini; x.a.-sovutuvchi agent; B.n.-suv bug'i.

Quyi haroratli rektifikatsiyalash jarayonining quyi haroratli kondensatsiyalashdan farqi, ya'ni QHR jarayoni ancha quyi haroratda boradi va rektifikatsion kolonnaga ikki fazali aralashma: sovutilgan va uglevodorodli kondensat kiritiladi. Kolonna yuqorisidan benzinsizlantirilgan gaz, pastidan esa metansizlantirilgan kondensat chiqariladi, kondensatdan etan ikkinchi kolonna – deetanizatorda ajratiladi (3.3-rasm).

Bu eng samarali usullardan biri sanaladi. Jarayon (*kompresorlarda*) siqilgan va quritilgan gazni kondensat bilan qo'shib, fazalar almashinuvi natijasida dastlabki aralashma bo'linishi uchun rektifikatsion kolonnaga kiritilishiga asoslangan.

Quyida haroratli kondensatsiyalash



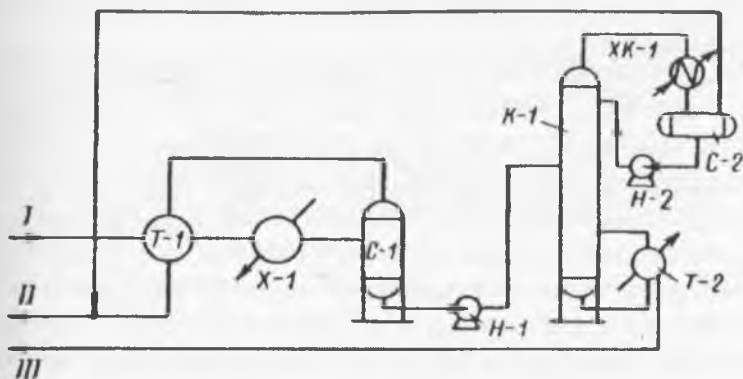
3.3-rasm. Gazlarni quyi haroratli kondensatsiyalash usulida benzinsizlantirish texnologik sxemasi:

1,3,7,13-issiqlik almashtirgichlar; 2-absorbsion quritish;
4,5-sovutkichlar; 6,12-nasoslar; 8-deetanizator; 9-qizdirgich.
I dastlabki gaz; II benzinsizlantirilgan gaz; III beqaror benzin;
IV DEG; V etan fraksiyasi.

Yuqori bosim ostidagi gazni quyi haroratlar qo'llab o'ta sovu-tishga asoslangan. Bu usul moyli gazlarni benzinsizlantirishning eng samarali va tejamkor usuli sanaladi. Qurilmaning texnologik sxemasi ikki asosiy bloklardan tashkil topgan bo'lib, ular: gaz aralashmasi komponentlarini ajratish uchun kondensatsiyalash va olingan kondensatdan metan-etan fraksiyasini ajratish maq-sadida rektifikatsiyalash bloklari. Bunda gidratlanishni barta-raflash maqsadida gaz oldindan quritilgan bo'lishi lozim.

Xorijdagi singari sobiq ittifoqdagi ko'pchilik GQIZlarida gaz-larni benzinsizlantirish uchun quyi haroratli kondensatsiya usu-

li keng qo'llaniladi. 4,0 MPa gacha siqilgan va quritilgan gaz T-1 issiqlik almashtirgichda benzinsizlantirilgan gaz va X-1 propanli sovutkichda (propan bug'lanishi bilan) sovutiladi. Sovush hisobiga hosil bo'lgan kondensat separator C-1 da gazdan ajratiladi. Gaz iste'molchilarga yuborilsa, kondensat esa rektifikatsion kolonna K-1 ga jo'natiladi.



3.4-rasm. Yo'ldosh gazlarni quyi haroratli kondensatsiyalash usulida benzinsizlantirish qurilmasi sxemasi:

K-1 – rektifikatsion kolonna; T-1 – issiqlik almashtirgich;
T-2 – qaynatgich; X-1 – gazning propanli sovutgichi; XK-1 – kondensator-sovutgich; C-1 – separator; C-2 – reflyuks sig'imi;
H-1, H-2 – nasoslar.

I dastlabki gaz; II benzinsizlantirilgan gaz; III beqaror benzin.

K-1 ning yuqorigi mahsuloti propanli kondensator-sovutkich XK-1 da sovutilgach, reflyuks sig'imiga uzatiladi. Gaz C-2 dan iste'molchilarga uzatiladi, suyuq faza esa boyitma sifatida ishlatiladi. K-1 ning pastki mahsuloti-etansizlantirilgan beqaror kondensat (*keyingi*) gazni fraksiyalash qurilmalariga yuboriladi.

Absorbsiyalash usuli

Benzinsizlantirishning absorbsiyalash usuli suyuq neft mahsulotlarida gaz komponentlarining turli eruvchanligiga

asoslangan jarayon bo'lib, absorberlarda o'tkaziladi. Absorb-sion usulning mohiyati gazlar aralashmalaridagi og'ir uglevo-dorodlarning suyuq yutuvchilar (absorbentlar)ga yutilishiga asoslangan. Bunday yutuvchilar sifatida kerosin, dizel distillyati yoki, moy ishlatilishi mumkin. Gazlarni benzinsizlantirishning absorbsion usulida yutilayotgan uglevodorodlar absorbent bi-lan kimyoviy birikma hosil qilmay, desorbsiyada absorbentdan oson ajraladi.

Mazkur usulda gaz va yutuvchining faol kontaktini ta'min-lash maqsadida absorberning balandligi bo'yicha ko'ndalang to'siqlar-barbotajli tarelkalarga joylashtirilgan. Gaz oqimini pastki tarelkadan yuqorigacha ko'tarilishida uning tarkibidagi og'ir uglevodorodlar asta-sekin absorbentga yutiladi va absor-ber yuqorisidan to'yingan absorbent chiqariladi. To'yingan ab-sorbent desorbsiyalash orqali desorber yuqorisidan gazli ben-zin chiqariladi, pastdan qayta tiklangan absorbent sovutilgan holda absorberga qaytariladi. Absorbsiya jarayoni harorati qan-cha past bo'lsa, absorbentlarni yutish qobiliyati shuncha yuqori bo'ladi.

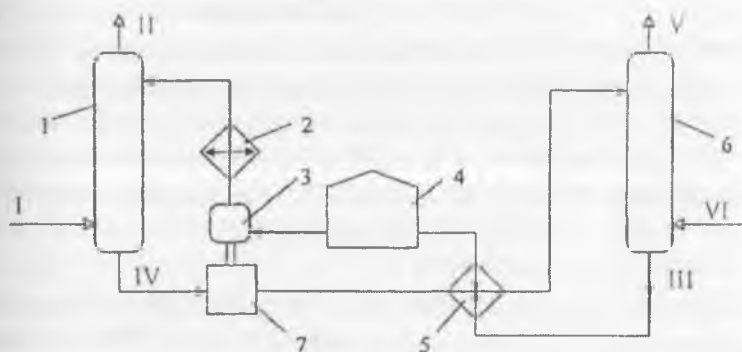
Absorbsiyada yutilayotgan gazlar miqdori bosim oshishi va harorat pasayishi bilan ortadi. Gaz komponentlarining molyar og'irligi qancha katta bo'lsa, xuddi o'sha suyuqlikka shuncha ko'p hajmda yutiladi.

Gazlarni benzinsizlantirishning absorbsion-desorbsion jara-yonining prinsipial sxemasi 3.5-rasmda tasvirlangan. Dastlabki (xom ashyo) gaz I absorber 1 ning quyi qismiga uzatiladi. Gaz yuqoriga ko'tarilish chog'ida absorber tarelkalaridan pastga oqayotgan absorbent bilan kontaktlashib, modda almashinish natijasida gazdagi maqsadli komponentlar suyuqlikka o'tadi. Tozalangan gaz II absorberning yuqorigi qismidan, to'yingan absorbent IV esa quyi qismidan chiqariladi.

To'yingan absorbent gidravlik turbina 7 ga yetkazilib, nasos 3 ni harakatlantirib, foydali ish bajaradi. Natijada uning bosi-mi absorbsiya bosimidan desorbsiya bosimiga qadar pasayadi.

So'ngra, to'yingan absorbent qizdirgich 5 da qizdiriladi va desorber 6 ning yuqorigi qismiga uzatiladi. Desorber 6 ning quyi qismiga qaynoq desorbsiyalovchi agent (o'tkir suv bug'i) VI kiritiladi. To'yingan absorbent qizishi natijasida desorbsiya jarayoni sodir bo'ladi. Bug'langan maqsadli komponentlar V desorberning yuqorigi qismi orqali, regenerirlangan absorbent esa quyi qismi orqali chiqariladi. Regenerirlangan absorbent issiqlik almashtirgich 5 da issiqligi rekuperatsiyalangach nasos 3 yordamida oraliq sig'im 4 va sovutkich 2 orqali absorber 1 ga qaytariladi.

Gazlarni tozalashda 1 m^3 gazdagi og'ir uglevodorodlar miqdori 200 dan 300 gr gacha bo'lganda absorbsion usul yanada samaraliroq sanaladi.



3.5-rasm. Gazlarni absorbsion-desorbsion usulda benzin-sizlatirish jarayonining prinsipial sxemasi:

1 – absorber; 2 – sovutkich; 3 – nasos; 4 – oraliq sig'im; 5 – qizdirgich; 6 – desorber; 7 – gidravlik turbina.

I gaz xom ashyosi; II maqsadli komponentlardan xalos qilingan gaz; III regenerirlangan absorbent; IV to'yingan absorbent; V maqsadli komponentlar; VI desorbsiyalovchi agent.

Gazlarni benzinsizlantirish tizimlari orasida moyliabsorbsion tizimi eng keng tarqalgan usullardan sanaladi (3.6-rasm).

6 da qizdirilgach 250°S haroratda atmosfera bosimida ishlovchi tarelkali desorberning o'rta qismiga beriladi. Termobarik sharoitlardagidek, moydan yutilgan barcha komponentlar haydaladi. Regenerirlangan absorbent nasos 10 yordamida haydalib, issiqlik almashtirgichlar 8 va 5 da o'zining issiqligini bergach hamda suvli sovutkich 9 da sovutilgach jarayonga qaytariladi. Bug'li faza desorber 7ning yuqorigi qismidan kondensator-sovutkich 11 ga o'tib, ajratishga separator 12 ga jo'natilib, C_1 va C_2 uglevodorodlari oqimi III mahalliy ehtiyojlar uchun chiqariladi. Gaz benzini esa reflyuks sig'imi 13 ga yig'ilib, nasoslar 14 va 15 yordamida qisman desorberga sug'orish uchun beriladi. Qolgan qismi esa oqim IV bo'ylab, tovar mahsulot sifatida chiqarib olinadi. Sovutkichlar 1, 9 va 11 uchun sovutuvchi agent sifatida nasos 17 yordamida sirkulyatsiyalanuvchi va 16 gradirnyada sovutiluvchi kimyoviy tuzsizlantirilgan suv ishlatiladi.

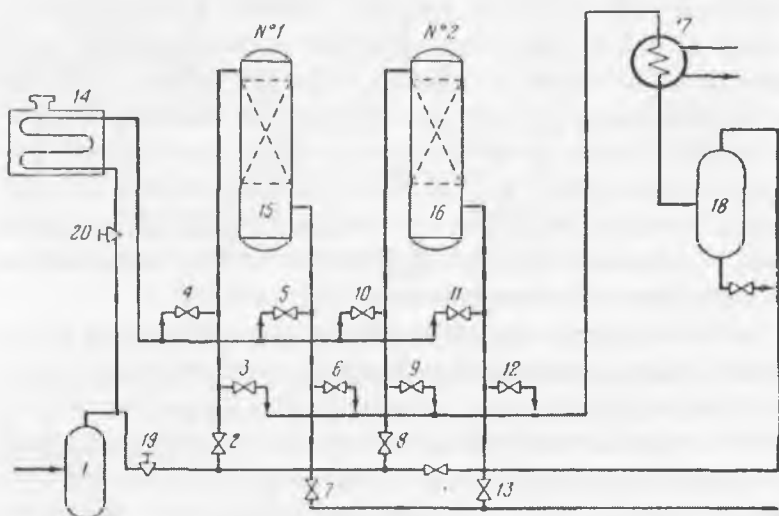
Sinovlar shuni ko'rsatadiki, absorbent qancha yengil bo'lsa, buning uchun yanada qat'iy sharoitlar talab qilinsa-da, bundan tashqari desorberdagi yo'qotilish katta bo'lsa ham jarayon shuncha yuqori selektivlikda kechadi. Shu sababli oxirgi vaqtlarda moy bu kabi qurilmalarda dizel yoqilg'isi, barqaror kondensat va hatto reaktiv yoqilg'iga almashtirilib, absorberdagi harorat $10-30^{\circ}\text{S}$ harorat va $35-70\text{ atm}$ bosimda gaz benzinidagi C_3H_8 ning ajralish darajasini 40-50 % gacha, C_4H_{10} ni esa 95-100 % gacha yetkazish imkonini beradi.

Ilgari bunday natijalarni absorbsion usulda qo'lga kiritishning imkoni bo'lmagan.

Adsorbsion usul

Benzinsizlantirishning adsorbsiyalash usuli C_3H_8 yuqori uglevodorodlar miqdori 50 dan 100 g/m^3 gacha bo'lgan neft gazlarini qayta ishlashda qo'llaniladi. U adsorbentlar yuzasiga bug'lar va gazlar yutilishiga asoslangan. Adsorbent sifatida odatda aktivlangan ko'mirdan foydalaniladi. Bunda adsorbent gazdagi og'ir uglevodorodlar asta-sekinlik bilan to'yinadi. Yutilgan uglevodorodlarni haydash va adsorbentni qayta tiklash uchun o'ta

qizdirilgan suv bug'i bilan ishlov beriladi. Adsorbentdan haydalgan suv va uglevodorod bug'lari aralashmasi sovutiladi va kondensatsiyalanadi hamda olingan beqaror benzin osongina suvdan ajratiladi. Adsorbsiyalash qurilmalari barpo etish xarajatlarining qimmatligi bilan tavsiflanadi (3.7-rasm).



3.7-rasm. Gazlarni adsorbsiyalash usulida quritish va benzinsizlantirish qurilmasining texnologik sxemasi:
 1-separator (chang tutkich); 2-13-klapanlar; 14-qizdiruvchi o'choq; 15,16-adsorberlar; 17-sovutkich; 18-separator; 19,20-shtutserlar.

Adsorbsiyalash jarayonlari qo'llanilishidagi kamchiligi ularning davriy ishlashidir.

Gaz xom ashyosi separator (chang tutkich) 1 dan o'tkazilish orqali, tomchili suyuqliklar va mexanik qo'shimchalardan tozalangach, quritish va benzinsizlantirish uchun adsorber 15 ga jo'natiladi. Quritilgan va benzinsizlantirilgan gaz adsorberdan magistral quvuruzatkichga uzatiladi. Bu vaqtda adsorber 16

regeneratsiya va sovish siklida bo'ladi. Belgilangan davrgacha ishlagan adsorber 15 ni regeneratsiyaga o'tkazish sovutish sikli tugatilgan adsorber 16 ni desorbsiyadan adsorbsiyaga o'tkazish bilan birgalikda amalga oshiriladi. Regeneratsiyalash uchun gaz separator 1 dan keyin rostlash shtutseri 19 gacha olinib, o'choq 14 ga yo'naltiriladi. O'choq 14 da $180 - 200^{\circ}\text{S}$ gacha qizdirilgan regeneratsiya gazi desorbsiya sikliga o'tkazilgan adsorber 15 ga adsorbentni regeneratsiyalash uchun uzatilib, suv bug'i va suyuq uglevodorodlarga to'yingan holda sovutkich 17 ga uzatiladi.

Sovutish hisobiga separator 18 da regeneratsiya gazidagi hosil bo'lgan kondensat ajratilib, shtutser 19 orqali umumiy oqimga qaytariladi. Sikl davomiyligi adsorbentdan namlikni to'liq ajralishni hisobga olgan holda 8, 16 va 24 soatni tashkil etishi mumkin. Sikl yakunida adsorber adsorbsiyaga qayta ulansa, ikkinchisi esa regeneratsiyaga to'xtatiladi. Adsorbent sifatiga bog'liq holda uning xizmat davri 3 - 6 yilni tashkil etadi.

Yo'ldosh gazlarni fraksiyalarga ajratish

Neftdan ajralib chiqqan gazlar (yo'ldosh gazlar)ni fraksiyalarga ajratish jarayonini amalga oshirishdan maqsad, neftni qayta ishlashda chiqayotgan gaz tarkibidagi yengil uglevodorodlarni alohida komponent holida ajratib olish yoki yuqori tozalikdagi uglevodorod fraksiyasini ajratib olish.

Mazkur jarayonga xom ashyo sifatida neftni qayta ishlash tizimlaridan ajralib chiqayotgan gaz fraksiyalari yoki stabilizatsion kolonnalarda ajratib olinayotgan yengil uchuvchi fraksiyalardan tashkil topgan suyuqlik fazasi beriladi.

To'yingan gazlarni fraksiyaga ajratishda quyidagi mahsulotlar olinadi:

1. Etan fraksiyasi - piroliz jarayoni uchun xom ashyo va moylarni deparafinastiya qilishda sovutuvchi agent sifatida qo'llaniladi;

2. Propan fraksiyasi - piroliz jarayoni uchun xom ashyo, yoqilg'i yoki sovutuvchi agent sifatida qo'llaniladi;

3. Izobutan fraksiyasi - sintetik kauchuk ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida qo'llaniladi;

4. Butan fraksiyasi - yoqilg'i gaz yoki sintetik kauchuk ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida qo'llaniladi. Qish mavsumida avtomobil benziniga benzin bug'ining talab qilingan bosimini hosil qilishni osonlashtirish maqsadida, ma'lum miqdorda aralashtiriladi.

5. Izopentan fraksiyasi - izopren kauchugi ishlab chiqarish uchun xom ashyo, yuqori oktan sonli benzining komponent sifatida qo'llaniladi.

6. Pentan fraksiyasi - izomerizatsiya va piroliz jarayonlari uchun xom ashyo sifatida qo'llaniladi.

To'yinmagan gazlarni fraksiyalashda quyidagi mahsulotlar olinadi.

1. Propan-propilen fraksiyasi - neft kimyosi mahsulotlari ishlab chiqarishda va polimerizatsiya jarayonlari uchun xom ashyo hisoblanadi;

2. Butan-butilin fraksiyasi - bu fraksiya ham neft kimyosi mahsulotlari ishlab chiqarish va polimerizatsiya jarayoni uchun xom ashyo sifatida qo'llaniladi.

Gazlarni fraksiyalarga ajratishning bir qancha usullari mavjud bo'lib, fraksiyalash usulining tanlovi gazli xom ashyo turi, uning komponent tarkibi, ajratiladigan fraksiya va komponentlar turi va sofliğiga bog'liq holda amalga oshiriladi. Gazlarni fraksiyalarga ajratishning absorbsiya - rektifikatsiyalash usuli quyida keltirilgan (3.8-rasm).

Neftni qayta ishlash zavodlarida absorbsion - gazfraksiyalash va kondensatsiya - rektifikatsion gazni fraksiyalarga ajratish tizimlari mavjud. Absorbsion gazfraksiyalash tizimida gaz aralashmasi absorbsiya usulida dastlab yengil va og'ir fraksiyalarga ajratilib, so'ngra ular rektifikatsiyalash usulida alohida komponentlarga ajratiladi. Ikkinchi usulda esa gaz qisman yoki to'la kondensatsiyalanib, so'ngra rektifikatsiyalash usulida zarur komponentlarga ajratiladi. Mazkur texnologik tizimda kon-

I xom ashyo; II rektifikatsiyalash tizimidagi barqarorlashtirish kolonnasida ajralgan gaz; III katalitik reforming tizimidagi barqarorlashtirish kolonnasida ajralgan gaz; IV propan fraksiyasi; V izobutan fraksiyasi; VI butan fraksiyasi; VII izopentan fraksiyasi; VIII pentan fraksiyasi; IX C_6 va undan yuqori fraksiyalar; X quruq gaz; XI ammiak.

69

kolonnadan suyuq fraksiya K-3 debutanizatorga uzatiladi va unda butan va izobutan aralashmasi gaz holida, yengil benzin fraksiyasi esa suyuqlik holida ajratib olinadi. Butan – izobutan aralashmasi K-4 kolonnaga berilib izobutan va butanga ajraladi. Yengil benzin fraksiyasi K-5 kolonnaga berilib, unda rektifikat holida pentanlar aralashmasi, qoldiqda esa C_6 va undan yuqori uglevodorodlarga ajraladi.

Pentanlar aralashmasi K-6 kolonnaga berilib pentan va izopentan fraksiyalariga ajraladi.

3.1-jadval.

Texnologik rejim

Rektifikatsion kolonnalar	Kolonna pastining harorati, °S	Kolonna yuqorisining harorati, °S	Bosim, kgs/sm ²
K-1	100-115	25-30	26-28
K-2	145-155	62-68	12-14
K-3	80-85	58-65	20-22
K-4	120-125	65-70	10-12
K-5	95-100	75-80	3,0-4,0
K-6		78-85	3,5-4,5
Xom ashyoni berish tizimi	-	-	14

Fraksiyalarga ajralishi kerak bo'lgan gaz (H_2S dan tozalangan gaz) 1-kompressor yordamida 4 atm. bosimgacha siqiladi, 2-sovutkichda sovutiladi, keyin gaz 3-separatorga yuboriladi, undan keyin u gacha siqish uchun 4-kompressorga uzatiladi. U 5-sovutkichdan o'tib, 6-gaz separatorga keladi, unda gaz kondensatidan ajraladi. Keyin 30–35 °Cga ega gaz 7-absorberning pastki qismiga keladi. Absorberda P=14–16 atm.da ushlab turiladi. Yuqori qismidan absorbent beriladi. Absorberning yuqori qismida harorat T=30°C, pastki qismida esa 45°Cni tashkil etadi. Absorberdan CH_4 va H_2 iborat gaz yana 8-absorberga uzatiladi. To'yingan absorbent 7-absorberning pastki qismiga o'z yo'nalishi bo'yicha harakatlanib tushadi va u 9-desorberga uzatiladi. Desorberda

$p=10-11$ atm desorberning pastki qismida $T=110^{\circ}\text{C}$, yuqori qismida esa harorat 35°C ga teng.

Desorberning yuqori qismidan etan-etilen fraksiyasi 10-tozalagichga yuboriladi. Bunda H_2S gazi NaOH bilan tozalanadi. NaOH sirkulyatsiyasi 12-nasos yordamida amalga oshiriladi. Etan - etilen fraksiyasi 12-kolonnada suv bilan yuvilgandan keyin kompressor yordamida siqilib qayta ishlashga yuboriladi.

Desorberning pastki qismidan yengil uglevodorodlarga ajratilgan mahsulot 13-nasos bilan issiqlik almashtirgich 14 ga uzatiladi va u 15-propan kolonnasiga beriladi. Bu kolonnada propan - propilen uglevodorodlari C_4 va undan yuqori uglevodorodlardan ajratiladi. Kolonnaning pastki qismi harorati $T=140-180^{\circ}\text{C}$, bosimi $P=16-17$ atm.ga teng. Kolonnaning yuqori qismidan propan - propilen fraksiyasi 16-sovutkich kondensatorga tushadi, bunda u gacha sovutilib va 17-yig'gichga keladi. Kolonnaning yuqori qism harorati 40°C haroratda ushlab turish uchun propan - propilen fraksiyasini bir qismi 8-nasos yordamida kolonnaga yuboriladi. Pastki qismidan esa chiqayotgan mahsulot butan - butilen, pentan fraksiyalarini olish uchun ajratiladi.

Absorbsiya va rektifikatsiya sun'iy sovutkich ishlatmasdan propan - propilen fraksiyasini $80 - 85^{\circ}\text{C}$ bo'lib - $90 - 95\%$, pentan - 98% dan yuqori miqdorda olish mumkin. Etan-etilen fraksiyasidagi etilenga talab katta bo'lgani uchun ularni ajratishga e'tibor berilmoqda.

Uglevodorod qismlarga ajratiladigan gaz $35-45$ atm. bosim ostida 1-issiqlik almashtirgichdan o'tib, 2-metan kolonnasiga keladi. Bunda CH_4 va H_2 boshqa uglevodorodlardan ajraladi.

CH_4 va H_2 fraksiyasi kolonnani yuqori qismidan chiqib, etan - ammiakli 3-sovutkich sistemasidan o'tib, 1-issiqlik almashgichga keladi.

Kolonnaning yuqori qismidagi harorat va bosim: $T=98-100^{\circ}\text{C}$, pastki qismi $P=38-42$ atm. Kondensat etan-etilen va boshqa uglevodorodlar kolonnaning pastki qismidan chiqib, 4-etan kolonnasiga o'tadi. Bu kolonnada bosim $P=25-30$ atm.

Harorat yuqori qismida $T = -5(-10)^{\circ}\text{C}$, pastki qismi $T = 86-95^{\circ}\text{C}$. Kolonnaning yuqori qismidan chiqqan etan – etilen fraksiyasi 5-kondensatorda suyuqlanib yig'gich 6 ga keladi. Uning bir qismi 7-nasos yordamida kolonnani to'yintirish (sovuq oqim hosil qilish) uchun olinadi, qolgan qismi etilen kolonnani to'yintirish uchun olinadi, qolgani 8-etilen kolonnasiga yuboriladi. Kolonna 8 ni yuqori qismidan etilen, pastki qismidan etan olinadi. C_3 va undan yuqori uglevodorodlar etan kolonnasining pastki qismidan 10-propan kolonnasiga beriladi. Bu kolonnani yuqori qismidan propan – propilen fraksiyasi olinadi. C_4 va undan yuqori uglevodorodlar kolonnaning pastki qismidan olinib 14-butan kolonnasiga uzatiladi.

Tabiiy gazlarni fraksiyalarga ajratish

Gazni fraksiyalash qurilmalari (GFQ) to'yingan va to'yinmagan gazlarning qurilmalariga, gazdan maqsadli komponentlarni ajratib olish sxemasining turiga qarab bo'linadi. To'yingan (I) va to'yinmagan (II) gazlarni barqarorlashtirishning borishi.

Kelib tushdi

AT va AVT ni barqarorlashtirish gazi va galovkasi ..72,5 -

Katalitik rifortning stabilizatsiyalash borishi... 27,5 -

Gaz va stabilizatsiyalash borishi:

Termik krekingning..... - 25,5

Kokslanishniki..... - 28,5

Katalitik krekingniki..... - 46,0

Jami 100,0 100,0

Hosil qilingan

Quruq gaz 4,8 30,5

Fraksiyalar:

Propanli..... 24,5 -

Propan-proilenli - 25,5

Izobutilenli..... 14,6 -

Butanli..... 36,8 -

Butan –butilinli - 37,5

C_5 va yuqori..... 19,3 6,5

Jami 100,0 100,0

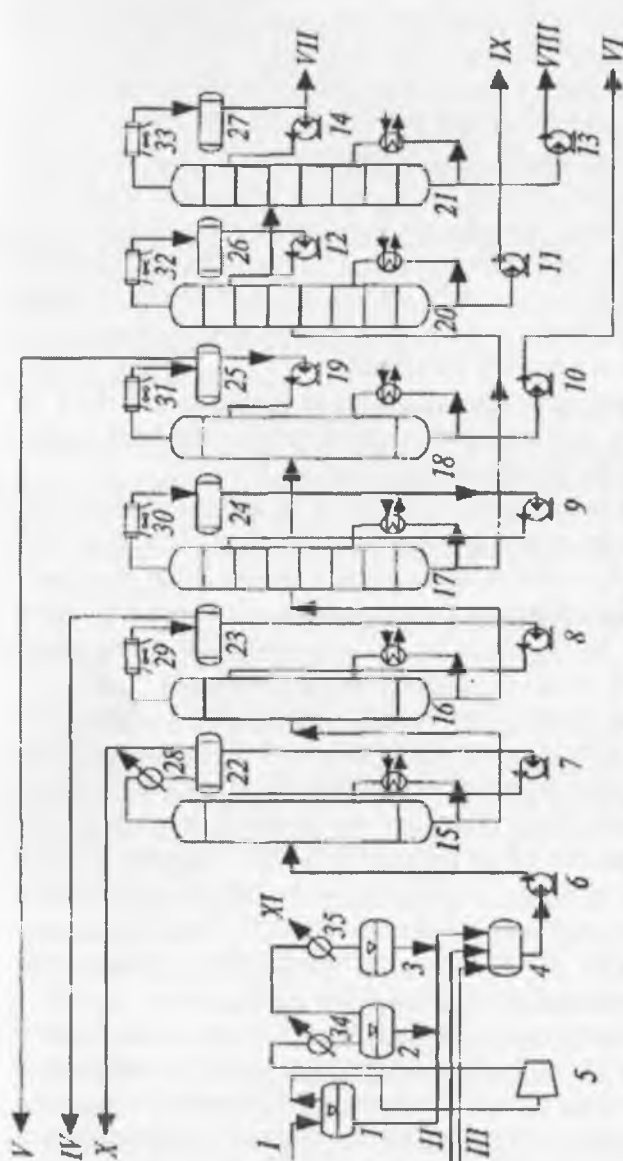
3.9-rasmda kondensatsiyalash, kompresslash va rektifikatsiyalash jarayonlari qo'llaniladigan to'yingan gazlarni GFQ ning texnologik sxemasi keltirilgan. Xom ashyo bo'lib birlamchi haydash qurilmasida gaz birlamchi haydash, riforling va gidrojara-yonlarning qurilmalaridan stabilizatsiyalash boshi xizmat qiladi.

Neftni birlamchi qayta ishlash qurilmalaridan gaz separator 1 orqali kompressor 5 bilan siqish uchun yetkazib beradi. 129 °C gacha qizdiradilar. Siqilgan gaz kondensator-sovutgich 34 va 35 larda kondensatsiyalanib so'ngra, 34 da sovutish va kondensatsiya 40 °C da 35 da esa 4 °C da tugaydi. Kondensatsiyaning har bir bosqichida keyin gaz suyuqlikli aralashmani separator 2 va 3 larda gaz va suyuqlikka ajratiladi.

Separator gazli kondensat birlamchi haydash, riforling va gidrojarayonning qurilmalaridan stabilizatsiyalash boshi bilan kolonna 15 ga rektifikatsiyalashga yetkazib beriladi.

Deetanizator deb ataladigan kolonna 15 da yuqoridagi mahsulot metan va etan, pastdagisi esa deetanlashgan fraksiya. Deetanizatorning yuqorisidagi mahsulotni ammiak bilan sovutadilar va qurilmadan chiqarib yuboriladi. Deetanlashgan fraksiyani kolonna 15-dan depropanizator 16 ga yuboriladi, uning yuqorisidagi mahsulot bo'lib propanli fraksiya pastdagisi depropanlashgan fraksiya. Yuqoridagi mahsulotni havoli kondensator sovutgich 29 da kondensatsiyalangandan va oxirgi sovutgichda sovutilgandan keyin ishqoriy tozalashga duchor qilib qurilmadan chiqarib yuboriladi. Pastdagi mahsulotni deprotonizator 16 dan debutanizator 17 ga yetkazib beriladi. Kolonna 17 ning rektifikatsiya bo'lib butan va izobutan aralashmasi, qoldiq bo'lib esa debutanlashgan yengil benzin hisoblanadi. Dektifikatni kondensator-sovutgich 30 da kondensatsiyalaydilar, so'ngra ajratish uchun deizobutanizator 18 ga yuboriladi.

Kolonna 17 dagi qoldiq depentanizator 20 ga o'tadi. Butanli kolonna 18 butanlar aralashmasini normal butan va izobutanga ajratish uchun xizmat qiladi, kolonna 20 (depentanizator) esa pentanlarning gazli benzinni ajratish uchun mo'ljallangan pentanlarni esa denzopentanizator 21 da rektifikatsiyalanadi.



3.9-rasm. Gazlarni fraksiyalash qurilmasining texnologik sxemasi:

1-3-separatorlar; 4,22-27-idishlar; 5-kompressor; 6-14,19-nasoslar; 15-18,20,21-kolonnalar; 28,34,35-sovutgichlar; 29-33-havoli sovutgichlar. I neftni birlamchi qayta, II neftni birlamchi qayta ishlash va gidrojarayonlar qurilmalarining stabilizatsiyalash boshi, III katalitik riformingning stabilizatsiyalash bori; IV propanli fraksiya; V izobutanli fraksiya; VI butanli fraksiya; VII izopentanli fraksiya; VIII pentanli fraksiya; IX-gaz benzini; X quruq gaz.

Depentalizatorning pastdagi mahsuloti–gaz benzinini (C_6 va undan yuqori) qurilmadan chiqarib yuboriladi. 3.2-jadvalda GFQ kolonnasining texnologik rejimi keltirilgan.

3.2-jadval.

GFQ kolonnasining texnologik rejimi

Apparat № 3.9- rasmga qarang	Rektifikasion kolonna	Bosim, MPa	Harorat, ° S	
			yuqorisiniki	pastiniki
15	Deetanizator	2,6-2,8	25-30	110-115
16	Depropanizator	1,2-1,4	62-68	145-155
17	Debutanizator	2,0-2,2	58-65	110-115
18	Deizobutanizator	1,0-1,2	65-70	80-85
20	Depentanizator	0,3-0,4	75-80	120-125
21	Deizopentanizator	0,35-0,45	78-85	95-100

Agar gaz metanga boy bo'lsa, bu hol, masalan, termik kreking va kokslanishga xos. Unda bayon etilgan GFQ uncha yaramaydi. Bu holda birinchi kolonna (deetanizator)ning sug'orish idishiga metanning yuqori parsial bosimi tufayli gazning hatto qisman kondensatsiyalanishga erishib bo'lmaydi. Kolonna faqat bug'latgichday ishlaydi va gazni fraksiyalash sxemasiga metan-etanli fraksiyani dastlabki adsorbsion ajratib chiqarish nuqtasini kiritish zarur, ya'ni gazni adsorbsion–rektifikatsion sxema bo'yicha ajratish.

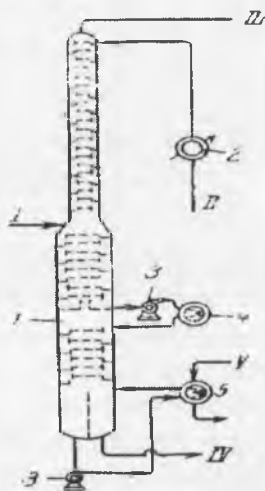
Ko'pgina zavodlarda gazlarni ajratish sxemasiga fraksiyalovchi absorber-desorber qurilmasi (3.10-rasm) keltirilgan. Absorber-desorber deb nomlanuvchi qurilma mujassamlovchi kolonna bo'lib, yuqori qismidan sovuq adsorbent kiritiladi, pastki qismidan issiqlik ta'minlanadi. Gaz qurilmaning o'rta qismiga beriladi. Odatda qurilma 40 – 50 ta terelka bilan jihozlangan bo'lib, ular absorbsiya va desorbsiya bo'limlari o'rtasida taxminan teng taqsimlangan. Gaz va suyuq faza ko'p pog'onali to'q-

nashuv natijasida gazning og'ir qismi absorbentga yutiladi va pastga to'yingan absorbent oqib, qaynoq bug' orqali desorbsiyalanadi. Natijada fraksiyalanuvchi kolonna yuqorisidan C_1-C_2 , kolonna pastki qismidan esa to'yingan absorbent bilan C_3-C_4 uglevodorodlari chiqariladi.

Fraksiyalovchi absorberdagi bosim odatda 12– 20 at da saqlanadi. Bosim oshirilishi bilan gaz komponentlari yutilishi ortadi, ammo propanning yutilishi kamayadi va bu vaqtda etanning absorbsiyasi ma'lum darajada ko'payadi.

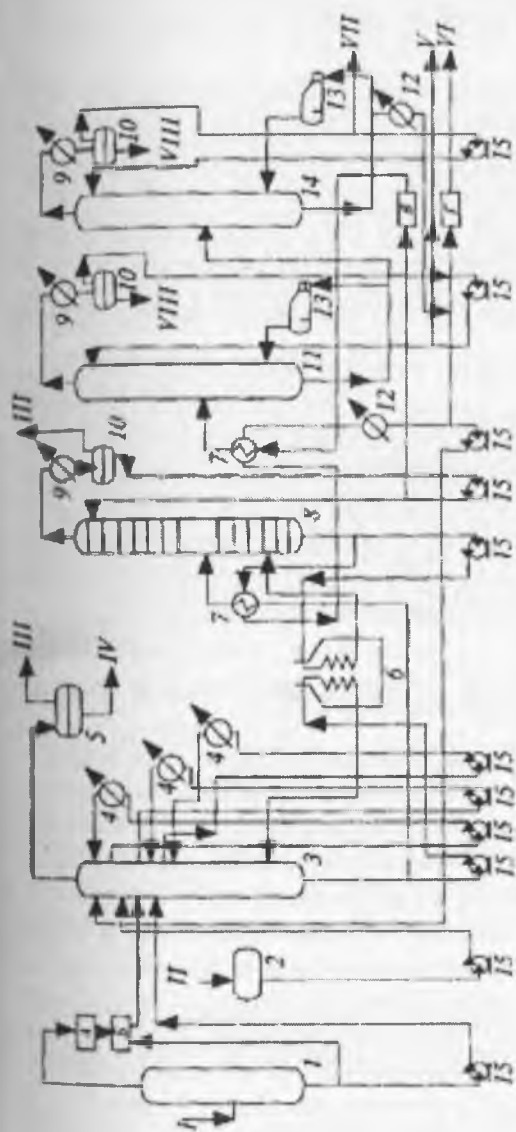
3.10-rasm. Fraksiyalovchi absorber-desorber qurilmasi:

1- kolonna; 2,4- absorbent sovitchklari; 3-nasoslar; 5-riboylar.
I boyitilgan gaz; II absorbent; III quruq gaz; IV to'yingan absorbent; V yuqori bosimdagi bug'.



3.11-rasmda to'yinmagan uglevodorod gazlarning AGFQsi texnologik sxemasi keltirilgan, u yerda kondensatsiya, kompressorlash va reftifikasiyalashdan tashqari gazlarning absorbsion ajratish usuli ham qo'llaniladi. Shuning uchun qurilmaning nomiga A harfi qo'shiladi va qurilma AGFQ deb ataladi.

Qurilma katalitik va termik kreking benzinini stabilizatsiyalash, gazni vodorod sulfiddan tozalash, gazdan C_3-C_4 uglevodorodlarni ajratib olish, bu uglevodorodlar aralashmasini propan-propilenli va butan-butilenli fraksiyalarga bo'lish uchun mo'ljallangan.



3.11-rasm. Absorbsion - rektifikatsion turdagi gazni fraksiyalarga bōluvchi qurilma (AGFQ) ning prinsipial sxemasi:

1 - tomchini urib yemiruvchi; 2 - 10 - idishlar; 3 - fraksiyalarga bō'luvchi absorber; 4 - aylamib turuvchi sug'orish sovitgichlari; 5 - gaz separatori; 6 - nayli pech; 7 - issiqlik almashtirgich; 8 - stabilizator; 9 - kondensator - sovutgichlar; 11 - propanli kolonna; 12 - sovutgichlar; 13 - riboylerlar 14 - butanli kolonna; 15 - nasoslar; A - gazni monoetanolamin bilan tozalash bloki; B - kompressor xonasi; V - stabilizatsiya o'rganini tozalash va quritish bloki; G - barqaror benzinni ishqortlash bloki; I - yog'li gaz; II - barqaror bō'lmagan benzin; III - quruq gaz; IV - kondensat; V - propan - propilenni fraksiya; VI - barqaror benzin; VII - butan - butilenli fraksiya VIII - suv.

Asosiy apparatlar bo'lib fraksiyalarga bo'luvchi absorber 3, stabilizatsion kolonna 8, propanli ustun 11 va butanli ustun 14 hisoblanadi.

Yog'li gaz gaz separatoridan tomchi 1 ning yuqorisidan mono-etanolamni bilan tozalash bloki A ga va kompressor bloki B ga kelib tushadi. So'ngra uni kompressor yordamida gaz fraksiyalovchi absorber 3 ga yetkazib beriladi, shu yerning o'ziga sug'orish sifati-da nasos yordamida beqaror benzin idish 2 ning pastidan hamda yog'li gazni kompresslash natijasida hosil bo'lgan kondensat (gazni kiritish joyidan yuqoriroqda) va tomchi tutkich 1 dagi suyuqlik yetkaziladi.

Absorber 3 ning yuqorisiga yetkazib berilayotgan asosiy absorbent bo'lib idish 2 dagi barqaror bo'lmagan benzin xizmat qiladi. Olib ketilayotgan beqaror benzinni yuvish uchun qo'shimcha ravishda barqaror benzin uzatiladi (bir nechta likopcha yuqoriroq). Absorberda absorbsiyaning issiqligini ajratib olish uchun aylanib turadigan sug'orishning uchta konturidan tarkib topgan sistema mavjud aylanib turadigan oqimlar suvli sovutgichlarda sovutiladi va yuqorida joylashgan likopchaga qaytarib yuboriladi. Quruq gaz gaz separatori 5 dan o'tkazilib, u yerda kondensatning ma'lum miqdorini ajratib olib, zavodning gaz tarmog'iga chiqarib yuboriladi.

Deetanlashtirilgan benzinni yutilgan C_3 - C_4 fraksiyalar bilan issiqlik almashtirish 7 da qizdirilib, barqarorlashtirish kolonna 8 ga jo'natiladi, bu kolonnaning vazifasi benzinni debutanlashdan iborat. Pech 6 (ikki seksiyali) kolonna 3 va 8 lar uchun riboyler bo'lib hisoblanadi. Barqaror benzin issiqlik almashtirgich 7 orqali o'ta turib o'zining issiqligini barqaror bo'lmagan benzin va propanli kolonnaning xom ashyosiga berib, sovutgich 12 da sovutiladi va ishqorlash bloki G ga jo'natiladi. Barqarorlashtirilgan haydalmani sovutgich – kondensator 19 da kondensatsiyalab, sig'im 10 dan qisman sug'orish uchun kolonna 8 ga yetkazib beriladi; haydalmaning balans miqdorini blok V ga manoetanolning hamda ishqor eritmasi bilan tozalashga va dietilenlikol bilan quritishga uzatiladi. So'ngra asosan C_3 - C_4 fraksiyalardan tarkib topgan haydalma

kolonna 11 ga propan-propenli fraksiyani ajratishga yo'naltirildi, bu fraksiyani kolonnaning yuqorisidan kondensatsiya va sovutishdan keyin qisman sug'orishga yuboriladi, balans miqdori esa qurilmadan chiqarib yuboriladi. Qoldiq kolonna 11 dan kolonna 14 ga uzatilib, u yerda butan-butilenli fraksiyani og'irroq qoldiqdan ajratish amalga oshiriladi. Bu qoldiqni sovutgich 12 orqali barqaror benzinning oqimiga qo'shib qo'yiladi. Kolonna 11 va 14 larning pastidan harorat uncha katta bo'lmisligi sababli ularning qizdirilishini bug'li riboylerlar 13 bilan amalga oshiriladi. Propan-propenli fraksiyaning tozaligi 96 % , butan-butilenniki 97 %; potentsialdan olingan tegishli ravishda 82 va 95 %; quruq gaz C_4 fraksiyasining faqatgina 0,3 % ini va 90 % ga C_2 gacha bo'lgan fraksiyalardan tarkib topgan.

Odatda to'yinmagan gazlarning rektifikasiyalash blokiga C_3 va C_4 fraksiyalarning ajratib chiqarilishi keyinchalik ularni to'yingan va to'yinmagan qismga ajratmaslik amaliyotda qo'llaniladi. Agar NQIZ da polipropilenni olish bilan boradigan polimerlanish yoki propan-propilenli fraksiyani alkillash xom ashyosining komponenti sifatida qo'llash ko'zda tutilgan bo'lsa, unda propilenga hamroh bo'lgan propan bu jarayonlarga zararli ta'sir ko'rsatmaydi.

3.3- jadval.

AGFQ texnologik rejimi

Parametr	Rektifikasion kolonna (3.10-rasm)			
	3	8	11	14
Bosim, Mpa	1,35	0,93	1,73	0,59
Harorat, °C yuqorida	35	78	44	48
Harorat, °C pastda	130	218	107	106
Likopchalar soni	60	60	60	60
Flegma soni	-	2	3	3

4-§. Uglevodorodli gazlardan vodorod sulfidini ajratib olish va undan elementar oltingugurt ishlab chiqarish

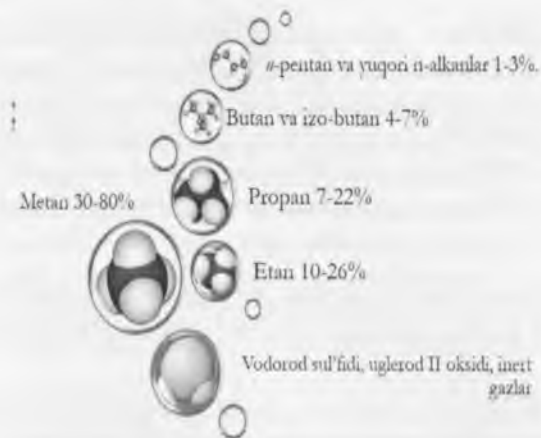
Gazlarni tashish, saqlash, qayta ishlash va foydalanish qurilmalari, jihozlari hamda quvuruzatkichli kommunikatsiyalar-

ga korrozion tajovuzkor tavsifga ega, ekologiyaga salbiy ta'sir ko'rsatib inson hayotiga jiddiy xavf tug'diruvchi nordon gazlarni utillash bugunnnng ustuvor vazifalaridan biri sanaladi.

Hozirgi vaqtda qazib olinadigan gazning (tabiiy va yo'ldosh neft gazlari) katta qismi o'z tarkibida nordon komponentlarni – vodorod sulfid va karbonat ангидрид saqlaydi. Turli gaz konlaridagi bu moddalarning miqdori keng diapazonlarda kichik ulushlardan bir necha foizgacha o'zgarib turadi. Vodorod sulfid zaharli modda hisoblanib, uning magistral quvurlar orqali uzatiladigan gazdagi maksimal miqdori reglamentlanadi va qat'iy nazorat qilinadi. Vodorod sulfid karbonat ангидрид kabi suv ishtirokida kislotalarni hosil qilib, metallarning kimyoviy va elektrokimyoviy korroziyasini chaqiradi. Ma'lum sharoitlarda vodorod sulfid metallarning sulfidli yoriqlanish sababchisi bo'ladi. Gazdagi karbonat ангидридning sezilarli miqdori esa uning yonish issiqligini pasaytirib, u ham reglamentlanadi va qat'iy nazorat qilinadi.

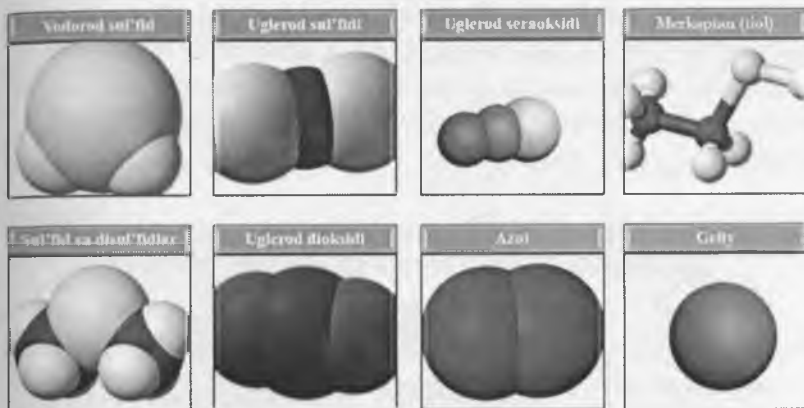
Bu sabablar uglevodorod gazlarni nordon komponentlardan tozalashning ko'plab usullarini ishlab chiqish va sanoat amaliyotida qo'llashga olib keldi.

Tabiiy gazlar tarkibi:



Vodorod sulfid karbonat angidrididan tashqari uglevodorod gazlarda oltingugurtning boshqa birikmalari: merkaptanlar (metilmerkaptan, etilmerkaptan va boshq. R-SH – umumiy formula), uglerod oltingugurt oksidi (COS), uglerod sulfid (CS_2) uchrashi mumkin.

Uglevodorodli gazlardagi kimyoviy qo'shimchalar



Vodorod sulfid saqlagan tabiiy gaz magistral gazoprovodga uzatilishdan oldin quvurlar va qurilmalarni korroziyadan saqlash, aholini zaharli ta'sirdan himoya qilish, ko'pchilik sanoat katalizatorlarning zaharlanishi oldini olish, shuningdek atrof-muhit himoyasi talablariga muvofiq oltingugurtli birikmalardan tozalanishi lozim. Shu bilan birga gazni tozalashda olinadigan vodorod sulfid oltingugurtga qayta ishlanadi, bu esa gazni tozalash xarajatlarini qisqartiradi va qishloq xo'jaligi uchun qimmatli xomashyo beradi.

Vodorod sulfiddan tashqari gazda boshqa oltingugurtli birikmalar (merkaptanlar, uglerod oltingugurt oksidi va uglerod sulfid) mavjud bo'lishi mumkin bo'lib, ular qurilmalarning korroziyasi va katalizatorlarning zaharlanishi (sintez jarayonlarida) sababchisi bo'ladi. Yonishda ular oltingugurt dioksidini hosil qiladi.

Karbonat angidrid ballast bo'lib, gazni tashish xarajatlarini oshiradi. Bir qator holatlarda gaz tarkibida CO_2 mavjudligi uning keyingi qayta ishlanishini murakkablashtiradi (etan, geliy ajralib chiqishi va gazni chuqur sovutish bilan bog'liq bo'lgan boshqa jarayonlar).

Gazni oltingugurtli birikmalardan tozalash jarayoni tejamkorlik bilan belgilanib, bir qator omillarga bog'liq bo'ladi. Bu omillarning asosiylari bo'lib quyidagilar hisoblanadi: xomashyo gazining tarkibi va parametrlari, gaz mahsulotini tozalashning talab qilingan darajasi va qo'llanilish sohasi, energiya resurslarining mavjudligi va parametrlari, ishlab chiqarish chiqindilari va boshq.

Gazlarni vodorod sulfidi va boshqa oltingugurt tarkibli qo'shimchalardan tozalash usullari tasnifi



4.1-jadval.

Magistral gaz quvuruzatkichga uzatilayotgan tabiiy gaz sifatiga qo'yilgan talablar

Ko'rsatkichlar nomlanishi	Makroklimatik hududlar uchun qiymatlar		Aniqlash usuli
	mo'ta-dil	sovuq	
1. Komponent tarkibi, molyar ulushi, %	Aniqlanishi shart		GOST 31371.1-GOST 31371.7
2. Gazning suv bo'yicha 3,92 MPa (40,0 kgk/sm ²) absolyut bosimdagi shudring nuqtasi, °C, gacha: – qishki davr – yozgi davr	-10,0 -10,0	-20,0 -14,0	8.2 ga muvofiq
3. Gazning uglevodorod bo'yicha 2,5 dan 7,5 MPa gacha, °C, gacha: – qishki davr – yozgi davr	-2,0 -2,0	-10,0 -5,0	8.3 ga muvofiq
4. Vodorod sulfidining og'irlik konsentratsiyasi, g/m ³ , gacha	0,007 (0,020)		8.4 ga muvofiq
5. Merkaptanli oltingugurtning og'irlik konsentratsiyasi, g/m ³ , gacha	0,016 (0,036)		8.4 ga muvofiq
6. Umumiy oltingugurtning og'irlik konsentratsiyasi, g/m ³ , gacha	0,030 (0,070)		8.5 ga muvofiq
7. Standart sharoitda quyi yonish issiqligi, MJ/m ³ (kkal/m ³), kamida	31,80 (7600)		GOST 31369 ga muvofiq
8. Kislorodning molyar ulushi, %, gacha	0,020		GOST 31371.1-GOST 31371.3, GOST 31371.6, GOST 31371.7 ga muvofiq
9. Uglerod dioksidining molyar ulushi, %, gacha	2,5		GOST 31371.1-GOST 31371.7
10. Mexanik qo'shimchalar og'irlik konsentratsiyasi, g/m ³ , gacha	0,001		GOST 22387.4
11. Standart sharoitdagi zichligi, kg/m ³	Me'yorlanmaydi, aniqlanishi shart		8.6 ga muvofiq

Gazni nordon komponentlardan tozalashning absorbsion jarayonlari (4.1-rasm) gazning nordon komponentlari absorbent faol qismi bilan o'zaro ta'siri tabiatidan bog'liq ravishda uchta guruhga ajratiladi.



4.1-rasm. Gazlarni nordon komponentlardan ajratish.

Kimyoviy absorbsiya jarayonlari vodorod sulfid va karbonat angidridning absorbent faol qismi bilan o'zaro kimyoviy ta'siri-ga asoslanadi.

Sanoat miqyosida kimyoviy absorbentlardan alkaloaminlar: birlamchi aminlar - monoetanolamin (MEA), ikkilamchi - dietanolamin (DEA) va uchlamchi - metildietanolamin, diizopropanolamin (MDEA), (DIPA); shuningdek ishqorlar, ishqoriy metall tuzlari eritmalari (potash bilan tozalash - K_2CO_3 yoki Na_2CO_3 25-30 % suvli eritmasi) va temir gidroksidi $Fe(OH)_3$ keng ishlatiladi.

Kimyoviy absorbsiya jarayonlari nordon komponentlarga nisbatan yuqori tanlab olish bilan xarakterlanib, gazni H_2S va CO_2 dan tozalashning yuqori darajasini ta'minlaydi. Aminlar eritmalari ishlatilganida oltingugurt-organik birikmalar faqat-gina ularning suyuq fazada erishi hisobidan kichik miqdorda ajratib olinadi, ishqorlar eritmalaridan foydalanganda esa oltingugurt-organik birikmalardan nozik tozalashga erishiladi.

Fizik absorbsiya jarayonida gazning nordon komponentlarini ajratib olish gaz komponentlarining absorbentda turlicha eruvchanligiga asoslanadi. Bu jarayonlarda absorbentlar sifatida polietilen-glikolning dimetil aralashmalari («Selexol» jarayoni), metanol («Rektizol» jarayoni), propilenkarbonat («Flyuor» jarayoni), N-metilpirrolidon («Purizol» jarayoni), tributilfosfat («Estasol'-van» jarayoni) aralashmalari, polietilenglikollarning metilizopropil efirlari aralashmalari («Sepasolv-MPE» jarayoni) ishlatiladi.

Xemosorbsion jarayonlardan farqli ravishda fizik absorbsiya usuli bilan vodorod sulfid va karbonat angidrid bilan birgalikda uglerod oltingugurt oksidi, uglerod sulfid, merkaptanlarni ajratib olish, shuningdek ba'zan tozalash jarayonini gazni quritish bilan birga amalga oshirish imkoniyati mavjud. Shuning uchun ba'zi holatlarda (ayniqsa, nordon komponentlarning yuqori parsial bosimlarida va nozik tozalash zaruriyati bo'lmaganida) kimyoviy absorbentlarga nisbatan regeneratsiya xarajatlari pastroq bo'lgan fizik absorbentlardan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi. Bu absorbentlarning cheklangan ishlatilishi ularda uglevodorodlarning yuqori eruvchanligi bilan shartlanib, bu odatda oltingugurt olish uchun uzatiladigan nordon gazning sifatini pasaytiradi.

Fizik-kimyoviy absorbsiya jarayonlarida kombinatsiyalangan absorbentlar – fizik va kimyoviy absorbentlar aralashmasi ishlatiladi. Bu absorbentlar uchun gazning nordon komponentlari eruvchanligi oraliq qiymatlari xarakterli bo'ladi. Bu absorbentlar gazni nafaqat vodorod sulfid va karbonat angidrididan, balki oltingugurt-organik birikmalardan nozik tozalashga imkon beradi. Sanoat miqyosida «Sulfinol» absorbenti keng ishlatilib, u diizopropanolamin (30-45%), sulfolan (tetragidroti-ofen dioksid 40-60%) va suv (5-15%) aralashmasidan iborat bo'ladi. So'nggi yillarda sanoat jarayonlarida «Yunion karbayd» (AQSH) firmasi tomonidan ishlab chiqilgan, metildietanolamin, polietilenglikol' alkil efirlari va suvdan tashkil topgan «Ukarsol»

absorbenti, shuningdek uning milliy analogi - «Ekosorb» ishlatilishi jadal rivojlanmoqda. Bu adsorbent CO_2 ishtirokida gazni vodorod sulfiddan va bir vaqtning o'zida oltingugurt-organik birikmalardan selektiv tozalashga imkon beradi.

Gazni tozalashning adsorbsion usullari aralashmalarni qattiq yutuvchi – adsorbentlar bilan selektiv ajratib olishga asoslanadi. Bunda ajratib olinadigan komponent adsorbent bilan kimyoviy o'zaro ta'sirga kirishi (kimyoviy adsorbsiya) yoki o'zaro ta'sirning fizik kuchlari bilan ushlab turilishi (fizik adsorbsiya) mumkin. Gazni qayta ishlashda to'yingan adsorbentni regeneratsiyalash bosqichida qator murakkabliklar mavjudligi sababli, kimyoviy adsorbsiya keng qo'llanilmaydi. Fizik adsorbsiya esa adsorbent regeneratsiyasi bilan ajralib turadi va ishlab chiqarish jarayonlarida gazlarni vodorod sulfid, karbonat angidrid, oltingugurt-organik birikmalar va namlikdan nozik tozalash uchun keng foydalaniladi. Adsorbentlar sifatida faollashtirilgan ko'mirlar va sintetik seolitlar ko'p qo'llanilmoqda. Tozalashning adsorbsion usullariga nisbatan adsorbsion usullarning afzalligi shundaki, ajratib olinadigan komponentlar, hatto past parsial bosimlarida adsorbentlar yuqori yutib olish qobiliyatiga ega. Shuningdek, gazlarni vodorod sulfid, karbonat angidrid va oltingugurt-organik birikmalardan chuqur quritib (masalan, gazni tozalash va quritishda shudring nuqtasi namlik bo'yicha minus 70°S gacha) nozik tozalash imkoniyati ham mavjud. Gazni adsorbsion tozalash jarayonining kamchiligi nisbatan yuqori ekspluatatsion xarajatlar va jarayon yarim davriyligi hisoblanadi, shu sababli bu jarayonlar adsorbsiya usuli bilan gazni dastlabki tozalashdan so'ng qoldiq nordon komponentlardan nozik tozalashda ishlatiladi, masalan, gazni seolitlarda tozalashdan oldin uni aminli eritmalar bilan tozalash amalga oshiriladi.

Gazni nordon komponentlardan tozalashning katalitik usullari gazda suyuq yutuvchilar yoki adsorbentlar bilan to'liq yo'qotib bo'lmaydigan birikmalar (masalan, vodorod sulfid, ug-

lerodning oltingugurtli oksidi, sulfidlar, disulfidlar, tiofen) mavjud bo'lganida qo'llaniladi.

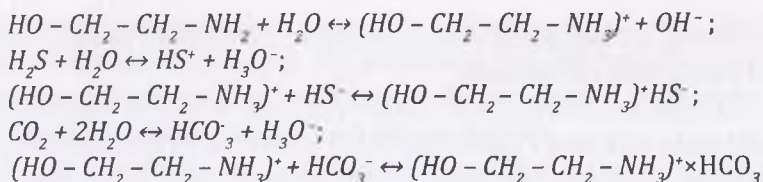
Sanoatda oltingugurtli birikmalarning vodorod (gidrogenlash) yoki suv bug'i (gidroliz) bilan o'zaro ta'siriga asoslangan katalitik gidrogenlash usullari o'z o'rnini topdi. Bu jarayonlar natijasida barcha mavjud birikmalar vodorod sulfidga va oltingugurt saqlamaydigan birikmalarga aylanadi. Bu jarayonlarda katalizatorlar sifatida alyuminiy oksidga surtilgan kobalt, nikel va molibden oksidlari ishlatiladi. Oksidlash usullari faol alyuminiy oksidida vodorod sulfidning elementar oltingugurtgacha katalitik oksidlanishini, yoki merkaptanlardan tozalash jarayonlari uchun ularni disulfidlargacha katalitik oksidlanishini ("Meroks" jarayoni) nazarda tutadi. Barcha katalitik jarayonlarda katalitik o'zgarishlar mahsulotlarni an'anaviy usullar bilan amalga oshiriladigan keyingi chiqarilishi talab qilinadi, masalan, gaz katalitik gidrogenlashdan so'ng monoetanolamin eritmasi bilan vodorod sulfiddan tozalashga uzatiladi va hok.

Tabiiy gazlarni alkanolaminlar eritmasi bilan tozalash

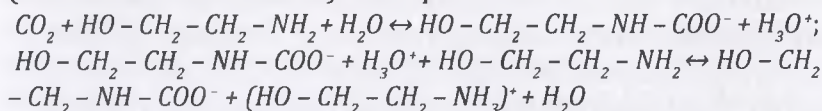
Aminli xemosorbsion usullar uglevodorod gazlarni nordon komponentlardan: vodorod sulfid va karbonat angidriddan tozalashda keng qo'llaniladi. Ularning har biri ma'lum afzallik va kamchiliklarga ega. Bu usullarning har birining nomi muvofiq amin yutib oluvchi eritmasi ishlatilishi bilan bog'liq: MEA-usul, DEA-usul va boshq. Sanoatda usulni tanlash uchun aminning tijorat va texnik mavjudligi katta rol o'ynaydi, bunda yutib oluvchi eritmaning fizik-kimyoviy xarakteristikalari ham alohida ahamiyat kasb etadi.

MEA-usuli

MEA-usul uchun xemosorbent bo'lib, miqdori massa bo'yicha 15-30 % bo'lgan monoetanolamin suvli eritmasi hisoblanadi. MEA yuqoriroq konsentratsiyalari faqatgina korroziya yuqori samarador ingibitorlari ishtirokida qo'llanilishi mumkin. MEA ning vodorod sulfid va karbonat angidrid bilan reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

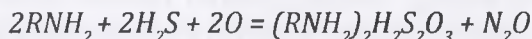


Birlamchi va ikkilamchi aminlar (MEA va DEA) uchlamchi-lardan farqli ravishda CO_2 bilan bevosita ta'sirlashib karbamat (karbamin kislota tuzlari) hosil qiladi:



MEA eritmalari gazni H_2S va CO_2 dan konsentratsiyalar keng diapazonida nozik tozalanishini ta'minlaydi. MEA oson regeneratsiyalanadi, kimyoviy barqaror va boshqa aminlarga nisbatan uglevodorodlarni kam yutib oladi.

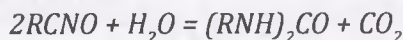
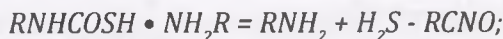
MEA ning jiddiy kamchiligi bo'lib gazda mavjud bo'lgan oltingugurt organik birikmalari bilan yuqori reaksiya qobiliyati, shuningdek uning eritmalari yuqori korrozion qobiliyati hisoblanadi. Belgilab o'tilganki, MEA ning H_2S bilan kislorod izlari ishtirokidagi reaksiyasi regeneratsiyalanmaydigan birikma - etanolamin tiosulfat hosil bo'lishi bilan kechishi mumkin:



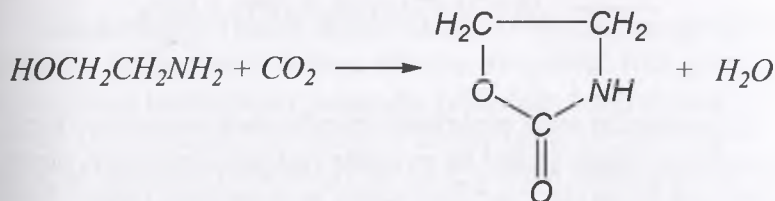
Bundan tashqari, agar tozalanadigan gazda CS_2 mavjud bo'lsa, u holda reaksiya qiyin regeneratsiyalanadigan birikma hosil bo'lishi bilan boradi:



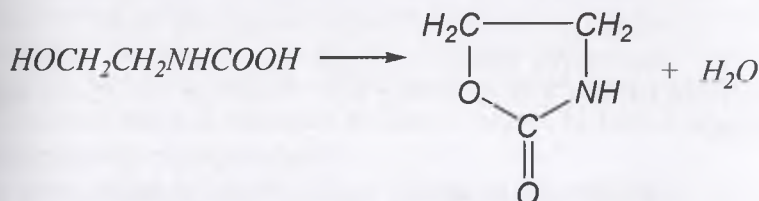
Qaynatishda bu birikma uni hosil qilishda qatnashgan MEA miqdorining faqat 40% hosil bo'lishi bilan parchalanadi:



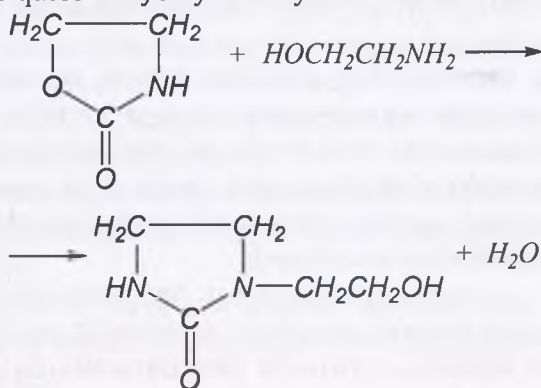
Yuqori haroratlarda MEA CO_2 bilan parchalanmaydigan birikmalar hosil bo'lishi bilan ta'sirlashadi. Avval oksazolidon-2 hosil bo'ladi:

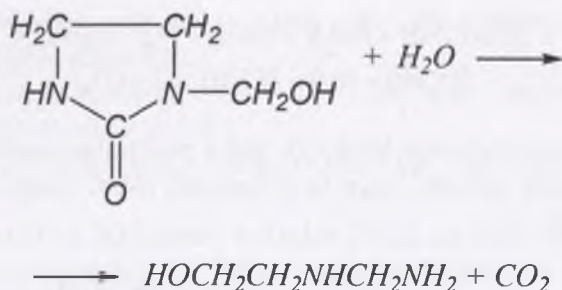


U shuningdek N- oksietilkarbamin kislotasi sekin o'zgarishi-da ham paydo bo'ladi:



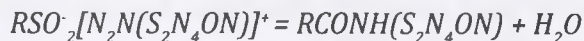
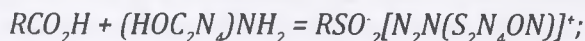
Keyin bir qator kimyoviy reaksiyalar kechishi mumkin:





MEA nisbatan oson oksidlanib, bunda avval a-aminoal'degid, keyin glisin, glikol, shavel va so'ngida chumoli kislotalari paydo bo'ladi. Bu kislotalar ham temirning erimaydigan tuzlari hosil bo'lishi bilan korroziyaga olib keladi.

Bundan tashqari, aminli eritmaga organik kislotalar (naften -gaz kondensatidan, moy - aminoal'degidlar parchalanishida) tushib qolganida absorberda birinchi bosqichda kuchli ko'piklanishni chaqiruvchi aminli sovunlar paydo bo'ladi. Ikkinchi bosqichda karbon kislotalarning kam eruvchan amidlari hosil bo'ladi:



Karbon kislotalarning amidlari deyarli regeneratsiyalanmaydi va to'yingan va regeneratsiyalangan aminlar eritmalari-dan sovish zonalarida cho'kib tushadi yoki issiqlik almashinish qurilmalari ichki sirtlarida qattiq cho'kindilar paydo bo'ladi. Bundan tashqari, amidlar eritmalari ham absorberda ko'pik hosil bo'lishi sababchisi hisoblanadi.

MEA eritmalari regeneratsiyasi bir tomondan, to'yingan bug'lar yuqori bosimi, ikkilamchi reaksiyalar tezlanishi bilan va ikkinchi tomondan, nisbatan past haroratlarda MEA sulfid

va boshqa birikmalarning dissotsiyasi past konstantasi sababli qiyin regeneratsiyalanishi bilan chegaralanadi. Bu bilan o'z navbatida MEA regeneratsiyalangan eritmasida H_2S va CO_2 nisbatan yuqori qoldiq konsentratsiyasi shartlanadi.

DEA-usuli

Xemosorbent sifatida dietanolamin ko'pincha massa ulushi 25-30 % bo'lgan suvli eritma sifatida ishlatiladi. DEA ning H_2S va CO_2 bilan reaksiyalari yuqorida keltirilgan tenglamalar bilan bir xil. DEA reaksiyalari tezligi MEA tezligiga nisbatan pastroq. Bundan tashqari, DEA ning COS va CS_2 bilan reaksiyalari mahsulotlari deyarli to'liq H_2S va CO_2 gacha gidrolizlanadi. Shuning uchun DEA eritmaları MEA dan farqli ravishda gazning COS va CS_2 ishtirokida nozik tozalanishini ta'minlaydi. DEA gazni tozalash sharoitlarida kimyoviy barqaror, nisbatan oson regeneratsiyalanadi va to'yingan bug'lar past bosimiga ega. DEA eritmaları MEA ga nisbatan kamroq ko'piklanadi, chunki ham absorbsiya, ham desorbsiya jarayonlari nisbatan yuqori (10-20°S ga ko'p) haroratlarda amalga oshadi.

DEA-usulning MEA-usulga nisbatan kamchiliklari bo'lib eritmaning pastroq yutib olish qobiliyati va absorbent yuqori solishtirma sarfi hisoblanadi.

Shunday qilib, DEA-usulning MEA-usulga nisbatan asosiy afzalliklari bo'lib quyidagilar hisoblanadi:

- gazlarni COS , CS_2 va og'ir uglevodorodlar ishtirokida nozik-roq tozalanishini ta'minlaydi;

- hosil bo'ladigan birikmalar kimyoviy bog'lari kichikroq mustahkamligi natijasida to'yingan absorbentning oson regeneratsiyalanishi;

- dietanolamin to'yingan bug'lari pastroq bosimiga ega bo'lib, bu desorberda nordon gazlar bilan kichikroq yo'qotishlarni chaqiradi;

- absorbsiya MEA-jarayonga nisbatan 10-20°C ga ko'proq haroratda amalga oshadi, bu esa og'ir uglevodorodlar yuqori miqdorini saqlagan gazni tozalashda eritma ko'piklanishining oldini oladi.

DEA parchalanishi mahsulotlari va ikkilamchi reaksiyalar kechishi natijasida hosil bo'ladigan gidrolizlanmaydigan birlikmalar MEA-usuldagi kabi sistemadan retsirkulyatsiyalovchi eritma bir qismini (massa bo'yicha 10%i) faollashtirilgan ko'mir yoki asbest qatlami orqali filtrlash yo'li bilan amalga oshiriladi.

Fransiyaning NSPA firmasi DEA-usulni ancha mukammallashtirgan bo'lib, bu DEA ning yutib oluvchi eritmadagi massa ulushini 40% gacha va aminni nordon gazlar bilan 1,1 mol'/mol' gacha to'yintirish imkonini berdi. Shuning uchun NSPA tomonidan mukammallashtirilgan DEA-usuli hozirgi vaqtda oltingugurt yuqori miqdorini saqlagan gazlarni tozalashda keng qo'llanilmoqda.

MDEA/DEA-usuli

Gazni nordon komponentlardan tozalash jarayonining texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlarini, asosan, ekspluatatsion xarajatlarni qisqartirish hisobidan yaxshilashda metildietanolamin (MDEA) va dietanolamin (DEA) aralashmalarining suvli eritmasidan foydalangan holda DEA-usul modifikatsiyasi xizmat qiladi. Aniqlanganki, aralashmadagi DEA optimal miqdori 30-50 % ni tashkil qiladi. Ko'rsatilgan tarkibli aralashma yutib oluvchidan foydalanish DEA sof eritmasiga nisbatan solishtirma sug'orishni 1,5-2 marta qisqartirish, shuningdek gazni tozalash darajasi bo'yicha qo'yilgan vazifaga muvofiq yutib oluvchi eritmada DEA/MDEA nisbatini o'zgartirish imkonini beradi.

Bundan tashqari, aralashmada ancha korrozion-faolliги past bo'lgan MDEA 50-70 % gacha adsorbentlardan foydalanish ham umumiy ravishda jarayon tejamkorligiga yordam beradi.

“DIPA” usuli

Ko'rsatilgan usulda xemosorbent sifatida 40% gacha miqdordagi diizopropanolamin (DIPA) suvli aralashmasi ishlatiladi. DIPA unda uglevodorodlarning kam eruvchanligi bilan gazni H_2S ($1,5 \text{ mg/m}^3$ gacha) va CO_2 (0,01 % gacha) dan nozik tozalash imkonini beradi. Bunda 50 % gacha COS va RSR ajratib olinadi.

DIPA CO_2 , COS va RSR bilan oson regeneratsiyalanadigan birikmalarni hosil qiladi. Regeneratsiyada DIPA yo'qotishlari MEA ga nisbatan deyarli ikki marotaba kichik. Absorbent sifatida DIPA eritmalaridan foydalanishda deyarli apparatura korroziyasi ro'y bermaydi.

DIPA ning CO_2 va H_2S bilan reaksiyasining issiqlik effekti MEA uchun reaksiyadan kichik, shuning uchun regeneratsiyada bug' sarfi ham kichik bo'ladi. DIPA usulning kamchiligi bo'lib uning yuqori tannarxi hisoblanadi, biroq bu xorijda undan keng foydalanishga xalaqit bermaydi.

“Ekonamin” usuli

Ko'rsatilgan usulda xemosorbent sifatida 60-65% gacha miqdordagi diglikol'amin (DGA) suvli aralashmasi ishlatiladi. DGA – bu 2-etoksi (2-amino) etanol: $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-NH_2$ ning firma nomidir.

DGA gazni H_2S ($5,7 \text{ mg/m}^3$ dan past) va CO_2 (hajm bo'yicha 0,01 % dan past) nozik tozalaydi. DGA ning CO_2 , COS, CS_2 va merkaptanlar bilan o'zaro ta'sirlashishida oson regeneratsiyalanadigan birikmalar hosil bo'ladi. MEA va DEA ga nisbatan DGA merkaptanlarni ajratib olish yuqoriroq darajasiga ega. Eritmaning nordon komponentlar bilan to'yinish darajasi $0,5 \text{ mol' / mol'}$ DGA ni tashkil qiladi, bu esa MEA ga nisbatan taxminan 20 % ga ko'proq bo'ladi. DGA ning jiddiy kamchiligi bo'lib, uning yuqori tannarxi va ekspluatatsiyadagi nisbatan yuqori yo'qotishlari hisoblanadi.

TEA-usuli

Trietanolamin (TEA) birlamchi va ikkilamchi aminlardan farqli ravishda CO₂ ni fizik absorbsiyalaydi. Ammo absorbsiya izotermasi to'yinish egri chizig'i xarakteriga ega bo'lganligi sababli bu uchlamchi amin – TEA eritmasi bilan kontaktda gazda SO₂ parsial bosimini keskin tushirish imkonini beradi. Regeneratsiya jarayoni bosqichma-bosqich bug'latish orqali amalga oshiriladi.

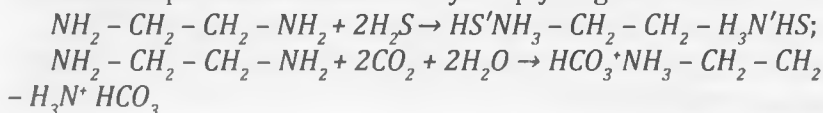
Uchlamchi aminlar eritmaları (massa bo'yicha 45-53%) uglevodorodlarga nisbatan past adsorbsion qobiliyat bilan xarakterlanadi. Aynan shu jihat TEA eritmalarining gazda H₂S miqdori past bo'lganda CO₂ absorbentlari sifatidagi yutug'i hisoblanadi.

DETA va EDA usullari

Bu usulda CO₂ va H₂S xemosorbsiyasi uchun poliaminlar ishlatilib, ushbu usul asosan neftni qayta ishlash gazlarini, masalan, koks gazini tozalashda ishlatiladi. Dietilentriamin (DETA) va etilendiamin (EDA) eritmaları CO₂ xemosorbsiyasining ancha yuqoriroq tezligiga ega va monoaminlarga nisbatan gazlarni CO₂ dan chuqurroq tozalash (hajm bo'yicha 0,01 % gacha) imkonini beradi.

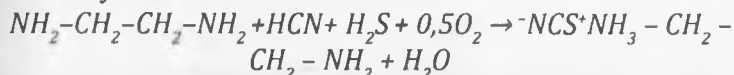
Bundan tashqari, stexiometriyaga muvofiq ularning yuqtirib olish qobiliyati ham ancha yuqori bo'ladi. Masalan, DETA uchun eritmadagi konsentratsiya 3,3 mol'/l bo'lganida u 1,5 mol' / amin molini tashkil qiladi.

Koks gazida vodorod sianid bo'lishi MEA-tozalash uskunasida ekspluatatsiyasida katta qiyinchiliklarni yuzaga keltiradi va uning sifatini ancha pasaytirib, tozalangan gazdagi vodorod sulfid miqdorini ba'zan 2 g/sm³ gacha yetkazadi. Bu holatda vodorod sulfidning samarali absorbenti EDA bo'lib, uning asosiy nordon komponentlar bilan reaksiyasi quyidagicha kechadi.



MEA dan farqli ravishda, bitta EDA molekulasida ikkita aminoguruh mavjudligi EDA eritmasining yuqori xemosorbsion qobiliyatini belgilaydi. Tajriba sinovlari natijalari shuni ko'rsatdiki, EDA eritmasining vodorod sulfidni yutib olish qobiliyati MEA ga nisbatan ikki marotaba yuqoridir. Ammo SO_2 ishtirokida EDA ning H_2S ni ajratib olish samaradorligi pasayadi. SO_2 ning eritmadagi konsentratsiyasi 0,4 mol'/mol' gacha va H_2S va SO_2 jami konsentratsiyalari 0,7 mol'/mol' gacha bo'lganida H_2S va SO_2 parsial bosimlari muvofiq ravishda 20°S da 0,37 va 0,01 ni, 40°S da esa - 1,35 va 0,03 MPa ni tashkil qiladi.

EDA ning vodorod sianid bilan boradigan reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Hosil bo'ladigan rodanid etilenmochevinaga nisbatan oson qayta guruhlanib, u eritmadan tovar mahsulot ko'rinishida ajralib chiqadi. Poliaminlarning xemosorbentlar sifatidagi jiddiy kamchiligi bo'lib, ularning yuqori korrozion faolligi hisoblanib, bu zanglamas po'latdan tayyorlangan maxsus qurilmalardan, yoki yuqori samarali korroziya ingibitorlaridan foydalanishni talab qiladi.

"Amizol" usuli

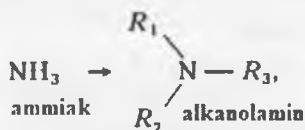
Bu usul xemosorbent sifatida MEA yoki DEAning metanoldagi eritmasini ishlatishni nazarda tutadi. Ushbu absorbent H_2S , CO_2 , merkaptanlar, uglevodorodlar va suvni yutib oladi.

Absorbsiya 35°S da, regeneratsiya esa 80°S da olib boriladi. Bu aminlarning suvli eritmalariga nisbatan regeneratsiyaga issiqlikning kichikroq sarfini belgilaydi. Jarayon 3 MPa bosimda o'rganilgan, bunda tozalashning yuqori darajasiga erishilgan - H_2S (0,3 ppm), COS (0,1 ppm), CO_2 (10 ppm). Aminlarning CO_2 va COS bilan metanoldagi eritmasi MEA suvli eritmasiga nisbatan 10 marta va DEA suvli eritmasiga nisbatan 100 marta sekin boradi. Bunda qurilma korroziyasi deyarli kuzatilmaydi.

Kamchilik bo'lib metanol bug'lari katta qismi olib ketilishi hisoblanadi. Ammo absorberdan so'ng gazni suv bilan tozalash deyarli barcha metanolni ushlab qolishga imkon beradi.

Alkaloaminlar va ularning suvli eritmaları fizik-kimyoviy xossalari

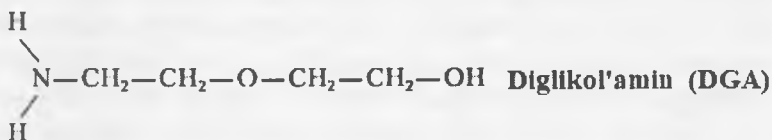
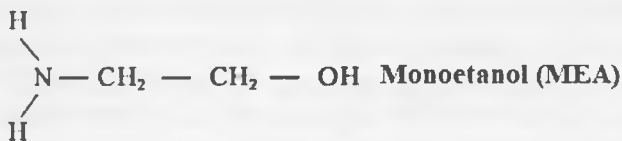
Alkanolaminlar (aminospirtlar, oksiaminlar) ammiak hosilalari sifatida qaralishi mumkin bo'lib, ularda vodorodning bitta yoki bir nechta atomlari spirt radikaliga, yoki spirt va uglevodorod radikaliga almashgan bo'ladi:



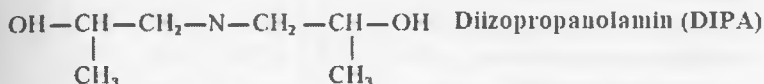
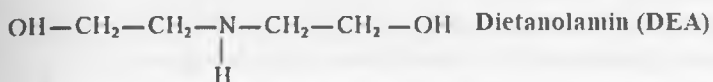
bu yerda R_1 - spirt radikal, masalan, C_2H_4OH ; R_2, R_3 - yoki spirt yoki uglevodorod radikal, yoki N^+ .

Azot atomida vodorod atomlari o'rin olishiga qarab alkanolaminlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi turlarga ajratiladi:

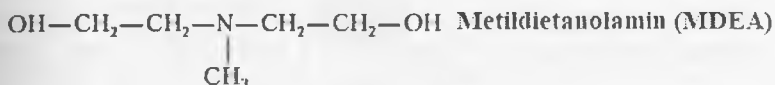
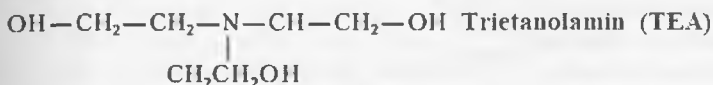
- birlamchi



- ikkilamchi



- uchlamchi



Alkanolaminlar kamida bitta gidroksil (-ON) va bitta aminoguruhga ega bo'ladi.

Gidroksil guruh mavjudigi to'yingan bug'lar bosimini pasaytiradi va aminning suvdagi eruvchanligini oshiradi, aminoguruh esa suvli eritmalarga H_2S va CO_2 bilan ta'sirlashish uchun zarur bo'lgan ishqoriylikni berib, ular suvda kuchsiz kislotalar hosil bo'lishi bilan dissotsiyanadi.

Alkanolaminlar - bu rangsiz, qovushqoq, gigroskopik suyuqliklar bo'lib, suv va past molekulyar spirtlar bilan istalgan nisbatlarda aralashadi; ular qutbsiz erituvchilarda deyarli erimaydi.

Suvli eritmalarining asosiy fizik-kimyoviy xossalari 4.2-jadvalda keltirilgan

4.2-jadval. **Alkanolaminlar fizik-kimyoviy xossalari** (modda massa miqdori kamida 99%)

Ko'rsatkichlar	MEA	DGA	DEA	DIPA	TEA	MDEA
Molekulyar massa	61,1	105,1	105,1	133,2	149,2	119,2

Zichlik, g/sm ³ (T, °S da)	1,015 (20)	1,085 (20)	1,011 (25)	0,992 (40)	1,119 (25)	1,030 (20)
Harorat (atm. bosimida), °S: - qaynash - qotish	170,3 10,3	221 -9,5	268,4 27,5	248,7 32,4	338,8 20,4	231 -21,0
60 °S da bug'lar bosimi, Pa	860	33	4,7	4,0	0,1	27
Dinamik qovushqoqlik, *10 ³ Pa·s (T, °S da)	18,9 (25)	26 (25)	352 (30)	870 (30)	590 (25)	101 (20)
Solishtirma issiqlik sig'imi, kJ/(kg · °S) (T, °S da)	2,72 (30)	3,4 (80)	2,47 (30)	2,51 (30)	2,34 (30)	1,71 (30)
Reaksiya issiqligi, kJ/kg: - H ₂ S bilan - CO ₂ bilan	1511 1909	1566 1976	1147 1511	1218 1628	930 1465	1047 1340

Xemosorbentlar odatda suvli eritmalar ko'rinishida ishlatiladi. Eritmadagi amin konsentratsiyasi keng chegaralarda o'zgarishi mumkin, uni ish tajribasi bo'yicha, shuningdek korroziya bilan kurashish talablaridan kelib chiqib belgilanadi. Alkanolaminlarning suvdagi massa konsentratsiyasi 10-60 % ni tashkil qiladi.

Sof aminlar – qotish yuqori haroratiga ega bo'lgan qovushqoq suyuqliklar (DGA va MDEA dan tashqari). Ammo etanolaminlarning suvli eritmaları kamroq qovushqoqdir va past haroratlarda (minus 10°S dan past) qotadi, bu esa ularning sanoatda qo'llanilishiga imkon beradi.

4.3-jadvalda Brigleb-Styuart modellari bo'yicha hisoblangan molekular o'lchamlari (*h*-balandlik, *l*-uzunlik, *d*-kritik diametr, nm) keltirilgan.

**Brigleb-Styuart modellari bo'yicha hisoblangan
alkanolaminlar molekulari o'lchamlari**

Aminlar nomi	Empirik Formulasi	Molekularlar	Brigleb-Styuart modellari bo'yicha molekular o'lchamlari, nm		
			<i>d</i> (kritik dia-metr)	<i>l</i> (uzun-lik)	<i>H</i> (baland-lik)
MEA	<i>Monoetanolamin</i> $HOCH_2CH_2NH_2$		0,49	0,71	0,36
DEA	<i>Dietanolamin</i> $(HOCH_2CH_2)_2NH_2$		0,48	0,83	0,37
TEA	<i>Trietanolamin</i> $(HOCH_2CH_2)_3N$		0,79	0,80	0,39
MDEA	<i>Metildietanolamin</i> $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$		0,48	0,70	0,41

4.4-jadvalda alkaloaminlar fizik-kimyoviy xossalari keltirilgan.

Alkanolaminlar ishqor bo'lib, nordon gazlar H_2S (SO_2) bilan oson reaksiyaga kiradi va suvda eruvchan tuzlarni hosil qiladi.

Aminlarning vodorod sulfid bilan o'zaro ta'sirlashishi ularning asosligi bilan belgilanadi. Ularning dissotsiyasi konstantalari quyida keltirilgan:

Birikma MEA DEA TEA

20°S da dissotsiya konstantasi $5 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-6}$ $3 \cdot 10^{-7}$

Xemosorbentlar odatda suvli eritmalar ko'rinishida ishlatiladi. Eritmadagi amin konsentratsiyasi keng chegaralarda o'zgarishi mumkin, uni ish tajribasi bo'yicha, shuningdek korroziya bilan kurashish talablaridan kelib chiqib belgilanadi. Alkanolaminlarning suvdagi massa konsentratsiyasi 10-60 % ni tashkil qiladi.

4.4-jadval.

Gazlarni H_2S va CO_2 dan tozalashda qo'llaniladigan alkanolaminlar xossalari

Aminlar nomi	Molekulyar massasi	Xossalar ko'rsatkichi								
		0,1 Pa da qaynash harorati, °S	Muzlash harorati, °S	t=20°C haroratdagi zichligi, g/sm ³	Qovushqoqlik, Pa•s	40°S da bug' bosim, kPa	Sinish ko'rsatkichi	100 g geptandagi eruvchanlik, g (25°S)	Ko'piklanish harorati, °S	Eritma muzlash harorati, °S
MEA	61	172	10,5	1,015	$24,1 \cdot 10^{-3}$ (20)*	7,4	1,4541	0,6	93	-17 (15%)
DEA	105	268	27,5	1,096	$38 \cdot 10^{-2}$ (30)	7,4	1,4776	0,1	148,9	-16 (30%)
TEA	149	360	21,2	1,124	$10,13 \cdot 10^{-4}$ (20)	-	1,4852	0,2	179	-13 (30%)
MDEA	119	250	-21	1,018	$10,1 \cdot 10^{-2}$ (20)	7,4	1,4668	0,15	-	-

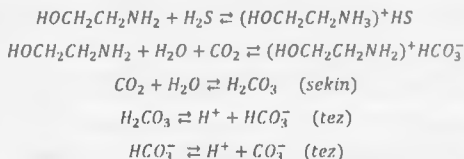
*qavs ichida harorat °S da keltirilgan.

Sof aminlar – qotish yuqori haroratiga ega bo'lgan qovushqoq suyuqliklar (DGA va MDEA dan tashqari). Ammo etanolaminlarning suvli eritmaları kamroq qovushqoqdir va past haroratlarda (minus 10°C dan past) qotadi, bu esa ularning sanoatda qo'llanilishiga imkon beradi.

H_2S , CO_2 va boshqa komponentlarning alkanolaminlar bilan o'zaro ta'siri kimyoviy tabiati

H_2S va CO_2 ning aminlar suvli eritmalari bilan yutib olinish mexanizmi bir qancha tadqiqotchilarning ilmiy ishlarida batafsil o'rganib chiqilgan.

Bunda quyidagi reaksiyalar boradi:

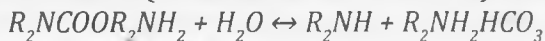


Di-o'rin almashgan sulfidlar hosil bo'lishi ham mumkin:



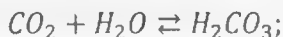
Barcha aminlar H_2S bilan bir xil tarzda, ya'ni amin gidrosulfidi yoki sulfidi hosil bo'lishi bilan o'zaro ta'sirlashadi, jumladan, reaksiya darhol kechadigan deb klassifikatsiyalanadi.

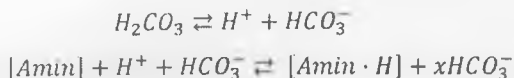
Birlamchi va ikkilamchi aminlar CO_2 bilan karbonat (karbomin kislotasi o'rin almashgan tuzi -amin $\cdot COO\cdot H^+$) hosil bo'lishi bilan ta'sirlashadi va bu ikkinchi tartib reaksiyasi sifatida tavsiflanadi. Bundan tashqari, CO_2 bilan aminlar karbonatlari va bikarbonatlari ham hosil bo'ladi, ammo undan oldin CO_2 ning suvda erib karbonat kislotasi H_2CO_3 hosil bo'lishi kuzatiladi. Shunday fikr mavjudki, aminning o'rtacha karbonizatsiyasi darajalarida (0,5 mol' CO_2 /mol' amin) asosan karbonat hosil bo'lish tezkor reaksiyasi kechadi. Aminlar karbonatlari – nobarqaror moddalar bo'lib, kuchsiz ishqoriy muhitda bikarbonat hosil bo'lishi bilan sekin parchalanadi (ikkilamchi amin misolida):



bu yerda $R - HOCH_2CH_2$.

Uchlamchi alkanolaminda amin guruhda (N^-) harakatlanuvchan vodorod atomi N^+ mavjud bo'lmaydi, shuning uchun CO_2 bilan karbamat turdagi to'g'ridan-to'g'ri va tezkor reaksiya amalga oshishi imkonini mavjud emas, o'zaro ta'sir esa karbonat kislotasi hosil bo'lishi va dissotsiyalanishi dastlabki va sekin bosqichi orqali amalga oshadi:





Reaksiyaning yakuniy mahsulotlari bo'lib bikarbonat va karbonat hisoblanadi. Shunday qilib, uchlamchi aminlarning H_2S (darhol reaksiya) va CO_2 (sekin reaksiya) bilan reaksiyalari tezliklari orasidagi farq birlamchi va ikkilamchi aminlardagi farqqa nisbatan ancha sezilarlidir. Bu amaliyotda uchlamchi aminlardan H_2S ni uning CO_2 bilan aralashmalaridan selektiv ajratib olishda ishlatish imkonini beradi.

Alkanolaminlarning reaksiya qobiliyati: birlamchi > ikkilamchi > uchlamchi aminlar qatorida o'zgarib boradi va ularning ishqoriyligi bilan korrelyasiyalanadi. Karbonat angidrid alkanolaminlar bilan turli xil qo'shimcha mahsulotlarni hosil qiladi. Ularning hosil bo'lish mexanizmi to'liqligicha o'rganilmagan.

Ularning bir qismi absorbent regeneratsiyasi bosqichida parchalanadi va yana alkaloamin ajratib chiqaradi, boshqa qismi esa regeneratsiyalanmasdan, amin yo'qotilishi sababchisi bo'ladi. Regeneratsiyalanmaydigan birikmalarning katta qismi birlamchi alkaloaminlar uchun xos bo'ladi.

Merkaptan kislotalar bo'lganligi sababli, alkanolaminlar bilan suvda eriydigan merkaptidlar hosil bo'lishi orqali qayta ta'sirlashadi:



bu yerda: R - uglevodorod radikali.

Reaksiyadan oldin merkaptanlarning absorbentda erishi va ionlarga dissotsiyasi kuzatiladi:



Merkaptanlar kislotaliligi H_2S va CO_2 ga nisbatan ancha pastroq, shu sababli H_2S va CO_2 merkaptanlarni aminlar birikmalaridan siqib chiqaradi. Merkaptidlar – nobarqaror birikmalar bo'lib, isitishda oson parchalanadi.

Merkaptanlarning alkanolaminlarda eruvchanligiga eritmada CO_2 mavjudligi katta ta'sir ko'rsatadi. Eritmada 2 g/l miq-

dorda CO_2 mavjudligida $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ning aminlardagi muvozanatli eruvchanligi (chuqur regeneratsiya) 2,5-4 marta pasayadi. Eritmada CO_2 miqdori oshishi bilan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ eruvchanligi suvdagi eruvchanligiga yaqinlashib boradi. Bunda eruvchanlik o'zgarishi xarakteri eritma pH qiymati o'zgarishiga muvofiq keladi.

Shunday qilib, gazni H_2S va CO_2 dan tozalashning sanoat qurilmalarida gazni merkaptanlardan to'liq tozalash imkoniyati mavjud bo'lmaydi.

Uglerod oltingugurt oksidi aminlarning suvli eritmalarida gidrolizlanadi:



Hosil bo'lgan H_2S va CO_2 aminlar bilan ta'sirlashadi. Ammo boshlang'ich gazda COS konsentratsiyasi H_2S va CO_2 ga nisbatan kichik bo'lganligi sababli, to'g'ridan-to'g'ri reaksiya oxirigacha hech qachon bormaydi. Jarayonning liitlovchi bosqichi – absorbentda erish bosqichidir.

Uglerod oltingugurt oksidi birlamchi va ikkilamchi aminlar bilan bevosita reaksiyaga kirib, tiokarbamatlar (SO_2 kabi) hosil qilishi mumkin. COS shuningdek aminlar bilan boshqa reaksiyalarga ham kirishi mumkin bo'lib, ularning mexanizmi oxirigacha o'rganilmagan. Bunda birlamchi aminlar bilan regeneratsiyalanmaydigan mahsulotlar hosil bo'ladi: ikkilamchi va uchlamchi aminlar qayta regeneratsiyalanadi.

Aminli tozalash absorbentida 6-10 ta amaliy tarelkalardan iborat bo'lgan COS gidrolizi zonasini yaratishda, 60 - 80°C haroratda uglerod oltingugurt oksidining ancha qismini (80% gacha) ajratib olish imkoni mavjud.

Xuddi shu tarzda alkanolaminlar bilan vodorod sulfid ta'sirlashadi. U birlamchi va ikkilamchi aminlar bilan qo'shimcha mahsulotlarni hosil qiladi. Sulfidlar va disulfidlar alkanolaminlar bilan reaksiyaga kirmaydi.

COS ning aminlar bilan yutib olinishi jarayoni ham fizik eruvchanlik, ham uglerod oltingugurt oksidining aminlar bilan kimyoviy ta'sirlashishi bilan belgilanadi.

Harorat oshishi bilan COS ning suvdagi eruvchanligi pasayadi.

COS ning DEA suvli eritmasi bilan xemosorbsiyasi tiokarbamin kislotasi hosil bo'lishi bilan birga borib, u eritmada dissot-siyalanadi va DEA bilan amin tiokarbamat hosil bo'lishi bilan ta'sirlashadi. Tiokarbamat suvli muhitda gidrolizlanadi, natijada H_2S va CO_2 hosil bo'lib, DEA bilan oson bog'lanadi.

Tabiiy gaz tarkibidagi nordon komponentlarni ajratish uchun quyidagi talablarga javob beruvchi turli absorbentlar qo'llanilishi mumkin:

a) konsentratsiya, bosim va haroratning keng oralig'ida *yuqori yutuvchanlik qobiliyati*;

b) bug'lanish hisobiga yo'qotishlar sezilarsiz bo'lishi uchun *to'yingan bug' bosimi past bo'lishi*;

c) yutilma absorbentdan sodda usullarda ajrata olish uchun *qaynash haroratlari farq qilishi*;

d) sodda usullarda aniq ajralishni ta'minlash uchun *absorbentning zichligi uglevodородli kondensatning zichligidan farq qilishi*;

e) absorber, issiqlik almashtirgichlar va boshqa modda almashinish jihozlarida gaz bilan yaxshi kontaktlashish imkonini berishi uchun *ekspluatatsiya sharoitida quyi qovushqoq bo'lishi*;

f) gaz komponentlariga nisbatan *yuqori tanlovchanlik namoyon etishi*, ya'ni ular bilan past eruvchan bo'lishi;

g) qo'llaniladigan ingibitorlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmasligi, ya'ni *neytral xossaga ega bo'lishi*;

h) *korrozion faolligi past bo'lishi*;

i) gazli aralashmalar bilan kontakt sharoitida *quyi ko'piklanishi*;

j) *oksidlanish va termik parchalanishga qarshi yuqori turg'unlilik*.

Tabiiy gazlarni nordon komponentlardan tozalashning absorbtsion usullari

Neftdan ajraladigan yo'ldosh gazlar va tabiiy gazlarning ekspluatatsion xossalarini pasaytiruvchi nordon komponentlarini asosan vodorodsulfid va uglerod dioksidi tashkil qiladi.

Nordon komponentlar ajralish usullari ikki guruhga bo'linadi: quruq – qattiq ko'rinishdagi tozalovchi massa qo'llanilishi bilan;

nam – suyuq eritmalar qo'llanilishi bilan.

Sanoat qurilmalarida gazlar mujassamlashtirilgan usulda tozalanadi, ya'ni qattiq va suyuq yutuvchilarni qo'llash orqali. Barcha qattiq yutuvchilar vodorodsulfid miqdori kam bo'lgan gazlarni tozalashda foydalaniladi. Gazlarda vodorodsulfid miqdori qancha ko'p bo'lsa, suyuq yutuvchilar shuncha ko'p ishlatiladi. Gazlarni tozalashda aminli spirtlar guruhiga mansub monoetanolamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); dietanolamin $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$; trietanolamin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ keng qo'llaniladi.

Neftdan ajratib olingan gazlarni tozalash texnologik tizimi

Jarayonni amalga oshirishdan maqsad - gazni navbatdagi qayta ishlashga tayyorlash, undan H_2S va karbonat ангидридни ajratish. Gazni tozalashda absorbtsion va adsorbtsion usullar qo'llaniladi. Absorbtsion usulda asosan kimyoviy absorbtsiya jarayoni amalga oshirilib, gaz tarkibidagi H_2S va CO_2 moddalar turli kimyoviy brikmlar holida ajratib olinadi. Adsorbtsion usulda tozalash esa asosan aktiv ko'mir va sintetik steolit vositasida amalga oshiriladi.

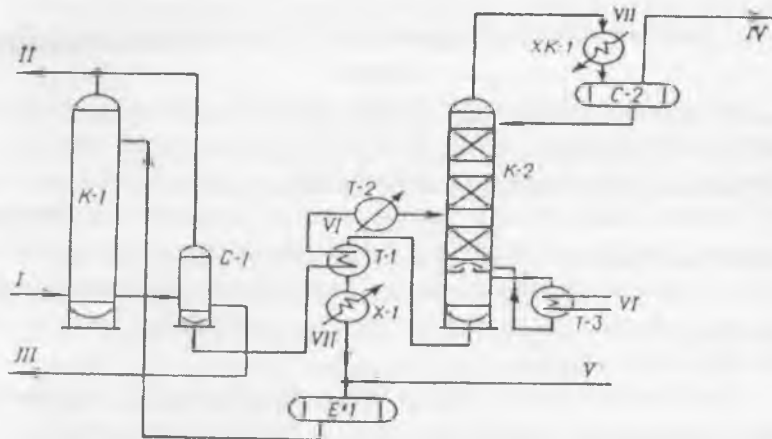
Absorbtsion usulda gaz tarkibidagi H_2S ning 99 % (massa) gacha, adsorbtsion usulda esa 98% (massa) gacha ajratib olinishi ta'minlanishi mumkin. Absorbtsion usulda H_2S bilan bir vaqtda CO_2 ham ajratib olinadi.

Ushbu mavzuda gazni monoetanolamin eritmasi vositasida adsorbtsion tozalash texnologik tizimi ko'rib chiqiladi. Bu ti-

zim bo'yicha jarayon quyidagi tartibda amalga oshiriladi (4.2-rasm):

Gaz K-1 absorberning pastki qismidan beriladi va kolonna yuqorisidan berilayotgan 15% li monoetanolamin bilan kontaktga bo'lib, absorbstiya jarayoni amalga oshiriladi.

Tozalangan gaz kolonna yuqorisidan chiqarilsa, H_2S ga tuyingan suyuqlik fazasi kolonna pastidan chiqariladi. Ushbu suyuqlik past bosimli S-1 separatorga berilib, unda suyuqlikga yutilgan uglevodorod gazlari va gaz kondensati ajratiladi. Suyuq faza separatoridan T-1 va T-2 isitgichlar orqali K-2 desorberga uzatiladi va unda suyuqlik tarkibida yutilgan H_2S va CO_2 ajratiladi. Tozalangan suyuq faza T-1 isitgich va X-1 sovitgich orqali o'tib, zarur haroratgacha sovutiladi va E-1 sig'imga, undan esa absorberga uzatiladi. Desorber yuqorisidan chiqarilgan H_2S gazi va suv bug'leri XK-1 sovitgich-kondensator orqali o'tib E-2 sig'imga yig'iladi va undan H_2S gaz holida chiqarilib, suv bug'leri kondensati esa desorberga qaytariladi.

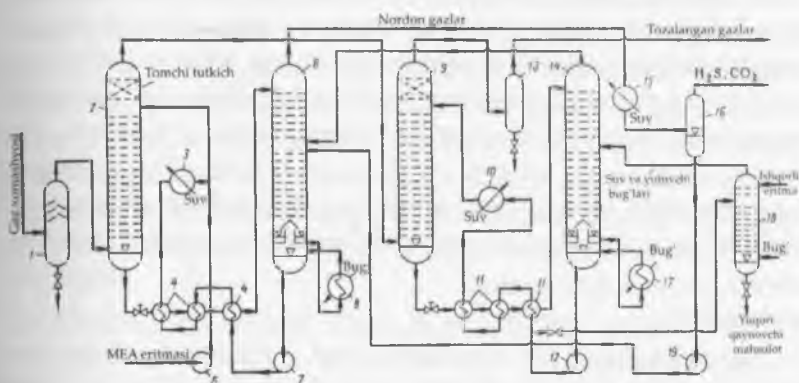


4.2-rasm. **Gazni tozalash texnologik tizimi:**
 I tozalashga berilayotgan gaz; II tozalangan gaz;
 III uglevodorod kondensati; IV H_2S ;
 V etanolamin eritmasi; VI bug'; VII suv.

Texnologik rejim. Harorat:

Absorberda - 35-40° S; Desorberda - 115-130° S.

Tabiiy gazlarni etanolaminli tozalashda asosiy qurilmalar nasadkali yoki tarelkali kolonna tipidagi absorber va desorber hisoblanadi. Gazlarni vodorodsulfid va uglerod ikki oksiddan monoetanolamin yordamida tozalash qurilmasi texnologik tizimi quyida keltirilgan (4.3-rasm).



4.3-rasm. Gazlarni etanolaminli tozalash qurilmasi texnologik sxemasi:

1, 13-gaz separatorlari; 2, 9-absorbsion kolonnalar; 3, 10, 15-suvli sovutkichlar; 4, 11- issiqlik almashtirgichlar qatori; 5, 7, 12, 19-nasoslar; 6, 14-desorberlar; 8, 17-bug'li qaynatkichlar; 16-gaz-suv ajratkich; 18-qoldiqni haydovchi kolonna.

Gazlarni tozalash ikki bosqichda o'tkaziladi. Tozalashga kiritiluvchi gaz separatorga berilib, undan kondensat ajratiladi. Separator 1ni yuqorisidan chiquvchi gaz 2-absorbsion kolonnaga yuboriladi, u yerda kolonna yuqorisidan beriluvchi 15-17% li monoetanolamin suvli eritmasi bilan to'qnashadi. Kolonna 22 – 24 ta eleksimon tarelka bilan jihozlangan. Kolonnadagi harorat

25 – 40°C, bosim 1,47 – 1,57 MPa. Qisman tozalangan gaz kolonna yuqorisidan chiqarilib, 9-absorbsion kolonna pastidan beriladi. Bu kolonna yuqorisidan 10–12% li MEA eritmasi kiritiladi. Kolonna harorati 20 – 40°C va bosim 1,37 – 1,47 MPa.

To'yingan MEA eritmasi 2-kolonna pastidan chiqarilib, 4-issiqlik almashtirgichda 80–90°C gacha isitiladi va 6-desoberga kiritiladi. Desorber kolonna ko'rinishidagi qurilma bo'lib, 0.15 – 0.20 MPa bosimda ishlovchi 14–16 elaksimon tarelkalar bilan jihozlangan. Kolonna pasti qismi berk tarelka bilan to'silgan, u orqali MEA eritmasi 8-qaynatgichga o'tadi, hamda u 130°C ga isitilib, 2-kolonnadagi berk tarelka ostidan qaytariladi. Desorberda vodorod sulfid va uglerod ikki oksidi qoldiqlari yo'qotiladi. Qayta tiklangan MEA 7-nasos yordamida 4- issiqlik almash-tirgichga va suvli sovitgich 3 ga jo'natiladi va 20–30°C harorat bilan 2-kolonnaga qaytariladi. U yerga 5-nasos yordamida toza MEA eritmasi ham beriladi.

Tozalangan uglevodorodli gaz 9-absorber yuqorisidan chiqib, 13-chi gaz separatoridan o'tib, qurilmadan chiqariladi. To'yingan MEA eritmasi 9-kolonna pastidan chiqarilib, 11-issiq-lik almashtirgichlarda qizdiriladi va qayta tiklash uchun 14-desorberga kiritiladi. Qayta tiklangan MEA eritmasi desorber pastidan 12-nasos yordamida yig'ilib, 11-issiqlik almashtirgichlar va 10-sovutgichlar orqali haydalib, 9-kolonnaga qaytariladi. Desorber 14 pastki qismi 17-qaynatgich orqali qizdiriladi.

Birgalikda desorbsiyalangan H_2S va CO_2 gazlari tozalashning I bosqichidan so'ng 15-suvli sovutkichdan o'tadi va u yerda suv bug'lari kondensatsiyalanadi va 16-chi gaz-suv ajratgichga tushadi. Gaz separatori yuqorisidan nordon komponentlar, pastidan esa suvli kondensat chiqariladi. Suvli kondensat 19-nasos yordamida 6-desorberga beriladi.

Monoetanolamin ta'siriga ko'ra qo'shimcha reaksiyalar uglerod ikki oksidi va uglevodorod gazlaridagi kislorod, uglerod oltingugurti va boshqa birikmalar bilan yuqori qaynash haroratiga ega murakkab aralashma hosil qiladi. Masalan: vodorod

sulfid bilan kislorod ishtirokida monoetanolaminli tozalash sharoitida qayta tiklanmaydigan tiosulfat hosil qiladi. Qo'shimcha hosil bo'ladigan mahsulotlar miqdori sirkulyatsiyalanuvchi MEA eritmasiga nisbatan taxmin 5 % (massa) atrofida bo'ladi.

Tizimda qayta tiklanmaydigan mahsulotlar to'planib qolishidan chekinish maqsadida MEA eritmasining bir qismini 14-desorber pastidan 12-nasos yordamida 18-kolonnaga haydash uchun jo'natiladi. Bu kolonnaga ishqor eritmasi beriladi. Haydash vaqtida ajralgan suv bug'i va MEA bug'lari 14-desorberga qaytariladi. Yuqori qaynovchi qoldiq mahsulot kanalizatsiyaga tashlanadi. Haydash kolonnasi yuqorisidagi harorat 170°C, pastida 200°C da saqlab turiladi. Ko'p hollarda haydash vakuum sharoitida o'tkaziladi.

Gazlar tarkibidagi vodorodsulfid va uglerod oksidi miqdori tozalanguncha va tozalashdan keyingi ko'rsatkichlari quyida keltirilgan:

4.5-jadval

Miqdori, % (massada)	Tozalanguncha	Tozalashdan keyin
Vodorod sulfid	3.34	0.0008
Uglerod oksidi	0.67	0.08

Uglevodorodli gazlarni adsorbsion usulda nordon komponentlardan tozalash

Gaz, bug' yoki eritmalar aralashmalari tarkibidagi bir yoki bir necha komponentlarni qattiq jism (adsorbent) yuzasi va g'ovaklari hajmi bilan yutib olish jarayoni adsorbsiya deb ataladi. Adsorbsiya paytida yutilayotgan modda adsorbktiv deb yuritiladi. Adsorbent tarkibiga yutilib bo'lgan modda esa adsorbat deyiladi.

Neft va gazni qayta ishlash sanoatida adsorbsiya jarayonlari uglevodorodli gazlarni nordon komponentlardan tozalash, tabiiy va qo'shimcha uglevodorodli gazlarni benzinsizlantirish, neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan gazlardan vodorod va etilen

olish, gaz va suyuqliklarni quritish, benzin fraksiyalaridan kichik molekullali aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, ksilol) ni ajratish, faollashtirilgan ko'mir yordamida moylarni va oqova suvlarni tozalash va boshqa maqsadlar uchun qo'llaniladi.

Bu usul yordamida xom ashyo va mahsulotlarning sifatini ham yaxshilash mumkin. Sanoat gazlarini turli zaharli moddalardan adsorbentlar yordamida tozalash atrof-muhitni muhofaza qilishga xizmat qiladi.

Adsorbsiya jarayonlari odatda desorbsiya bilan chambarchas bog'langan bo'ladi. Adsorbent tarkibidagi yutilgan moddani ajratib chiqarish va uni adsorbsiya jarayonida qaytadan ishlatishtirish desorbsiya deyiladi.

Adsorbsion tozalash jarayonining fizik-kimyoviy asoslari

Gazlarning qattiq yutuvchilar(adsorbentlar)da yutilish jarayoniga *adsorbsiya* deyiladi. Qattiq yuzadan gazlarning ajralib chiqishi, ya'ni adsorbsiyaga teskari bo'lgan jarayon *desorbsiya* deyiladi. Adsorbsion jarayonlar gaz va qattiq fazalarning ishtiroki bilan kechadi. Adsorbsiyada modda gaz fazasidan qattiq fazaga o'tishi kuzatilsa, desorbsiyada uning teskarisi – qattiq fazadan gaz fazasiga o'tadi.

Amaliyotda ko'pincha alohida komponentlar ma'lum miqdorda qattiq yuzalarda yutilishi mumkin bo'lgan gazli aralashmalar adsorbsiya qilinadi. Gazli aralashmaning yutilmaydigan qismi inert gazlar deb aytiladi.

Qattiq yuza, faza yutuvchi(adsorbent)dan va gaz fazasidan adsorbsiyalangan (yutilgan) komponentdan tashkil topgan. Agar yutuvchi molekulasi va gaz aralashmasidan adsorbsiyalangan komponent molekulasi o'rtasida o'zaro kimyoviy ta'sirlashish sodir bo'lmasa, bu jarayon *fizikaviy adsorbsiya* deyiladi.

Gazli va qattiq fazalarning to'qnashtirilishini amalga oshirishning turli xil usullari mavjud. Suyuq aralashmalarni rektifikatsiyalash kabi adsorbsiya ham ko'pincha silindr appa-

ratlari (adsorberlar)da amalga oshiriladi. Adsorberlarda yutuvchi pastdan yuqoriga qarab, gaz aralashmasi esa, qarama-qarshi yo'nalishda yuqoridan pastga qarab harakatlanadi. Adsorberning yuqori qismidan tarkibidan adsorbsiyalangan komponentlari ajratilgan gaz aralashmasining qoldig'i chiqariladi.

Adsorberlarda qattiq yutuvchi va gaz fazalarning to'qnashi-shi to'xtovsiz amalga oshiriladi. Amalda fizikaviy adsorbsiyada gaz fazasidan komponentlarni to'liq ajratib bo'lmaydi.

Bosimning ortishi va haroratning pasayishi bilan adsorbsiya jarayoni aktivlashadi. Desorbsiya jarayoni esa past bosim va yuqori haroratda olib boriladi. Konstruksiyasi bo'yicha adsorber va desorber kolonnalari bir biriga o'xshaydi.

Adsorbsiya usuli. Gaz aralashmalari hamda eritmalarida bir necha komponentlarning g'ovaksimon qattiq jismlar yuzasi bo'lib (adsorbentda) yutilish prosessi adsorbsiya deyiladi. Yutiluvchi modda adsorbant yoki adsorbtiv deyiladi. Har bir adsorbent murakkab aralashmalarda ma'lum komponentlarni yutib, aralashmaning boshqa komponentlariga ta'sir qilmaydi. Demak, adsorbentlar tanlovchanlik qobiliyatiga ega. Yutilgan modda adsorbentdan desorbsiya yo'li bilan ajratib olinadi.

Adsorbsiya jarayoni ko'pincha gaz va suyuqlik aralashmalaridagi yutilayotgan komponentning konsentratsiyasi kam miqdorda bo'lganda, adsorbtivni butunlay ajratib olish uchun qo'llaniladi. Agar yutilayotgan komponentning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, u holda adsorbsiya jarayoni qo'llaniladi.

Adsorbsiya jarayoni ikki xil: fizik va kimyoviy (xemosorbsiya) bo'ladi. Fizik adsorbsiyada adsorbent va yutilayotgan komponent o'zaro kimyoviy jihatdan ta'sir qilmaydi. Kimyoviy adsorbsiya prosessida adsorbent bilan yutilayotgan moddaning molekullari o'zaro ta'sirlashib, adsorbentning yuzasida kimyoviy birikma hosil bo'ladi.

Klassifikatsiyalash jihatdan adsorbentlarni uch turga bo'lish mumkin:

Birinchi turi: nospetsifik adsorbentlar, ularga grafitlangan qurum kiradi. Bu turdagi adsorbentlar sirtida almashinishga qodir funksional guruh va ionlar bo'lmaydi. Yuqori molekuli uglevodorodlarni, masalan, polietilenni ham shu turga kiritish mumkin.

Ikkinchi turi: spetsifik adsorbentlar, ularning sirtida ma'lum joylarda musbat zaryadlar, masalan, silikagellarda gidroksil guruhlar; seolitlarda kationlar to'plangan bo'ladi. Bu turdagi adsorbentlarga ayrim chetki zvenolarida elektron zichligi to'plangan molekular bilan o'ziga xos ta'sirlanish xarakterlidir.

Uchinchi turi: sirtida elektron zichligi to'plangan bog'lanishlar yoki atomlar guruhlar bo'lgan spetsifik adsorbentlar. Bunday adsorbentlar nospetsifik adsorbentlar sirtiga elektron zichligi to'plangan molekularning monoqatlamini joylashtirish yo'li bilan olinadi. Bu turdagi adsorbentlarga qutbli serg'ovak polimerlar kiradi.

Seolitlar – kristall panjarasidagi g'ovaklarining o'lchamlari muayyan va o'zgarmas bo'lgan sintetik sorbentlar bo'lib, ular molekulyar elaklar deyiladi.

G'ovak shishalar – g'ovaklari bir-biri bilan tutashib bir fazoviy panjara hosil qilgan borosilikat shishalardir. Ular qattiq inert tashuvchilar sifatida gaz-suyuqlik xromatografiyasida ishlatiladi. G'ovak shishalarning adsorbsion xossalari ularda silanol guruhlar mavjudligi tufayli bo'lib, bu guruhlar molekulasida elektrodonor funksional guruhlar bor moddalar bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi. G'ovak shishalarning shu maqsadda ishlatiluvchi boshqa materiallardan asosiy farqi ularning kimyoviy inertligi, g'ovaklarining o'lchamlarini nazorat qilish mumkinligi va regeneratsiya qilish osonligidadir.

Faollantirilgan ko'mirlar – juda serg'ovak tuzilgan adsorbentlar bo'lib, ular uglevodorodlar va ularning hosilalarini, aromatik birikmalarni, bo'yoq moddalarni tanlab adsorbsiyalaydi (yutadi). Quyi spirtlar, karbonat kislotalar va murakkab efirlarni kamroq yutadi.

Grafitlangan qurum – odatdagi qurumga 3000 °S da vakuumda yoki inert gaz muhitida ishlov berish orqali olinadi. Grafitlangan qurum sirtining adsorbsion xossalari grafit guruhining adsorbsion xossalari juda yaqin bo'lib, ular nospetsifik adsorbentlar qatoriga kiradi.

Polimer sorbentlar – keyingi vaqtlarda gaz xromatografiyasida keng ishlatila boshlandi. Stirol, etilstirol va divinilbenzol asosida tayyorlangan g'ovak materiallar eng ko'p ishlatiladi. G'ovak polimerlar mexanik jihatdan pishiq, sirti katta, tanlovchanligi kuchli va termik jihatdan ancha barqaror bo'ladi.

G'ovak polimerlar – juda tanlovchan adsorbentlar sifatida gaz-adsorbsion va suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasida ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratishda, shuningdek, gaz-suyuqlik xromatografiyasida tashuvchi sifatida ishlatiladi.

Yuza qatlamli sorbentlar – keyingi vaqtlardagina ishlatila boshlandi. Faol moddalari tashuvchining faqat tashqi yuzasida bir tekisda taqsimlangan sorbentlar yuza qatlamli sorbentlar deyiladi. Faol modda sifatida qattiq yoki suyuq sorbent xizmat qilishi mumkin. Sorbent qatlamining yupqaligi va yutiladigan moddalarning sorbentga yetib borishi osonligi tufayli sorbentlarning sirt qatlamlarida massa uzatishga qarshilik kamayadi va demak, sorbsion qatlamda turish vaqti qisqaradi. Bu esa xromatografik kolonkaning samaradorligi ortishiga olib keladi.

Yuzasi g'ovak adsorbentlarda (YUG'A) – chuqur g'ovaklar bo'lmagani sababli g'ovaklardagi harakatchan fazada moddalarning tutilib turish vaqti qisqaradi va massa almashish tezligi ortadi. YUG'A jarayonni muvozanatga yaqin sharoitlarda, yuvilib ketish tezligini susaytirmay olib borish imkonini beradi. Bular dan tashqari, YUG'A mexanik puxtaligi katta bo'ladi, chunki ularning o'zagi odatda shisha soqqachalardan iborat bo'ladi. YUG'A juda yaxshi regeneratsiyalanadi va oqimga nisbatan oz qarshilikka ega.

Adsorbentlarning turlari va xossalari

Sanaot miqyosida ishlatiladigan adsorbentlar quyidagi talablarga javob berishlari kerak:

1) tanlovchanlik – aralashma tarkibidagi tegishli komponentni yutib olish va boshqa komponentlarga esa ta'sir qilmaslik;

2) maksimal adsorbsion hajm yoki faollik – adsorbentning massa yoki hajm birligida yutilgan adsorbktivning miqdori;

3) adsorbentni regeneratsiya qilish paytida yutilgan moddaning to'la ajralib chiqishi;

4) adsorbent donalarining kerakli mustahkamlikka ega bo'lishligi, chunki donalarning buzilib ketishi jarayonning gidrodinamik holatini yomonlashtiradi;

5) yutilayotgan moddalarga nisbatan kimyoviy inertlikka ega bo'lishlik;

6) narxi arzon.

Adsorbentning tanlovchanligi va uning adsorbsion hajmi adsorbent va adsorbktivning tabiatiga va molekulalarning tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Bunda adsorbentning solishtirma yuzasi (massa yoki hajm birligidagi adsorbentning yuzasi) va adsorbent g'ovaklarining o'lchamlari muhim ahamiyatiga ega. Bu ikkala kattalik bir-birlari bilan uzviy bog'langan. G'ovaklarning o'lchamlari qanchalik kichik bo'lsa, adsorbentning solishtirma yuzasi shunchalik katta bo'ladi. Bu holat adsorbent faolligini kuchaytiradi.

Adsorbentning faolligi adsorbsiya jarayonining shart-sharoitlari (harorat, bosim, adsorbktivning muhitdagi konsentratsiyasi)ga ham bog'liq bo'ladi. Haroratning kamayishi, bosimning ko'payishi (gaz va bug'lar uchun) va aralashmadagi kerakli komponent konsentratsiyasining ortishi bilan adsorbentning faolligi kuchayadi.

Adsorbentlar zarracha ichidagi kapillyar kanallarning kattaligiga qarab shartli ravishda makro ($r > 10^{-7} \text{m}$), oraliq ($10^{-9} < r < 10^{-7} \text{m}$) mikrog'ovakli ($r > 10^{-9} \text{m}$) bo'ladi. Adsorbsiya jarayonida tegishli komponent asosan mikrog'ovaklarning yuzasida yutiladi.

Oraliq va makrog'ovaklar asosan yutilishi lozim bo'lgan komponentni mikroq'ovaklar yuzasiga uzatish uchun xizmat qiladi.

Sanoatda adsorbent sifatida faollashtirilgan ko'mir, qattiq g'ovaksimon moddalar, silikagel, selluloza, **seolitlar**, tuproq jinslari, ion almashinuvchi sun'iy smolalar (ionitlar) ishlatiladi.

Faollashtirilgan ko'mir odatda turli aralashmalar tarkibidan organik moddalarni yutish hamda suyuqlik va gazlar (bug'lar) ni ajratish uchun keng qo'llaniladi. Faollashtirilgan ko'mirlar har xil organik xom ashyolar (yog'och, tosh ko'mir, qipiq hamda teri, qog'oz va go'sht ishlab chiqarishlari qoldiqlari)ni quruq haydash va so'ngra bug' yoki kimyoviy reagentlar ta'sirida qayta ishlash natijasida olinadi. Faollashtirilgan ko'mirlarning asosiy ko'rsatgichlari ularning turlariga qarab quyidagicha chegaralarda o'zgaradi: solishtirma yuza $6 \cdot 10^5 - 17 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, uyilgan zichlik $200 - 900 \text{ kg/m}^3$. Bunday ko'mirlar noaniq shaklli zarrachalar (o'lchami 1–7 mm), silindrsimon zarrachalar (diametri 2–3 mm, balandligi 4–6 mm) va kukun sifatida (zarrachaning o'lchami 0,15 mm dan kichik) ishlatiladi. Kukun holatidagi adsorbentlar eritmalarni ajratish uchun qo'llaniladi. Faollashtirilgan ko'mirning kamchiliklari bor: yonuvchanlik; mexanik mustahkamligi yetarli emas.

Silikagellar (kremniy kislotasining suvsizlantirgan geli) polyar birikmalarni adsorbsiya qilish uchun ishlatiladi. Bunday adsorbentlardan gaz va suyuqliklarni suvsizlantirish, organik moddalarni gaz fazasida ajratish uchun hamda xromotografiyada foydalaniladi. Silikagellarning solishtirma yuzasi $4 \cdot 10^5 - 7,7 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, uyilgan zichligi esa $400 - 800 \text{ kg/m}^3$. Noaniq shaklli zarrachalarining o'lchami keng intervalda o'zgaradi (0,2–7 mm), granula holatidagi zarrachalarning o'lchami esa 2–7 mm atrofida bo'ladi. Silikagellarning afzallik tomonlari: yonmaydi; mexanik mustahkamligi yuqori. Kamchiliklari: solishtirma yuzasi kamroq; namlik bo'lgan paytda adsorbentning organik moddalarga nisbatan yutish qobiliyati pasayib ketadi.

Adsorbentlar sifatida seolitlar ham ko'p ishlatiladi. Bunday adsorbentlar tarkibi ishqor va ishqoriy-yer metallarning oksidlarini ushlagan alyumosilikatlardan iborat. Seolitlar yuqori tanlovchanlikka ega. Seolitlar suyuqliklarni tozalash uchun mayda donali kukun sifatida, gazlarni tozalash uchun esa o'lchamlari 1–5 mm bo'lgan sharsimon yoki granulalar holida ishlatiladi. Ba'zi seolitlarning g'ovaklari juda ingichka bo'lib, ularning kattaligi yutilayotgan modda molekularining kattaligiga teng bo'ladi. Bu xildagi seolitlar molekulyar elak sifatida, ya'ni o'lchamlari g'ovaklarining kattaligidan kichik bo'lgan molekullarni yutish uchun ishlatiladi. Seolitlarning suvni yutish qobiliyati katta bo'lgani sababli ular gazlarni quritishda hamda suyuqlik va gazlarni tozalash uchun ishlatiladi. Seolitning tarkibida yutilgan suv juda harakatchandir, bu suv qizdirish orqali yo'qotiladi va bu adsorbent soviganidan so'ng qaytadan suvni yutish qobiliyatini tiklaydi. Seolitlarning uyilish zichligi $600\text{--}800\text{ kg/m}^3$ bo'ladi. Seolitlarning yutish qobiliyati g'ovaklarning solishtirma yuzasi bilan emas, balki g'ovaklarni adsorbat bilan hajmiy to'ldirish qiymati bilan belgilanadi ($0,2\text{--}0,25\text{ sm}^3/\text{g}$).

Sanoatda eritmalarni har xil pigmentlardan tozalash uchun adsorbent sifatida tuproq jinslari ham ishlatiladi. Tuproq jinslari tabiatda ko'p tarqalgan bo'lib, narxi arzon, uyilish zichligi $400\text{--}450\text{ kg/m}^3$. Tuproq jinslarining solishtirma yuzasi boshqa sanoatda ishlatiladigan adsorbentlarga nisbatan ancha kichik ($35\text{--}150\text{ m}^3/\text{g}$).

4.5-jadvalda neft va gazni qayta ishlash sanoatida ishlatiladigan adsorbentlar haqida asosiy ma'lumotlar keltirilgan. Adsorbentlar statik va dinamik faollikka ega. Adsorbent ma'lum vaqt ishlagandan so'ng adsorbktivni to'la yutmay qo'yadi, bunda adsorbktiv adsorbent qatlamidan yutilmasdan o'tib ketadi. Bunday jarayon yutiluvchi komponentning o'tib ketishi deyiladi. Shu paytda uskunadan chiqib ketayotgan gaz aralashmasida adsorbktivning miqdori ko'payib, muvozanat holatigacha boradi.

**Sanoatda qo'llaniladigan adsorbentlarning tasnifiy
ko'rsatkichlari**

Adsorbentlar	Zichlik, g/sm ³			G'ovaklarning hajmi, sm ³ /g	G'ovaklarning radiusi, Å	Solishtirma yuza, m ² /g
	haqiqiy	mavhum	o'yilgan			
Silikagel'						
mayda	2,1-2,3	1,3-1,4	0,8	0,28	5-30	450-500
g'ovakli	2,1-2,3	0,75-	0,5	0,90	70-100	270-350
yirik g'ovakli		0,85				
Alyumosilikatli katalizator	2,3	1,06-1,09	0,7	0,57	20-25	300-350
Faollashtirilgan ko'mir	1,75-2,1	0,5-1,0	0,2-0,6	-	70 dan kam	600-1700
Alyuminiyning faol oksidi	-	-	0,4-0,6	0,8-1,0	60-100	180-220
Seolitlar	-	1,08-1,16	0,62-0,78	0,20-0,24	3-9	-

Adsorbsiya jarayonining boshlanishidan adsorbentning adsorbent qatlamidan o'tib ketishigacha bo'lgan vaqtda adsorbent massasi birligida yutilgan modda miqdori adsorbentning dinamik faolligini belgilaydi.

Adsorbsiya jarayonining boshlanishidan to muvozanat holati yuz berguncha adsorbent massasi birligida yutilgan modda miqdori adsorbentning statik faolligini belgilaydi. Dinamik faollik doim statik faollikdan kam bo'ladi. Shu sababli adsorbentning sarfi uning dinamik faolligi bo'yicha topiladi.

Adsorberlarning tuzilishi

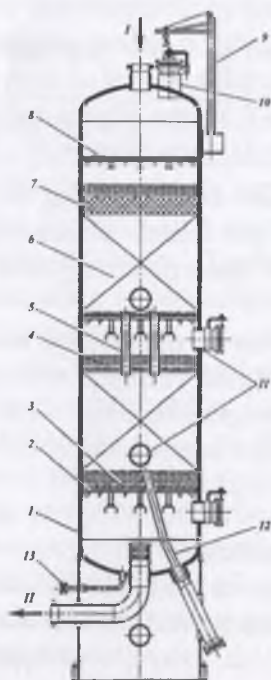
Ish rejimiga ko'ra adsorberlar davriy va uzluksiz bo'ladi. Adsorbent qatlamining tuzilishiga ko'ra davriy adsorberlar o'zgarimas va mavhum qaynash qatlami bo'ladi. Uzluksiz ishlaydi-

gan adsorberlar esa harakatchan va mavhum qaynash qatlami bo'lishi mumkin.

Neft va gazni qayta ishlash sanoatida adsorberlarning quyidagi asosiy rusumlari ishlatiladi:

- 1) qo'zg'almas qatlamli;
- 2) harakatchan qatlamli;
- 3) mavhum qaynash qatlamli.

4.4-rasmda tabiiy gazni vodorod sulfidi va merkaptanlardan tozalashga mo'ljallangan qo'zg'almas qatlamli adsorber ko'rsatilgan. Diametri 3,6 m bo'lgan uskuna qobig'i 1 da NaX seolitidan iborat bo'lgan ikkita adsorbent qatlami (balandligi 3,6 m) joylashtirilgan. Har bir seolit qatlami 6 tayanch panjarasi 2, uning



4.4-rasm. Qo'zg'almas adsorbent qatlamli adsorber:

1-qobiq; 2-tayanch panjarasi;
3-teshiklari bo'lgan metall listi va
ikki qator to'r; 4-chinni sharlari;
5-adsorbentni yuklash(tushirish)
uchun quvurlar; 6-seolit qatlami;
7-alyumogel qatlami; 8-panjara;
9-maxsus kran; 10-adsorbentni
yuklash uchun shtuser; 11-qopqoqli;
12-adsorbentni tushurish uchu
quvur.

Oqimlar: I xomashyo gaz;
II tozalangan gaz.

ustida joylashtirilgan teshikli list 3 va ikki qator metall to'rlari yordamida ushlab turiladi. Gazlarni quritish uchun yuqorigi seolit qatlamining ustiga qo'shimcha alyumogel qatlami 7 joylashtirilgan. Gaz oqimining dinamik ta'sirini kamaytirish va uni bir me'yorda taqsimlash uchun adsorbent qatlamining ustiga balandligi 300-600 mm dan iborat bo'lgan chinnidan qilingan sharlar joylashtirilgan. Adsorbentni yuklash paytida shtuser 10 va maxsus kran 9 dan foydalaniladi. Adsorbentni uskunaga yuklash paytida uni bir zonadan ikkinchi zonaga o'tishi hamda tushirish quvur 5 yordamida amalga oshiriladi. Adsorbentni uskunadan tushirish esa quvur 12 orqali bajariladi.

Davriy ishlaydigan uskunalarda adsorbentning yutish sig'imi to'la foydalanilmaydi. Desorbsiya jarayoni ham ushbu adsorberlarning o'zida olib boriladi. Natijada uskunadan foydalanish darajasi kam bo'ladi. Bu kamchiliklardan uzluksiz ishlaydigan uskunalar holidir.

Odatda davriy adsorbsiya jarayoni to'rtta bosqich bilan olib boriladi: 1) adsorbsiyaning o'zi;

2) desorbsiya;

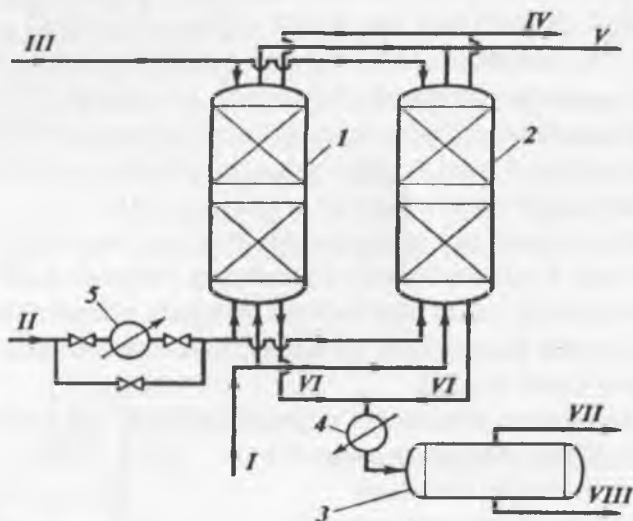
3) adsorbentni quritish;

4) adsorbentni sovitish.

4.5-rasmda ikkita adsorberli adsorbsion qurilmaning sxemasi keltirilgan. Gaz aralashmasi I birinchi adsorber 1 ga beriladi, bu yerda yutilishi lozim bo'lgan komponentlar adsorbsiya qilinadi, quruq gaz V esa uskunadan chiqib ketadi. Shu paytning o'zida, ikkinchi adsorber 2 da adsorbsiya bosqichi tamom bo'lib, unga yutilgan komponentlarni desorbsiya qilish uchun suv bug'i III beriladi.

Ikkinchi adsorber 2 da hosil bo'lgan suv bug'i va adsorbat aralashmasi VI sovitgich 4 orqali suv ajratgich 3 ga yuboriladi. Suv ajratgichning yuqorigi qismidan adsorbat, uning pastki qismidan esa suv ajratib olinadi. So'ngra uskunadagi adsorbentni quritish uchun qizdirilgan havo, keyinchalik uni sovitish uchun sovuq havo yuboriladi. Shunday qilib, adsorbent keyingi ad-

sorbsiya sikli uchun tayyorlanadi. Adsorberlarni bir rejim (adsorbsiya)dan keyinga rejim (desorbsiya, adsorbentni quritish, adsorbentni sovitish)ga o'tkazish avtomatik yo'l bilan regulyator yordamida amalga oshiriladi.



4.5-rasm. *Yarim uzluksiz adsorbsion tozalash qurilma sxemasi:*

1,2-adsorberlar; 3-suv ajratgich; 4-sovitgich; 5-isitgich.

Oqimlar: I dastlabki gaz; II quritish va sovitish uchun havo; III desorbsiya uchun suv bug'i; IV desorberlardan chiqayotgan havo; V quruq gaz; VI bug'lar, suv va adsorbat aralashmasi; VII adsorbat; VIII suv.

Harakatchan adsorbent qatlamli adsorberlar uch komponentli (etilen, vodorod va metan) aralashmadan etilenni va gazlar aralashmasidan vodorodni ajratib olish uchun ishlatiladi. Bunda jarayon uzluksiz ravishda olib boriladi, uning har bir bosqichi ma'lum bir uskunada yoki uskunaning bir qismida olib boriladi. Adsorbent alohida olingan uskunalar oralig'ida

pnevмотransпорт yordamida uzluksiz ravishda harakat qiladi. Adsorbent sifatida ko'pincha granula holatidagi faollashtirilgan ko'mir ishlatiladi.

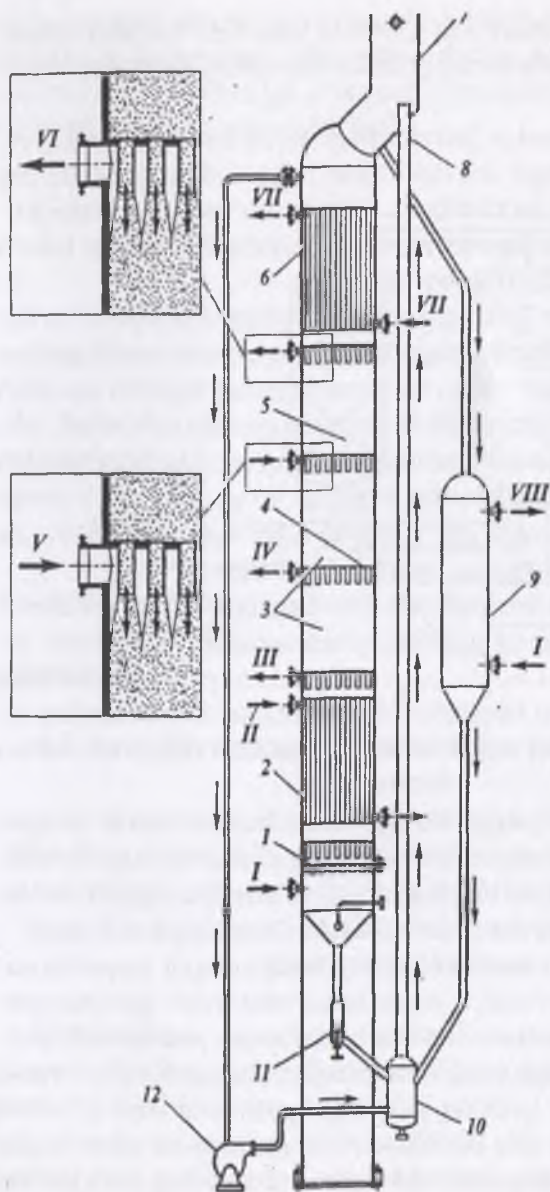
Gazlar aralashmasini harakatdagi adsorbent qatlami yordamida ajratib olishga mo'ljallangan adsorbsion qurilmaning sxemasi 4.6-rasmda ko'rsatilgan. Uskuna bir necha zonalardan iborat bo'lib, ularda adsorbsiya, desorbsiya, adsorbentni isitish va sovutish jarayonlari olib boriladi.

Uskunaga bunker 7 dan granula holatidagi adsorbent beriladi, u og'irlik kuchi ta'sirida yuqoridan pastga qarab yaxlit qatlam sifatida harakat qiladi. Adsorbent uskunaning tegishli zonalarini orqali harakat qilganida u yoki bu jarayon amalga oshiriladi. Ishlatiladigan adsorbent uskunaning pastki qismidan ta'minlagich 1 orqali pnevmoko'targichning yig'gichi 10 ga tushadi, u yerga gazoduvka 12 yordamida gaz yuboriladi. So'ngra adsorbent gaz oqimining ta'sirida yuqorigi bunker 7 ga tushadi.

Uskunaning turli kesimlarida 4 ta taqsimlovchi tarelkalar 4 bo'lib, ular adsorbent va gazning qarama-qarshi oqimlarini uskunaning to'la kesimi bo'yicha bir me'yorda taqsimlanib turishini ta'minlaydi. Ushbu taqsimlovchi tarelkalar adsorbentdan ajralib chiqqan gazlarni yig'ib, ularni uskunadan chiqarish uchun ham xizmat qiladi.

Shartli ravishda yengil va og'ir fraksiyadan iborat bo'lgan dastlabki gaz V taqsimlovchi tarelkaning pastki qismiga berilib, uskunaning to'la kesimi bo'ylab bir xil me'yorda tarqaladi va harakat qilayotgan adsorbent qatlami bilan kontaktga uchraydi.

Gaz taqsimlovchi tarelkaning naychalari orqali yuqorigi adsorbsion zona 5 ga o'tadi, u yerda adsorbent bilan qarama-qarshi yo'nalishda bo'ladi va adsorbsiya jarayoni yuz beradi. Ushbu zonaning yuqorigi qismidan yengil fraksiya chiqib ketadi. Adsorbsion zonada gazning yuqoriga qarab harakat qilishida modda almashinish yuz beradi, oqibat natijada ajralishi lozim bo'lgan gazning molekulalari adsorbent yuzasidagi yengil fraksiyaning faol bo'lmagan molekulalarini siqib chiqaradi. Shunday



4.6-rasm. Gazlarni ajratish uchun harakatchan adsorbent qatlamli adsorbsion qurilma:
 1-ta'minlagich; 2-isitgich; 3-rektifikatsiya zonasi; 4-taqsimlovchi tarelka; 5-adsorbsiya zonasi;
 6-sovitgich; 7-bunker; 8-pnevmo'koko'targich; 9-reaktivator; 10-yig'gich; 11-boshqaruvchi
 zavviyka; 12-gazoduvka.

Oqimlar: I suv bug'i; II isituvchi agent; III og'ir fraksiya; IV oraliq fraksiya; V dastlabki gaz;
 VI yengil fraksiya; VII sovutuvchi suv; VIII reaktivatsiya mahsulotlari va suv bug'i.

qilib, ushbu zonaning yuqorigi qismida tarkibida faolligi pastroq komponentlarni ko'p ushlagan (ya'ni yuqori konsentratsiya-li) toza yengil fraksiya hosil bo'ladi.

Ajratib olinadigan komponentlar o'ta toza bo'lishligi uchun adsorbent yuzasidagi yengil fraksiyalarni yo'qotish zarur. Ushbu jarayon rektifikatsiya zonasi 3 da amalga oshiriladi. Bu zonadagi modda almashinish rektifikatsion kolonnaning pastki qismida yuz beradigan jarayonga o'xshaydi.

Rektifikatsion zonasi 3 ning pastki qismiga og'ir fraksiyaning isitkich 2 da desorbsiya qilingan komponentlari kiradi va qarama-qarshi yo'nalish bo'ylab harakat qilayotgan adsorbent oqimi bilan uchrashadi, natijada modda almashinish jarayoni yuz beradi. Ushbu jarayonda adsorbat tarkibida bo'lgan yengil fraksiya komponentlari og'ir fraksiyaning ancha faol bo'lgan molekulalari tomonidan siqib chiqariladi.

Shunday qilib, gaz fazasi pastdan yuqoriga qarab harakat qilganida borgan sari yengil fraksiya komponentlari bilan to'yib boradi, adsorbentning yuqoridan pastga qarab harakat qilganida esa, adsorbat og'ir fraksiyaning komponentlari bilan to'yib boradi. Pastki taqsimlovchi tarelkadan isitkich 2 ga uzatilayotgan adsorbentning tarkibidagi adsorbat asosan og'ir fraksiyaning komponentlari bilan to'yingan bo'ladi. Isitkichda adsorbent isitiladi va og'ir fraksiya desorbsiya qilinadi.

Desorbsiya jarayonining yaxshi ketishi uchun uskunaning pastki qismiga suv bug'i beriladi. Isitgich 2 ning quvurlararo bo'shlig'iga berilgan suv bug'ining issiqligi adsorbentni isitish va desorbsiya uchun sarflanadi. Desorbsiya qilingan og'ir fraksiyaning bir qismi pastki taqsimlovchi tarelkadan tayyor mahsulot sifatida uzatiladi, uning qolgan qismi esa ichki sirkulyatsiya qiluvchi oqim sifatida taqsimlovchi tarelkaning naychalari orqali rektifikatsion zonasiga yuboriladi va u yerda adsorbent bilan kontaktga uchraydi.

Yuqorigi va pastki mahsulotning tozaligini oshirish uchun rektifikatsion zonasining o'rta qismidan oraliq fraksiya ajratib olinadi.

Isitilgan adsorbent pnevmoko'targich 8 yordamida bunker 7 ga yuboriladi, u yerda tashuvchi gazdan ajralgandan so'ng sovitgich 6 ga tushadi.

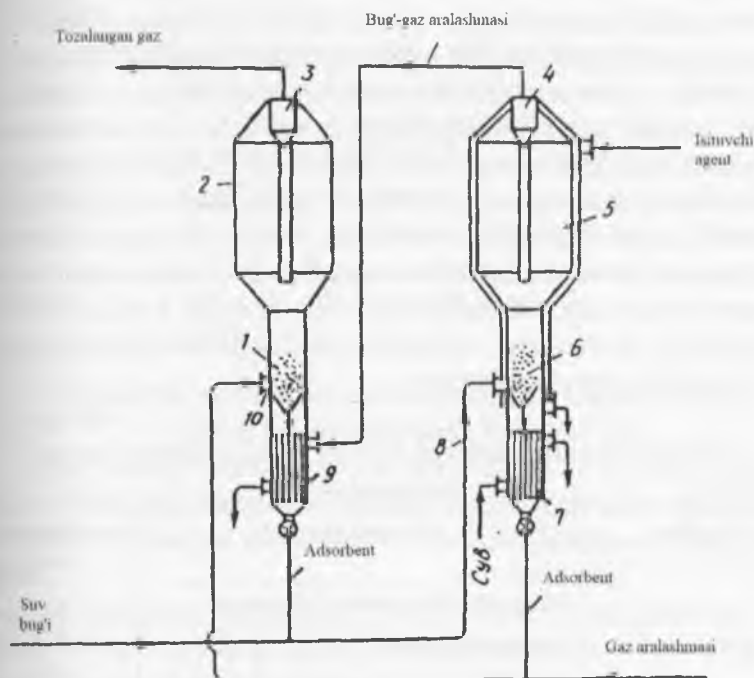
Dashtlabki gazning tarkibida yuqori adsorbsion qobiliyatga ega bo'lgan hamda qiyinlik bilan desorbsiya qilinadigan komponentlarning bo'lishi adsorbent faolligining kamayishiga olib keladi. Adsorbent faolligini bir xil darajada ushlab turishlik uchun qurilma sxemasiga reaktivator 9 qo'shiladi va ushbu uskuna orqali adsorbentning bir qismi sirkulyatsiya qiladi. Reaktivatorda desorbsiya qilish uchun ancha qattiq sharoit (yuqori harorat, suv bug'ining ortiqcha sarfi va hokazo) yaratiladi.

Ayrim sharoitlarda sirkulyatsiya qilinayotgan adsorbentning bir qismini desorbsiya qilish uchun qattiq sharoitni yaratish maqsadida alohida uskuna (reaktivator)dan foydalanish, adsorbentning barcha oqimi uchun isitgichda qattiq sharoitni yaratishga nisbatan, iqtisodiy jihatdan samarali hisoblanadi. Bunday sharoitda isitgichning o'lchamlarini hamda isituvchi agent va desorbsiya uchun suv bug'i sarflarini oshirish kerak bo'ladi. Gaz aralashmalarini ushbu uslub bilan ajratish gipersorbsiya deb ataladi.

Gaz va qattiq fazalar zichliklari o'rtasida katta farq borligi sababli oxirgi yillari adsorbsiya jarayonlarini adsorbentning mavhum qaynash holatida olib borish keng tarqalmoqda. Adsorbent sifatida mayda granulalar (odatda o'lchami 500 mkm dan kichik bo'lgan) ishlatiladi. Bunday jarayonlarda adsorbentni uzatish uchun pnevmotransport, gaz oqimlaridan qattiq zarrachalarni ajratish uchun esa siklonlar qo'llaniladi. 4.7-rasmda uzluksiz ishlaydigan mavhum qaynash qatlamli qurilmaning sxemasi berilgan. Bu qurilmaning tarkibiga adsorber I va desorber 6 kiradi.

Dashtlabki gaz aralashmasi regeneratsiya qilingan adsorbent bilan birgalikda shtuser 10 orqali adsorberga kiradi. Adsorberning yuqorigi qismidan yutilmagan gaz chiqadi, uning tarkibidagi adsorbentning zarrachalari separatsion bo'shliq 2 va siklon 3

da ajratiladi. O'zida gaz fazasidan bir yoki bir necha komponentlarni yutib olgan adsorbent isitgich 9 ga tushadi.



4.7-rasm. Uzlaksiz ishlaydigan mavhum qaynash qatlamli adsorbsion qurilmaning sxemasi:

1-adsorber; 2,5-separatsion bo'shliqlar; 3,4-siklonlar;
6-desorber; 7-issiqlik almashgich; 8-quvur; 9-isitgich;
10-shtuser.

Isitgichda adsorbent desorberdan chiqayotgan bug'-gaz aralashmasi bilan isitiladi va so'ngra desorbsiya qiluvchi agent (odatda suv bug'i) yordamida quvur 8 orqali desorberga uzatiladi. Desorber isituvchi qobiq, separatsion bo'shliq 5 va siklon 4 bilan ta'minlangan. Regeneratsiya qilingan adsorbent issiqlik almashgich 7 da soviydi va adsorberga qaytariladi. Mavhum qay-

nash qatlamli uskunalar bir qator afzalliklarga ega: adsorbsiya va desorbsiya jarayonlari uzluksiz ravishda boradi; fazalar o'rtasidagi kontakt yuza katta; adsorbent zarrachalari uskunaning ichida jadal aralashadi; ish unumdorligi yuqori va hokazo. Mavhum qaynash qatlamli uskunalarining ishini samarali olib borish uchun bir qator murakkab texnikaviy vazifalarni hal qilishga to'g'ri keladi. Bular qatoriga quyidagilar kiradi: adsorbentning uzluksiz harakatini uyushtirish; adsorbent zarrachalarining yeyilib ketishini minimumga keltirish; adsorbentning chang holatidagi mayda zarrachalarini uskunadan chiqib ketishiga yo'l qo'ymaslik. Bunday kamchiliklarni yo'qotish uchun, birinchidan yuqori darajadagi mustahkam adsorbentlardan foydalanish, ikkinchidan esa adsorber va desorberni konstruktiv jihatdan mukammal qilib tayyorlash zarur.

4.6-jadval.

Uglevodorodli gazlarni xorijiy tozalashning asosiy jarayonlari

Jarayon	Absorbent	Qurilmalar soni
Kimyoviy adsorbentli jarayonlar		
Aminli	Alkanolamin+suv	1000 dan ortiq
Amin-grad	Alkanolamin+suv	375
Adip	Diizoprapanolamin+suv	370
Ekonomin	diglikolamin+suv	30
Benfil'd	Kaliy karbonat+suv+benfil'd qo'shimchasi	600
Katakarb	Potash eritmasi+korroziya ingibitori+katalizator	100
Fizik adsorbentli jarayonlar		
Rektizol	Sovuq methanol	70
Purizol	N-metilpirrolidon	5
Flyuor	Propilenkarbonat	12

Selexol	Polietilenglikolning dimetil efiri	50
Sepasolv-MPE	Polietilenglikolning dialkil efiri	4
Estasol'van	Tributilfosfat	-
Fizik-kimyoviy va aralash absorbentli jarayonlar		
Sul'finol	diizopropanolamin (metildietanolamin) 30-40%+sul'-folan (tetragidrotiofen dioksidi) 40-60 %+5-15 %	180
Optizol	Amin+fizik erituvchi+suv	6
Flexsorb	Murakkablashtirilgan sohali amin+fizik erituvchi+suv	30
Ukarsol	Ikkilamchi yoki, uchlamchi amin+ fizik erituvchi+suv	6

Gazlarni nordon komponentlardan tozalashning suyuq fazali oksidlash jarayonlari

Suyuq fazali oksidlash jarayonlari odatda kam oltingugurtli gazlarni tozalashda va kam gazli konlarda oz miqdordagi (sutkasiga $5 \div 10$ t gacha) oltingugurt ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Bu usullar vodorod sulfidining qandaydir oksidlovchi eritmasiga elementar oltingugurt hosil bo'lishi bilan yutilishi va eritmani keyinchalik havo tarkibidagi kislorod yordamida regeneratsiyalanishiga asoslangan.

Bu jarayonlar natriy va kaliy karbonatlarining suvli eritmalarining va asosan gazning oltingugurtli birikmalari (merkaptanlardan tashqari)ga nisbatan xemosorbsion faolligiga asoslangan. Jarayon yutuvchiga yutuvchanlik qobiliyatini oshiruvchi, korrozion faolligini va ko'piklanishini pasaytiruvchi turli faollashtiruvchi qo'shimchalar qo'llab takomillashtiriladi. Bunday qo'shimchalr sifatida polivalentli metallar oksidlari ishlatiladi.

Xorijda sanoat jarayonlari orasida keng tarqalganlari quyidagilar sanaladi: mishyak-sodali, Stretford va temirning xelat komplekslarini qo'llab potashli usul. Shunga o'xshash boshqa tizimlar: xinolin yoki antraxinon asosida oksidlanish-qaytarilish tizimlari (OQT) qo'llaniluvchi - Tahanakx (Yaponiya)

jarayoni; Fe-naftoxinon OQTni qo'llaniladigan yoki, ftalotsianinlar asosida OQTni qo'llaniladigan – Xiperion. Rossiya va MDH davlatlarida asosan temirning kompleks birikmalari va kobalt ftalotsianining bazasidagi jarayonlar qo'llaniladi. Barcha oksidlanish jarayonlaridagi vodorod sulfidining ajralish va utillanish darajasi 98 % dan yuqori. Oksidlovchi tozalash jarayonlarida olinadigan oltingugurt o'rtacha o'lchamli ($5 \div 10$ mkm) zarrali kichik dispersli shaklda bo'ladi. Eritmadan dispers oltingugurtni ajratish uchun gravitatsion cho'ktirish, filtr yoki sentrifugalarda filtrlash orqali amalga oshiriladi. Tovar mahsulotni olish maqsadida dispers oltingugurt avtoklavda suyuqlantiriladi. Dispers oltingugurtdan kolloid oltingugurt tayyorlash ham mumkin.

Karbonatli usulda chiqindi gaz tarkibidagi vodorod sulfid gazi natriy yoki kaliy karbonat tuzlarining eritmalariga yutiladi. Keyin to'yingan eritmani vakuum ostida qizdirish, sovutish yo'li bilan regeneratsiya qilinib, yana adsorbsiya jarayoniga qaytariladi. Bunda quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:

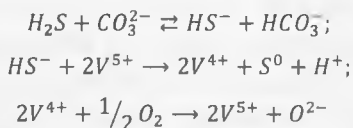


Adsorbsiya uchun ishlatiladigan natriy karbonat, natriy bikarbonat va kaliy karbonat, kaliy bikarbonatlarning turli eruvchanligi bois, ularning konsentratsiyalari ham turlicha bo'ladi. Potash (kaliy karbonat) suvda yaxshi eriydi, shuning uchun yaxshi yutuvchanlik qobiliyatiga ega bo'lgan uning yuqori konsentratsiyali eritmaları qo'llaniladi. Bu uning sarfi kamayishiga va potashning regeniratsiyasi uchun sarf bo'ladigan bug'ning sarfini ham kamaytiradi. Usulning kamchiligi – potashning yuqori narxdaligidir. Shuning uchun ko'pincha sodda usuli qo'llaniladi.

Stredford jarayoni

Stredford jarayoni asosan sun'iy gazlarni tozalash uchun qo'llaniladi. Qurilma tarkibida deyarli $5,7 \text{ g/m}^3$ vodorod sulfidi saqllovchi gazni sutkasiga 1 mln. m^3 gacha qayta ishlash imkonini beradi. Shuningdek, bu qurilma neftning yo'ldosh gazlarni tozalashda ham yaxshi natija beradi. Stredford qurilmasi texnologik sxemasi 4.8- va 4.9-rasmlarda keltirilgan.

Gaz absorberga faol bo'lak sifatidagi vanadiy tuzlarining suvli ishqoriy eritmasidan tarkib topgan ishqorli-yuvuvchi suyuqlikka qarshi oqimda uzatiladi. Gazni tozalashda quyidagi reaksiya amalga oshiriladi:



Bu jarayon nordon gazning tarkibiga qarab alohida yoki boshqa gazlarni tozalovchi qurilmalar tarkibida alohida texnologik blok sifatida qo'llanilishi mumkin.

Jarayon davomida gazdan H_2S ajratib olinadi va elementar oltingugurtga aylantiriladi.

Bu jarayon nordon gazning tarkibiga ko'ra alohida yoki boshqa gazlarni tozalovchi qurilmalar tarkibidagi texnologik blok sifatida qo'llanilishi mumkin.

Jarayon davomida gazdan H_2S ajratib olinadi va element oltingugurtga aylantiriladi.

Stredford jarayonida natriy karbonati eritmasi qo'llaniladi va u H_2S bilan reaksiyaga kirishadi.



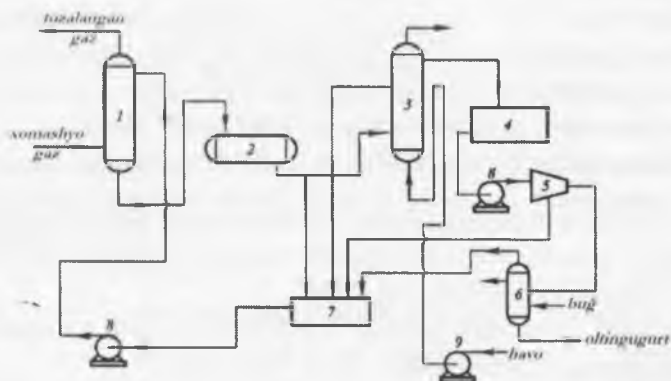
Eritmadagi natriy gidrosulfidi natriy vanadati ishtirokida oltingugurtga oksidlanadi.



Keyin vanadiy havo o'tkazilganda oksidlanib besh valentlikka o'tadi.



Gaz xom ashyosi absorber 1 ning pastki qismidan, faol qismi sifatida tarkibida vannadiyning suvli ishqoriy eritmasini saqllovchi ishqoriy yuvuvchi suyuqlik oqimiga qarama-qarshi oqimda kiritiladi. Absorbent eritmasi 7-sig'imdan nasos 8 yordamida absorber 1 ning yuqori qismidan sochib beriladi. Absorberning kontakt qurilmalarida yuvuvchi suyuqlik bilan kontaktda bo'lgan gaz xom ashyosi oltingugurtli birikmalardan xalos bo'lgach (1-reaksiya), absorber 1 ning yuqori qismidan chiqariladi.



4.8-rasm. Gazlarni vodorod sulfididan tozalashning Stretford jarayoni:

1-absorber; 2-reaksiyon aralashma sig'imi; 3-regenerator; 4-oltingugurt yig'gichi; 5-sentrifuga; 6-avtoklav; 7-eritma yig'gichi; 8-nasos; 9-havopurkagich.

Absorber 1 ning pastki qismidan chiquvchi eritma oraliq sig'im 2 da 8-10 daqiqa davomida oltingugurt hosil bo'lish reaksiyasi (2-reaksiya) yakuniga yetishi uchun saqlab turiladi so'ngra, havodagi kislorod bilan regeneratsiyalashga jo'natiladi. Absorbsion eritma regenerator 3 ning pastki qismidan havopur-

kagich 9 orqali purkalgan havodagi kislorod yordamida oksidlanib (3-reaksiya) regeneratsiyalanadi. Bunda vannadiy tuzining oksidlanish jarayonini tezlashtirish maqsadida antraxinonlar, aminlar kabi azot saqllovchi birikmalar qo'llaniladi.

Regeneratsiya gazlari regenerator 3 ning yuqori qismidan chiqarib yuboriladi.

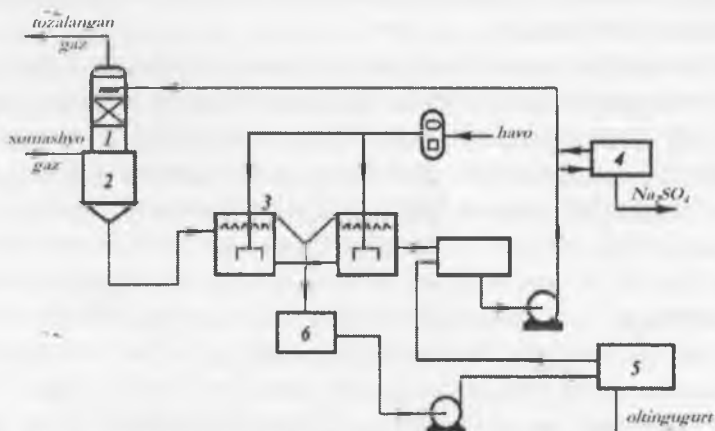
3-reaksiya orqali regeneratsiyalash davomida hosil bo'lgan oltingugurt ko'piklanib, regenerator 3 ning yuqori qismida yig'iladi. Ko'pirgan oltingugurt regenerator 3 ning yuqorisidagi yonlama shtutser orqali chiqarilib, oltingugurt yig'gichi 4 da jamlanadi. Oltingugurt tindirgichda eritmadan ajratilib, nasos 8 yordamida yig'gich 4 dan sentrifuga 5 ga uzatilib, markazdan qochma kuch maydonidan eritma va oltingugurtga ajratiladi. Sentrifuga 5 da dekantlashtirilgan oltingugurt avtoklov 6 da qayta suyultiriladi. Absorbsiya suyuqligi avtoklav 6 ning yuqori qismidan, sentrifuga 5 ning quyi qismidan, regenerator 3 ning o'rta qismidan, oraliq sig'im 2 ning quyi qismidan eritma yig'gichi 7 ga jamlanib, jarayonga to'liq qaytariladi.

British gas firmasi tomonidan ishlab chiqilgan jarayon oltingugurtni absorbsiyalash-regeneratsiyalash va filtratsiyalash kabi an'anaviy bloklardan tashqari texnologiyaga nisbatan ko'p hajmdagi oltingugurtni ajratish imkonini berishi uchun yutuvchi eritmadan tuzlarni chiqarish blokini ham o'z ichiga oladi. Bu kabi texnologiyalar tabiiy va neft gazlari singari, boshqa texnologik gazlarni ham tozalash uchun qo'llaniladi (4.9-rasm).

Vodorod sulfidining elementar oltingugurtga aylanishi to'liq amalga oshmaydi. Yonaki reaksiyalar qisman o'rin egallaydi. Masalan, yonaki reaksiyalar hisobiga 2 % ga yaqin tiosulfatlar hosil bo'ladi. Sirkulyatsion yuvish eritmasining bu tuzlarga boyishining oldini olish maqsadida tizimdan doimiy tarzda ishqor yo'qotilib turishi lozim.

Buning bir nechta usullari mavjud. Ulardan biri quyidagicha: yuvilgan ishqor qaytaruvchi atmosfera hosil qilingan yonish hujrasiga purkaladi. Tuzlar natriy karbonati va vodorod sulfi-

diga parchalanadi hamda sirkulyatsion tizimga yana absorberga jo'natiladi. Hosil bo'lgan qattiq modda gaz oqimidan Venturi skrubberi yordamida gaz oqimidan ajratilib, olingan eritma yana yuvishning sirkulyatsion tizimiga qaytariladi.



4.9-rasm. British gas firmasining Stretford jarayoni sxemasi:

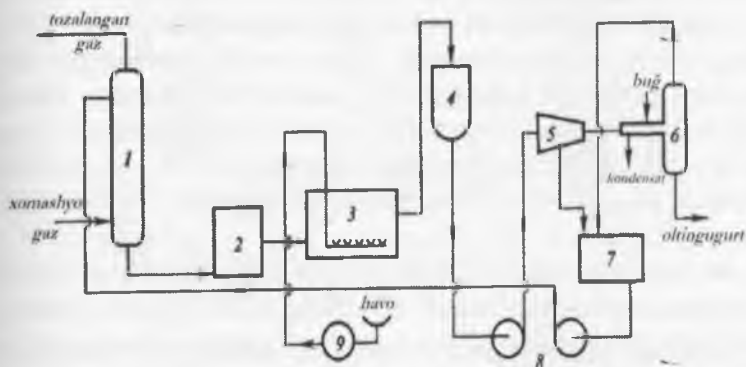
1-absorber; 2-reaksiyon aralashma sig'imi; 3-oksidlash kubi;
4-tuzsizlantirish bloki; 5-oltingugurt ishlab chiqarish bloki;
6-oltingugurt yig'gichi.

Xorijda bu texnologiyaga asoslangan deyarli 30 ta qurilma samarali faoliyat yuritmoqda. Kapital xarajatlar oltingugurtning har tonnasiga 0,8 mln. dollar atrofida tashkil etadi. Ekspluatatsion xarajatlar esa oltingugurtning har tonnasiga 80 dollar atrofida. Absorbsion eritma natriy vanadati, natriy karbonati, antraxinonlarning natriyli tuzlarining suvli ishqoriy eritmasini namoyon etadi.

So'nggi yillarda litsenziar-Linde firmasi tomonidan Stredford-jarayonning Sul'folin yoki "P-S" jarayon deb nomlanuvchi modifikatsiyasi ishlab chiqildi. Jarayon mohiyati antraxinonni temirning kompleks birikmalari bilan almashtirilishida va

amaldagi oksidlash katalizatori sifatida qo'llaniladigan vanadiy tuzlari tarkibiga qo'shimcha bor tuzlari kiritilishidir. Uning taxminiy tarkibi quyidagicha, g/l: natriy vanadati 3,68; bor kislotasi 3,76; temir kompleksi 2,85; natriy karbonati 28,6.

Qurilma texnologik sxemasi 4.10-rasmda tasvirlangan. Sulfolin jarayoni bo'yicha tarkibda 12 g/m^3 vodorod sulfidi saqlagan gazni tozalovchi unumdorligi $275\,000 \text{ m}^3/\text{soat}$ bo'lgan birinchi sanoat qurilmasi 1985-yilda JAR da barpo etilgan.



4.10-rasm. Linde firmasining Sul'folin jarayoni sxemasi:
1-absorber; 2-reaksiyon aralashma sig'imi; 3-oksidlantirgich;
4-oltingugurt yig'gichi; 5-sentrifuga; 6-avtoklav; 7-yutuvchi
eritma yig'gichi; 8-nasos; 9-havopurkagich.

Sulfolin jarayonining asosiy ko'rsatkichlari quyidagicha (oltingugurtning har tonnasi bo'yicha):

Energiya sarfi, kVt/soat	1
Sovutuvchi suv, m^3	10
Quyi bosimli bug', t	0,3
Yuqori bosimli bug', t	0,5
Kimyoviy reagentlar, kg	2

Stretford va Sulfolin jarayonlari CO_2 ning yuqori bo'lmagan ($0,5 \text{ atm}$ gacha) parsial bosimlarida yaxshi samara beradi. CO_2

ning raqobatli absorbsiyalanishi eritmaning yutuvchanlik qobiliyatini kamaytirib, eritma pH ini pasaytiradi va gazni tozalash jarayonini yomonlashtiradi. Bundan tashqari, texnologiyaning kamchiligi sifatida vannadiy birikmasining zaharligi tufayli, oqava suvni tozalashning maxsus choralari ko'rish lozimligi e'tirof etiladi.

Nordon gazlarning asosiy qismini tashkil etuvchi vodorod sulfidi tabiiy gaz tarkibida aralashma sifatida neft, kokskimyo sanoatining chiqindi gazlarida, to'qimachilik, bo'yoq ishlab chiqarishda, rezinotexnikada, farmatsevtika, selluloza-qog'oz sanoati gazlarida uchraydi. Bu gaz o'tkir, badbo'y, palag'da tuxum hidli bo'lib, o'pka-nafas yo'llarini yallig'lantiradi, siqadi, bosh aylanishi, ko'ngil aynishi, ko'z yoshlanishi, konyunktivit, muskul qisqarishi kabi kasalliklarga sababchi bo'ladi $REChK = 0,008 \text{ mg/m}^3$.

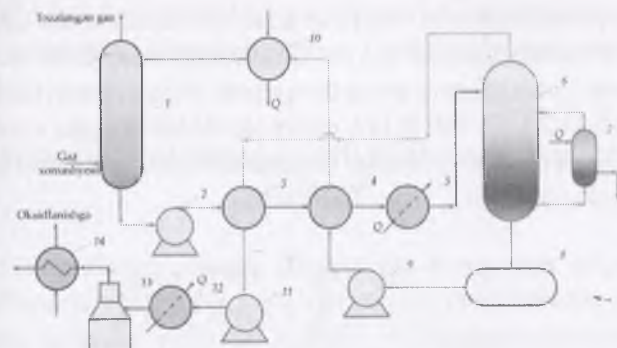
Bu gazlarni tozalash uchun turli xemosorbentlar qo'llaniladi. Xemosorbentlarning tavsifi 4.7-jadvalda keltirilgan. Xemosorbentlar sifatida mishyak-soda, mishyak-potash, etanolamin, metil 2-pirrolidon, soda, potash, kalsiy sianamid, kaliy fosfat, suvli ammiak eritmalari qo'llaniladi. Ular ichida, ayniqsa, 20 % li etanolamin eritmasi sanoatda keng qo'llaniladi.

4.7-jadval.

Absorbent	Absorbent hajmi, mol/mol	Eritmadagi absorbent hajmi		Absorbsiya jarayoni harorati, °C	Absorbsiya darajasi, %
		%	g/i		
Mishyak-soda	1/1	17,28	-	20-45	92-98
Mishyak-potash	3/1	-	16-18	35-50	94-98
Etanolamin	½	-	10-15	20-50	96-98
Metil 2-pinolidon	-	-	-	26-40	96-98
Soda	-	15-18	-	40	90
Potash	-	20-25	-	40-50	90-98
Kalsiy sianamid	3/1	-	150-200	30-45	98-99
Kaliy fosfat	1/1	40-50	-	20-40	92-97

Ammiakli	1/1	5-15	2	20-30	85-90
Soda va nikel fosfat	1/1	40-50	-	20-30	95-97

Potash (gollandcha potasch) – kaliy karbonatning texnik nomi. Potash bu – ishqor xususiyatiga ega bo'lgan oq donador, poroshoksimon modda. Kaliy tuzlaridan kimyo sanoatida potash, kaliy selitrasi, bertole tuzi kabi mahsulotlar tayyorlanadi.



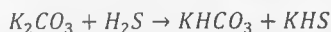
4.11-rasm. Vakuum-karbonat usulida gazni vodorod sulfiddan tozalash texnologik sxemasi:

1-absorber; 2,9-nasoslar; 3-kondensator-sovutgich; 4-issiqlik almashtirgich; 5-qizdirgich; 6-regenerator; 7-sirkulyatsion qizdirgich; 8-sig'im; 10-sovutgich; 11-vakuum nasos; 12-sovutgich; 13-o'choq; 14-qozon-utilashtirgich.

Gaz 1-absorberda tozalangandan keyin to'yingan eritma 3-kondensator-sovutgichga beriladi. Bu yerda yutuvchi suyuqlikning regeneratsiyasi jarayonida ajralgan bug'larning issiqligi hisobiga qizdiriladi. Keyin eritma 4-issiqlik almashtirgichi va 5-qizdirgich orqali o'tib 6-regeneratorga beriladi. Eritma vakuum ostida (15,6 kPa) qaynatish orqali regeneratsiya qilinadi. Regeneratsiyalangan eritma avval 8-sig'imga, keyin esa issiqlik almashtirgichi va 10-sovitgich orqali o'tib, qayta 1-absorberga gazni tozalash uchun yuboriladi. Regeneratsiya jarayonida ajralgan vodorod sulfid va suv bug'lari 11-vakuum-nasos yordami-

da 3-kondensator-sovutgich orqali so'rib olinadi. Bu yerda suv bug'larining ko'p miqdori kondensatlanadi. Qolgan qismi 12-sovutgich orqali o'tadi va bug' tarkibidagi vodorod sulfid gazi 13-pechda yoqiladi. Shundan keyin pechda yoqish jarayonida hosil bo'lgan oltingugurt dioksidi oksidlanishga va sulfat kislotaga olishga jo'natiladi.

Tarkibida oltingugurtli birikmalardan tashqari yetarlicha miqdorda uglekislota saqlagan gazlarni tozalashda, absorbentni regeneratsiyalashda qaytar jarayonni hosil qilish maqsadida sanoatda Potashli usul keng tarqalgan. Potash-jarayonda yutuvchi sifatida 25-35 %li K_2CO_3 eritmasi ishlatilib, gaz xom ashyosi H_2S , CO_2 , COS va CS_2 lardan tozalanadi. Jarayon asosida qaytar reaksiyalar yotadi:



Sorbsiya 110-115 °S harorat va 2-8 MPa bosimda amalga oshiriladi. To'yingan eritma regeneratsiyasi esa deyarli shu haroratda (110-115 °S), biroq atmosfera bosimiga qadar hat-toki vakuum ostidagi quyi bosimlarda o'tkaziladi. Bosim qiy-mati siyraklanganda desorbsiya 60-70 °S haroratda o'tkazilishi mumkin.

Qaynoq potashli tozalash jarayoni tarkibida ko'p miqdorda saqlagan va nordon gazlarining umumiy konsentratsiyasi 5-8 % dan yuqori bo'lgan gazlar uchun qo'llaniladi.

Jarayon kamchiliklari sifatida merkaptanlardan xalos bo'lish qiyinligini, jihozlar korroziyalanishi hamda gaz xom ashyosi vodorod sulfidi va uglerod dioksidining quyi nisbatga ega bo'lish zaruriyatining borligini sanab o'tish mumkin.

Gazlarni tozalashning Potash usuli xom ashyodagi uglerod dioksidining parsial bosimi tozalangan gazdagi qoldiq vodo-

rod sulfidi miqdorini belgilagani sababli uni qo'llash bo'yicha cheklovga duch kelish mumkin. Tabiiy gazni potashli usulda tozalovchi anchayin yirik qurilma Abu-Dabida Integral Injiniring firmasi loyihasiga ko'ra bunyod etilgan. Qurilmaning unumdorligi $112\ 000\ m^3/soat$. Energiya iste'moli xom ashyo gazga ko'ra $3\ kVt/1000\ m^3$ ni tashkil etsa, sovutish xarajatlari – $55\ kVt/1000\ m^3$ ni tashkil etadi. Hozirda umumiy unumdorligi gaz bo'yicha $1\ mln.\ m^3/soat$ bo'lgan 20 ga yaqin sanoat qurilmalari ishlatilmoqda. Jarayonni Krupp Koppers GmbH. kompaniyasi ishlab chiqqan.

Tashlama gazlarni oltingugurtli birikmalardan tozalash usullari

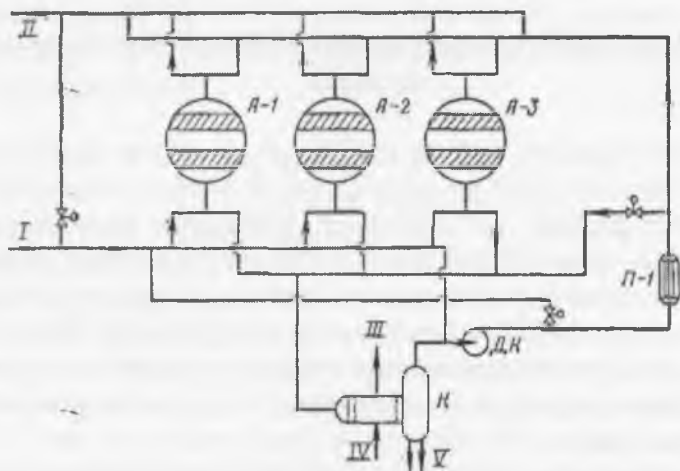
Nordon gazlarni utillash tizimlarida elementar oltingugurt ishlab chiqarish bilan bir qatorda yonish jarayonining yakuniy mahsuloti sifatida vodorod sulfidi, oltingugurt dioksidi yoki, oltingugurt angedrididan iborat tashlama gazlar hosil bo'ladi. Tashlama gazlardagi oltingugurtli birikmalar miqdori qo'llanilayotgan texnologiya va ajratish chuqurligiga bog'liq holda o'zgaradi. Bu kabi jarayonlarda qurilmalarning kapital xarajatlari qayta ishlanadigan gaz va olinadigan oltingugurt miqdori oshishi bilan o'sadi.

Hozirgi vaqtda yoqish hujralarida gazdagi oltingugurt dioksidini bartaraflashga ehtiyoj qolmayapti. Oltingugurt dioksidi shu korxonaning o'zida qayta ishlanib sulfat kislota, amoniy sulfat va shu kabilar olinmoqda.

Tashlama gazlarni utillashning bir qancha usullari keng tarqalgan bo'lib, Sulfren-jarayon shulardan biridir. Bu jarayon Klaus jarayoni bilan kimyoviy va texnologik jihatdan ko'pgina umumiylikka ega bo'lib, u bilan texnik va texnologik uyg'unlashgan bo'lishi mumkin. Tabiiy gazni oltingugurtdan tozalovchi ko'pchilik qurilmalar Klaus-Sulfren jarayon siklida ishlatilib, ko'pgina neftni qayta ishlash va kimyoviy zavodlar tashlama

gazlarni tozalash maqsadida shunday qurilmalarni o'rnatish-moqda.

Sulfren jarayonida siklik tarzda ishlovchi 2 ta reaksiya o'choq (reaktor) qo'llaniladi (4.12-rasm). Klaus qurilmasida katalizdan o'tuvchi H_2S va SO_2 nisbati 2:1 ga yaqin $125\div135^\circ S$ haroratli texnologik gaz sulfren-reaktorlarinig biriga vodorod sulfidi bilan oltingugurt dioksidi reaksiyasining davom etishi uchun kiritiladi. Sulfren-reaktoridagi harorat Klaus reaktordagidan past bo'lganligi sababli reaksiya muvozanati element oltingugurt hosil bo'lishi tomon o'zgaradi.

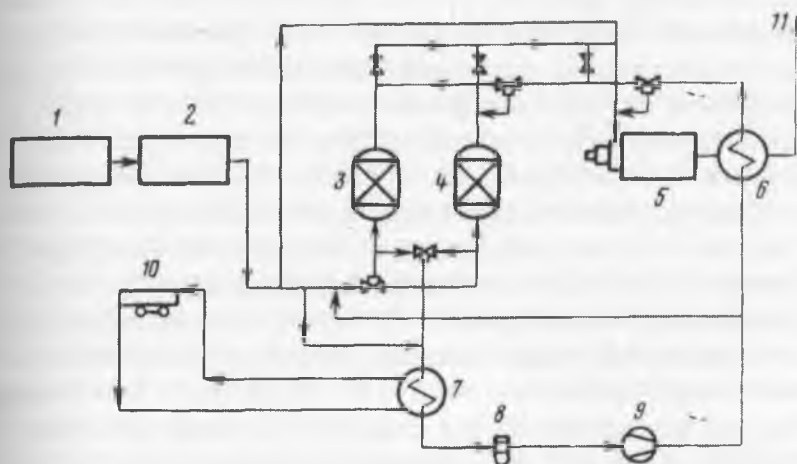


4.12-rasm. Tashlama gazlarni Sulfren-jarayoni bo'yicha tozalash qurilmasi prinsipial sxemasi:

A-1,2,3 – reaktorlar; П-1 – o'choq; DK – siqma kompressor; K – koagulyator; KY – qozon-utillashtirgich. I tashlama gazlar; II tozalangan gaz; III bug'; IV suv; V oltingugurt.

Katalizator-alyumiyning yuqori faol oksidi bir vaqtning o'zida adsorbent xususiyatini namoyon etib sekin-asta hosil bo'lgan element oltingugurtda to'ladi. To'lish muayyan darajaga yetgach, $300^\circ S$ ga yaqin haroratda oltingugurt termik jihatdan

desorblanib katalizator regeneratsiyasi amalga oshiriladi. Bu vaqtda texnologik gaz 2-sulfren reaktoriga yo'naltiriladi. Ushbu davriy almashuvchan adsorbsiya desorbsiya jarayonlari berilgan dastur bo'yicha qayta ulanuvchi kamida 2 ta reaktor talab qiladi. Sulfren reaktorni tark etayotgan qoldiq gaz yonish hujrasiga yo'naltirilib oltingugurtli birikmalar oltingugurt dioksidiga o'zgartiriladi.



4.13-rasm. Klaus qurilmasi bilan uyg'unlashtirilgan sulfren jarayoni prinsipial sxemasi:

- 1-issiqligi utillanadigan yonish hujrasi; 2-Klaus-kataliz;
- 3,4-reaktorlar; 5-yoqish hujrasi; 6-regeneratsion issiqlik almashtirgich; 7-oltingugurt kondensatori; 8-ajratkich;
- 9-regeneratsion gazpurkagich; 10-bug'li kondensator; 11-tashlama gaz.

Desorbsiya 300 C ga yaqin haroratda sirkulyatsion gaz tizimida amalga oshiriladi. Desorbent sifatida gaz purkagich yordamida regeneratsion gazdan haydalgan tozalangan tashlama gaz xizmat qiladi. Desorbent issiqlik almashtirgichda yonish hujrasining tashlama gazlari issiqligi hisobiga qizdirilib so'ngra,

reaktorga uzatiladi. Sulfren reaktoridan chiquvchi regeneratsion gaz oltingugurt kondensatorida sovutilib oltingugurt ajratgich orqali o'tib yana gaz purkagichga uzatiladi. Ajralgan elementar oltingugurt girozatvor orqali oltingugurt handakiga yoki Klaus qurilmasi yig'ish sig'imiga tomon oqiziladi. Desorbsiyadan so'ng sulfren reaktor tozalangan tashlama gaz bilan haroratgacha yana sovutilib adsorbsiya tarziga qayta ulashga tayyorlanadi. Texnologik gazda haligacha qolgan oltingugurtli birikmalar kislorod bilan reaksiyasi natijasida yoki miqdori oshib ketganda va beqaror rejimda sulfren katalizatorlarining faolligi aluminiy sulfati hosil bo'lishi hisobiga pasayadi. Shu sababli so'nggi vaqtlarda sulfat hosil bo'lishi sezilarli darajada bostirilgan shimdirib tayyorlangan katalizator ishlatilmoqda. Bundan tashqari, desorbsion gazdan oltingugurt yo'qotilgandan so'ng alyuminiy sulfati hosil bo'lishini pasaytirish maqsadida desorbsion gazga 5% gacha vodorod sulfidi qo'shiladi. Bu gaz oltingugurti umumiy unumini pasayishiga ta'sir qiluvchi qo'shimcha miqdordagi vodorod sulfidi yoqish hujrasiga tushishiga yo'l qo'ymay ishlatilayotgan sulfren reaktori orqali o'tkaziladi. Sulfren jarayon regeneratsion gaz uchun gaz purkagich va havoli sovutiladigan bug'li kondensator uchun energiyadan tashqari qo'shimcha xarajat talab qilmaydi. Ikki pog'onali Klaus qurilmasi bilan kapital mablag'lari bilan hisoblanganda 30% ni tashkil etadi. Qurilmani (Klaus+Sulfren) uzoq muddatli ishlatganda oltingugurt unumi 98.5% ni kafolatlaydi. Katalizatorning xizmat davri 4 yilga yetadi.

Keyinchalik Sulfren jarayonining Amoco production kompaniyasining 1970-yillarda ishlab chiqilgan sovuq qatlamda adsorbsiyalovchi Amoco jarayoni; french petroleum institute tomonidan 1971-yillarda yaratilib AQSH, Kanada, Yaponiya, Rossiya, Polsha va g'arbiy Yevropada bugungi kunda qadar 26 tadan ortiq qurilmalarda Klaus reaksiyalarini suyuq fazada davom ettirishga qaratilgan Klauspol 1500 jarayoni; 1971-yilda "Shell international petroleum company limited", 1975-yil Ger-

maniyada "Lurgi" kompaniyasi tomonidan barpo etilgan "Ckot" va shu kabi "Tran cor-M"; "Bivon" yoki "BSRP" (bivon sulfur re-muvel proses); Slektoks; "kliner"; "Shtaufer akva Klaus"; SFGD; Konkat; Lurgy; allied chemical; retskel slektoks va shu kabi boshqa jarayonlari vujudga keldi.

Gazlarni noan'anaviy usulda tozalash

Vodorod sulfididan oltingugurt va vodorod jarayonlari-ning zamonaviy holatining tahlili

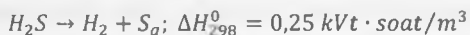
Vodorod sulfidi yuqori iste'mol ahamiyatga ega 2 mahsulot – vodorod va oltingugurt olish uchun potentsial manba sanaladi. Vodorod sulfidini qayta ishlovchi amaldagi texnologiyalar asosan oltingugurt ishlab chiqarishga mo'ljallangan bo'lib, vodorod esa qaytmasdan suvga aylanib yo'qotiladi.

Oxirgi ikki-uch 10 yillikda dunyo miqyosida bir vaqtning o'zi-da oltingugurt va vodorod olish imkonini beruvchi vodorod sulfidini dissotsiatsiyalash jarayoniga qiziqish ortib bormoqda. Bunda vodorod sulfidini dissotsiatsiyalab 1 tonna oltingugurt ishlab chiqarishda qiymati 62 \$ bo'lgan 690 m³ vodorod hosil bo'ladi (1991-yilda 1000 nm³ vodorodning narxi 70 \$ ni tashkil etadigan mahsulotning bunday baholanishi vodorod sulfidini parchalash usulida qayta ishlashning nechog'li ahamiyatli ekanini ko'rsatadi). Vodorod sulfidini parchalashning bir qancha usuli bo'lib, uning asosiylari quyidagilar: termik, radiatsion-kimyoviy, elektrokimyoviy, fotokimyoviy va plazmokimyoviy.

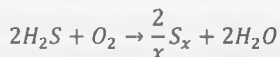
Nordon gazlarni elektr yoyli usulda qayta ishlash texnologiyasi

Aksariyat konlarning tabiiy gazlari va neftlari tarkibida turli miqdorlarda vodorod sulfidi saqlagani sababli, qayta ishlash jarayonida muayyan qiyinchiliklarga duch keladi. Vodorod sulfidi molekulasidagi vodorod-oltingugurt bog'i nisbatan zaifligi

sababli oltingugurt va vodorod ishlab chiqarish uchun istiqbolli manbalardan sanaladi



Vodorod sulfididan oltingugurt olishning an'anaviy jarayonlarida eng keng tarqalgan Klaus usulida vodorod sulfidining to'liqsiz oksidlanishi amalga oshiriladi:



Bu usullarning asosiy kamchiligi maqsadli mahsulot sifatida faqatgina elementar oltingugurt olinib, vodorod esa suvga aylanib yanada kuchliroq bog' hosil qiladi.

Gaz sanoatida 1991-yilda 3,3 mln tonnaga yaqin oltingugurt ishlab chiqarilgan bo'lsa, 2,4 mlrd m^3 vodorod suvga aylantirilgan.

Vodorod bu ekologik toza yoqilg'i va energiya tashuvchi.

1991-yildagi ma'lumotlarga ko'ra dunyo bo'yicha vodorod ishlab chiqarish yiliga 40 mln tonnadan oshdi. Ulardan 70% kimyoviy sanoatda, 25% ga yaqini neftni qayta ishlash va neftkimyo jarayonlarida, 6% ga yaqini metallurgiya, oziq-ovqat, sanoatning elektron va boshqa sohalarida foydalanildi.

Sobiq ittifoqda vodorodning qo'llanilish sohalari 4.8-jadvalda keltirilgan.

4.8-jadval.

Sobiq ittifoqda vodorodning qo'llanilishi

Ehtiyoj, mln.t.	1975-yil	1980-yil
Ammiak ishlab chiqarish	12,0	17,0
Metanol ishlab chiqarish	1,2	2,3
Shu jumladan, gaz sanoati uchun	0,08	0,12
Boshqa kimyoviy ishlab chiqarish	0,3	0,4
Neftni qayta ishlash	3,0	4,0
Shu jumladan, maqsadli ishlab chiqarish	–	0,5
Jami:	16,5	23,7

Keltirilgan ma'lumotlar quyi yonish issiqligiga ko'ra shaqqli yoqilg'iga qayta hisoblab million tonna hisobiga keltiriladi (1 tonna H_2 4,1 tonna shaqqli yoqilg'iga ekvivalent).

Hozirgi vaqtda vodorod ishlab chiqarish jarayonlarida bo'lgan talab neftni qazib olishning kengayishi bilan bir qatorda neftni qayta ishlashning chuqurlashishi tufayli ham oshmoqda. NQIZlarda vodorodga bo'lgan ehtiyoj 50-55 % ga benzinni katalitik reforminglash jarayonida yonaki mahsulot sifatida ishlab chiqarish hisobiga qondiriladi.

Vodorod sulfidining vodorod va oltingugurtga to'la parchalanishi endotermik jarayon sanalib (H_2S ning xona haroratidagi reaksiya entalpiyasi $0,25 \text{ kVt} \cdot \text{soat} / \text{m}^3 H_2S$) va H_2S ning samarali parchalanishi uchun $1500 \div 2000 \text{ K}$ harorat talab etadi.

Plazmakimyoviy tizimlarining muhim tavsiviy alomatlari va afzalliklari ularning yuqori energokuchlanishi va solishtirma unumdorligi (ya'ni reaksiya hajmi birligida quvvat va unumdorligi)ning yuqoriligidir.

Zamonaviy plazma generatorlari plazmatronlarning quvvati uncha katta bo'lmagan gabaritlarda ham 10 MVt ga yetadi. Shu sababli gaz fazali plazmakimyoviy jarayonlarning solishtirma unumdorligi plazmaning 1 sm^3 faol hajmiga gaz mahsuloti $10 \text{ sm}^3 / \text{soat}$ gacha yetadi. Bu esa an'anaviy kimyoviy-texnologik jarayonlarining unumdorligidan ancha yuqori sanaladi. Masalan, aminli tozalash jarayonida absorberning hajmiga to'g'ri keluvchi gaz sarfi $0,3 \div 0,5 \text{ sm}^3 / \text{soat}$.

Plazmakimyoviy usullarni tashkil qilishda asosiy muammo sifatida olinadigan foydali mahsulot birligida energiya sarfini minimallashtirish evaziga yuqori energetik samaradorlikka erishilib, jarayonni mavhumlashtirishi sanaladi.

Energetik samaradorlik (FIK) atamasida jarayonning termodinamik minimal energiya sarfini mahsulot amin uchun real energiya sarfiga nisbati tushuniladi. Bu vazifa plazma kimyoning bugungi kundagi eng muhim vazifalaridan biri sanaladi.

Vodorod sulfidini plazma kimyoviy parchalash uning qayta ishlashning chiqindisiz ekologik toza texnologiyasi asosida amalga oshiriladi. Qayta ishlash jarayonida qattiq va suyuq chiqindilar hosil bo'lmaydi. Parchalanishdan so'ng suyuq yoki bug' holatdagi oltingugurt kondensatsiyalash usulida vodorod-gan ajratiladi. Vodorod esa parchalanmagan vodorod sulfididan an'anaviy usullarda, masalan, aminli yoki polimer membranalarni qo'llab, oson ajratiladi. Vodorod esa qurilmaga qayta uzatiladi.

Vodorod sulfidini radiolizlash

Vodorod sulfidini radiolizlash 250 °C haroratda va γ -nurlanish-1,5 Mrad (radiatsion kimyoviy usul) H_2S ning zichligi 60 mg/sm³ bo'lganda vodorod unumi 47,3 molekulalar 100 ekvivalentni tashkil etadi. Vodorod sulfidining parchalanish darajasi 7-9% atrofida. Solishtima energiya sarfi 1,8 kVt · soat/m³ H_2S bo'lsa-da, parchalanish darajasining pastligi va radiatsion xavfsizlikni ta'minlash zaruriyati radioliz usulini sanoatda qo'llashni cheklaydi.

Vodorod sulfidini elektrolizlash

Vodorod sulfidining suvli eritmalarini elektrolizlashda yoki suyuq vodorod sulfidini elektrolizlashda katodda vodorod ajralsa, anodda esa oltingugurt yig'iladi. Vodorod sulfidini suyuq holatda xona harorati va yuqori bosimda parchalash mumkin. Elektroliz darajasini oshirish maqsadida vodorod sulfidiga piridin qo'shiladi. Vodorod chiqishini amalda 100 % gacha, oltingugurtniki esa 84 % gacha yetishi mumkin. Oltingugurtning qolgan qismi boshqa elementlar bilan birikadi.

D.W.Kalina, E.T.Maaslarning tadqiqotlari gaz holdagi vodorod sulfidini *pH* muhiti turlicha bo'lgan yodli birikmalardan o'tkazib, konversiyalanishini o'rgandi. Kislotali muhitda jarayon *FIK* yuqori bo'lsa-da, hosil bo'ladigan yopishqoq plastik shakldan oltingugurt elektrodlar va elektrolizyor konstruksiyasidan ajratish qiyinlashadi. Ishqoriy muhitda *FIK* pasayadi. Biroq oltingugurt yuqori sifatda hosil bo'lib, yopishib qolmaydi.

Usulning kamchiligi solishtirma unumdorligining pastligi va jarayonni amalga oshirish uchun qo'shimcha reagentlar zaruriyatining borligidir.

Vodorod sulfidini fotokimyoviy parchalash

Ultrabinafsha spektri sohasida nurlanishda vodorod sulfidi molekularning yuqori yutuvchanligi qobiliyatiga asoslangan ushbu usul V.D. Rusanov, E.I. Gutsevich, V.V. Vasilevskiy ishlari yoritilgan.

Mazkur usulning o'ziga xosligi vodorod sulfidi va boshqa komponentlar (CH_4 , CO_2 , H_2) ning yutilish spektrlari turlicha bo'lganligi sababli, aralashmalarni fotolizlashda vodorod sulfidiga ko'ra yuqori tanlovchanlikka asoslangan.

Vodorod sulfidini fotokimyoviy parchalashda 1 molekula/foton (0,16 mol/eV) kvantli chiqishda H_2S ning parchalanish darajasi-99,9 % ga yetadi. Vodorod sulfidining 1 m³ni parchalash uchun energiya sarfi 7,5 kVt·soatni tashkil etadi. Ultrabinafsha chiroqlarining FIK 20% ga yaqin ekanligini hisobga olsak, solishtirma energiya sarfi 35÷38kVt·soat/m³ H_2S gacha oshadi.

Usulning kamchiliklari – energiya sarfining yuqoriligi va UB-chiroqlarining quvvat birligining pastligi hisoblanadi.

Termik dissotsiatsiyalash

Nordon gazlarni utillashda tashlama gazlardagi vodorod sulfiddan boshqa komponentlar (CO_2 , CH_4) oltingugurt va vodoroddan tashqari uglerod sulfid hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod sulfidini termik dissotsiatsiyalashning jiddiy muammolaridan biri vodorod unumining pastligi (1400 K haroratda 30÷40 %) sanaladi. Oltingugurt uzluksiz ravishda sovituvchi issiqlik almashtirgichda kondensatsiyalab ajratib olinsa, vodorod esa reaksion aralashmani davriy ravishda suyuq azot yordamida sovutib metanol yoki, sanoat miqyosida monoetanolamin yordamida ajratib olinadi. H_2S ni termik dissotsiatsiyalashda katalizator sifatida alyuminiy oksidiga qo'ndirilgan molibden disulfidini qo'llash yaxshi samara beradi. Temir, kobalt, nekel

sulfidlarini ham metan sulfidi sifatida qo'llash mumkin. Bunday jarayonlarning umumiy kamchiliklari – yonaki reaksiya hisobiga katalizator sarfining oshib ketishidir. Yonaki reaksiyalar Fe_7S_8 , COS , $NiSx$ (bu yerda $x=1\div1,4$) va shu kabi boshqa nostexiometrik sulfidlar hosil bo'lishi bilan kechadi.

Vodorod sulfidini qizdirishning turli usullari mavjud:

- Reaktorning qattiq issiqlik tashuvchi Al_2O_3 yordamida;
- Quvurli o'choqlarda yoqilg'ini yoqish natijasida;
- Metanli vodorod sulfidi aralashmasini MoS_2 katalizatori yordamida $980\div1060\text{ K}$ haroratda termik konversiyalab vodorod, oltingugurt va uglerod sulfidi olish.

Olinadigan uglerod sulfidi jahon bozorida oltingugurtga nisbatan 4 barobar qimmat bo'lib, H_2S konversiyasida 30 % ga yaqin uglerod sulfidi hosil bo'ladi.

Aralashmani katalitik qizdirish jarayonining iqtisodiy ko'rsatgichlari olinadigan oltingugurt, uglerod sulfidi va reaksiyaga kirishmagan aralashmali vodorod tufayli rentabel hisoblanadi.

Termik dissotsiatsiya kamchiliklari: Vodorod sulfidining bir marta o'tishdagi konversiyasi pastligi sababli vodorod sulfidi sirkulyatsiyasi karraligining katta bo'lishi hamda reaksiyon aralashmadagi oltingugurt va vodorod doimiy ajratilishining zarurligi; jarayon konversiyasini tezlashtirish uchun qimmatbaho katalizatorlarni qo'llash zarurligi.

Vodorod sulfidini plazmo-kimyoviy dissotsiatsiyalash

Vodorod sulfidini plazmo-kimyoviy dissotsiatsiyalash rivojlanishiga V.D. Rusanov va uning jamoasi katta hissa qo'shgan. Ular tadqiqotlari davomida vodorod sulfidini konversiyalashda xom ashyoga turli miqdorda metan va propan aralashtirgan holda haroratning turli qiymatlarida olinadigan oltingugurt sifati va energiya sarflarini o'rganadi.

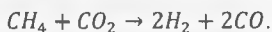
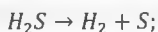
Molli ulushda 15 % propan saqlovchi dastlabki xom ashyoga 15 % kislorod qo'shish 900 K haroratda boruvchi jarayonning

energiya sarfining 3 marta kamayishini va uglerod sulfidli birikmalar hosil bo'lishiga oltingugurt yo'qotilishining 2 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

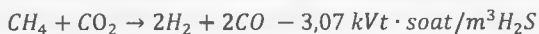
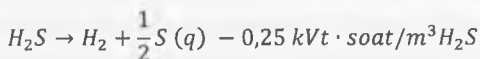
Tadqiqotchi L.A.CHernixovskiy jamoasi bilan yoyli plazmatronda vodorod sulfidini plazmokimyoviy parchalanishini tadqiq qilarkan, H_2S ning SO_2 li aralashmasini issiqlik tashuvchi gaz-argonli muhitda amalga oshiradi.

$H_2S + SO_2$ xom ashyo aralashmasi soplo orqali kiritilib navbatchi yoyning yonishini qo'llovchi anodga qadar davom etuvchi plazmali oqimga yo'naltiriladi. Ikkinchi anod navbatchi anoddan 20 mm masofada o'rnatilgan. Plazmotrondan chiquvchi reaksion aralashma sovutilib ajratiladi.

SULFAKC jarayonida 2,3 va 4 kVt quvvatda, vodorod sulfidi va uglerod IV oksidining turli nisbatlarida turlicha miqdordagi metan ishtirokida eksperimentlar o'tkazilib, aralashma tarkibiga metan ishtirok etganda jarayon quyidagi 3 ta parallel reaksiya bilan amalga oshishi aniqlandi.



Nordon gaz tarkibidagi komponentlar miqdori reaksiya muvozanatining siljituvchi asosiy omillaridan sanalib, SULFAKC jarayonning quyidagi asosiy reaksiyalari o'rganildi.



Uchala reaksiyalarning mahsulotlaridan yakuniy tarkibi oqimlarning dastlabki nisbatlariga bog'liq. Masalan, $H_2S : CH_4 : CO_2 = 1,2:1,7:1$ nisbatdagi xom ashyo SULFAKC jarayonida H_2S konversiyasi - 73%, metanniki esa 10 %. Biroq CO_2 ning ortishi vodorod sulfidi va metanni deyarli to'liq parchalantiradi. Vodorod sulfidining parchalanishi 99,8% gacha yetuvchi SULFAKC jarayoni nordon gazdagi CO_2 konsentratsiya 60% dan yuqori bo'lganda Klaus katalizatorlarining kuchli zaharlanishini inobatga olib, Klaus jarayonlari o'rniga SULFAKC sanoat qurilmalarini qo'llash maqsadga muvofiq sanaladi. Elektr yoyli plazmakimyoiy reaktorda vodorod sulfidini parchalash 25.1-rasmda tasvirlangan.

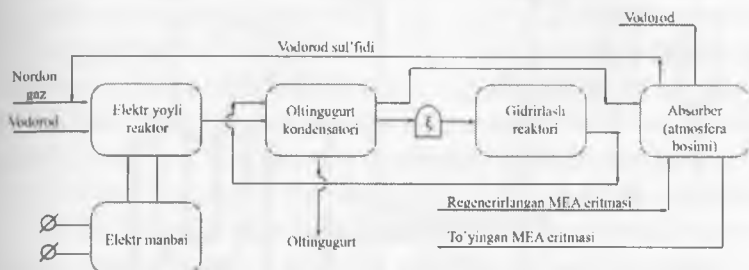
Vodorod sulfidini elektr yoyli plazmakimyoiy reaktorda parchalash

Ishlab chiqarishda plazmokimyoviy texnologiyalarni qo'llashning eng samarali sohasi bu – neftni qayta ishlash zavodlari. Neftni qayta ishlash zavodlarida ishlab chiqariladigan neft mahsulotlarining ekologik xossalarini yaxshilash uchun vodorodli muhitda katalizator ishtirokida gidrogenizatsion qurilmalar qo'llaniladi. Gidrototalash jarayonlarida neft mahsulotlarining ekspluatatsion xossalarini yomonlashtirib, ekologik xususiyatlarini kamaytiruvchi nordon komponentlar vodorodli birikmalar hosil qilib, uglevodorodli gazlardan aminli tozalash bloklarida ajratiladi. Tarkibida 95÷99 % (hajmiy) vodorod sulfidi saqlagan nordon gazlar Klaus qurilmasiga yoki sulfat kislota ishlab chiqarish qurilmasiga yo'naltiriladi.

Elektr yoyli plazmokimyoviy reaktorlarda vodorod sulfidini qayta ishlash tizimining prinsipial sxemasi 4.14-rasmda tasvirlangan.

Dastlabki nordon gaz xom ashyosi rotametrdan o'tib, plazmatronga jo'natiladi. Xom ashyoni qayta ishlashga imkon beruvchi plazmani hosil qilish maqsadida yetarli miqdordagi inert gaz rotometr 1 dan anod bo'ylab, plazmatron soplosiga yo'naltiri-

ladi. Plazmatronning zaryadlovchi hududiga uzatilayotgan gaz anod o'qida yoyni barqarorlashtirish va anodni termoizolyatsiyalash tangensial uyormalashtirgich orqali amalga oshiriladi. Elektr yoyi gaz oqimining dinamik tazyiqi ostida cho'ziladi va gazning jadal qizishini ta'minlaydi (4.15-rasm).

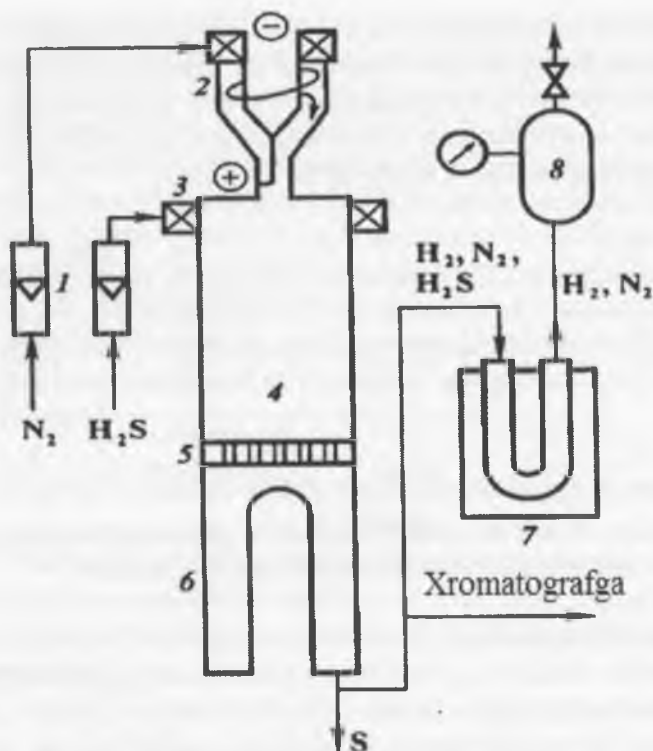


4.14-rasm. **Vodorod sulfidi saqllovchi gazni qayta ishlash texnologik tizimining prinsipial sxemasi.**

Plazmatron anodining soplosidan chiqishda o'rtacha $2\,000 \div 5\,000\text{ K}$ haroratda yuqori haroratli gazli mash'ala hosil bo'ladi. Plazmatron flanetsiga vodorod sulfidini kiritish tarmog'i ulangan bo'lib, bu tarmoq konstruksiyasi tangensial-plazmali oqim singari radial iatruvchi oqim hosil qiladi.

Vodorod sulfidini yoyli yonish hududiga yetkazish anod (mis)ning jadal buzilishiga olib kelishi sababli, plazmatronda qizuvchi va anodni himoyalovchi gaz-issiqlik tashuvchini qo'llashni taqazo qiladi. Gaz-issiqlik tashuvchi sifatida vodorod yoki, azot qo'llash maqsadga muvofiq.

Vodorod sulfidini kiritish tarmog'ida gaz-issiqlik tashuvchi va vodorod sulfidi aralashib, $1500 \div 2500\text{ K}$ harorat hosil qiladi. Reaktordagi bunday harorat vodorod sulfidining dissotsiatsiylanishiga olib keladi. Reaktordan chiquvchi reaksion aralashmaning tarkibi asosan gaz-issiqlik tashuvchi, vodorod, oltinugurt bug'laridan va dissotsiatsiylanmagan vodorod sulfididan iborat.



4.15-rasm. Elektr yoyli plazmakimyoviy eksperimental qurilma sxemasi:

1-rotametr; 2-plazmatron; 3-vodorod sulfidini uzatish tarmog'i; 4-reaktor; 5-toblash moslamasi; 6-oltingugurt yig'gichi; 7-azotli pistirma; 8-tashlama gazlar sarfini o'lchash tizimi.

Reaksiyon aralashma toblash moslamasi 5 da $500 \div 700$ K haroratgacha sovutilgach, oltingugurt yig'gichi 6 ga oltingugurt bug'larini kondensatsiyalab ajratish uchun jo'natiladi. Oltingugurtning asosiy qismidan ajratilgan reaksiyon aralashma kichik dispersli oltingugurtning tutib qolish uchun filtr orqali o'tkazilib, azotli pistirma tizimi 7 da dissotsiatsiyalanmagan vodorod

sulfidini kondensatsiyalash amalga oshiriladi. So'ngra, gazli aralashma gazning dastlabki sarfiga ko'ra vodorod sulfidining konversiyasini aniqlash maqsadida gaz sarfini o'lchash tizimiga uzatiladi. Gaz aralashmasini xromatografda tahlilini o'tkazishni ko'zlab, qurilmada gazdan namuna olish tizimi o'rnatilgan.

Ko'pchilik zavodlarning oltingugurt va sulfat kislota ishlab chiqarish qurilmalari ko'p yillardan buyon ishlatilayotgani va ularning ma'nan eskirganini inobatga olib, ularni yangi energiyatejamkor, chiqindisiz texnologiyalarga almashtirish zaruriyati kelib chiqadi. Neftni qayta ishlash sxemalariga vodorod sulfidini qayta ishlashning noan'anaviy usullarini kiritishning asosiy sabablari sifatida quyidagi ikki mulohazani sanab o'tish mumkin.

1. NQIZ da vodorod sulfidini qayta ishlash, zavodda tayyorlashning imkoni bo'lgan va elektr manba mavjudligi sababli, atigi ikkita plazmatron yordamida amalga oshirilishi mumkin.

2. NQIZ vodorodning yirik iste'molchisi sanalib, uni vodorod sulfididan ishlab chiqarish zavoddagi maxsus qurilmalarda ishlab chiqariladigan vodorodga bo'lgan ehtiyojning kamayishiga, hatto to'liq bartaraf etilishiga sabab bo'ladi.

Nordon gazlardan elementar oltingugurt ishlab chiqarish

Gazlarni tashish, saqlash, qayta ishlash va foydalanish qurilmalari, jihozlari hamda quvuruzatkichli kommunikatsiyalarga korrozion tajovuzkor tavsifga ega, ekologiyaga salbiy ta'sir ko'rsatib inson hayotiga jiddiy xavf tug'diruvchi nordon gazlarni utillash sanoatning ustuvor masalalaridan sanaladi.

Nordon gazlarni utillash quyidagi guruhlarga bo'linadi:

Birinchi guruhga. Klaus reaksiyasiga asoslangan H_2S va SO_2 ni elementar oltingugurtga aylantiruvchi jarayonlar.

Ikkinchi guruhga. Oltingugurtli birikmalarni katalitik usulda vodorod sulfidga katalitik aylantirib berishga asoslangan gidrogenizatsiya jarayonlari kiradi. Hosil bo'lgan gaz H_2S dan tozalaniadi va regeneratsiya gazlari Klaus qurilmasiga beriladi.

Uchinchi guruhga. Tashlab yuborilayotgan gazlar oltingugurtli birikmalarni ajratib olish uchun ularni har xil kimyoviy reagentlar bilan qayta ishlanadi.

Barcha guruh jarayonlari uchun atmosferaga tashlanayotgan gazlar tarkibidagi zararli gazlar miqdori ruxsat etilgandan past bo'lishi kerak. Tozalash jarayonlari tozalanadigan gazlarning tarkibi o'zgarib turishiga mos bo'lishi kerak.

Oltingugurt / Sulfur (S), davriy sistemadagi 16-element; Atom og'irligi 32,059; Zichligi (*n.sh.*) $2,070 \text{ g/sm}^3$; Suyuqlanish harorati 386 K ($112,85^\circ\text{C}$); Qaynash harorati $717,824 \text{ K}$ ($444,67^\circ\text{C}$); Molyar hajmi $15,5 \text{ sm}^3/\text{mol}$.

Klaus jarayonining kimyosi va texnologiyasi

Carl Frederix Claus (9-noyabr 1827-y., **Germaniya, Kasseld**da tug'ilib, 29-avgust 1900-y., **Buyuk Britaniya, Londonda** vafot etgan, **Margburg universitetida** tahsil olgan) tomonidan 1883-yilda H_2S ni oltingugurtga qadar oksidlash jarayoni patentlashtirildi.

Modifikatsiyalangan variantlarda oksidlanish ikki bosqichda kechadi: *termik va katalitik*.

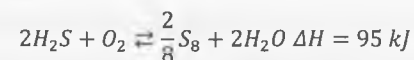
Termik bosqichda H_2S ning oksidlanishi havo yordamida $900 - 1350^\circ\text{C}$ da o'tkaziladi. Bunda H_2S ning bir qismi oltingugurt dioksidiga qadar oksidlanadi:



Nordon gazdagi H_2S dan tashqari boshqa komponentlar borligi sababli yonish jarayoni yonaki reaksiyalar bilan birgalikda kechadi:



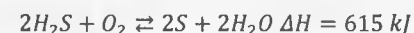
Katalitik bosqichda boksit yoki, faol alyuminiy trioksidi ishtirokida $220-250^\circ\text{C}$ haroratda H_2S va SO_2 o'zaro ta'sirlashadi:



CS_2 va COS ning gidroliz reaksiyasi kechadi:



Bir vaqtning o'zida H_2S ning to'g'ridan-to'g'ri oksidlanishi kechadi:

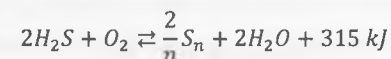
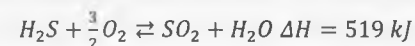


Klaus usuli bo'yicha oltingugurt olish reaksiyalari uch bosqichda amalga oshiriladi.

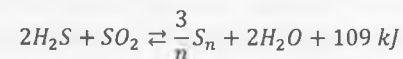
Klaus jarayonining asosiy reaksiyalari

Klaus jarayoni ikki bosqichda amalga oshiriladi:

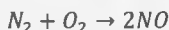
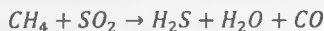
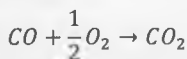
1. Vodorod sulfidining oltingugurt dioksidiga qadar termik oksidlanishi:



2. Vodorod sulfidi va oltingugurt dioksidining katalitik o'zgarishi:



3. Yonaki reaksiyalar:



Oltingugurt olish texnologiyasi

Klaus qurilmasining texnologik chizmasi odatda, uch bosqichdan: termik, katalitik va yondirib yuborishdan iborat. Katalitik bosqich o'z navbatida harorat farqiga qarab bir nechta bosqichlarga bo'linishi mumkin. Atmosferaga tashlanayotgan vodorod sulfidni yoqib yuborish bosqichi termik va katalitik bo'lishi mumkin.

Klaus qurilmalarining bir-biriga o'xshash bosqichlari bir xil funksiyani bajarsa ham, ular bir-biridan apparatlarni konstruksiyalari, kommunikatsiyalarni ulanish holati bilan farq qiladi.

Klaus qurilmasining o'chog'iga berilayotgan gaz tarkibida uglevodorodlar miqdori kam bo'lishi kerak. Uglevodorodlar yonganda smola va qurum hosil qiladi, bu esa olinayotgan oltingugurtning sifatini pasaytiradi. Bundan tashqari bu moddalar katalizator yuzasiga o'tirib uning faolligini pasaytiradi. Klaus jarayonining faolligiga, ayniqsa, aromatik uglevodorodlar yomon ta'sir ko'rsatadi.

Klaus qurilmalarining chizmalari va ish sharoitining asosiy ko'rsatkichi bo'lib qayta ishlashga berilayotgan nordon gaz tarkibidir.

Nordon gazlar tarkibida suvning bo'lishi gaz tozalash qurilmasi regeneratorening namlikni kondensirlash sharoitiga

bog'liq. Suv tomchilarini katalitik reaktorga tushishining oldini olish uchun nordon gazlar reaktorga berilishidan oldin separatsiya qilinadi.

Klaus qurilmasida olinadigan oltingugurtning tannarxi birinchi navbatda nordon gaz tarkibidagi H_2S ni miqdoriga bog'liq. Klaus qurilmasiga qilinadigan kapital xarajatlar H_2S ni nordon gazdagi miqdorining kamayishiga proporsionaldir. 50% H_2S saqllovchi gazni qayta ishlashga sarflangan xarajat, 90% H_2S saqllovchi gazni qayta ishlashga sarflangan xarajadan 25% ortiq.

Hozirgi zamon Klaus qurilmasining texnologik sxemasi 4.16-rasmda keltirilgan.

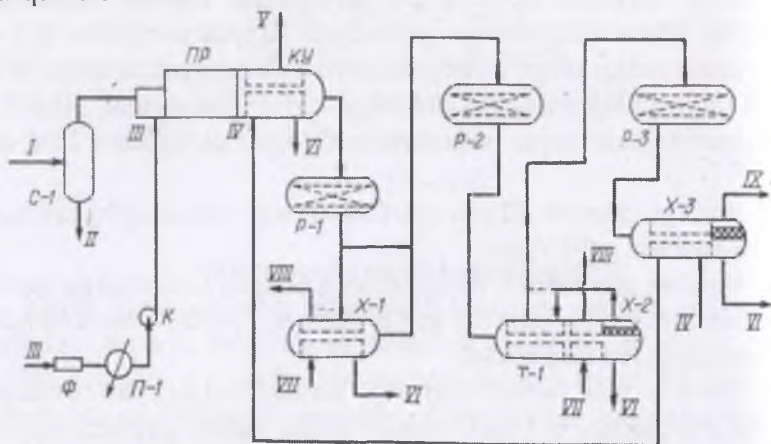
Nordon gaz termik bosqichining yoqish kamerasiga berilishidan oldin separator S-1 ga beriladi va u yerda tomchi holdagi suyuqlikdan tozalanadi.

Nordon gaz tarkibidagi H_2S konsentratsiyasini o'lchash uchun separator S-1 dan chiqish joyiga oqimli gaz nazorat o'lchov apparati o'rnatiladi.

Gazning yonishini ta'minlash uchun yonish kamerasiga ventilyator yordamida atmosfera havosi beriladi. Havo kamerasiga berilishidan oldin filtr va isitgich orqali o'tadi. Gazni oldindan isitib berish uni impulsiv yonishini va quvurlarni korroziyaga uchrashining oldini oladi. Chunki H_2S yonganda SO_3 hosil bo'lishi mumkin. Bu esa suv bug'lari bilan sulfat kislotasi hosil qilishi mumkin. Havoning sarfi nordon gazning miqdoriga ko'ra boshqariladi va $H_2S:SO_2$ nisbati qozon - utillashtirgichdan chiqish joyida nazorat qilinadi.

Yongan gazlar (PR) qozon - utillashtirgichdan o'tib u yerda 500 °S gacha sovutiladi va qisman oltingugurt kondensatsiyalanadi. Oltingugurt apparatdan chiqarib olinadi. Issiqlikning suv bilan olinishi natijasida yuqori bosimli (2,1 MPa) bug' hosil qilinadi. Qozon utilizatoridan gazlar katalitik konvertor-reaktor (R-1)ga beriladi. Bu yerda serouglerod va serookisuglerod gidrolizlanadi.

Gazning asosiy qismi (90%) reaktordan chiqib sovutish uchun H-1 kondensatoriga beriladi va reaktor R-2 ga beriladi. H-1 kondensatorida past bosimli par olinadi. Gazning sovu-shi natijasida oltingugurt kondensirlanadi va serazatvor orqali chiqarib olinadi.



4.16-rasm. Oltingugurt olish qurilmasining prinsipial texnologik sxemasi:

S-1 kirish separatori, PR-pech-reaktor, QU-qozon-utilizator;

R-1, R-2, R-3 reaktorlar, n-1, n-2, n-3-kondensatorlar. T-1 - rekuperativ issiqlik almashuv apparati, P - 1 - Isitgich, F - Filtr; K - Gazoduvka. I nordon gaz; II tomchisimon suyuqlik; III havo;

IV yuqori bosimli suv; V yuqori bosimli suv bug'i;

VI oltingugurt; VII past bosimli suv; VIII past bosimli suv bug'i; IX chiqindi gazlar.

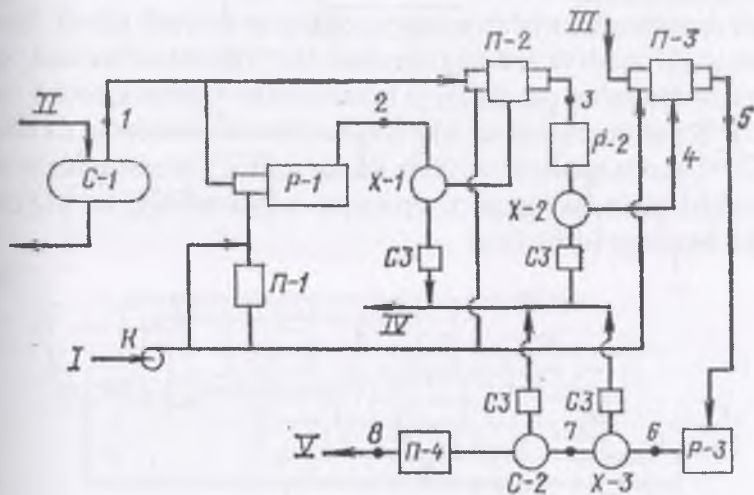
Reaksiyon gazning bir qismi (10%) kondensator H-1 ga berilmasdan undan chiqadigan sovuq gaz bilan aralashtiriladi. R-1 ga berilayotgan gazlar aralashmasining harorati 225 °S ni tashkil qiladi.

Kondensatorlardan olinayotgan suyuq oltingugurt tarkibida 0,02–0,03% mas. H_2S bo'ladi. Bu oltingugurtни degazatsiya qilish

uchun maxsus blok hovuzlar qo'llaniladi. Degazatsiyadan so'ng oltingugurt tarkibidagi H_2S ni miqdori 0,0001% gacha pasayadi.

Vodorod sulfidni reaktor-generatordagi konversiyalanish darajasi 58% - 63% ni tashkil qiladi. H_2S ni qolgan qismi katalitik reaktorlarda konversiyalanadi. Katalitik reaktorlarda jaryonning harorati 275 $^{\circ}S$ - 300 $^{\circ}S$ ni tashkil qiladi.

Gazlar oxirgi bosqich kondensatoridan o'tgandan so'ng tarkibida reaksiyaga kirmay qolgan H_2S bo'lganligi sababli yoqish o'chog'ida yoqib yuboriladi. Bunda H_2S ni SO_2 aylantirish reaksiyasi amalga oshiriladi.



4.17-rasm. Muborak gazni qayta ishlash zavodida oltingugurt ishlab chiqarish qurilmasining texnologik sxemasi:

S-1-separator; R-1-reaktor-generator; R-2, R-3-reaktorlar; H-1, H-2, H-3-kondensatorlar; P-1-havoni qizdirish pechi; P-2, P-3-isitgich o'choqlar; P-4-yoqish o'chog'i; S-2-oltingugurt ushlagich; S-3-serozatvor; K-gazoduvka.

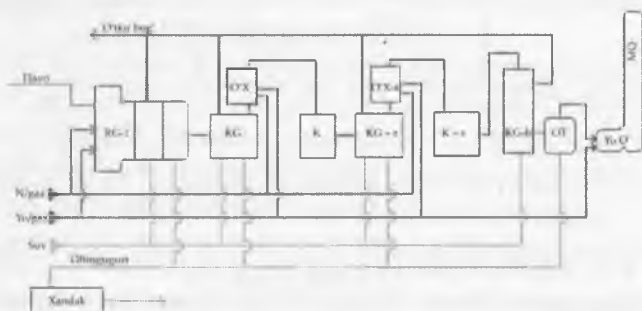
I havo; II nordon gaz; III yoqilg'i gaz;

IV oltingugurt; V tashlama gaz.

Hozirgi vaqtda Klaus qurilmalarining o'nlab modifitsirlangan variantlari ishlab chiqilgan. Bu tizimlarni qo'llash sohalari nordon gazdagi H_2S ni miqdoriga va ular tarkibidagi aralashmalarning borligiga bog'liq.

Vodorod sulfidni 5% dan 20% gacha bo'lgan konsentratsiyasi uchun Klaus usulining mukammallashtirilgan to'rt varianti ishlab chiqilgan.

Texnologik gaz birinchi konvertorga berilishidan oldin P-2 isitgich o'choqda $240^{\circ}S$ gacha qizdiriladi. Gaz konvertorga uch oqimda tushadi, bu esa uning katalizator qavatida barobar taqsimlanishiga imkon beradi. Konvertorda vodorod sulfid SO_2 bilan reaksiyaga kirishib element oltingugurt hosil qiladi. Bunda issiqlik chiqadi va gazning harakati $330^{\circ}S$ gacha ko'tariladi. Konvertordan so'ng gaz ikkinchi kondensator – generatordan o'tib, $170^{\circ}S$ gacha soviydi va ikkinchi katalitik konvertorga o'choqda $220^{\circ}S$ gacha qizdirib beriladi. Kondensator generatorlarda kondensirlangan oltingugurt separator orqali oltingugurt yig'iladigan hovuzga tushiriladi.

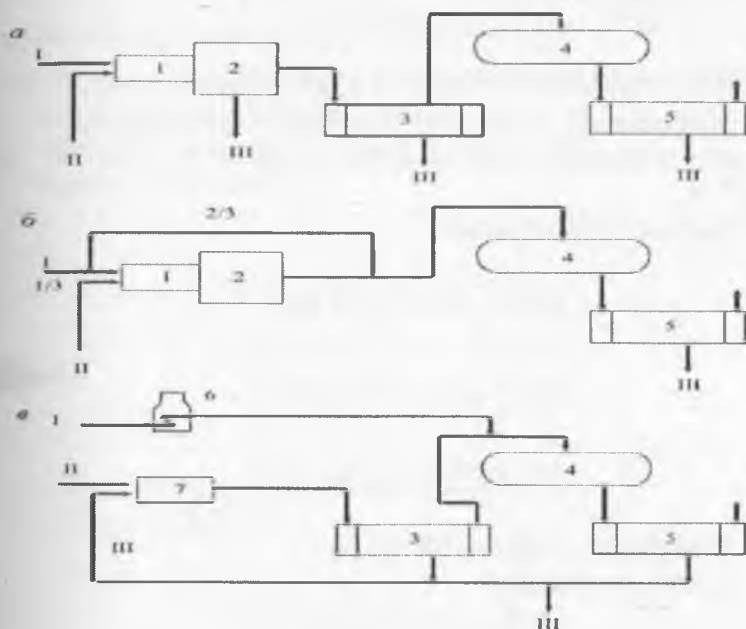


4.18-rasm. Oltingugurt olish qurilmasi texnologik prinsipial sxemasi

Ikkinchi konvertorda reaksiya harorati hisobiga harorat $245^{\circ}S$ gacha ko'tariladi. Gazning harorati kondensator ekonomatzerda foydalanish uchun ushlab qolinadi. Tashlanishi kerak bo'lgan chiqindi gazlar P-4 da $510^{\circ}C$ yoqib yuboriladi.

Oltinugurt olish qurilmasi texnologik prinsipial sxemasi 26.3-rasmda tasvirlangan.

Klaus qurilmasining o'chog'iga berilayotgan gaz tarkibida uglevodorodlar miqdori kam bo'lishi kerak. Uglevodorodlar yonganda smola va qurum hosil qiladi, bu esa olinayotgan oltinugurtning sifatini pasaytiradi. Bu moddalar katalizator yuzasiga o'tirib uning faolligini pasaytiradi. Klaus jarayonining faolligiga, ayniqsa, aromatik uglevodorodlar yomon ta'sir ko'rsatadi.



4.19-rasm. Nordon gazdagi vodorod sulfidi miqdoriga ko'ra Klaus jarayonining texnologik sxemalari:

a – to'g'ri oqimli sxema; *b* – tarmoqlangan oqimli sxema 1/3–2/3; *e* – oltinugurt retsirkulyatsiyalanadigan sxema.

I nordon gaz; II havo; III oltinugurt;

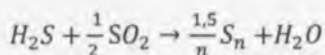
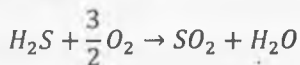
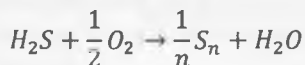
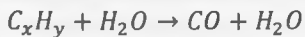
1 – reaktor-o'choq; 2 – issiqlik almashtirgich; 3, 5 – oltinugurt kondensatori; 4 – konvertor; 6 – gaz qizdirgichi; 7 – oltinugurtning SO_2 ga yondirish o'chog'i.

4.9-jadval.

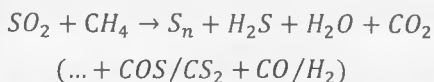
Klaus jarayonlari modifikatsiyalari

H ₂ S tarkibi,% (hajm.)	Jarayon modifikatsiyasi	S chiqimi, % (og'ir.)
>50	To'g'ri oqimli (alangali)	96-97
30 - 50	Tarmoqlangan	94-98
20 - 30	Nordon gaz va havo oldindan qizdirib tarmoqlangan	94-95
<20	To'g'ri oksidlash	86

Klaus jarayonida Klaus o'chog'i (reaktor-o'choq - reaktor-generator)da kechuvchi reaksiyalar quyidagilar: *Nordon gazning havodagi kislorod bilan gomogen oksidlanishi 900-2000 °S.*

Maqsadli reaksiyalar:**Oltingugurt chiqimi: 60-65 %****Yonaki reaksiyalar:**

SO₂ dan oltingugurt ishlab chiqarish – Mahsulotlarning analogik tarkibi



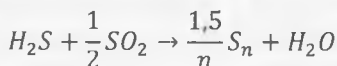
Katalitik bosqich

Muvozanat: haroratni pasaytirgan ma'qul.

Muammo: oltingugurtning kondensatsiyalanishi (*T_s* 180-270 °S), katalizatorning dezaktivlanishi.

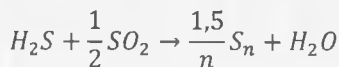
Yechimi: ko'p bosqichli jarayon (2-3 bosqichli)

1-reaktor, 270-350 °S



Oltingugurtning ajralish darajasi 85-90 %

2-reaktor, 230-270 °S



Oltingugurtning ajralish darajasi 96 % gacha

3-reaktor, 180-220 °S

Oltingugurtning ajralish darajasi 98 % gacha

Oltingugurtning ajralishining real darajasi – 90-96 %

Muammo: H₂S/So₂ nisbatni saqlash.

4.10-jadval.

Klaus jarayoni katalizatorlarining texnik tavsiflari
($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – diametr 4-6 mm, TiO_2 – diametr $3\pm 0,5$ mm, uzunligi 5 ± 1 mm)

Tuzilishi	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	Ko'rsatkichlari	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2
Tarkibi, % (mass.)			Solishtirma sarfi, m^2/g	300	110-140
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	94	10 ± 1	G'ovaklarining umumiy hajmi, sm^3/g	0,4	-
MoO_3	-	$3,5\pm 1$	Ezilishga qarshiligi, kg	10	-
Na_2O	0,03	-	toblashga yo'qotilish, % og'ir.	5	-
Cr_2O_3	-	$2\pm 0,5$	zichligi, g/sm^3	0,7	0,8-1
Fe_2O_3	0,02	$1\pm 0,5$			
SiO_2	0,02	0,25			
TiO_2	-	83 ± 2			

Oltingugurt ishlab chiqarish qurilmalaridan atmosferaga tashlanayotgan gazlarni oltingugurt birikmalaridan tozalashi

Klaus qurilmalarida vodorodsulfidni konversiyalash darajasi 90-94% ni tashkil qiladi. Demak, H_2S ni bir qismi va boshqa oltingugurt saqlovchi birikmalar – SO_2 , serouglerod, COS va bug' holdagi oltingugurtlar oltingugurt ishlab chiqaruvchi qurilmalarining tashlab yuboriladigan gazlaridan qoladi. Tashlab yuboriladigan gazlar tarkibida shular bilan birga suv pari, azot oksidlari, uglerod oksidi va boshqa komponentlar bo'ladi. Zararli moddalarning miqdori ruxsat etilgandan bir necha marta ko'pdir.

Hozirgi vaqtda tashlanayotgan gazlardagi zararli moddalar miqdorining xalqaro kelishilgan darajasi yo'q. MDH davlatlarida zararli moddalarni havoga tashlanadigan o'rtacha sutkalik miqdori oltingugurt ikki oksidi uchun 0,05, vodorod sulfid uchun $0,008 \text{ mg}/\text{m}^3$ qilib belgilangan.

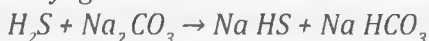
Vodorod sulfidni konversiyalash darajasini belgilash atmosferaga tashlanayotgan gazlardagi oltingugurtli moddalar miqdorini va zararli moddalar umumiy miqdorini chegaralaydi.

Atmosferaga tashlanayotgan gazlardagi oltingugurtli birikmalar konsentratsiyasini kamaytirish uchun 20 dan ortiq jarayonlarga asoslangan maxsus qurilmalar qo'llaniladi. Bularga Sulfren, Skot, Bivon, Klin-Eyr, Uelman-Lfa, Lukas va boshqalar kiradi.

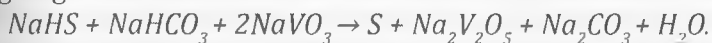
Stredford jarayoni. Bu jarayon nordon gazni tarkibiga qarab alohida yoki boshqa gazlarni tozalovchi qurilmalar tarkibida alohida texnologik blok sifatida qo'llanilishi mumkin.

Jarayon davomida gazda H_2S ajratib olinadi va element oltingugurtga aylantiriladi.

Stredford jarayonida karbonat natriyni eritmasi qo'llaniladi va u H_2S bilan reaksiyaga kirishadi.



Eritmadagi gidrosulfid natriy vanadat natriy ishtirokida oltingugurtga oksidlanadi.



Keyin vanadiy havo o'tkazilganda oksidlanib besh valentlikka o'tadi.

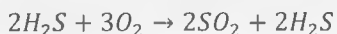


Oltingugurt mayda bo'lakchalar holida havo pufakchalari yordamida yuqoriga ko'tariladi va ko'pik holida ajratib olinadi. Ko'pik maxsus apparatda eritilib saqlash uchun jo'natiladi.

Katalizatorni faolligi antrahinondisulfonat natriy ishtirokida havo kislorodi yordamida tiklanadi.

Superklaus usulida oltingugurt olish tizimi

Oltingugurt olishning dastlabki jarayonlarida (1883-yillarda) ammiakli suvni ammoniy sulfatga qayta ishlash jarayonida hosil bo'lgan vodorod sulfidi katalizator yordamida havodagi kislorod ishtirokida yoqib, quyidagi reaksiyalar natijasida oltingugurt elementi hosil qilingan.



Birinchi reaksiya 1173÷1573 K haroratda va kislorod miqdoriga stexiometrik tarzda amalga oshadi. Ikkinchi reaksiya qisman amalga oshib, vodorod sulfidining ayrim qismi umuman ta'sirlashmaydi. Uchinchi reaksiya 523÷623 K haroratda katalizatorida kechadi.

Oltingugurt olishning bu usuli Klaus-Shans jarayoni deb, nomlanib, Leblan usuli bo'yicha soda ishlab chiqarish jarayonida hosil bo'lgan vodorod sulfididan oltingugurt olish maqsadida qo'llanila boshladi. Mazkur texnologiyaning asosiy jihozi donador katalizator (asosan, boksitlar) bilan to'ldirilgan, ichi o'tga chidamli futerovkalangan o'choq sanaladi. Vodorod sulfidi va havo aralashmasi o'choqning yuqorisidan pastga yo'naltirilgan. Keyinchalik jarayon katalizatorlarda ishlovchi ikkita pog'onaga ajratilgan. Yuqorigi pog'onada vodorod sulfidi 330 °S ga yaqin haroratda yondirilib, pastki pog'onada esa anchayin quyi haroratda qulay muvozanat sharoitida butkul yonadi. Bu jarayonning murakkabligi ham shunda edi. Ya'ni, kontakt apparatidagi hosil bo'layotgan ortiqcha issiqlikni bartaraflashning imkoni topilmagach, ortiqcha harorat oqibatida noqulay muvozanat sharoitida reaksiyaning o'zgarish darajasi pasayadi. Kontakt apparatning H₂S ga ko'ra unumdorligi atigi 2÷6,5 nm³/soat ni, qayta ishlangan vodorod sulfididan oltingugurt ajratish darajasi 70÷80%ni tashkil qiladi.

Shunday qilib, Klaus – jarayonidagi vodorod sulfidi saqllovchi gaz oqimi 1:2 nisbatida ikkiga bo'lingan. Gaz xom ashyosining kichik oqimi bug' qozoni (Klaus qozoni) ning yonish hujrasida yonish issiqligidan foydalanish va SO₂ hosil qilish maqsadida havo ishtirokida yondiriladi. Texnologik gaz esa 200÷300°C gacha sovutilgach, kontakt apparatida oltingugurt va suvga aylanadi (*pastdagi reaksiya*).



K.Braus tomonidan 1936-yilda Klaus-jarayoni takomillash-tirilib, vodorod sulfidi gaz oqimlariga bo'lmasdan, stexiometrik miqdordagi kislorod ishtirokida Klaus qozonida yondiriladi. Bunda vodorod sulfidi nordon gazdagi miqdoriga bog'liq holda 70 % gacha elementar oltingugurtga o'tadi. Katalizatorning ikki pog'onasida (Klaus I va II o'choqlarida) qoldiq vodorod sulfidi va oltingugurt dioksidi 300 °S haroratda yuqoridagi reaksiyaga ko'ra o'zaro ta'sirlashadi.

Takomillashtirilgan jarayonda dastlab, kontakt apparatdan chiqayotgan texnologik gaz oltingugurtni kondensatsiyalash maqsadida suv purkab 100÷120°C haroratga qadar sovutilgan. G.Ber bu usulda elementar ajratiladigan oltingugurt 92÷94%ga yetishini qayd etadi.

Klaus-jarayonining yaxshilangan varianti quyidagi afzallik-ka ega: bitta qurilmaga 1 m³ katalizator bo'yicha 250÷350 nm³/soat gacha unumdorlikka erishish mumkin. Bu esa gazlarni ho'l tozalashda hosil bo'ladigan katta hajmdagi H₂S ni qayta ishlash imkonini beradi; bunda oltingugurtning har tonnasiga 0,5 MPa bosimli 2 tonna suv bug'i hosil bo'ladi; tarkibida 15 % dan ko'p H₂S saqlovchi barcha gazlar kelgusi qayta ishlashga yaroqli sa-naladi. Jarayonning zamonaviy variantlari undan ham kam tar-kibli vodorod sulfidi saqlagan gazlarni qayta ishlay oladi.

Shunday katalizatorlar ham ishlab chiqarildiki (masalan, Lurgy RPAM2-5), ular oltingugurt shudring nuqtasidan quyi, ya'ni haroratning 120÷200 °C oralig'ida ham yaxshi samara be-radi. Ular nafaqat reaksiya tezligiga katalitik ta'sir ko'rsatadi, balki, hosil bo'lgan oltingugurt "adsorbktiv" ta'sirlashib, oltingu-gurt ajralishini 99 % va undan yuqori bo'lishiga erishiladi. Bu katalizatorlar maxsus tarkibli bazada 200÷300 m²/g solishtir-ma sirtga ega yuqori faol alyuminiy oksidiga shimdirilgan sana-ladi. Biroq ular muayyan vaqt oralig'ida regenerirlanishi va faol-

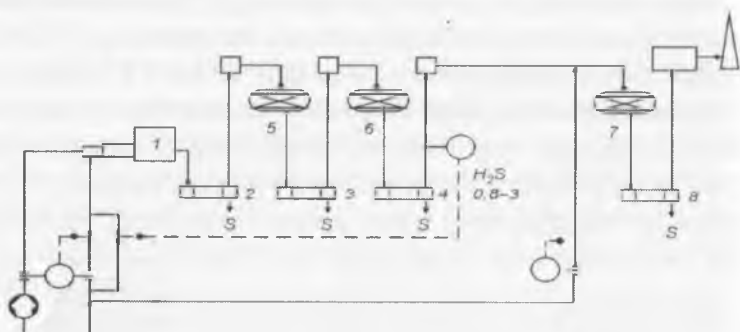
lashtirilishi (Sulphren – va CBA – jarayonlari) lozim. Katalizator yuklamasi katalizatorga texnologik gaz bo'yicha $500 \div 1000 \text{ km}^3$ soat ni tashkil etadi.

Superklaus-99 qurilmasi prinsipial sxemasi (I versiya)

Superklaus usuli tashlama gazlarni Klaus jarayonida tozalashtirishda oltingugurtning umumiy 99 % ajralish darajasiga qadar ajratib olish maqsadida qo'llaniladi.

Superklaus jarayoni Klaus jarayonidagi singari termik pog'ona va uchta katalitik pog'onadan iborat (4.20-rasm). Jarayon «Comprimo» deb nomlanuvchi Golland firmasi tomonidan ishlab chiqilgan.

Qurilmaning asosiy jihozlari – Klaus standart katalizatorlari bilan to'ldirilgan reaktorlar 5 va 6 hamda selktiv oksidlovchi yangi katalizator bilan to'ldirilgan reaktor 7. Termik pog'onada nordon gaz shunchalik havo taqchilligida yondiriladi, unda reaktor 6 dan chiqayotgan yonish gazlari tarkibida 0,8 dan 3,0 foizgacha vodorod sulfidi saqlasin.

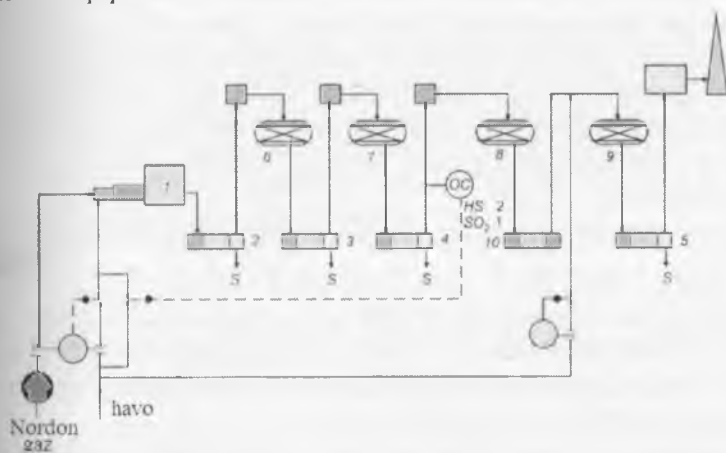


4.20-rasm. Golland firmasi «Comprimo» tomonidan ishlab chiqilgan Superklaus-99 qurilmasi prinsipial sxemasi: (I versiya)

1-qozon-utillashtirgich; 2,3,4,8-oltingugurt kondensatori;
5,6-katalitik reaktorlar; 7-tanlovchan oksidlash reaktori;

Reaktor 7 da yangi selektiv katalizator H_2S ni oltingugurtga qadar juda samarali oksidlaydi. Chunki yangi katalizator H_2S ni SO_2 ga oksidlamaydi va H_2O va SO_2 ning hosil bo'lishi bilan boradigan qaytar reaksiya amalga oshirmaydi. Shunga qaramay, Klaus qurilmasiga kiritilayotgan gaz tarkibidan qat'iy nazar oltingugurtning umumiy chiqimi 99 % ni tashkil etadi.

Oltingugurt ajralishi yanada yuqori bo'lishi uchun «Comprim» Golland firmasi tomonidan **Superklaus-99,5** ishlab chiqildi. Jarayon prinsipial sxemasi 4.21-rasmda tasvirlangan. Mazkur variant **Superklaus-99 (I versiya)** dan Klaus reaktori va selektiv oksidlash reaktori orasidagi gidrirlash bosqichi (reaktor 8) bilan farq qiladi.



4.21-rasm. **Superklaus-99,5 qurilmasi prinsipial sxemasi (II versiya):**

1-qozon-utilashtirgich; 2,3,4,5-oltingugurt kondensatori;
6,7-katalitik reaktorlar; 8-gidrirlash reaktori; 9-tanlovchan oksidlash reaktori; 10-gazgolder.

Shunga ko'ra, Superklaus-99,5 qurilmasi bitta termik pog'ona va ikkita Klaus reaktori (katalitik reaktorlar 6 va 7), gidrirlash reaktori 8 va selektiv oksidlash reaktori 9 dan iborat.

Selektiv oksidlashning yangi katalizatori namlikka sezgir emasligi sababli, gidrirlash reaktoridan keyin uni kondensatsiyalashning zaruriyati yo'q.

Umumiy oltigugurt chiqishi – 99,5 % ni tashkil etadi.

5-§. Tabiiy gazlardan geliy ajratib olish

Geliy manbalari va uning ishlatilish sohalari

Geliy – xossalari jihatidan noyob gaz, spektral usulda dastlab quyoshda (1868-yilda Jansen va Lo K'yer tomonidan), so'ngra esa Yerda (1895-yilda Gamzay tomonidan) kashf etilgan. Tabiiy gazlarda geliyning konsentratsiyasi juda kam va o'zgaradi. Tabiiy gazning dunyo zaxiralarida geliyning o'rtacha o'lchangan konsentratsiyasi 0,04 % (hajm)dan oshmaydi va 2020-yilda 0,02% gacha kamayishi bashoratlanmoqda. Geliy ajratib olish tabiiy gazdagi geliyning miqdori 0,06% dan kam bo'lmaganda (xorijda me'yor - 0,3%dan kam emas) iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq sanaladi.

Geliy – 0,1 MPa bosimda va 0°C haroratda zichligi 0,1785 kg/m³ bo'lgan eng yengil gazlardan (vodoroddan keyin) biri hisoblanadi. U eng kichik kritik haroratga ($T_{kr} = -267,97^{\circ}\text{C}$), yuqori issiqlik o'tkazuvchanlikka va elektr o'tkazuvchanlikka ega. Geliy suv va suyuq uglevodorodlarda yomon eriydi, kimyoviy inert, ionizatsion nurlanishlarga chidamli.

Tabiatda geliyning ikkita izotopi – ^3He va ^4He mavjud, bunda asosiy ulushni yerning radioaktiv elementlarining α – parchalanishi natijasida hosil bo'lgan ^4He tashkil qiladi. Suyuqlantirilgan holda ^4He izotopi 125,1 kg/m³ zichlikka ega 4,44 K (-268,9°C) va 4.44 K (-268,9 °C)da qaynaydi.

Yuqorida ko'rsatilgan xossalari geliy o'ta toza muhitlarni, o'ta o'tkazuvchan materiallarni, o'ta quvvatli magnit maydonlarni, o'ta past haroratlarni olish uchun keng qo'llanilishiga sabab bo'ldi. Geliy fan va texnikaning turli sohalari qo'llaniladi:

- aluminiiy, mis, titan, magniiy, zanglamas po'lat va boshqa metallarni payvandlashda inert gazli himoya muhitini hosil qilishda;

- xromotografik gazoanalizatorlarda;
- yengilligi sababli kuzatuv va meteorologik sharlarni to'ldirish uchun;
- gaz yordamida sovutiladigan atom reaktorlarida yuqori issiqlik sig'imi bilan tavsiflanadigan va radiatsiya ta'siriga uchramaydigan issiqlik o'tkazuvchi muhit sifatida;
- astma va nafas yo'llarining boshqa kasalliklarini davolashda kislorod bilan birgalikda nafas olish aralashmalarini tayyorlash uchun;
- sho'ng'uvchi-g'avvoslik ishlarida.

Suyuq va gaz holidagi geliy umumiy miqdorining deyarli 50 % i harbiy sanoat kompleksi korxonalari va tashkilotlarida ishlatiladi.

Geliyning asosiy miqdori hozir tabiiy gazlardan olinadi. Tabiiy gazning dunyo zaxiralari taxminan 180-200 trillion m^3 ni tashkil qilsa, ulardagi geliy miqdori 56-6 mlrd. m^3 ga yetadi. Har yili α - parchalanish natijasida hosil bo'ladigan miqdori 25 mln. m^3 ga yetadi. Ammo ularning 3 mln. m^3 ga yaqini uning zichligi pastligi tufayli kosmosga tarqaladi.

Har yilgi geliy qazib olish sur'ati taxminan 1,2 mlrd. m^3 ni tashkil qiladi, bundan kelib chiqadiki, uning hosil bo'lishining sezilarsiz o'sishi hisobiga yerdagi geliy zaxiralari unga bo'lgan ehtiyoj juda chegaralangan muddat, ya'ni - 50-60 yilga yetadi.

Geliy saqlagan tabiiy gazlarning eng boy zaxiralari AQSH, Rossiya, Qatar, Jazoir, Kanada, Polsha va Gollandiyada joylashgan. Rossiyada Orenburg va Astraxan konlari shuningdek, Boshqirdiston, Irkutsk viloyati, Yakutiya va Krasnoyarsk o'lkasi tabiiy gazlari geliyga boy sanaladi. Sanoat miqyosida geliy ishlab chiqarish Orenburg geliy zavodida amalga oshiriladi.

Dunyoda geliy ishlab chiqarilishi sur'ati uning ishlatilishidan oshganiga (*uning ishlatilishi ishlab chiqarilishiga nisbati taxminan 80-85%ni tashkil qiladi*) hali ko'p bo'lmagan. Geliyning ortiqcha miqdori suyuqlantirilgan holda saqlanadi.

Geliyning ishlatilish sur'ati mamlakatda yuqori texnologiyalarning rivojlanganlik darajasini ko'rsatadi. Dunyoda ishlab

chiqarilayotgan geliyning 60% AQShda, 23% Yevropada, 10% Yaponiyada, 1% Rossiyada 1% ni ishlatadi.

Geliyni ishlab chiqarish iqtisodiyotiga ikkita asosiy omil ta'sir ko'rsatadi;

- dastlabki gazdagi geliy konsentratsiyasi;
- gazli xom ashyoni qayta ishlashining mujassamligi (bir vaqtning o'zida gazdan vodorod sulfidi, azot, karbonat angidrid, etan, propan, butanlar, suyultirilgan gazlarni ajratib olish) jara-yon rentabelligini oshiradi.

An'anaga binoan geliyni ajratib olishda quyi haroratli (kriogen) usullar: quyi haroratli kondensatsiya, rektifikatsiya va adsorbsiya qo'llaniladi. Ko'pincha geliy ishlab chiqarishning zamonaviy oqimli sxemasiga membranalar orqali selektiv diffuziyalash bloki kiritiladi.

Kriogen usullar tabiiy gaz komponentlarining quyi haroratlarda oson kondensatsiyalanish qobiliyatiga asoslangan. Bu kabi qurilmalar gazlarni kompleks tayyorlash tizimiga oson joylashtirishning imkoni borligi sababli sanoatda keng qo'llanilmoqda. Odatda propanning katta qismi va deyarli barcha og'irroq uglevodorodlar minus 50°C gacha sovutilganda kondensatsiyalanadi. Ammo yuqori tozalikdagi (99,995%) geliy olish uchun azotning kondensatsiyalanish harorati (-195,8°C) talab qilinadi. Ko'pincha kriogen qurilmalarida tarkibida 50–85% geliy saqlagan xom geliy (geliyli konsentrat) olinadi. Xom geliydan toza geliy olish uchun kimyoviy, adsorbsion va katalitik usullar qo'llaniladi.

Toza geliy qo'shimchalardan tozalangan va chuqur quritilgan tabiiy gazdan uch bosqichda olinadi: 80–90% gacha geliy saqlagan geliyli konsentrat ajratib olinadi, uni 99,98% gacha konsentratsiyalanadi va so'ngra tashish va saqlashga qulay bo'lishi uchun suyultiriladi.

Geliy konsentratini olish usullari

Geliyli konsentrat to'rt xil usul bilan olinishi mumkin: kriogen, adsorbsion, gidrat hosil qilish yo'li bilan va g'ovakli

membranalarda diffuziyalash orqali. Bu usullardan faqat birinchisi Rossiyada sanoatda keng qo'llanilmoqda, qolganlari esa bir necha sabablarga ko'ra tajriba-sanoat yoki tadqiqot ishlari doirasidan chiqmagan.

Kriogen usul gazlarni azotni kondensatsiyalash harorati-gacha sovutishga asoslangan bo'lib, bu haroratda metan ham kondensatsiyalanadi, geliy esa gazli fazada konsentrat holida qoladi. Prinsipial texnologik sxemada keltirilganidek (5.1-rasm) tozalangan va quritilgan gaz 3,2 MPa bosim ostida avval propan bilan so'ngra ikkita rekuperativ issiqlik almashtirgichlarda (oraliq seperatsiyalash bilan) -104°C gacha sovutiladi va drosslerlanib, -153°C harorat bilan kolonnaga beriladi. Bu kolonnaning pastidan asosan metan chiqarib olinadi. Kolonnaning yuqorisi sovuqni rekuperatsiyalash hisobiga sovutilib, kolonna yuqorisida geliy va azot aralashmasi chiqariladigan -191°C harorat saqlab turiladi. Bu aralashma kelgusida ikkita rekuperativ issiqlik almashtirgichlarda qo'shimcha sovutiladi va ikkita seperatorda 85% li geliy konsentrati va 99,5% li azot konsentratiga bo'linadi. Azot turbodenater 5 da kengayib, kolonnaning yuqorisini sovutadi va mahsulot sifatida chiqarib yuboriladi. Bu variant bo'yicha gazdagi geliyning dastlabki miqdoriga ko'ra 95-96% ga yaqin geliy ajratib olinadi.

Kriogen usullar geliy ajratishning turli bosqichlarida tabiiy gazdan bir yo'la qimmatbaho tovar mahsulotlar – etan, metan fraksiyasi va YUKFni olishga imkon bergani sababli, yuqori ekspluatatsion xarajatlarga qaramay ancha samarali hisoblanaadi.

Geliyli konsentrat olishning **absorbtsion usuli** metanning faol yutuvchilarini (CCl_3F , CCl_2F_2 va boshq.) qo'llashga asoslangan. Ularning metanni yutuvchanlik qobiliyati geliyga nisbatan 10-20 marta yuqori. Bu tafovut quyi haroratlarda (*minus 20 dan minus 30 gacha haroratlarda*) yana oshadi. Natijada gazda geliy konsentratsiyalanadi, ammo bunda olingan konsentrat kriogen usul bilan olinganga nisbatan yomonroq bo'ladi.

raganda uncha ko'p energiyani talab qilmaydi, ayniqsa geliyning miqdori kam bo'lganda va nafaqat geliyni olishga, balki undan toza geliyni olishga ham imkon beradi.

Bu usul mohiyati uglevodorod gazlarini konsentratsiyalash va ajratishning turli usullariga bag'ishlangan bo'limida ko'rib chiqilgan edi.

Ammo qo'llash uchun membranalar geliy uchun yuqori absolyut o'tkazuvchanlikka va yuqori selektivlikka ega bo'lishi, kimyoviy va fizikaviy barqaror, yuqori mustahkamlikka ega bo'lishi va mikrog'ovaklar ko'rinishidagi nuqsonlarga ega bo'lmasligi kerak. Aynan shu yo'nalishlarda membranali texnologiyani ishlab chiqish va takomillashtirish uchun keng tadqiqotlar olib borilyapti. Hozirgi vaqtda chet elda membranali texnologiyalar keng qo'llanilmoqda. Bizning mamlakatimizda toza geliyni geliyli konsentratdan olish uchun membranali qurilmalar asosan, pilot yoki sanoat sinovlari bosqichida turibdi va mamlakatimiz zavodlarida ishlatilmayapti. Ammo poliefirilid asosida yassi pardalar holdagi membranalarni sinashning ijobiy natijalari allaqachon olingan. Bu usul juda istiqbolli va batafsil ko'rib chiqishga loyiq.

Tabiiy gazdan geliyni ajratib olishning an'anaviy kriogen usuli talab qilinadigan sifatli mahsulotlarni olishga imkon beradi va hozirgi vaqtda geliyni olishning eng ko'p tarqalgan usuli bo'lib hisoblanadi. Ammo tabiiy gazda geliyning miqdori kam bo'lganda (0,05-0,08% hajm) bu usul samarasiz bo'ladi, chunki bu holda ko'p bosqichli jarayonni tashkil qilish talab qilinadi, bu esa kapital va ishlatish sarflarini ancha oshiradi. Geliy konsentratini keyinchalik rektifikatsiyalash bilan uni olish uchun membranalarini qo'llab iqtisodiyotni ancha yaxshilash mumkin.

Tabiiy gazlarni ajratishni mahsulotlarga mavjud bo'lgan barcha talablarni hisobga olib turib geliyni kambag'allashgan gazlardan selektiv ajratib olish uchun eng yaxshisi kvadrli ishlashni ishlatish. Bunda 0,05He, 85CH₄, 14,95 N₂% hajm saqlagan gazdan toza (99,99% hajm) geliy membranalarda bosim tafovuti

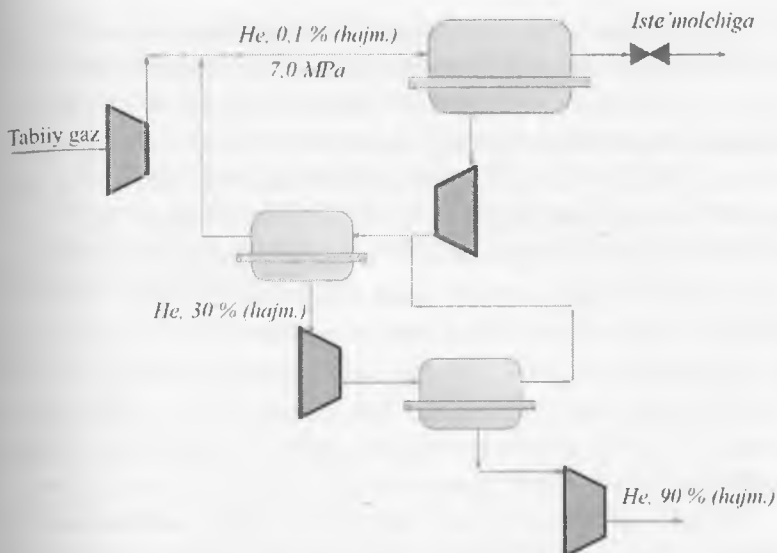
7,0 MPa bo'lganda olinadi. Bu jarayonni sanoatga tadbiq qilishni qiyinlashtiradigan eng asosiy kamchiligi bo'lib kvarsli tolalari bo'lgan apparaturani tayyorlashning murakkabligi hisoblanadi.

Bundan tashqari, geliy bo'yicha yuqori selektivligiga qaramasdan kvarsiali kapilyarlarda bo'lgan apparatning solishtirma unumdorligi kichik.

Polimerli membranalarining selektivligi kam bo'lsa ham samarasi unumliroq. Geliy – metan binar aralashmasining omili ko'pgina polimerlarda yuqori qiymatlarga yetishi mumkin, hat-toki 150gacha poliefirilidlarda, 325-poliperftor- 2- metilen- 4- metil -1,3- dioksalanda ba 1310- geksaftoretilenning tetraftore-tilen bilan bloksopolimetrida. Selyuloza asetati, polikarbonatlar va polisulfonlar asosidagi membranalar ham istiqbolli. Geliy-azot aralashmasining ajratib olish ko'pgina polimerlarda birdan ancha katta va asetatsellyulozameniki 100, ftor- va kislorod saqlagan polimerlarniki 300ga yetishi mumkin. Yuqori unumdorlikka PVTMC dan assimetrik membranalar ega, ammo bu membranalar uchun ajratish olinishning qiymati 15-20 bo'lganligi uchun ko'p bosqichli jarayon zarur.

Sanoat qurilmalarida qo'llaniladigan membranalar yuzasi juda katta. Bundan tashqari, gaz ajralishiga katta bosimlarda kelib tushadi. Shuning uchun apparatlarda membranalar joylashtirilishining maksimal yuqori zichligini ta'minlash muhim. Sanoatda asosan o'ramli va ichi bo'sh tolali modullarni qo'llaydilar.

Gazlarni membranali ajratishi uchun sanoat apparatlari quyidagi talablarga javob berishi kerak: o'ramning yuqori darajasiga ega bo'lish, ya'ni apparat hajmi burilishda membrananing mumkin bo'lgan katta yuzasiga; yig'ishda texnologik, ko'zdan kechirish va ta'mirlash uchun qulay, uzoq vaqt davomida ishonchli va ishga layoqatli; membranali elementlarning tazyiqli va drenaj sohalarida gaz oqimlarining bir tekisda taqsimlanishini ta'minlash; yuqori bo'lmagan gidravlik qarshilikka ega bo'lishi va germetik bo'lishi kerak.



5.2-rasm. Tabiiy gazdan uch bosqichli membranali qurilmada geliy konsentrati olish prinsipial sxemasi.

5.2-rasmda tabiiy gazdan geliyli konsentratni olishning membranali uch bosqichli qurilmasining prinsipial sxemasi keltirilgan. Bu qurilmada tetraftor etilenning geksaftoretlen bilan blok-sopolimeridan ichi bo'sh tolalar asosidagi membranali modullar ishlatilgan.

Bu usulda olingan geliy konsentrati tarkibida metan, azot, vodorod va neon kabi inert gazlar saqlagani bois membranali yoki kriogen texnologiyalarga sof geliy olish uchun jo'natiladi.

6-§. Metanni konversiyalab vodorod ishlab chiqarish

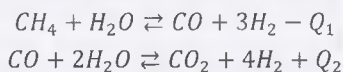
Neftni qayta ishlashning gidrogenizatsion jarayonlarining keng rivojlanishi vodorodning yetarli darajada resurslarisiz mumkin emas.

Neftni qayta ishlash zavodlarida vodorodning asosiy miqdori katalitik riforming jarayonida hosil bo'ladi. Katalitik riforming benzinining texnik vodorodi 70 dan 92 % gacha H_2 ni saqlaydi, maxsus ishlab chiqarishning vodorodi 96 dan 99,99 % gacha H_2 ni uning olinish usuliga qarab saqlash mumkin. Ammo oltingugurtli va yuqori oltingugurtli neftdan gidrotozalash yo'li bilan kam oltingugurtli mahsulotlarni olishda hamda gidrokrekingda vodorodga bo'lgan ehtiyoj faqat riforming hisobiga qondirilmaydi. Qo'shimcha vodorod maxsus usullar bilan olinishi mumkin: uglevodorod gazlarini suv bilan katalitik konversiyalash (bu jarayonni bug'li riforming deb ataladi) bilan, uglevodorod gazlarini termik parchalash bilan, uglevodorodli xom ashyoni gazifikatsiyalash bilan.

Birinchi jarayon eng ko'p tarqalgan bo'lib, u batafsil ko'rib chiqiladi. Xom ashyo sifatida metan (tabiiy gaz)ni qo'llashga harakat qiladilar, chunki vodorod ishlab chiqarishda undan kamroq qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi.

Metan konversiyasining (konversiya lotincha conversio so'zidan olingan bo'lib, o'zgarish, aylanish ma'nosini anglatadi) birinchi mahsuloti sintez gaz ($mCO+nH_2$) deb ataladi. U vodorod olishdan tashqari metanol sintezi, yuqori molekulyar og'irlikka ega bo'lgan spirtlar sintezi, sintetik benzin sintezi va boshqalar (so'nggi paytlarda SO gazi temir rudalaridan, temirni qaytarib toza temir olishda ham ishlatila boshlandi). Sintezida ham ko'p ishlatiladi.

Agar xom ashyo sifatida metan bo'lsa, u holda jarayon quyidagi qaytar reaksiyalarni ifoda etadi:



vaholanki $Q_1 > Q_2$

Hosil qilingan vodorodning konsentratsiyasi 95% ni tashkil qiladi. Quruq konvertirlangan gaz 2,5 % gacha saqlanadi. Metanni konversiyalash darajasi 0,9 ni tashkil qiladi.

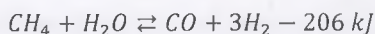
Odatda 1 m³ metanga 4 – 5 m³ bug' talab qilinadi. Bug'li konversiyaning rejimi harorat va bosimga bog'liq bo'ladi.

Quyida reaksiya zonasidan vodorodni bir vaqtning o'zida chiqarish bilan metanni konversiyalash rejimining tavsifi keltirilgan (6.1-jadval):

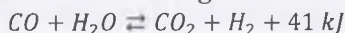
6.1-jadval.

Bosim, MPa	2,0
Harorat, °S	840
Bug': suv nisbati	2:1
Bug' metanli aralashmaning issish hararati, °S	430
Chiqish m ³ \ m ³	
Vodorod (100% li) ning	3,23
Qoldiq gazning	1,65

Konversiya usuli metanni suv bug'i yoki kislorod bilan oksidlanishiga asoslangan:



Keyin hosil bo'lgan CO ni suv bug'i bilan konversiya qilinadi.



Metanning suv bug'i bilan konversiyasi reaksiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Metan va CO konversiyalari kattalizator ishtirokida (uchun nikel, CO uchun temir, xrom, ruh xrom misli katalizatorlar qo'llaniladi) boradi.

Rux xrom misli katalizator qo'llanganda CO konversiyasi past haroratda (250-300 °S) boradi. Konversiyalangan gaz tar-

kibida qolgan CO ning miqdori 0,2 -0,4 % dan (hajm bo'yicha) oshmaydi. Bunday hollarda ko'pincha COdan tozalash uchun absorbsion usul o'rniga faqat metanlash-gidrogenlashdan foydalanish mumkin.

Yuqorida keltirilgan reaksiyalardan ma'lumki, olingan vodorod gazi toza emas, tarkibida 30 % gacha CO₂ 0,5-4 % gacha CO saqlaydi. Ozroq miqdor O₂ birikmalari bilan ifloslangan bo'ladi. Bu aralashmalar ammiak sintezida ishlatiladigan katalizatorni zaharlaydi. Shuning uchun ularni tozalash kerak bo'ladi.

Vodorodni begona aralashmalardan tozalashning turli usullari qo'llaniladi: a) qattiq sorbentlar bilan aralashmalarining adsorbsiyasi; b) suyuq sorbentlar bilan absorbsiyalanish; v) chuqur sovutish bilan aralashtirmalarni kondensatlash; g) katalitik gidrogenlash va boshqalar. a) usul bilan begona qo'shimchalar kam bo'lganda (C saqlovchi birikmalarda) qo'llaniladi; b) usul CO₂ va CO lardan tozalashda ishlatiladi; v) usul qimmatga tushganligi uchun hozirgi paytlarda ammiak ishlab chiqarishda qo'llanilmaydi (azotning boshqa birikmalari sanoatida qo'llanilmoqda); g) usul CO₂, CO va O₂ ning miqdori kam bo'lganda qo'llaniladi.

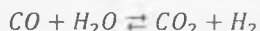
Metanni yuqori bosimda oksidli konversiyalash tizimi

Har qanday zamonaviy neftni qayta ishlash zavodlarida mavjud bo'lgan gidrokreking, gidrotozalash uskunalari faoliyati uchun H₂ ning ahamiyati katta. Neftni qayta ishlash zavodlarida H₂ asosan katalitik riforming jarayonida olinadi. Ayrim hollarda riforming jarayonidan hosil bo'lgan H₂ gidrogenizatsiya qiluvchi uskunalar uchun yetarli bo'lmaydi. Shu sababli quyidagi sxemaga asosan (1 sxema) «metan Q suv bug'i» konversiyasi asosida H₂ olinadi (1-rasm). Bu usulda boshqa usullarga nisbatan ko'proq H₂ sintez qilinib, kam energiya sarf qilinadi. Atrof-muhit uchun ham zararli chiqindilar chiqarilmaydi. Ushbu jarayon maxsus katalizatorlar bilan to'rtta bosqichda olib boriladi.

1. Konversiya. Metan va suv bug'i (H_2O) aralashtirilib, $800^{\circ}C$ ($1073^{\circ}K$) haroratda katalizatordan o'tkaziladi. Uglerod (I)- oksid va H_2 vodorod hosil bo'ladi:



2. Qo'shimcha konversiya. 1-bosqichdan hosil bo'lgan uglerod (I) – oksidga qo'shimcha tarzda suv bug'i aralashtiriladi. So'ngra $340^{\circ}C$ ($613^{\circ}K$) haroratda boshqa katalizatordan o'tkaziladi:



3. Gazlarni qismlarga ajratish. Hosil bo'lgan gazlar aralashmasidan H_2 ni ajratib olish uchun dietanolamin eritmasi yordamida ekstraksiya qilinadi.

4. Metanga aylantirish jarayoni. Yuqoridagi bu jarayonlardan tashqari metanga aylantirish bosqichli olib boriladi. CO , CO_2 oksidlari H_2 bilan aralashmasi ishlatilishida ba'zi bir qiyinchiliklar paydo qilgani sababli $420^{\circ}C$ ($693^{\circ}K$) haroratda katalizatordan o'tkaziladi:



Ba'zi bir holatlarda qayta ishlash korxonalarida bir oz og'irroq uglevodorodlar, jumladan, propandan foydalanish mumkin.

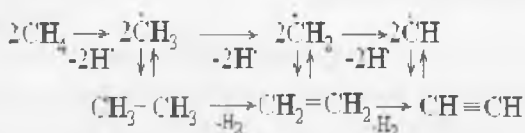
Uglevodorodlardan atsetilen olish

Metan va boshqa parafinlardan atsetilen olish uchun yuqori haroratda piroliz qilish jarayonidan foydalaniladi:



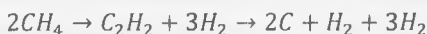
Ushbu reaksiyalar endotermik bo'lib, ularning muvozanati faqat $1000-1300^{\circ}C$ haroratda o'ng tomonga siljiydi. Biroq, sanoatga tatbiq qilishda jarayonni tezlashtirish uchun undan ham yuqori harorat kerak bo'ladi: metan uchun $1500-1600^{\circ}C$; suyuq uglevodorodlar uchun $1200^{\circ}C$.

Atsetilenning hosil bo'lish reaksiyasi radikal – zanjirli mexanizm asosida sodir bo'ladi. Metan va etanning piroliz jarayoni quyidagi ko'rinishga ega:



Hosil bo'lgan atsetilen tarkibida quyi parafinlar va olefinlardan tashqari, ozgina miqdorda benzol va atsetilen uglevodorodlari-metilatsetilen $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$, vinilatsetilen - $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$, diatsetilen $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$ va h.k. bo'ladi.

Yuqoridagi usul bilan atsetilen olishda oraliq reaksiyalar sodir bo'lishi natijasida atsetilen uglerod va vodorodga parchalanadi:



Parchalanishini kamaytirish uchun, 50% atsetilen hosil bo'lganda reaksiya kamerasidagi gazlarni suv bilan purkash kerak, natijada harorat kerakli haroratgacha pasayadi.

Uglevodorodlardan atsetilen olishda yuqori endotermik piroliz reaksiyalarining 4 turi mavjud:

1. Regenerativ piroliz. Bu jarayon olovga chidamli nasadkali pechlarda olib boriladi. Pechlar avval yoqilg'i gazlar bilan isitiladi, so'ngra qizitilgan nasadkalarga piroliz xom ashyosi yuboriladi.

2. Elektrokreking. Bu jarayon volt yoyli pechlarida olib boriladi, elektrodlar orasidagi kuchlanish 1000V. 1 t atsetilen olish uchun 13000 kVt soat elektr energiyasi sarf bo'ladi.

3. Gomogen piroliz. Bu piroliz jarayonida metanning kislorodli muhitda yonishi natijasida 2000°S haroratgacha qizdirilgan yoqilg'i gazlar oqimiga xomashyo kiritiladi.

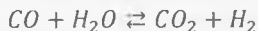
4. Oksidlanish pirolizi. Bu jarayon uglevodorodlarni ekzotermik yonishi reaksiyalari va endotermik piroliz reaksiyalari birgalikda bitta apparatda olib boriladi.

Uglevodorodlar pirolizining ushbu usullari sanoatda keng qo'llaniladi, lekin ular orasida eng tejamli oksidlanish pirolizi hisoblanadi. Bu usulni bafurja ko'rib chiqamiz.

Kislorod yetishmaganda va yuqori haroratda metanning yonishi quyidagi reaksiya asosida sodir bo'ladi:



U juda tez sodir bo'ladi va atsetilenning hosil bo'lishi kislorodsiz muhitda sodir bo'ladi. Shu yerda uglerod oksidi konversiyalanadi:



Tajribada taxminan 1/3 kislorod suv; 10-15% va 50-55% hosil bo'lishda sarflanadi.

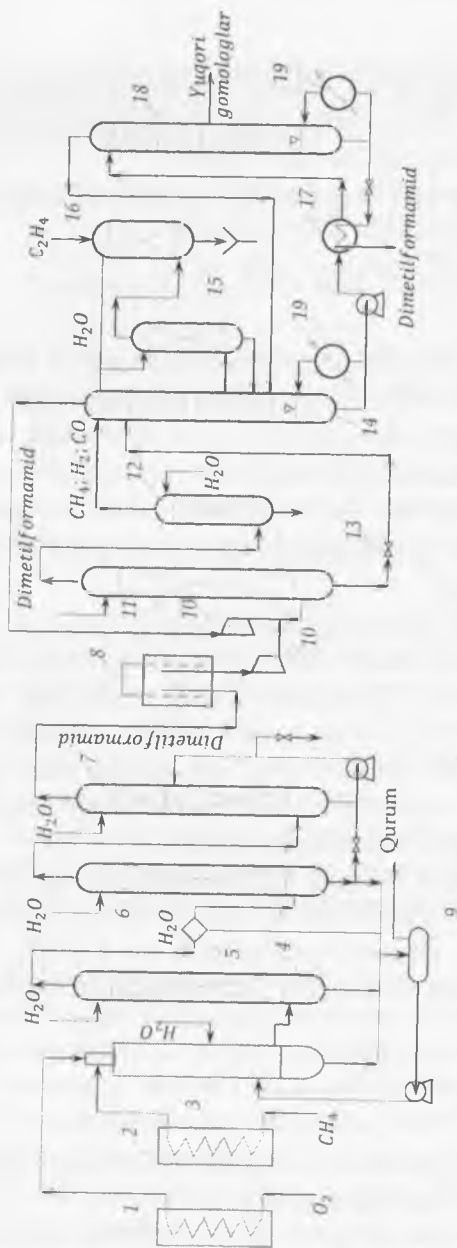
Jarayon avtotermik sharoitda sodir bo'lgani sababli, metanning parchalanishi uchun kerakli $\approx 1500^\circ\text{S}$ haroratni ushlab turishi uchun CH_4 va O_2 boshlang'ich hajmlari nisbati 100 : (60÷65) bo'lishi kerak. Metanning yonishi induksiya davri orqali sodir bo'ladi, bu induksiya davrining davomiyligi harorat va bosimga bog'liq. Metan-kislorodli aralashmalar uchun atmosfera bosimi va 600°S da induksiya vaqti ≈ 2 soat.

Piroliz natijasida hosil bo'lgan reaksiya gazlarining tarkibi murakkab bo'lib, faqat oksidlanish pirolizi, gomogen pirolizda 7-9% elektrokreking va regenerativ pirolizda esa 11-14% atsetilen hosil bo'ladi. Gazlarning asosiy komponentlari quyidagicha:



oksidlanish va gomogen pirolizda -26-27%; - 3-4%; atsetilen gomologlari esa 0,2-0,3% tashkil qiladi.

Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi 6.1- rasmda tasvirlangan.



6.1-rasm. Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi:

1,2-quvurli o'choqlar; 3-reaktor; 4-saja tutuvchi skrubber; 5-elektrofiltr; 6-sovutgich; 7-forabsorber; 8-gazgolder; 9- tindirgich; 10-kompressorlar; 11-absorber; 12-15-skrubberlar; 13-droselli ventil; 14,18-desorberlar; 16-olovni to'suvchi to'siq; 17-issiqlik almashtirgich; 19-qaynatgich.

Atsetilen metanolda, atsetonda (-70°S gacha sovutilganda), dimetilformamidda va N-metilpirrolidonda yaxshi eriydi. Dastlab, atsetilen sajada, so'ngra aromatik birikmalardan va atsetilen gomologlaridan ajratiladi, shundan so'ng tozalanadi. Tozalash bosqichli desorbsiya yo'li bilan amalga oshiriladi.

Kislorod va metan 1 va 2 quvurli o'choqlarda $600-700^{\circ}\text{S}$ da qizdiriladi va 3-reaktorga yuboriladi. U yerda piroliz jarayoni sodir bo'ladi, suv bilan purkalangandan keyin hosil bo'lgan gazlar 80°S haroratda reaktordan 4-skrubber orqali 5-elektrofiltrga keladi. U yerda sajada tozalanadi. So'ngra 6-sovutgichda suv bilan sovutiladi. Keyingi bosqichda gazlar 7-forabsorberda oz miqdordagi dimetilformamid yoki N-metilpirrolidon bilan yuviladi va 8-gazgolderga jo'natiladi. Reaktorning gidravlik zatvori va saja-ushlovchi apparatdan kelayotgan suv tarkibida 2-3% saja va smolalar yig'ib olinadi va yoqish uchun yuboriladi. Tindirgichdagi suv reaktorga qaytariladi, undan gazlarni purkab sovutishda qo'llaniladi, ortiqcha suv tozalashga yuboriladi. Shu tariqa, oqova suvlardan foydalanishning yopiq sistemasi paydo bo'ladi, ya'ni chiqindisiz texnologiya.

8-gazgolderga gaz 10-kompressor yordamida 1 MPa bosimgacha siqiladi, sovutiladi va separatsiya qilinadi. 11-absorberda dimetilformamid bilan yuviladi, yutilmagan gazlar (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) esa 12-skrubberdan o'tadi, u yerda suvli kondensat bilan yuvilganda ular bilan birga kelgan erituvchi ajratib olinadi.

Shundan so'ng gazni yoqilg'i yoki sintez-gaz sifatida qo'llash mumkin. 11-absorberdagi eritma atsetilen va uning gomologlaridan iborat, shuningdek ozgina CO_2 va boshqa gazlar aralashmasi ham bor. U 13-drossel ventildan o'tadi va birinchi bosqichli 14-desorberga keladi. Kubdagi bosimni 0,15 MPa gacha pasayishi va harorat 40°S ko'tarilishi natijasida eritmadagi atsetilen vakam eruvchan gazlar desorbsiyalanadi. Atsetilen harakatlana-

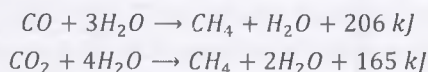
yotganda eritmadagi ni yuqoriga siqib chiqariladi, oz miqdordagi atsetilen va boshqa gazlar bilan birgalikda desorberning tepa

qismidan chiqib ketadi. Chiqish vaqtida suvli kondensat bilan yuviladi va erituvchidan xalos bo'ladi.

Konsentrlangan atsetilen 14-desorberning o'rta qismidan chiqariladi, 15-skrubberda suv bilan yuviladi va 16-olovni to'suvchi moslama orqali tashqariga chiqariladi. 14-desorberdagi kub suyugligi (tarkibida ozgina atsetilen va uning gomologlari) ikkinchi bosqichli 18-desorberga jo'natishdan avval 17-isitgichda isitiladi. Kubning 100°S gacha isitish natijasida eritma tarkibidagi barcha gazlar haydaladi, bunda kolonnaning o'rta qismidan atsetilen gomologlari chiqib ketadi, kolonnaning tepasidan atsetilen va uning gomologlari aralashmasi 1- chi bosqichli desorberga qaytariladi. Shu tariqa olingan atsetilenning tozaligi 99,0-99,5% teng. Qolganlari metilatsetilen va h.k.

Uglevodorodlarni bug'li konversiyalash katalizatorlari na faqat asosiy reaksiyalarni tezlashtiradi, balki suv bug'i bilan uglerodni gazifikatsiyalab koks hosil bo'lishni kamaytiradi.

Bug'li konversiyaning katalizatorlari faol komponent, promotorlar va tashuvchidan iborat. Hozirgi zamon katalizatorlarning faol kopONENTI bo'lib nikel hisoblanadi. Nikelga qaraganda palladiy, platina, radiy, ruteniylar samaraliroq komponentlardir, ammo ularga talab uncha katta emas, chunki ular ancha qimmatroq. Nikel tuzlarini oksidlarga aylantirish uchun tayyor katalizator 400 – 500 °C haroratgacha qizdiriladi. Vodorodni uglerod oksidlarining qo'shimchalaridan tozalash uchun metanlash reaksiyasi amalga oshiriladi:



Uglevodorodlarni bug'li katalitik konversiyalash usuli bilan vodorod ishlab chiqarish qurilmasining sxemasi quyidagi bosqichlardan iborat. Ular:

Xom ashyoni tayyorlash, uglevodorodlarning bug'li konversiyasi, uglerod oksidining konversiyasi va hosil qilingan vo-

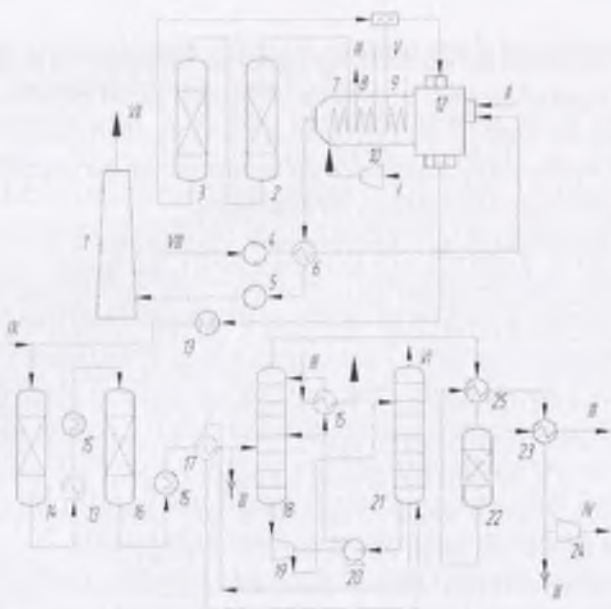
dorodni tozalash bloklaridir. Ko'pgina qurilmalar sxemalarining zarur bo'lgan elementi bug'ni va issiqlikni hosil qilish va ishlatish uchun bo'lgan jihoz. Qurilmalar tarkibiga ko'p hollarda xom ashyo va vodorodni siqish uchun kompressor qo'shiladi. Qurilmaning sxemasi 6.2-rasmda ko'rsatilgan.

Neft zavodidagi gaz kompressor yordamida 1,0 – dan 2,6 MPa gacha siqiladi, isitgich 7 da 300 – 400°S gacha qizdiriladi hamda reaktor 2 va 3 larga oltingugurtli birikmalardan tozalash uchun yetkazib beriladi. Tozalangan gazga aralashtirgich 11 da 400 – 500 °S gacha qizdirilgan suv bug'i qo'shiladi. Hosil qilingan bug' gazli aralashmani uglevodorodlar bug'li katalitik konversiyalanishiga yetkazib beriladi, uni o'choq 12 da 830 – 880 °S da va 2,0 – 2,5 MPa bosimda nikelli katalizator ustida olib boriladi. Reaksion naylarni o'choqning radiant seksiyasida 70 – 100 °S gacha isitilgan yonilg'i gazining yonishi hisobiga qizdiriladi. Yonish uchun havoni havo puflagich 4 yordamida issiqlik almash-tirgich 6 ga yetkazib beriladi, u yerda havo chiqib ketayotgan tutun gazlarining issiqligi hisobiga 300 – 400 °S gacha qizdiriladi va gorelkaga yuboriladi.

Tutun gazlari 950 – 1100 °S harorat bilan o'choqning radiant seksiyasidan konveksion seksiyaga o'tiladi, u yerda qozon utilizator 8 va bug' qizdirgich 9 bug'ni ishlab chiqarish va o'ta qizdirish uchun hamda xom ashyo isitgichi 7 o'rnatilgan.

Tutun gazlarini tutun yutgich 5 bilan yutib olib atmosfera-ga tutun nayi 1 orqali chiqarib yuboriladi. Umumiy kollektorga yig'ilgan konvertirlangan gaz issiqlik almashtirgich 13 ga yuborilib, 400 – 450 °S gacha sovutiladi.

So'ngra bug' gazli aralashmani temir xromli katalizator ustida uglerod oksidi o'rta haroratli konversiyasining birinchi bosqichi reaktor 14 ga yetkazib beriladi. CO konversiyasining birinchi bosqichidan keyin bug' gazli aralashmaning haroratini 260 – 230°S gacha avval issiqlik almashtirgich 13 da, so'ngra suv isitgich 15 da pasaytiriladi.



6.2-rasm. Neft zavodidagi gazning bug'li katalitik konversiyalab vodorod ishlab chiqarish qurilmasining sxemasi:

1 – tutunli nay; 2 – H_2S ni yutish reaktori; 3 – gidrogenlash reaktori; 4 – havo puflagich; 5 – tutun yutgich; 6 – issiqlik almashtirgich; 7 – xom ashyo isitgichi; 8 – qozon – utilizator; 9 – bug' qizdirgich; 10 – kompressor; 11 – aralashtirgich; 12 – bug' konversiyasi o'chog'i; 13 – issiqlik almashtirgich; 14 – CO ning o'rtacha haroratli konversiyasining reaktori; 15 – isitgichlar; 16 – CO ning past haroratli konversiyasining reaktori; 17 – K_2CO_3 eritmasini isitish uchun; 18 – CO_2 dan tozalash uchun absorber; 19 – turbina; 20 – nasos; 21 – regeneratori; 22 – metanirlash reaktori; 23 – sovutgich; 24 – H_2 ni siqish uchun kompressor; 25 – issiqlik almashtirgich;

I xom ashyo; II isitish gazi; III suv; IV vodorod; V bug'; VI karbonat angidrid; VII tutun gazlari; VIII havo; IX kimyoviy tozalangan suv.

Undan so'ng bug' gazli aralashma reaktor 16 ga rux misli katalizator ustida uglerod oksidi past haroratli konversiyasining ikkinchi bosqichiga kelib tushadi.

Konversiyadan keyin vodorod karbonat angidridni va ancha miqdorda reaksiyaga kirishmagan suv bug'ini saqlaydi. Issiqlik almashtirgich 15 va 17 larda 104 °S gacha sovutilgan bug' gazli aralashma CO_2 dan K_2CO_3 ning issiq eritmasi bilan absorber 18 da tozalashga yuboriladi. Gazni sovutganda va tozalash jarayonida suv bug'larining asosiy qismi kondensatsiyalanadi. Kondensiyalanish issiqligini suvni isitish uchun isitgich 15 da va K_2CO_3 ni isitish uchun issiqlik almashtirgich 17 da ishlatiladi.

Karbonat angidridni K_2CO_3 ning regeneratsiyalangan eritmasi bilan ikki bosqichda chiqarib yuboriladi (potash usuli). Birinchi bosqichda CO_2 ning asosiy qismini chiqarib yuborish uchun ancha issiq eritma absorberning o'rtasiga yetkazib beriladi (qo'pol tozalash). Tozalashning ikkinchi bosqichi absorberning yuqori qismida o'tkaziladi, u yerda issiqlik almashtirgich 15 da 60 – 80 °S gacha sovutilgan K_2CO_3 eritmasi yetkazib beriladi.

Uglerod (IV) – oksidi bilan to'yingan K_2CO_3 eritmasini turbina 19 ga yetkazib beradi, u yerda uning bosimi 2,0 dan 0,2 – 0,4 MPa gacha pasaytiriladi. So'ngra esa regenerator 21 ga uzatiladi. Bosim pasaytirish va issiqlik almashtirgich 17 da eritmani qo'shimcha isitish natijasida CO_2 eritmadan chiqarib yuboriladi va suv bug'lari bilan birga atmosferaga chiqariladi. CO_2 ni qo'llagan holda u kondensator – sovutgichda sovutiladi (sxemaga ko'rsatilmagan). Suv bug'larini chiqarib yuborgandan va sovutgandan so'ng uglerod (IV) – oksidi siqib iste'molchiga uzatiladi. Regeneratsiyalangan eritma turbina 19 va elektrodvigatel bilan harakatga keltiriladigan nasos 20 yordamida absorber 18 ga qaytarib yuboriladi. CO_2 ni chiqarib yuborganda keyin vodorodni issiqlik almashtirgich 25 da 300 °S gacha qizdiriladi va meta niralash uchun reaktor 22 ga yuboriladi. U yerda qolgan uglerod oksidlari metan hosil qilish bilan gidrogenlanadi. Metanirlash-

dan keyin vodorod avval issiqlik almashtirgich 25 da, so'ngra esa sovutgich 23 da 30 – 40 °S gacha sovutiladi.

Uglevodorodlarni konversiyalash reaktoridan oldin boshlang'ich bosim 2,3 - 2,5 MPa teng, oxirgi apparatdan chiqish joyida esa bosim 1,6 – 1,8 MPa ni tashkil qiladi.

Vodorodni tozalash va konsentrlash

Hozirgi vaqtda vodorod sifatini yaxshilashning uchta asosiy jarayonlari qo'llaniladi: qisqa siklli adsorbsiya (QSA); polimer membranalar orqali selektiv filtrlash; kriogin ajratish. Vodorodni ajratishning u yoki bu jarayonini tanlash uning iqtisodiy ko'rsatgichlariga hamda texnologiyasining ixchamligiga bog'liq bo'ladi.

QSA jarayoni adsorbentlarning ancha yuqori bo'lgan parsial bosimda gazli fazada past bosimga qaraganda ko'p miqdordagi qo'shimchalarni yutish qobiliyatiga asoslangan. Qo'shimchalar adsorberda ancha yuqori bo'lgan parsial bosimda adsorbsiyalanadi, so'ngra esa pastrog'ida desorbsiyalanadi. Vodorod bunda juda kam miqdorda adsorbsiyalanadi. Jarayon davriy va mahsulotli hamda xom ashyoli oqimlarni ta'minlash uchun shaxmat tartibida ishlaydigan bir nechta (4 dan 12 gacha) adsorber qo'llanadi.

QSA qurilmasidan tovar vodorod odatda xom ashyoning bosimiga deyarli teng bo'lgan bosimda olinadi. O'zining tabiati bo'yicha QSA ajratish xromatoggrafik, ya'ni eng yengil qo'shimchalar mahsulotlarda birinchi bo'lib, so'ngra – juda qattiq adsorbsiyalanadigan qo'shimchalar paydo bo'ladi. Bu holda potash usuli.

QSA jarayonining asosiy afzalliklari quyidagilardan iborat:

1) istalgan darajadagi qo'shimchalarni chiqarib yuborish imkoniyati mavjud;

2) tozaligi juda yuqori bo'lgan mahsulot (vodorod) olinadi, 99,999 % (jam) gacha.

Polimer membranalar orqali selektiv filtrlash vodorod va qo'shimchalar orasidagi o'tkazuvchanliklari farqiga asoslan-

gan va ikkita ketma – ket mexanizmni o'z ichiga oldadi: gazli fazaning komponenti avval membranada eritiladi, so'ngra esa u orqali filtrat tomoniga diffuziyalanishi kerak. Eruvchanlik birinchi navbatda membrananing kimyoviy tarkibiga, o'tkazuvchanligi esa uning strukturasiga bog'liq bo'ladi. Gazlar yuqori eruvchanligi va diffuziyaning yuqori tezligi tufayli yoki ikkovisi tufayli yuqori o'tkazuvchanlikka ega bo'lishi mumkin.

O'tkazuvchanlikning absolyut tezligi membrana turiga qarab o'zgaradi. Yuqori o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan gazlarga: vodorod, vodorod sulfid, karbonat angidrid kiradi, o'rtachaga esa metan, kislorod, pastiga esa azot kiradi.

Yuqori o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan gazlar, masalan, vodorod membrananing filtrat tomonida boyitiladi, ancha past o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan gazlar esa membrananing xom ashyoli tomonida sizib o'tadigan komponentlarning sarfi sababli boyitiladi. Membrana orqali xom ashyoli gazning mumkin qadar ko'p miqdori o'tganligi sababli filtrat oqimida o'tkazuvchanligi ancha past bo'lgan komponentlar nisbiy miqdorining oshishi sodir bo'ladi.

Shuning uchun yuqori tozalikdagi vodorodni ajratib chiqarish ajratishning ancha past to'liqligi bilan bog'liq bo'ladi va teskari.

Vodorod sifatini yaxshilash uchun membranalarning ikki turi qo'llaniladi: asimmetrik va tarkibiy. Asimmetrik membranalalar bitta polimer ikkita qatlamidan iborat. Bir qatlami – zich bo'lib unga ajralish sodir bo'ladi, ikkinchisi esa mexanik qatlamni ta'minlovchi taglikning mikrog'ovakli qatlami.

Tarkibiy membranalalar ikkita turli polimerdan tarkib topgan: filtrlaydigan polimer qoplama shaklida taglikning polimeriga surkaladi.

Kriogen jarayon (past haroratli ajratish) – xom ashyo komponentlarning qaynash haroratlaridagi farq (nisbiy uchuvchanlik) qo'llaniladigan jarayon. Vodorod uglevodorodlarga nisbatan yuqoriroq nisbiy uchuvchanlikka ega. Kriogen jarayonning

eng oddiy taʼbiri boʻlib, parsial kondensatsiyalanish hisoblanadi. Parsial kondensatsiyalanish jarayonida xom ashyo qoʻshimchalarining zarur boʻlgan miqdori xom ashyo oqimlarining sovushi hamda mahsulotlar va dumda hosil boʻlgan gazlarning alyuminiyli koʻpyoʻlli issiqlik almashtirgichlarda qizishi natijasida kondensatsiyalanadi. Jarayon uchun zarur boʻlgan sovutishni kondensatsiyalanayotgan suyuq uglevodorodlarni drosserlashda Djoul Tomson effekti hisobiga olinadi. Qoʻshimcha sovutish agar u talab qilinsa, tashqi sovutgichlarni yoki tovar vodorodning turbodetanderini qoʻllab amalga oshirishi mumkin.

Koʻrib chiqilgan uchta jarayondan QSA vodorodning zarur boʻlgan tozaligini va eksplutatsion sharoitlar oʻzgarganda uni ajratib chiqarish toʻliqligini saqlab turish qobiliyati uchun sanoatda keng tarqalgan.

Membranali sistemalar eksplutatsiya sharoitida juda ishonchli. Jarayon uzluksiz ishlash parametrlaridan baʼzi bir oʻzgarishlar qurilma toʻxtatishga sabab boʻla oladi.

Kriogen jarayon NQIZ da QSA yoki membrana jarayonlarga qaraganda ishonchsizroq boʻlib hisoblanadi, jarayonning oʻzi uchun (harakatlanuvchi qismlari koʻp boʻlmagan nisbatan murakkab emas), balki xom ashyo tayyorlashning zarurligi va odatda qayta ishlanadigan oqimlarning xilma-xilligi uchun.

Yuqorida aytib oʻtilganidek, xom ashyoni tayyorlash jarayonning ishonchliligini belgilaydi va uni tanlashda muhim, u qiymatga, eksplutatsion egiluvchanlikka va ishning oddiyligiga taʼsir qiladi. QSA jarayoni xom ashyo tayyorlashni eng kam talab qiladi. Ularning orasida eng yaxshisi vodorod ajratishning uchala jarayonlarining kombinatsiyasi hisoblanadi.

7-§. Etan pirolizi va etilen ishlab chiqarish

Organik sintez sanoatining xom ashyo bazasi alohida mamlakatlar va mintaqalarning yoqilgʻi-energetika balansi tuzilishi bilan uzviy bogʻliqdir! Ushbu balansda koʻmirning paydo boʻli-

shi o'z vaqtida kokskimyoviy zavodlarda kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda va atsetilen olishda xom ashyo bazasini shakllantirdi.

Energetika va transportning neft va gazdan qulay foydalanishga o'tilishi oqibatida atsetilen sanoatning aksariyat jarayonlarida neftkimyoviy etilen tomonidan siqib chiqarilsa, aromatik uglevodorodlar olish manbai kokskimyoviy ishlab chiqarish jarayonidan neftni qayta ishlash sanoatiga almashdi.

Shu sababli, organik sintez sanoatining zamonaviy taraqqiyot darajasi "neftkimyoviy" (*yoki, olefin*) sanoatning rivojlanganlik ko'rsatkichiga ko'ra baholanadi.

Hozirgi vaqtda etilen olish uchun asosiy xom ashyo sifatida to'yingan uglevodorodlar ishlatiladi. Etilen asosan quyuq va gaz holatidagi uglevodorodlarni piroliz qilinib olinadi. Bundan tashqari piroliz qilish uchun neftning qayta ishlashga olinadigan og'ir fraksiyalari (kerosin, ligroin, mazut, xom neft) xom ashyo sifatida ishlatiladi. Tabiiy uglevodorodli gazlarni piroliz qilishda faqatgina etan va propan fraksiyalari ishlatiladi.

Gazlardan etilen va propilen gaz ajratuvchi sexlarda piroliz jarayoni ikki xil usulda olib boriladi: absorbsion va past haroratda fraksiyalash.

Piroliz gazdan butan bilan -20°S da etan, propan etilen, propilenni yuttirilib absorbsiya jarayoni olib boriladi. To'yingan absorbentdan etan va etilen ajratib olinib (rektifikatsion kolonna), so'ngra maxsus ko'p tarelkali rektifikatsion kolonnada ular ajratib olinadi. So'ngra absorbentdan propan, propilen fraksiyalari haydalib, ularni ajratish uchun ko'p tarelkali rektifikatsion kolonnaga beriladi. Propan-propilen fraksiyasidan ajratilgan absorbent yana qayta jarayonga beriladi.

Past haroratli fraksiyalash usulida piroliz gazi 30-40 atm bosimi ostida sovutiladi. Sovutish darajasida barcha uglevodorodlar va vodorod (metandan tashqari) kondensatsiya holatiga kelishi kerak. Hosil bo'lgan kondensatdan etilen, propilen, etan, propan ko'p komponentli sistemalarni bir necha marta

rektifikatsiya qilish usuli bilan rektifikatsion kolonnalardan ajratib olinadi.

Turli xildagi uglevodorodlarni piroliz qilish usuli 700-1053 °S haroratda olib boriladi. Etilenni polimerizatsiyalash yuqori bosim ostida avtoklav tipidagi reaktorlarda va trubasimon avtoklavlarda olib boriladi.

Sanoatning turli sohalarida olefinlarga bo'lgan ehtiyojning keskin o'sishi natijasida, o'tgan asrning 90-yillariga kelib organik sintez jarayonlari uchun xom ashyo yetkazib berish ko'lami yiliga 100 mln. tonna (*shu jumladan, 50 mln. tonna etilen*)ga yetdi.

Organik sintez sanoatining ko'mir xom ashyosidan neft-gazli xom ashyoga va atsetilendan quyi olefinlarga o'tish davrlari va sur'ati turli mamlakatlarda turlicha amalga oshirildi.

O'tgan asrning 60-yillarida G'arbiy Yevropa, Yaponiya va sobiq ittifoqda sohaning xom ashyo bazasida quyi olefinlar paydo bo'lgan bo'lsa, AQSHda 20-30 yillardayoq neftni qayta ishlashda olingan kreking gazlar-etilen va propilen kimyo sanoatida atsetilen bilan birgalikda ishlatilgan. Biroq AQSHda quyi olefinlarni ishlab chiqarishning zamonaviy usuli – suv bug'i bilan termik piroliz qilish 40-yillariga kelibgina neftni qayta ishlash jarayonlaridan ajralib, etilen va propilen olishning sanoat miqyosidagi asosiy usuli bo'lib shakllandi.

Tez orada ko'p mamlakatlarda piroliz qurilmalari qad rostladi. Masalan, *Sobiq ittifoqda – Sumgiatda, Grozniyda, Kuybyshevda, Ufada, Saratovda, Orskda va shu kabilarda barpo etildi*. Ularda asosan, uglevodorodli xom ashyoni piroliz qilib olingan etilen va propilendan sintetik etanol, izopropanol va atseton ishlab chiqarila boshlandi.

Hozirgi vaqtda dunyoning yetakchi neft-kimyo sanoatida to'g'ri haydalgan benzinni quvvurli o'choqlarda suv bug'i yordamida termik piroliz qilish jarayoni keng tarqalgan bo'lib, uning yordamida ko'zlangan mahsulotlarni maksimal olish imkonini beradi.

Bunga tobora rivojlanib borayotgan etilen olish texnologik tizimining asosiy bo'g'inlarining doimiy takomillashishi oqibatida erishildi. Piroliz o'choqli bloklari konstruksiyalarini texnik taraqqiy ettirish asosiy mahsulotning maksimal chiqishiga va jarayon kechishini yanada qat'iy (harorat va bo'lish davriga ko'ra) sharoitlarda o'tkazishga qaratildi. Shu bilan birga qurilmalar ish unumdorligi oshirildi.

1955-yildan boshlab, gazlarni ajratishning absorbsion tizimlari o'rnini quyi haroratli fraksiyalash egalladi. Atsetilenli C_2-C_3 birikmalarni gidrirlash katalizatorlari yaratildi.

Piroliz jarayoni texnologiyasini takomillashtirish ishlari 1960-1970 yillarda quyidagi asosiy yo'nalishlarda amalga oshirildi:

- Piroliz o'chog'i xom ashyoni reaksiyon zonada qisqa muddatda bo'lishini ta'minlovchi konstruksiyalari yaratilib, ishlab chiqarishga tadbqiq etildi;

- O'txonada quvurlarni o'rnatishda gorizontaldan vertikalga o'tish;

- Piroliz mahsulotidagi issiqlikni kompressor uzatmalari uchun foydalaniladigan yuqori bosimli bug' olish bilan utillovchi **toblovchi-bug'latish apparatlarini** yaratish va ularni o'choqli bloklarga kiritish.

Natijada har bir etilen qurilmalarining quvvati yiliga 300 va undan ko'p ming tonna etilen ishlab chiqaradigan yirik quvvatlarga almashdi. O'tgan asrning 90-yillarida qurilmalar quvvati tuzilishi quyidagicha ko'rinish aks etdi: etilen ishlab chiqarish bo'yicha yiliga 100 ming t.gacha - 6 dona, 100 dan 200 ming t.gacha - 8 ta, 200 dan 300 ming t.gacha - 14 ta, 300 dan 450 ming t.gacha - 6 ta, 450 dan 680 ming t.gacha - 3 ta.

Yuqori haroratli katta quvvatli 820-840 °S harorat va kontakt davri 0,5-0,7 sekund bo'lgan piroliz jarayonining o'rta haroratli yiliga 60 ming tonna etilen ishlab chiqaruvchi 760-790 °S harorat va kontakt davri 1,0-1,5 sekund bo'lgan piroliz jarayoniga nisbatan afzalligi: benzin pirolizlanganda etilenning chiqishi

rektifikatsiya qilish usuli bilan rektifikatsion kolonnalardan ajratib olinadi.

Turli xildagi uglevodorodlarni piroliz qilish usuli 700-1053 °S haroratda olib boriladi. Etilenni polimerizatsiyalash yuqori bosim ostida avtoklav tipidagi reaktorlarda va trubasimon avtoklavlarda olib boriladi.

Sanoatning turli sohalarida olefinlarga bo'lgan ehtiyojning keskin o'sishi natijasida, o'tgan asrning 90-yillariga kelib organik sintez jarayonlari uchun xom ashyo yetkazib berish ko'lami yiliga 100 mln. tonna (*shu jumladan, 50 mln. tonna etilen*)ga yetdi.

Organik sintez sanoatining ko'mir xom ashyosidan neft-gazli xom ashyoga va atsetilendan quyi olefinlarga o'tish davrlari va sur'ati turli mamlakatlarda turlicha amalga oshirildi.

O'tgan asrning 60-yillarida G'arbiy Yevropa, Yaponiya va sobiq ittifoqda sohaning xom ashyo bazasida quyi olefinlar paydo bo'lgan bo'lsa, AQSHda 20-30 yillardayoq neftni qayta ishlashda olingan kreking gazlar-etilen va propilen kimyo sanoatida atsetilen bilan birgalikda ishlatilgan. Biroq AQSHda quyi olefinlarni ishlab chiqarishning zamonaviy usuli – suv bug'i bilan termik piroliz qilish 40-yillariga kelibgina neftni qayta ishlash jarayonlaridan ajralib, etilen va propilen olishning sanoat miqyosidagi asosiy usuli bo'lib shakllandi.

Tez orada ko'p mamlakatlarda piroliz qurilmalari qad rostladi. Masalan, *Sobiq ittifoqda – Sumgiatda, Grozniyda, Kuybyshevda, Ufada, Saratovda, Orskda va shu kabilarda barpo etildi*. Ularda asosan, uglevodorodli xom ashyoni piroliz qilib olingan etilen va propilendan sintetik etanol, izopropanol va atseton ishlab chiqarila boshlandi.

Hozirgi vaqtda dunyoning yetakchi neft-kimyo sanoatida to'g'ri haydalgan benzinni quvvurli o'choqlarda suv bug'i yordamida termik piroliz qilish jarayoni keng tarqalgan bo'lib, uning yordamida ko'zlangan mahsulotlarni maksimal olish imkonini beradi.

Bunga tobora rivojlanib borayotgan etilen olish texnologik tizimining asosiy bo'g'inlarining doimiy takomillashishi oqibatida erishildi. Piroliz o'choqli bloklari konstruksiyalarini texnik taraqqiy ettirish asosiy mahsulotning maksimal chiqishiga va jarayon kechishini yanada qat'iy (harorat va bo'lish davriga ko'ra) sharoitlarda o'tkazishga qaratildi. Shu bilan birga qurilmalar ish unumdorligi oshirildi.

1955-yildan boshlab, gazlarni ajratishning absorbsion tizimlari o'rnini quyi haroratli fraksiyalash egalladi. Atsetilenli C_2-C_3 birikmalarni gidrirlash katalizatorlari yaratildi.

Piroliz jarayoni texnologiyasini takomillashtirish ishlari 1960-1970 yillarda quyidagi asosiy yo'nalishlarda amalga oshirildi:

- Piroliz o'chog'i xom ashyoni reaksiya zonada qisqa mudatda bo'lishini ta'minlovchi konstruksiyalari yaratilib, ishlab chiqarishga tadbqiq etildi;

- O'txonada quvurlarni o'rnatishda gorizontaldan vertikalga o'tish;

- Piroliz mahsulotidagi issiqlikni kompressor uzatmalari uchun foydalaniladigan yuqori bosimli bug' olish bilan utillovchi **toblovchi-bug'latish apparatlarini** yaratish va ularni o'choqli bloklarga kiritish.

Natijada har bir etilen qurilmalarining quvvati yiliga 300 va undan ko'p ming tonna etilen ishlab chiqaradigan yirik quvvatlarga almashdi. O'tgan asrning 90-yillarida qurilmalar quvvati tuzilishi quyidagicha ko'rinish aks etdi: etilen ishlab chiqarish bo'yicha yiliga 100 ming t.gacha - 6 dona, 100 dan 200 ming t.gacha - 8 ta, 200 dan 300 ming t.gacha - 14 ta, 300 dan 450 ming t.gacha - 6 ta, 450 dan 680 ming t.gacha - 3 ta.

Yuqori haroratli katta quvvatli 820-840 °S harorat va kontakt davri 0,5-0,7 sekund bo'lgan piroliz jarayonining o'rta haroratli yiliga 60 ming tonna etilen ishlab chiqaruvchi 760-790 °S harorat va kontakt davri 1,0-1,5 sekund bo'lgan piroliz jarayoniga nisbatan afzalligi: benzin pirolizlanganda etilenning chiqishi

21-22 % dan 26 % ga, butadien -1,3 ning chiqishi 3,8-4,0 %dan 4,8% ga, benzolga ko'ra aromatik uglevodorodlar xom ashyo-ning 8 % idan 11 % ga o'sishi va suv bug'i ishlab chiqarishning 3 barobarga oshishidir!

Hozirgi vaqtda qattiq termik piroliz o'choqli bloklari texnik darajasini oshirish bo'yicha ishlar davom etmoqda.

Piroliz qurilmasi uchun xom ashyoni tanlaganda uglevodorodlarining turli sinflari duchor bo'ladigan o'zgarishlarning tavsifini hisobga olish kerak.

Normal alkanlamning pirolizida etan to'liq etilenga aylanadi, propan va butandan juda ko'p miqdorda etilen va propilen hosil bo'ladi. Uglerod atomlarining soni 4 dan ko'p bo'lgan alkanlardan 50 % etilen, propilen va butilenlar hosil bo'ladi. Izoalkanlarning pirolizida etilenning chiqishi kamroq, ko'p miqdorda gaz holidagi alkanlar, ayniqsa, metan hosil bo'ladi.

Arenlar pirolizning mo'tadil haroratiga chiqindi bo'lib hisoblanadi, qattiqroq haroratda esa sezilarli darajada koks va smolalar hosil qiladi. Sikloalkanlarning pirolizda ancha miqdorda butadien hosil bo'ladi (15% gacha).

Sanoatda piroliz qurilmalarida odatda gaz holidagi uglevodorodlar (etan, propan, butan va ularning aralashmalari) va suyuq neft fraksiyalar (to'g'ri haydalgan benzin aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyalash qurilmalaridan benzin-rafinat) qayta ishlanadi.

To'g'ri haydalgan benzin rafinatga qaraganda afzalliklarga ega, chunki unda asosan normal alkanlar bor, rafinatlarda esa 50% gacha izoalkan mavjud. Ko'p tonnali etilen qurilmasining xom ashyosi sifatida asosan benzinli fraksiyalar qo'llaniladi. Bu turdagi xom ashyoni qo'llash past alkanlar bilan bir qatorda qimmatbaho aromatik uglevodorodlarni, texnik uglerod va naftalinni ishlab chiqarish uchun xom ashyoni olishga imkon beradi.

Bir qator qurilmalarda xom ashyo sifatida uglevodorodlarning ancha og'irroq fraksiyalari bo'lgan dizelli fraksiya va vakuumli gazoylni dastlabki tozalashdan keyin qo'llaniladi.

Etilen uglevodorodlari C_nH_{2n} umumiy formulaga bo'ysunadigan gomologik qator hosil qiladi. Bu yerda $n \geq 2$ shartni qoniqtirishi kerak. Ularning gomologik qatori etilendan boshlanadi. Qo'llaniladigan olefinlarni ikki asosiy guruhga ajratish mumkin:

1) gazsimon yoki past haroratda qaynovchi olefinlar - etilendan pentengacha (C_2-C_5) bo'lgan uglevodorodlar:

$CH_2=CH_2$ etilen;

$CH_2=CH-CH_3$ propilen;

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ buten-1;

$CH_3-CH=CH-CH_3$ buten-2.

2) yuqori olefinlar - C_6 uglevodorodlar asosan $C_{12}-C_{18}$ gacha bo'lgan uglevodorodlar (asosan C_7-C_{15}).

Etilendan butengacha bo'lgan sharoitda gaz, pentenlardan boshlab (C_5-C_{10}) suyuq-rangsiz olefinlarning ba'zi bir xossalari 7.1-jadvalda keltirilgan.

7.1-jadval.

№	Olefinlar turi	Kondensatsiya harorati,	Kritik harorat,	Kritik bosim,	Havo bilan portlovchi aralashma hosil qilish chegarasi,
1.	Etilen	-103,7	9,9	4,95	3,0-32
2.	Propilen	-47,7	91,8	4,47	2,2-10,0
3.	Buten-1	-6,3	146,2	3,80	1,6-9,4
4.	Sis-buten-2	-3,7	157,0	4,02	1,6-9,4
5.	Trans-buten-2	+0,9	-	-	1,6-9,4
6.	Izobuten	-7,0	144,7	3,85	1,8-9,6
7.	n-penten	30-37	-	-	1,3-8,8
8.	Izopentenlar	20,1-38,6	-	-	1,3-8,8

Olefinlar suyuq bo'lib, ularning qaynash harorati uglerod atomlari soni va zanjir tuzilishiga bog'liq. To'g'ri zanjirli olefinlarning qaynash harorati:

$n - C_6H_{12} \dots\dots 63,5-68^\circ S;$	$n - C_7H_{14} \dots\dots 93,8-98,2^\circ S;$
$n - C_8H_{16} \dots\dots 121-126^\circ S$	$n - C_{10}H_{20} \dots\dots 170-175^\circ S$

Tarmoqlangan tuzilishli olefinlar to'g'ri zanjirli olefinlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lganligi sababli olefinlar organik sintezda xom ashyo sifatida muhim o'rinni egallaydi. Ulardan eng muhimlari etilen va propilen hisoblanadi.

Sanoatda olefinlar olishning asosiy yo'li bu neft fraksiyalari-ni yoki uglevodorod gazlarini parchalashdir.

Mahsulotlarning tarkibi va xossalari

Pirolizda piroliz gazi va suyuq mahsulotlar hosil bo'ladi.

Piroliz gazi vodorod, uglerod atomlarining soni 1 dan 4 gacha bo'lgan uglevodorodlar suv bug'i CO, CO₂, H₂S ning mikroqo'shimchalarini saqlaydi. Tozalash va gazni ajratish bloklarida zararli qo'shimchalar chiqarib yuboriladi, pirogazning quritilish va vodorod, metan, etan, etilen, propilen, propan, butilen-butadienli fraksiyalarga ajratilishi o'tkaziladi.

Etilen polietilen va polivinilxlorid (PVX)ni ishlab chiqarishga sarflanadi, keyin bu moddalarni plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Propilenni polipropilen kumol (izopropilbenzol), poliakrilonitril (tolalar olish uchun), propilen oksidi (penoplastlar ishlab chiqarish maqsadida poliuretanni olish uchun qo'llaniladi) va propilenglikollarning (yuvuvchi vositalar ishlab chiqarish uchun) ishlab chiqarilishiga yuboriladi. Propilen asosidagi oksospirotlarni ftalat (plastifikator)larni olishda qo'llaniladi. Butilen-butadienli fraksiyadan butadien-1,3 ajratib olinib bu modda sintetik kauchuk va elastomerlar sanoatida xom ashyo sifatida qo'llaniladi. Izobutilen yelim va butilli kauchukning ishlab chiqarilishiga sarflanadi. Ba'zi qurilmalarda ajratib olingan alkanlar – etan va propanni piroliz qilib xom ashyoga qaytarib yuboriladi.

Pirolizning suyuq mahsulotlari. Bu guruhga pirolizda hosil bo'ladigan C_5 va undan yuqori bo'lgan uglevodorodlar kiradi, odatdagi sharoitda ular suyuq holda bo'ladi. **Ba'zida pirolizning suyuq mahsulotlari piroliz smolasi deb ataladi.**

Piroliz suyuq mahsulotlarining miqdori [chiqishi xom ash-yoga % (mas)] asosan xom ash-yo turiga bog'liq bo'ladi, quyidagi ma'lumotlar buni ifodalaydi:

Etan	2-3
Propan	8-10
Butan	8-12
Yengil benzin (q.b-145 °S)	20-25
Kerosin-gazoylli fraksiya	35-40

Smolaning chiqishi piroliz haroratining pasayishida ham oshadi. Masalan, benzinning past haroratli (750 °S) pirolizida smolaning chiqishi 30-35% ni tashkil qiladi, yuqori haroratli (950 °C) esa 20-25% gacha pasayadi.

Pirolizning suyuq mahsulotlari ishlatiladigan xomash-yo va piroliz sharoitlariga bog'liq bo'lmagan holda taxminan bir xil uglevodorodli va fraksion tarkibga ega bo'ladi. Ularning tarkibi 10-15% alkadien, 10-15 % alken, 20-30% benzol, 10-15 % toluol hamda stirol va inden turidagi to'yinmagan birikmalar va sikloalkenlar-siklopentadien va boshqalar bo'ladi. Piroliz smolasining qayta ishlaniishi ikkita variant yoqilg'ili va kimyoviy bo'yicha amalga oshirilishi mumkin.

Yoqilg'i variantida smolaning ikkita fraksiyasining yengil va og'iri olinadi. Yengil fraksiyadan gidrogenlash bilan to'yinmagan uglevodorodlar chiqarib yuboriladi; tozalangan mahsulot gidrostabillangan benzin deb ataladi, oktan soni 78-80 punkt-ni tashkil qiladi va tovar avtobenzinining komponenti sifatida qo'llanilishi mumkin. Og'ir fraksiya qozonxona yoqilg'isiga yuboriladi.

Iqtisodiy nuqtai-nazaridan pirolizning suyuq mahsulotlarini qayta ishlashning kimyoviy sxemasi foydaliroqdir. Smola quyi-

dagi fraksiyalarga ajratiladi: q.b -70 °S , 70-130 °S ,130-190 °S, 190-230 °S, 230 °S dan yuqori q.b -70 °S bo'lgan fraksiyadan siklopentadien va izoprenni, 70-130 °S bo'lgan fraksiyadan benzol toluol va ksilollarni 130-190 °S dagi fraksiyalar polimerlab sintetik neft polimerli smola olinadi, bu smola tabiiy moylarning almashtiruvchisi sifatida qo'llaniladi. 190-230 °S dagi fraksiya naftalin olish uchun, 230 °S dan yuqoridagi fraksiya texnik uglerodni olish uchun xom ashyo sifatida qo'llanilishi mumkin. Pirolizning ba'zi bir qurilmalarida 70-190 °S dagi fraksiyani chuqur gidrogenlovchi qayta ishlab eng qimmatbaho aromatik uglevodorod bo'lgan benzolni olinadi.

Uglevodorodli xom ashyoning termik o'zgarishi

Neft kimyoviy sanoatida to'rtta uglevodorod: etilen, propilen, butadien va benzollar muhim ahamiyatga ega. Neftkimyoviy mahsulotlarining ko'p qismi shu moddalar asosida ishlab chiqariladi.

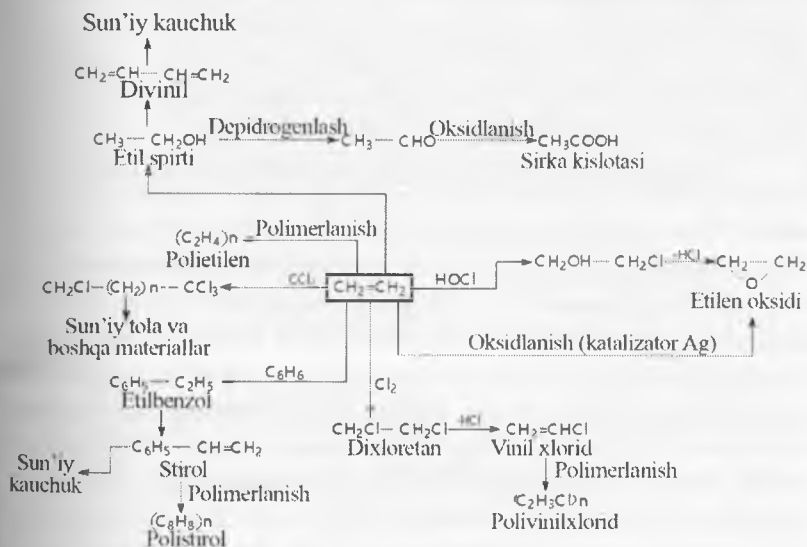
Ishlab chiqarish va iste'mol qilish ko'lamlari bo'yicha etilen birinchi o'rinni egallaydi. Etilen ishlab chiqarishning asosiy usuli – uglevodorodli xom ashyoni pirolizlashdir. 1980-yilda etilenni dunyo miqyosida ishlab chiqarish quvvati yiliga 60 mln. tonna, 1995-yilda esa bu ko'rsatkich yiliga 90 mln. tonnadan yuqori bo'ldi.

Etilenning ko'pgina qismi etilen oksidini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Ko'pgina rivojlangan mamlakatlarda etilenni katalitik oksidlab etilen oksidi olinadi. Eng ko'p ishlatiladigan katalizator-kumushli tashuvchi (tashuvchida kumush). Etilen oksidining asosiy miqdori (58 %) antifriz, poliefir tolalar va boshqa mahsulotlar olish uchun qo'llaniladigan etilenglikolning ishlab chiqarishda sarflanadi. Etilen oksidi molekulyar massasi katta bo'lgan glikollar, murakkab efirlar, etanolamin va sirt-faol moddalarni ishlab chiqarishda dastlabki material bo'lib hisoblanadi. Etilenni gidratatsiyalab butadien ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan etil spirti olinadi. Ammo bu usul butan va bu-

tilenlardan butadien hosil qilish usuliga qaraganda tejamliligi kamdir. Etil spirtining kelajakdagi ishlatilish yo'nalishi bo'lib oqsilli darmon-dorili konsentratlarni ishlab chiqarish hisoblanadi.

Hozirgi vaqtda propilenni dunyo miqyosida ishlab chiqarishi yiliga taxminan 30 mln. tonnani tashkil qiladi. Propilennning asosiy ishlab chiqarish usuli bu pirolizdir. Propilenni iste'mol qilish ko'amlari va ishlatilish sohalari to'xtovsiz kengaymoqda.

Etilenning neft-kimyosi sanoati miqyosida ishlatilishi



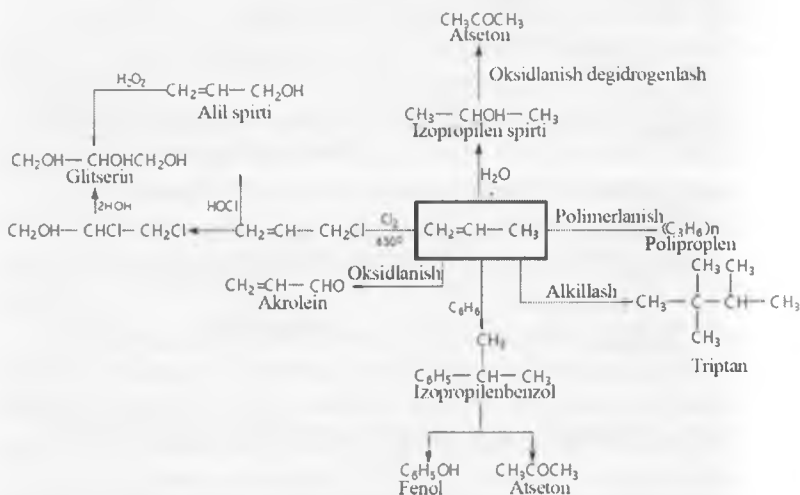
7.1-rasm. Etilenning neft-kimyo sanoatida qo'llanilishi.

Propilennning asosiy qismi polipropilen ishlab chiqarishiga sarflanadi. Propilen asosida olinadigan yana muhim mahsulot bu akrilonitril. Akrilonitril sintetik tola va kauchuk olish uchun monomerdir. Uning amaldagi yagona olinish usuli bo'lib propilenni oksidlovchi ammoniolizi hisoblanadi. Propilenni oksid xlorgidrinli usul bilan olinadi:

Etilbenzol va propilenning birgalikdagi oksidlanish usuli keng qo'llaniladi. Propilen oksidi poliuretanlar, propilenglikol, sirt-faol moddalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Propilenni sulfat kislotali gidrotatsiyasi bilan izopropil spiriti olinadi va u pergidrol, atseton, ikkilamchi alkilsulfatlar, gidrotormozli suyuqlik olishda qo'llaniladi. Propilenning ko'p miqdori butil spirtlarini ishlab chiqarishda sarflanadi, ular esa o'z navbatida plastifikatorlar (dibutilftalat), loklar, bo'yoqlar, erituvchilar olish uchun qo'llaniladi. Propilendan oksosintez yo'li bilan olingan moy aldegidi 2-etil-geksanoni olishda dastlabki modda bo'lib hisoblanadi. 2-etilgeksanol esa o'z navbatida plastifikatorlar va sintetik moylar olishda qo'llaniladi.

Propilenning neft sanoati miqyosida ishlatilishi



7.2-rasm. Propilenning neft-kimyxo sanoatida qo'llanilishi.

Termodinamika kimyoviy reaksiya sodir bo'lishining termodinamik ehtimolliги jarayonida Gibbsning erkin energiyasi kattaligining o'zgarishi bilan aniqlanadi. Reaksiya Gibbs energiyasining qiymati manfiy bo'lganda chapdan o'ngga qarab amal-

ga oshadi. Barcha uglevodorodlar uchun atsetilendan tashqari harorat oshishi bilan Gibbs energiyasi oshadi. Molekula qancha katta erkin energiya zaxirasiga ega bo'lsa, shuncha u beqaror bo'ladi, ya'ni barcha uglevodorodlarning (atsetilendan tashqari) termodinamik barqarorligi harorat oshishi bilan pasayadi. Alkanlar va sikloalkanlarning Gibbs energiyasi tez, alken va arenlarniki esa sekin oshadi.

Buning natijasida turli sinf uglevodorodlarining termodinamik barqarorligi bilan harorat orasidagi nisbati o'zgaradi: 227 °S gacha bo'lgan haroratda eng barqarorroq alkanlardir, yuqoriroq haroratda esa alken, alkadien va arenlardir. Demak, alkanlarni alkenlarga qayta ishlash uchun yuqori haroratgacha isitishning o'zi yetarlidir. Ammo alkenlar har qanday haroratda ikkilamchi reaksiyalarga, masalan, polimerlanishga beqarordir. Bundan tashqari, hatto nisbatan past haroratda termodinamik nuqtai nazardan uglevodorodlarning elementlarga parchalanishi mumkin bo'ladi. Shuning uchun sistemaning umumiy termodinamik muvozanati vaqt o'tishi bilan chuqur o'zgarishlar (vodorod, metan, smola, kokslarning hosil bo'lishi) sodir bo'ladigan tomonga siljiydi va vaqt sistemaning holatini belgilovchi asosiy parametrlardan biri bo'lib qoladi. Yuqori haroratli jarayonlar mahsulotlarining natijaviy tarkibi ma'lum darajada kinetik qonuniyatlar bilan aniqlanadi. Agar jarayonning maqsadi alkenlarning maksimal chiqishini ta'minlash bo'lsa, unda reaksiyani alkenlarning konsentratsiyasi eng yuqori bo'lgan paytda to'xtatish va sistemani oxirgi termodinamik muvozanatga yaqinlashishiga imkon bermaslik kerak.

Jarayonning kinetikasi va mexanizmi. Uglevodorodlarning termik reaksiyalari asosan radikal-zanjirli mexanizm bo'yicha amalga oshadi.

Alkanlar termik o'zgarishlarining radikal-zanjirli mexanizmi amerikalik kimyogar F.Rays tomonidan 1934-yilda taklif qilingan edi. Uglevodorodlarning yuqori haroratli reaksiyalari nazariy asoslarini yaratishda akademik N.N. Semyonov tomonidan

1958-yilda yaratilgan zanjirli reaksiyalarning umumiy nazariyasi katta ahamiyatga ega.

Molekulyar reaksiyalar katta ahamiyatga ega emas, ionli reaksiyalar esa termik gaz fazali nokatalitik jarayonlar sharoitida deyarli ishtirok etmaydi, chunki C-C bog'ning geterolitik parchalanishi $\approx 1200 \text{ kJ/mol}$ energiyani talab qilsa, gomolitigi esa $\approx 360 \text{ kJ/mol}$ ni talab qiladi. Geterolitik jarayonda energiyaning katta sarflari ionlarning elektro-statik o'zaro ta'sirini yengish zarurligi va ularning sol'vatlanmagan holatdagi barqaror emasligi bilan belgilangan.

Uglevodorodlarning termik parchalanishining radikal-zanjirli jarayoni barcha zanjirli jarayonlar kabi uchta bosqichdan iborat: zanjirni initsirlash, zanjirning davomi, zanjirning uzilishi.

Uglevodorodli xom ashyolarni pirolizlash tizimlari tahlili

Termodestruksiya jarayonlari orqali neft va neft mahsulotlarini issiqlik ta'sirida parchalanishi tushuniladi. Jarayonlar uch tipda o'tkaziladi:

1. Suyuq neft xom ashyosini yuqori bosim ostida (20-70atm) termokrekinglash (Visbreking).

2. Neft qoldiqlarini past bosimda termokrekinglash (kokslash).

3. Suyuq va gaz holatidagi neft xom ashyosi yuqori haroratda (450 °S dan 1200 °S gacha) piroliz qilish.

Uglevodorodlar termik parchalanishining qonuniyatlari ma'lum darajada termik kreking sharoitidan (470-540 °S) piroliz sharoitiga (700-1000 °S) o'tganda o'zgaradi. Harorat jarayon mexanizmiga va mahsulotlar tarkibiga ta'sir ko'rsatadi.

Piroliz va krekingda sodir bo'ladigan yig'indi reaksiyalarni quyidagi uchta guruhga bo'lish mumkin:

1) alkenlarning hosil bo'lishiga olib keladigan kreking va dehidrogenlanishining birlamchi reaksiyalari:

2) alkenlar o'zgarishining ikkilamchi reaksiyalari polimerlanish va kondensatsiyalanish:

3) piroglerod, vodorod va qisman atsetilen hosil bo'ladigan to'g'ridan- to'g'ri molekulyar parchalanish reaksiyalari.

Hosil bo'layotgan pirogazni uglevodorod xomashyosi tarkibiga bog'liqligi 7.2-jadvalda keltirilgan.

7.2-jadval.

Uglevodorod xomashyosi	Hosil bo'lish miqdori, % (massasiga nisbatan)			
	51,3	10,8	0,8	5,0
<i>n</i> - parafinlar	47,2	14,0	1,2	4,7
va undan yuqori monometilli parafinlar	12,5	27,1	11,4	2,0
Dimetilli parafinlar va undan yuqori	11,7	20,7	14,6	2,8
Alkilsiklopentanlar	20,5	11,5	1,9	4,5
Alkilsiklogeksanlar	26,2	6,1	0,4	9,6
Alkilbenzollar	4,0	9,2	-	0,3

Piroliz mahsulotlarini ishlab chiqarish va ishlatilishi

1985-yilga kelib dunyo miqyosida ishlab chiqarilgan umumiy etilenning 43 % AQSH va Kanada hissasiga; 36 % G'arbiy Yevropa hissasiga; 12 % Yaponiyaning hissasiga, qolgan 9 % esa boshqa davlatlar hissasiga to'g'ri keldi.

Bu davrga kelib, Argentina, Hindiston, Indoneziya, Meksika, Saudiya Arabistoni, Turkiya va Venesuellada quyi olefinlarni qayta ishlovchi yirik neftkimyo majmualarining barpo etilishi, etilen ishlab chiqarish sanoatining joylashuvi va quvvatlarining o'zgarishiga olib keldi.

Sanoatda etilendan quyidagi asosiy yo'nalishlarda foydalanildi: polietilen, polivinilxlorid, stirol, etilenglikol,

etanol, atsetaldegid, vinilatsetat, propion kislotasi, propion aldegidi.

Xorijda uning iste'moli 65-70 % plastik massalar ishlab chiqarishga, 10 % etilenglikol' (asosan antifriz) ishlab chiqarishga, 5 % sintetik tolalar ishlab chiqarishga, 10-15 % erituvchi va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Propilen polipropilen, akrilonitril, propilenglikol, atseton, izopropilbenzol, oligomerlar, izopropanol, oksospirtlar, allilatsetat, glitserin va shu kabilar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Xorijda umumiy etilenning 50,1 % polietilen, 12,3 % etilenoksidi va etilenglikol, 8,0 % etilbenzol, 18,5 % xlorvinil va 11,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga sarflanadi.

Propilen esa: 31,3 % polipropilen, 15,4 % akrilonitril, 8,4 % izopropilbenzol, 11,8 % propilen oksidi va propilenglikol hamda 33,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Sobiq ittifoqda umumiy etilenning 38,4 % polietilen, 17,4 % etanol, 7,6 % etilbenzol, 14,9 % xlorli hosilalar, 2,7 % atsetaldegid 13,7 % etilenoksid, 5,3 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga sarflanadi.

Xorijdagidan farqli o'laroq, etanol ishlab chiqarishga e'tibor qaratilishining boisi butadien-1,3 ning anchagina qismi sintetik etanol asosida amalga oshiriladi.

Propilen esa: 20,7 % fenol, 20,6 % akrilonitril, 16,7 % butanol, 6,5 % izopropanol, 13,7 % polipropilen, 8,2 % 2-etilgeksanol hamda 13,6 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Pirolizning sanoat qurilmalari murakkab ishlab chiqarish bo'lib, quyidagi seksiyalardan iborat: uglevodorodli xom ashyoning pirolizi; pirogaz kompressiyasi va tozalanishi gazlarga ajratish; piroliz smolalarini qayta ishlash.

Piroliz jarayoni xom ashyosining xossalari va mahsulotlarining chiqishi 7.3-jadvalda keltirilgan.

Ko'rsatkich	Gazli xom ashyoning pirolizi			Suyuq xom ashyoning pirolizi		
	Etan	Propan	Butan	Benzin	Yengil gazoyl	Vakuum gazoyl
Xomashyo						
Tozaligi, %	95,2	98,2	97,0	-	-	-
Zichligi,	-	-	-	0,713	0,832	0,870
Qaynash chegarasi °C	-	-	-	32-171	232-327	300-358
Xomashyo aromatik uglevodorodlarning miqdori%(mas)	-	-	-	7	24	28
Mahsulotlarning chiqishi, % (mas)						
Quruq gaz	8,4	33,2	33,2	21,6	19,2	14,2
Etilen	48,0	36,7	31,6	31,3	26,0	23,0
Propilen	2,1	14,0	17,8	12,1	9,0	13,7
Butilenlar	1,1	3,1	2,4	2,8	2,0	4,9
Butadien	-	-	1,7	4,2	4,2	6,3
Benzin(C ₆ -204 °C)	1,7	5,0	10,3	22,0	20,6	16,9
Og'ir smola (>204°C)	-	-	-	6,0	19,0	21,0
O'zgarmagan xom ashyo	38,7	8,0	4,0	-	-	-
Jami:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Jarayon vazifasi — tarkibida ko'p miqdorda alkenlar: etilen, propilen va butilenlar saqllovchi uglevodorodli gaz olish. Jarayonda etilenning chiqishi eng katta bo'lganligi uchun piroliz qurilmalari ko'p hollarda etilen qurilmalari deb ataladi. Alkenlar bilan bir qatorda piroliz smolasi olinadi, u neft kimyosi uchun aromatik uglevodorodlar: benzol, toluol, ksilollarning qimmatbaho manbasi bo'lib hisoblanadi. Piroliz neftni qayta ishlash termik jarayonlarning eng qat'iysi sanaladi. U 750-900 °S haroratda o'tkaziladi.

Piroliz-neft kimyosining bazaviy jarayoni bo'lib hisoblanadi, uning asosida neft kimyosining sintezi uchun ishlatiladigan monomerlarning 75% ga yaqini olinadi. Odatda, piroliz qurilmalari neft kimyoviy korxonalarida yoki neftni qayta ishlash va neft kimyosining qo'shma korxonalarida qurilmoqda.

Piroliz jarayoni reaksiyalari

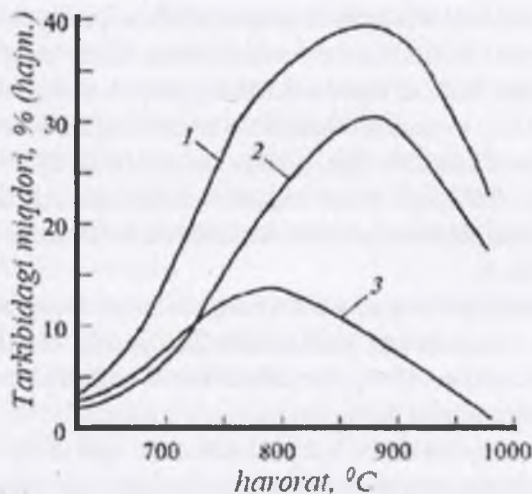
Neft va gaz ko'rinishidagi xom ashyolarni termik krekinglashni, yana bir ko'rinishi piroliz deb atalib, u termik krekingning yuqori haroratda o'tkaziladigan formasidir. Tarkibi ko'p miqdordagi to'yinmagan uglevodorod gazlarini olish uchun jarayon asosan 670 dan 1200 °S gacha bo'lgan haroratlarda amalga oshiriladi. Odatda piroliz qurilmasi birinchi navbatda etilen olish qurilmasi deb ham ataladi. Jarayon propilen, butadien va atsetilenni maksimum chiqishiga yo'naltirilishi mumkin. Piroliz gazlari bilan bir qatorda kam miqdorda suyuq mahsulot – smolalar hosil bo'ladi. Smolalar tarkibi asosan ko'p miqdordagi monosiklik (benzol, toluol, ksilollar) va polisiklik (naftalin, antratsen va boshqalar) aromatik uglevodorodlardir.

Pirolizning asosiy parametrlari bo'lib harorat, muloqot davri, bosim hisoblanadi. Muloqot davri deganda piroliz jarayonining davomiyligi tushuniladi. U yoki bu parametrlarning tanlanishi qurilmada qanday xom ashyo qayta ishlanishiga va oxirgi mahsulotlar qanday nisbatda olinishi kerakligiga bog'liq bo'ladi. Xom ashyoning har qaysi turi uchun harorat va jarayon davo-

miyligining optimal uyg'unlashuvi mavjud. Masalan, 900 °S dagi etilenning maksimal chiqishi muloqot vaqti 0,08 gacha 1000 °S da esa 0,01s vaqtga to'g'ri keladi.

7.3-rasmda propanni pirolizlaganda olefinlar (etilen va propilen) chiqishining haroratga bog'liqligi grafigi keltirilgan.

Molekulada vodorodning miqdoriga binoan gazning eng katta chiqishini (minimal koks hosil bo'lishda) gaz haydash xom ashyo-etan, propan, n-butan ta'minlash mumkin. Suyuq xom ashyodan gazning eng katta chiqishini qaynash oxirining past haroratiga ega bo'lgan parafin asosli benzin beradi.



7.3-rasm. Propan pirolizining gazida olefinlar miqdorining haroratga bog'liqligi.

1-jami olefinlar; 2-etilen; 3-propilen.

Zichlashish reaksiyalarining rolini pasaytirish uchun pirolizni maksimal past piroliz qurilmalarida quvvurli o'choqdan chiqishdagi bosim 0,2-0,25 MPa ni tashkil qiladi. Yuqori bosimning salbiy ta'sirini pasaytirish uchun piroliz o'ta qizdirilgan suv bug'i ishtirokida olib boriladi. O'ta qizdirilgan suv bug'ini

yetkazib berish bilan uglevodorodli xom ashyoning parsial bosimi rostlanadi. Xom ashyoni suv bug'i bilan suyultirish alken molekulalarining o'zaro to'qnashish ehtimolligini va zichlanish reaksiyalarning roli pasayadi. Gaz holdagi xom ashyo va suyuqlantirilgan gazlarning pirolizida xom ashyoga nisbatan 10-20% gacha suv bug'i qo'shiladi.

Oxirgi yillarda atsetilen, smolaning og'ir qismi va koksning chiqishi kamayishi bilan bir vaqtda etilen chiqishining oshishiga ko'maklashuvchi vodorod ishtirokida uglevodorodli xom ashyoning texnologiyalari ishlab chiqilgan. Ammo afsuski, vodorodning mavjudligi xom ashyoli aralashma hajmining bir vaqtning o'zida oshishi bilan propilenning chiqishini pasaytiradi.

Koks hosil bo'lishining kamayishiga koks to'planish ingibitorlarini qo'llash ko'maklashadi. Ingibitorlarni qo'shish piroliz o'choqlarining to'xtovsiz ishlash davomiyligini 3000 va undan ortiq soatgacha oshirishga, piroliz haroratini 920-950 °C gacha ko'tarishga, suv bug'i bilan suyultirish darajasini pasaytirishga imkon beradi. Koks to'planish ingibitorlari sifatida kaliy karbonat qo'llaniladi.

Piroliz orqali olingan etilen polimerlar, etilspirt va etilen oksidi ishlab chiqarishga yuboriladi. Jarayonda hosil bo'ladigan propilen asosan polipropilen, akrilonitril va butadien ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Piroliz jarayoni xom ashyosi sifatida uglevodorodli gazlar, yengil benzin fraksiyalari, gaz kondensatlari, katalitik reforming rafinatlari, kerosin va gazoyl fraksiyalari xizmat qiladi. So'ngi yillarda neft va neft qoldiqlari pirolizi bo'yicha tadqiqotlar o'tkazilmoqda. Jarayon xom ashyoni tanlash bilan piroliz maqsadi aniqlanadi. Piroliz mahsulotlar chiqishi xom ashyo sifatiga va qurilma texnologik rejimiga bog'liqdir. Etanning pirolizida etilenning chiqish miqdori ko'p bo'ladi. Xom ashyo og'irlashi bilan etilen chiqishi kamayadi va bir vaqtda piroliz smolasi va koks chiqishi ortadi. Jarayon haroratini oshirish va reaksiya vaqtini kamaytirish orqali etilen chiqishi ko'payadi. To'yinma-

gan uglevodorodlar chiqishini oshirish va koks hosil bo'lishini kamaytirish uchun Reaktsion aralashmaga turli qo'shimchalar beriladi, masalan: suv bug'i, vodorod, metan yoki vodorod-metan aralashmasi.

Pirolizning turli ma'lum variantlari mavjud: qattiq issiqlik tashuvchili, o'ta qizdirilgan suv bug'ida, elektrorazryadli naylarda, kuchlanish yo'ylarida, katalizatorli tizimda hamda sanoatda keng tarqalgani quvurli o'choqlarda o'tkaziladigan pirolizdir.

Zamonaviy piroliz qurilmalarining asosiy mahsulotlari 99,9% (mass.) tozalikdagi etilen, 99,9% (mass.) tozalikdagi propilen, tarkibi 30 – 40% (mass.) butadiendan iborat butan-butadien fraksiyasi, 25 – 30% (mass.) izobutelin va 15 – 30% (mass.) n-butilen va piroliz smolasi hisoblanadi. Piroliz smolasi turli variantlar bo'yicha fraksiyalarga haydaladi, ya'ni undan aromatik uglevodorodlar, benzin va qoldiq olinadi.

Etan va propan piroliz qilinganda tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, haqiqatdan ham bosim oshirilishi to'yinmagan gaz ko'rinishli reaksiya mahsulotlaridan hosil bo'lgan suyuq polimerlar chiqishi ortadi.

Boshlang'ich xom ashyo tarkibida metan miqdori - piroliz natijalari tahliliga ko'ra ijobiy ta'siriga egadir.

Piroliz o'choqlari konstruksiyasi neftni qayta ishlash zavodlarida qo'llaniladigan o'choqlardan deyarli farq qilmaydi. Asosan ikki kamerali, ikki tomonlama qizdiriladigan yon ekranli vertikal o'choqlar hamda radiant – konveksiya tipdagi o'choqlardan keng foydalaniladi. Piroliz jarayoni maqbul (optimal) sharoiti reaksion davrning qisqaligi va yuqori harorat hisoblanadi. Mahsulotning reaksiya zonasida o'rtacha bo'lish vaqti 0,7– 1,5 sekundni tashkil etadi. Qisqa vaqtli to'qnashuvni ta'minlash uchun zmeevik quvurlarida bug' harakatning yuqori tezligi talab etiladi. Etan va propan pirolizida amaliy ma'lumotlarga ko'ra gaz tezligi o'choqqa kirishda 10–17 m/s ni tashkil etsa, chiqishda 150 – 200m/s ga etadi. Bunday yuqori tezlik zmeevik uzunligi bo'ylab bosimlar farqi katta bo'lmasligi kerak. Zmeevikli o'choq-

da odatda bosimlar farqi 0,7 – 2 at. ni tashkil etadi. Oshirilgan bosim zararli ta'sirini kamaytirish uchun o'choq quvurlariga, xom ashyoga nisbatan kamida 10 % mass. suv bug'i beriladi.

Uglevodorod xom ashyosini yuqori haroratlarda (800-860 °S) termik parchalanish (kreking) jarayoni piroliz deyiladi. Uglevodorodlarning termik parchalanishi murakkab jarayon bo'lib, ketma-ket va parallel tarzda boruvchi ko'plab elementar kimyoviy reaksiyalarni o'z ichiga oladi.

Piroliz jarayonida boradigan kimyoviy reaksiyalarning mexanizmi yetarli darajada murakkab va ularning murakkablik darajasi, piroliz uchun olinadigan uglevodorodlarning molekulyar og'irligi va konversiya darajasining ortib borishi bilan ortadi.

Piroliz jarayonida boradigan reaksiyalarni ikki bosqichga bo'lish mumkin.

Birinci bosqichda radikal zanjirli mexanizmga ega bo'lgan, xom ashyo komponentlarining parchalanish reaksiyalari boradi. Bunda vodorod, metan, etilen va xom ashyo komponentlaridagi kabi yoki nisbatan qisqaroq uglerod zanjiriga ega bo'lgan olefinlar singari mahsulotlar hosil bo'ladi.

Ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan mahsulotlar ishtirokida, nisbatan murakkab mexanizmga ega bo'lgan, ikkilamchi reaksiyalar boradi. Bunda diolefinlar, benzol, atsetilen, yuqori molekulyar smolalar, koks singari mahsulotlar hosil bo'ladi.

Piroliz jarayoni issiqlik yutilishi bilan boradi. Etan fraksiyasi uchun (reaksiyaga kirishgan xom ashyoga) piroliz reaksiyasining issiqligi *900 kkal/kg* ni tashkil etadi.

Etil radikallaridan etilen, etan, butan va vodorod hosil bo'ladi.

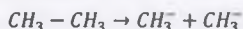
Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomlaridan vodorod atomlarining ajralish tezligining nisbatini (1, 2, 10) va parafin molekulasidagi atomlar sonini hisobga olgan holda, dastlabki bosqichda oddiy uglevodorodlarning piroliz mahsulotlari tarkibini yetarli darajada aniqlik bilan oldindan aytish mumkin.

Quyida etanning pirolizida boradigan asosiy o'zgarishlari-ning tenglamalari keltirilgan:

Birlamchi reaksiyalar:	Ikkilamchi reaksiyalar:
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ $2C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + 2CH_4$ $2C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + 2H_2$	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_6 + H_2$ $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$ $C_2H_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_2H_5$ $C_6H_5 - C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$ $C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$

Birlamchi reaksiyalarning mahsulotlari ko'p miqdorda to'planganda va ularning konsentratsiyasi yetarli darajada yuqori bo'lganda, ikkinchi bosqich reaksiyalarining ahamiyati ortadi. Birinchi va ikkinchi bosqich reaksiyalari o'rtasida vaqt bo'yicha tafovut mavjud, shuning uchun, asosiy komponentlarni maksimal darajada saqlab qolish maqsadida, reaksiya aralashma keskin sovutiladi, bu jarayon piroliz gazini toblash deyiladi.

Radikal zanjirli mexanizm bo'yicha asosan uglevodorodlarning degidrogenlanish va erkin radikallar hosil qilib uglerod zanjirini uzilish reaksiyalari boradi. Misol uchun:



Erkin radikallar parchalanish va qayta tiklanish xususiyatiga ega bo'ladi.

Metil radikallarining o'z-o'zidan parchalanishi natijasida metan, etan, etilen va vodorod hosil bo'ladi.

Piroliz jarayoniga texnologik parametrlarning ta'siri

Har bir uglevodorod parchalanganda, faqat ungagina xos bo'lgan mahsulotlarni beradi, bu piroliz jarayoni parametrlariga ham bog'liq bo'ladi. Xom ashyoning belgilangan tarkibida

piroliz mahsulotlarining chiqishi va hosil bo'lgan aralashma-ning tarkibi, o'zaro bog'liq bo'lmagan uch parametrlarning funksiyasi hisoblanadi:

- xomashyoning konversiyasi darajasi-H (yoki jarayonning qattiqligi-S),

- harorat – T, K,

- uglevodorodlarning parsial bosimi P_u , kgf/sm².

Konversiya darajasi (yoki jarayonning qattiqligi) harorat va xom ashyoning reaksiya hududida bo'lish vaqti (o'zaro ta'sir etish vaqti - t) ning funksiyasi hisoblanadi.

T va P_u ning parametrlari piroliz jarayonining selektivligini belgilaydi. Selektivlik darajasi deganda asosiy mahsulotlar (etilen) chiqishining, kam ahamiyatli mahsulotlar (metan, etan, C₅ fraksiya va boshqalar) chiqishiga nisbati tushuniladi.

T ning qiymatining ortishi va P_u ning kamayishi bilan selektivlik darajasi ortadi.

Uglevodorodlar termik jihatdan beqaror birikmalar hisoblanadi. Qizdirish jarayonida ular nisbatan yengil birikmalar hosil qilib parchalanadi, bunda reaksiyaning so'nggi mahsulotlari uglerod va vodorod hisoblanadi.

Piroliz jarayonida yuqori miqdorda olefinlar olishning termodinamik imkoni alohida uglevodorodlarning, yuqori haroratlarga qizdirish jarayonida termik barqarorligining turlicha bo'lishiga asoslangan.

650 °S gacha bo'lgan haroratlar oralig'ida xomashyoning boshlang'ich komponentlari, 650-900 °S oralig'ida – olefinlar, 900-1050 °S oralig'ida atsetilen uglevodorodlari, 1050 °S dan yuqori haroratlarda – uglerod va vodorod yuqori barqarorlikka ega. Keltirilgan chegaralar ma'lum darajada shartli hisoblanadi.

Radiant zmeevikning uzunligi bo'yicha haroratlarning taqsimlanishi, piroliz natijalari uchun katta ahamiyatga ega. Harorat egri chizig'ining shakli, reaksiyaga kirishuvchi oqimning piroliz zonasining so'nggi (oqim yo'nalishi bo'yicha) uchdan bir qismi davomidagi haroratlar farqining, umumiy piroliz zonasi-

dagi haroratlar farqiga nisbati sifatida qabul qilinadigan, profil omili bilan tavsiflanadi. Harorat egri chizig'ining to'g'ri chiziqli shakli uchun profil omili 0,33 ga teng, botiq egri chiziq uchun u bu qiymatdan ortiq, qabariq egri chiziq uchun u bu qiymatdan kam bo'ladi.

Boshqa sharoitlar bir xil bo'lganda, harorat egri chizig'ining qabariq shakli etilen va aromatik uglevodorodlar chiqishining ortishiga, botiq shakli esa, odatda, nisbatan yuqori molekulyar olefinlar – propilen, butilen, butadien chiqishining ortishiga yordam beradi.

Harorat profilini tartibga solish yordamida ma'lum chegaralarda piroliz mahsulotlari tarkibini o'zgartirish mumkin (zonalar bo'yicha tartibga solish).

Pirolizda hosil bo'ladigan koks bir xil tuzilishga ega bo'lmaydi va jarayonning sharoitlariga qarab, tuzilishi va fizik xossalari bo'yicha farqlanuvchi bir qator kokssimon mahsulotlar hosil qiladi. Geometrik shakli va tuzilishiga bog'liq holda ularni uch sinfga bo'lish mumkin:

1 - pirouglerod (anizotrop koks) tartibli strukturaning qatlamlari ko'rinishida hosil bo'ladi;

2 – tolasimon uglerod iplar yoki ignalar ko'rinishida bo'ladi;

3 – qurumsimon izotrop koks sferik shaklga yaqin bo'lgan zarrachalardan tashkil topadi.

1 turdagi koksning hosil bo'lish tezligi 2 va 3 turlardagi koksning hosil bo'lish tezligidan bir darajaga past bo'ladi.

Radiatsion zmeeviklarda koks qatlamining hosil bo'lishini kamaytirish yo'llarini konstruktiv-mexanik va texnologik usullarga bo'lish mumkin.

Konstruktiv-mexanik usullar quyidagilardan iborat:

1. Zmeevik quvurlari yuzasini to'g'rilash uchun unga mexanik ishlov berish.

2. Tarkibida yuqori miqdorda xrom va nikel bo'lgan issiqlikka bardoshli po'latlardan foydalanish.

3. Ichki yuzalarni maxsus himoya qatlamlari bilan qoplash (alyuminiy birikmalari asosidagi plenklar).

4. Qayta ishlanadigan xom ashyo va jarayonning vazifalaridan kelib chiqib turli turdagi zmeeviklarni qo'llash.

Texnologik usullar quyidagilardan iborat:

1. Zmeevikni qizdirishning optimal harorat profilini tashkil etish.

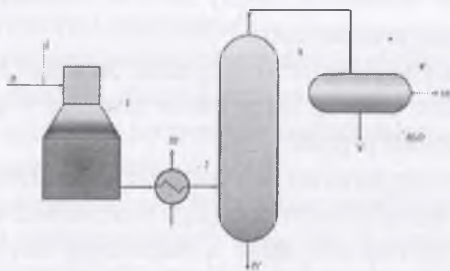
2. Zmeevik quvurlarining balandligi bo'yicha haroratlar farqini pasaytirish.

3. Xom ashyoga maxsus ingibirlovchi qo'shimchalar qo'shish.

Suv bug'i bilan suyultirish hisobiga piroliz xom ashyosining parsial bosimini kamaytirish.

Etilen ishlab chiqarishning Shell firmasi usuli

Shell firmasi usuli bo'yicha yengil neft fraksiyalarining pirolizlanishi o'tkir suv bug'i ishtirokida amalga oshiriladi (7.4-rasm).



7.4-rasm. Shell firmasi usuli bo'yicha etilen ishlab chiqarish sxemasi:

1-quvurli o'choq; 2-sovutish tizimi; 3-fraksiyalash kolonnasi;
4-suv ajratkich;

Oqimlar: I o'ta qizdirilgan suv bug'i; II yengil gazoyl fraksiyasi;
III yuqori bosimli bug'; IV mazut; V drenaj; VI qayta ishlash uchun ajratishga.

Xom ashyo gazoyl quvurli o'choqda 400 °S gacha qizdirilib, deyarli to'liq bug'lanadi. Bug'lar kolonnada ajratilib, qoldiq kolonnaning tubidan yoqilg'i sifatida chiqarib olinadi.

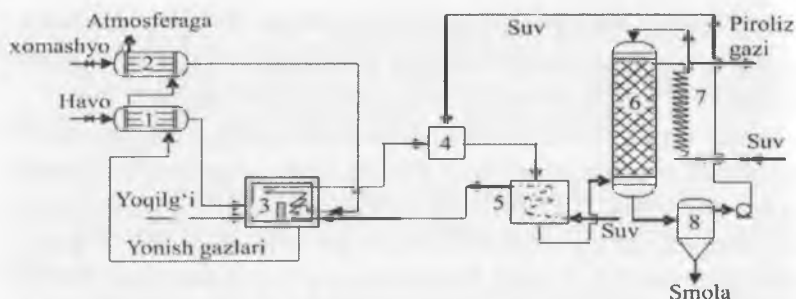
Asosiy fraksiya esa kolonna yuqorisidan chiqarilib, qurilmaning piroliz blokiga yuboriladi. Piroliz bloki quvurli o'chog'ining ilon izli quvurlari ichki devorlarida koks hosil bo'lishining oldini olish maqsadida uglevodorodli xom ashyoga 600-700 °S gacha qizdirilgan suv bug'i bilan birgalikda o'choqqa uzatiladi. O'tkir suv bug'i piroliz o'chog'ida kokslanishini kamaytirish bilan 1 qatorda gazning parsial bosimini kamaytirib, olefinlarning ikkilamchi reaksiyalari kechishining oldi olinadi. Quvurli o'choqda xom – ashyoning turi va tabiatiga ko'ra piroliz haroratiga qadar qizdirilib muayyan vaqt oralig'ida piroliz reaksiyalari amalga oshadi. Quvurli o'choq o'z navbatida reaksion kamera, reaktor vazifasini o'taydi. Reaksiya mahsulotlari piroliz o'chog'idan chiqib, ikkilamchi reaksiyalarning oldini olish uchun keskin sovutish – toblash apparatiga jo'natiladi. Toblash apparatlarida keskin sovutilgan piroliz mahsulotlari fraksiyalovchi kolonnaga uzatilib gaz, benzin va yonilg'i sifatida ishlatiluvchi qoldiqqa ajraladi.

Ajralma gaz keyinchalik olefinlarni ajratishga jo'natiladi. Gazlarni ajratish tizimida etilen va boshqa monoolefinlar qiyinchiliksiz ajratiladi.

Shell usulida pirolizlashda fraksiyalar chiqimi % (og'ir) quyidagicha:

C ₂ va undan yengil	29
C ₃ fraksiya.....	15
C ₄ fraksiya.....	10
Aromatlashtirilgan distillyat	20
Mazut.....	26

Uglevodorod gazlarining pirolizi texnologik sxemasi 7.5-rasmda tasvirlangan. Qurilmada etanning pirolizi 810-850 °S haroratlar oralig'ida olib boriladi. Jarayonning harorat rejimi mavjud pirolizga uchratiladigan xom ashyo bilan aniqlanadi.



7.5-rasm. Uglevodorod gazlarining pirolizi texnologik sxemasi:

1, 2–issiqlik almashtirgichlar; 3–quvurli o‘choq; 4–«toblash» uskunas; 5–utilizator; 6–skrubber–sovtkich; 7–sovtkich; 8–separator.

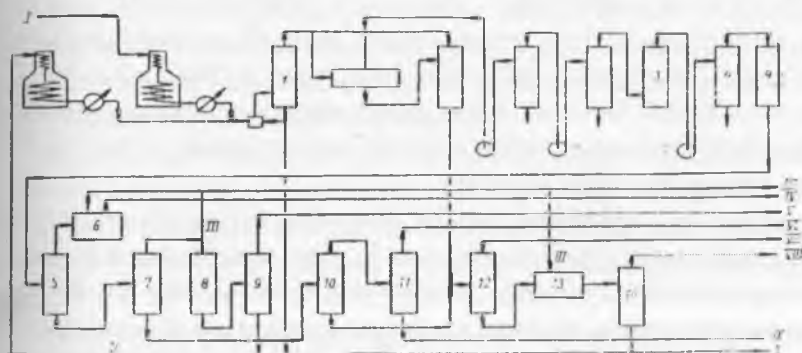
Piroliz gazining zmeevikdan chiqish harorati belgilovchi harorat hisoblanadi. Etanning konversiya darajasi haroratga to‘g‘ri proporsional, shuning uchun harorat rejimini o‘zgartirish yo‘li bilan o‘choqqa beriladigan xom ashyo miqdorini (siklga qaytariladigan etanni hisobga olgan holda) tartibga solish mumkin.

Xom ashyoning 1 % ning konversiya (pirolizga uchrashi) harorati piroliz reaksiyasining shartli boshlanish harorati hisoblanadi, bu etan uchun 750 °S ga to‘g‘ri keladi, shuning uchun piroliz zmeevikini turli vazifalarni bajaruvchi bir necha zonaga bo‘lish mumkin.

Stone & Webster etilen olish texnologiyasi

Mazkur texnologik tizim xom ashyo sifatida zavod benzinlaridan tortib, distilyat fraksiyalarigacha pirolizlash imkonini berib, uglevodorodli xom ashyoni suv bug‘i ishtirokida quvurli o‘choqlarida pirolizlanishiga asoslangan. Bu kabi qurilmalarda benzin pirolizlanganda, hosil bo‘lgan etanni to‘liq o‘zgarguncha qo‘shimcha pirolizlash, xom ashyo tavsifi hamda piroliz sharoiti qattiqligiga bog‘liq holda etilen chiqishi 36% gacha (og‘ir) ye-

tishi mumkin. 7.6-rasmda tasvirlanganidek xom ashyo-bug' aralashmasi piroliz o'chog'idan chiqishida reaksiya mashg'ulotlari ikkilamchi reaksiyalar oldini olish maqsadida suv bug'i olish bilan toblash apparatida keskin sovutiladi va reaksiya mahsulotlari issiqligidan samarali foydalanish maqsadida qozon-utilashtirgichda sovutilgach 1-rektifikatsion kolonnaga uzatiladi. Bu kolonnada piroliz mahsulotlaridan pirolizning benzin fraksiyasi va qozonxona yoqilg'isi ajratilib, olefin saqllovchi gaz esa 35 atm bosimgacha siqiladi.



7.6-rasm. **“Stone & Webster” usuli bo'yicha etilen ishlab chiqarish tizimi texnologik sxemasi:**

1-birlamchi rektifikatsion kollonna; 2-piroliz gazini siqish kompressori; 3-nordon gazlardan tozalash seksiyasi; 4-quritgich; 5-metan kolonnasi; 6-metan va vodorodni ajratish seksiyasi; 7-etan kolonnasi; 8-atsetilenni gidriqlash reaktori; 9-etilen kolonnasi; 10-propan kolonnasi; 11-propilen kolonnasi; 12-butan kolonnasi; 13-gidrotozalash reaktori; 14-ikkilamch haydash kolonnasi.

Oqimlar: I benzin fraksiyasi; II sirkulyatsion etan; III vodorod; IV metan; V 99,9 % soflikdagi etilen; VI 99 % soflikdagi propilen; VII butilen-butadiyen fraksiyasi; VIII avtomobil benzini; IX yoqilg'i gaz; X qozonxona yoqilg'isi.

Piroliz gazlari quyi haroratli rektifikatsiyalash seksiyasiga jo'natilishidan oldin nordon gazlardan tozalab, qattiq quritgichlarda quritiladi.

Tozalangan gaz issiqlik almashtirgichda va sovutgich agentdan foydalanib, sovutilgan metan kolonnasiga yuboriladi. Kolonnaning yuqori qismida pirogazdan metan va vodorod ajralib olinadi. Keyinchalik uni tozalash orqali deyarli 85 % mol' vodorod olish mumkin. Yuqori tarkibli metandan iborat qoldiq gaz odatda yoqilg'i sifatida ishlatiladi.

Metan kolonnasining quyi mahsuloti etan kolonnasiga jo'natilib, kolonna yuqorisidan etilen-etan fraksiyasi ajratib olinadi. Katalitik gidrirlash orqali undagi atsetilin uglevodorodlari etilenga o'zgartiriladi. So'ngra ushbu fraksiya etilen kolonnasiga yo'naltirilib, kolonna yuqorisidan yuqori soflikka ega etilen olinadi. Bu kolonna gazsimon holda uzatish uchun yetarli bo'lgan 16 atm bosimida ishlaydi.

Etilen kolonnasining asosiy mahsuloti kelgusida tozalash talab etilmaydi. Chunki metanni va boshqa rektifikatsion kolonnadagi erishilgan ajratish aniqligi texnik talablariga javob beruvchi tovar etilen olish uchun yetarli sanaladi. Etilen kolonnasining pastidan chiquvchi etan alohida o'choqda qaytarilib to'liq qayta ishlanguncha pirolizlanadi.

Etan kolonnasining C_3 va undan og'ir uglevodorodlardan tarkib topgan qoldig'i propan kolonnasiga jo'natiladi. Kolonna yuqorisidan C_3 uglevodorodlari ajratib olinadi. Ular yuqorisidan yuqori soflikka ega propilen, chiquvchi kolonnasiga uzatiladi. Kolonnaning quyi mahsuloti propan yoki pirolizga qaytariladi yoki yoqilg'i sifatida yoxud tovar mahsuloti sifatida ishlatilishi mumkin.

Propan kolonnasining quyi mahsuloti yuqorisidan katta miqdorda butadien saqllovchi C_4 uglevodorodlari ajratiluvchi butan kolonnasiga yuboriladi. Butan kolonnasining yuqorigi mahsuloti butadienni ajratib olish uchun ekstraksiyalashga uzatish mumkin. Butan kolonnasining quyi mahsuloti siqish seksiyasi-

da kelayotgan kondensat bilan aralash holda gidrotozalashga yuborilib, aromatik distillyat sifati benzin komponentlari sifati-da foydalanish talablari darajasiga qadar oshiriladi.

Sovutish etilen-propilenli sovutish sikli yordamida amalga oshiriladi. Qurilmaning quvvati va iqtisodiy ko'rsatgichlarga bog'liq holda, bug' yoki gaz turbinali yoki elektrodvigitelli yoki gaz dvigitelli uzatmali markazdan qochma yoki porshenli kompressorlar qo'llaniladi. Elektr dvigiteldan foydalanganda benzinni piroliz qilish qurilmasiga tashqi manbalardan suv bug'i va yonilg'i talab qilinmaydi.

Ushbu texnologik sxemalarda qo'llaniladigan xom ashyo, asosiy va yonaki mahsulotlar sifatiga qo'yilgan talablar energiya narxi, xom ashyo va tovar mahsulot bahosiga bog'liq holda o'zgartirib qurilmalar ishlatilishi mumkin.

AQSHda qurilmaga xom ashyo sifatida etan, propan va neft zavodlari gazlarini qo'llash ahamiyatliroq sanaladi. Chunki C₄ va og'ir uglevodorodlar chiqimi kamligi sababli texnologik sxemada xom ashyo sifatida benzin fraksiyasi ishlatiladigan sxemaga nisbatan soddalashtirish imkonini beradi.

Etan va propan pirolizlanganda tovar etilen chiqishiga mos holda 80 va 48 % (og'ir) ga yetadi. Benzin fraksiyasi pirolizlanganda shproit qattiqligi, etilen - propilen nisbati yoki pirobenzin chiqimi bilan ifodalanadi.

Bugungi kunda jami 44 ta "*Stone & Webster ethylene technology*" qurilmalarida yiliga 2 million tonna etilen ishlab chiqariladi.

Höchst firmasining **Der Höchst-Koker-Prozeß** usuli bo'yicha etilen olish

Molekulada vodorodning miqdoriga binoan gazning eng katta chiqishini (minimal koks hosil bo'lishda) gaz haydash xom ashyo-etan, propan, n-butan ta'minlash mumkin. Suyuq xom ashyodan gazning eng katta chiqishini qaynash oxirining past haroratiga ega bo'lgan parafin asosli benzin beradi.

Zichlashish reaksiyalarining rolini pasaytirish uchun piro-lizni maksimal past piroliz qurilmalarida quvurli o'choqdan chiqishdagi bosim 0,2-0,25 MPa ni tashkil qiladi. Yuqori bosim-ni salbiy ta'sirini pasaytirish uchun piroliz o'ta qizdirilgan suv bug'i ishtirokida olib boriladi. O'ta qizdirilgan suv bug'ini yetkazib berish bilan uglevodorodli xom ashyoning parsial bo-simi rostlanadi. Xom ashyoni suv bug'i bilan suyultirish alken molekulalarining o'zaro to'qnashish ehtimolligini va zichlanish reaksiyalarining roli pasayadi. Gaz holdagi xom ashyo va suyuq-lantirilgan gazlarning pirolizida xom ashyoga nisbatan 10-20% gacha suv bug'i qo'shiladi.

Oxirgi yillarda atsetilen, smolaning og'ir qismi va koksning chiqishi kamayishi bilan bir vaqtda etilen chiqishining oshishiga ko'maklashuvchi vodorod ishtirokida uglevodorodli xom ashyo-ni texnologiyalari ishlab chiqilgan. Ammo afsuski, vodorod-ni mavjudligi xom ashyoli aralashma hajmining bir vaqtning o'zida oshishi bilan propilenning chiqishini pasaytiradi.

Koks hosil bo'lishining kamayishiga koks to'planish ingibi-torlarini qo'llash ko'maklashadi. Ingibitorlarni qo'shish piroliz o'choqlarining to'xtovsiz ishlash davomiyligini 3000 va undan ortiq soatgacha oshirishga, piroliz haroratini 920-950 °S gacha ko'tarishga, suv bug'i bilan suyultirish darajasini pasaytirishga imkon beradi. Koks to'planish ingibitorlari sifatida kaliy karbo-nat qo'llaniladi.

Xom ashyo bazasini kengaytirish, xom ashyoning ko'zlangan mahsulotga o'zgarishini ta'minlovchi, energiya va resurs tejam-kor texnologik tizimlarni yaratish zaruriyati yetakchi xorijiy ish-lab chiqaruvchilar tomonidan og'ir uglevodorodli xom ashyoni pirolizlashni ko'zladi.

Olib borilgan tadqiqotlar nafaqat og'ir xom ashyolarni piro-lizlash, balki etilen chiqimini sezilarli yaxshilovchi yangi uslub-larning qo'llanilishiga olib keldi. Etilen chiqimini oshirib, xom ashyo bazasini kengaytirib, yangicha usullarni qo'llash quyidagi yo'nalishlarda amalga oshirildi:

– Geterogen katalizatorlar ishtirokidagi piroliz (katalitik piroliz);

– Gazsimon issiqlik tashuvchilarni qo'llab yuqori haroratli pirolizlash (suv bug'i, tutun gazlar hamda vodorod);

– Initsirlovchi qo'shimchalar ishtirokida pirolizlash (gidropiroliz);

– Metallar va ularning tuzlari eritmalarida pirolizlash;

– Termokontaktli jarayonlar.

Issiqlik tashuvchi sifatida koks yoki qandaydir inert materialiy issiqlik tashuvchi ishlatiladi, bunda piroliz jarayonining o'zi va issiqlik tashuvchining regeneratsiyasi turli uskunalarda - reaktor va regeneratorda olib borilishi jarayon uzluksizligini ta'minlaydi, shu bilan birgalikda uni texnologik bezash murakkablashib ketadi.

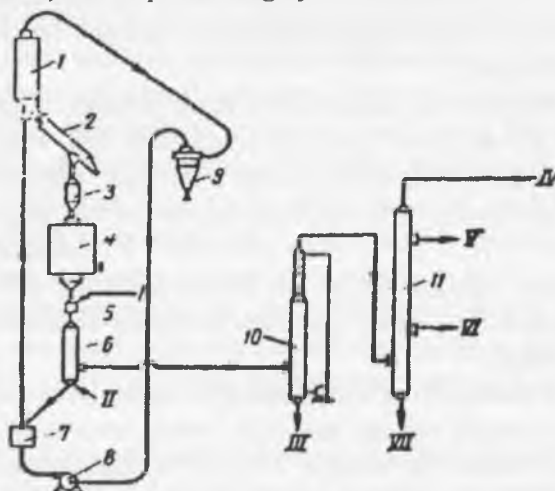
Issiqlik tashuvchi statsionar qatlamli piroliz sxemalari ishlab chiqilgan. Bunda piroliz jarayoni murakkab figura profilli keramik nasadkalar yordamida amalga oshiriladi. Ushbu holida piroliz va regeneratsiya bosqichlari galma-gal boradi, regeneratsiya issiqligi piroliz bosqichida ishlatiladi. Bu sxemaning asosiy kamchiliklari sifatida jarayonni boshqarishning murakkabligi va pirogazni koks yonish mahsulotlari bilan ifloslanishini ko'rsatish mumkin.

Issiqlik tashuvchilar vositasidagi hamma jarayonlar deyarli bir sxema asosida amalga oshirilib, bunda xom ashyo avvalambor issiqlik almashtiruvchida 350-450°C haroratgacha isitilib, suv bug'i bilan aralashma holida reaktorga yuboriladi. Reaktorda 700-900°C gacha (qanday xom ashyoligiga qarab) issiqlik tashuvchi hisobiga qizdiriladi.

Germaniya *Höchst* firmasining *Höchst-Koker-Prozeß* usuli bo'yicha uglevododrodli xom ashyoni pirolizlash kokslanishga yuqori moyilligi bo'lgan boshqa usullar yordamida qayta ishlashning iloji bo'lmagan neft va neft qoldiqlaridan quyi olefmlarni olishga mo'ljallangan. Bu usul ishlash prinsipiga ko'ra qattiq issiqlik tashuvchili gaz krekingini eslatadi. Bu usul-

da krekingdagi tosh sharchalar o'rniga koks granulari piroliz reaksiyalarini amalga oshirish uchun sharoit yaratadi. Piroliz natijasida koks sharlari sirtida hosil bo'lgan koks alohida ajratgichlarda yo'qotiladi.

Pirolizlanadigan oldindan qizdirilgan xom ashyo koks qizdirgich 4da 650-750 °S gacha qizdirilgan koksli sharchalar qatlamiga kiritiladi. Reaktor 6da koks hosil bo'lishi to'liq tugallanadi. Piroliz gazlari ikkilamchi reaksiyalar kechishining oldini olish maqsadida sovutgich 10da sovutuvchi og'ir moy purkash orqali keskin sovutib, toblanadi. Sovutilgan reksiya mahsulotlari fraksiyalovchi kolonna 11 da gaz, benzin, gazoyl va mazutga bo'linadi. Gaz ajratish qurilmasiga yo'naltiriladi.



7.7-rasm. Höchster firmasining Der Höchster-Koker-Prozeß usuli:

1-kokstutkich; 2-koks ajratkich; 3-oraliq idish; 4-koks qizdirgich; 5-aralashtirish zonasi; 6-reaktor; 7-ko'targich; 8- qizigan gazni uchun purkagich; 9-siklon; 10-sovutgich; 11- fraksiyalash kolonnasi.

I dastlabki qizdirilgan xom ashyo; II bug'; III og'ir moy; IV gaz; V benzin; VI gazoyl; VII yengil qozonxona yoqilg'isi.

Koks bug'latish zonasidan o'tib ko'targich bunkeri 7ga kelib tushadi. U yerdan koks qaynoq gaz yordamida koks ushlagich lga pnevmo ko'tariladi. Koks sharchalari ajratgich 2da saralanib oraliq idish 3 va undan koks qizdirgich 4 ga jo'natiladi. Gazlift gazlari siklon 9da qattiq zarralardan tozalanib qaynoq havo purkagich 8 yordamida gazlift bunkeriga jo'natiladi.

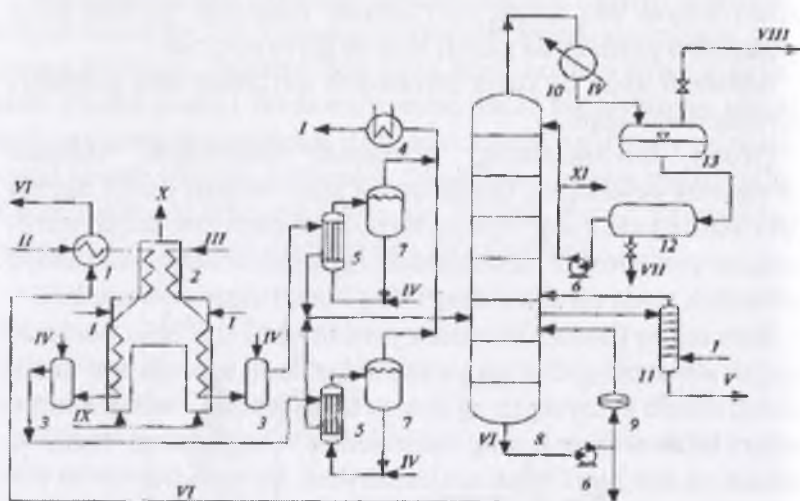
Kokslash usuli bo'yicha pirolizlash qurilmasi ishi natijalari jadvalda keltirilgan.

Piroliz qurilmasining prinsipial texnologik sxemasi 7.8-rasmda keltirilgan. Qurilmaning xom ashyosi bo'lib benzin (riformatdan aromatik uglevodorodlarni ekstraksiyalash qurilmasidan aralashmasi) hisoblanadi. Agar gaz holdagi xom ashyo qo'llanilsa, unda piroliz o'choq'ining konstruksiyasi o'zgaradi.

Xom ashyo (benzin)ni nasos yordamida 1-1,3 MPa bosimda issiqlik almashtirgich 1 ga yetkazib beriladi, u yerda uni qurilmadan chiqib ketayotgan og'ir moy bilan isitiladi; so'ngra tutun gazlari bilan o'choq 2 ning konveksion seksiyasidagi naylarda isitiladi va suv bug'i bilan aralashtiriladi. So'ngra benzin va suv bug'ining aralashmasi radiant kameradagi ilonizlining naylariga kelib tushadi, u yerda 840-850 °S haroratda reaksiya sodir bo'ladi. Reaksion aralashma o'choqdan chiqarib yuboriladi va to'yinmagan uglevodorodlarning pirolitik zichlanishining oldini olish uchun toblovchi apparat 3 da tezgina sovutiladi, bu apparat aralashtirish kondensatori bo'lib, u yerga suvli kondensatni yetkazib beradi.

Kondensatnning bug'lanish issiqligi hisobiga piroliz gazining haroratini 700 °S gacha pasaytiriladi. Piroliz reaksiyasini tugatish uchun gaz toblovchi apparatdan qozon-utilizatorgacha bo'lgan sohada bir necha soniya mavjud bo'lganda 140-150 °S gacha sovutish yetarli bo'ladi. Haroratning keyingi 400 °S gacha pasayishi qozon-utilizator 5 da sodir bo'ladi, u yerda piroliz gazlarining issiqligi yuqori bosimli suv bug'ini ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi. Parallel ravishda o'choq 2 ga bir vaqtning o'zida piroliz xom ashyosi bo'lgan uglevodorodli gaz kiritiladi

va yuqorida aytib o'tilganidek, bu gazning piroliz sxemasi ko'zda tutilgan. Tegishli ravishda reaksiya harorati yuqori, shuning uchun o'choq 2 ikkita variant bo'yicha: ham benzin, ham gazda ishlashi kerak.



7.8-rasm. Piroliz qurilmasining texnologik sxemasi:

- 1-bug'li isitgich; 2-o'choq; 3-toblovchi apparat; 4-bug'li qizdirgich; 5-qozon-utilizator; 6-nasos; 7-bug' yig'gich;
- 8-rektifikatsion kolonna; 9-filtr; 10-sovutgich-kondensator;
- 11-bug' bilan ishlov berish kolonnasi; 12-idish.

I suv bug'i; II xom ashyo; III uglevodorodli gaz; IV suv;
V yengil moy (yengil smola); VI og'ir moy(og'ir smola); VII suv tozalashga; VIII gaz tozalashga; IX yoqilg'i gazi; X tutun gazlar; XI benzin.

Apparat 5 dan bug'-gazli aralashmani rektifikatsion kolonna 8 ga yuboriladi. Kolonnaning pastgi qismida oqimni qurum va koksdan og'ir yutuvchi moy bilan yuvib tozalanadi; kolonnaning yuqorisi yengil yutuvchi moy bilan sug'oriladi. Kolonnaning pastki qismida smolaning eng og'ir qismi kondensatsiyalanadi, uni nasos 6 yordamida so'rib olinadi. Og'ir smolaning bir qismi-

ni filtr 9 orqali kolonnaning pastki qistliga qaytarib yuboriladi, balans miqdorini esa issiqlik almashtirgich 1 orqali qurilmadan chiqarib yuboriladi.

Bug' gazli aralashma kolonna 8 ning yuqorisidan kondensator-sovutgich 10 dan o'tadi, u yerda 30-35 °S gacha sovub separator 13 da kompressiyalash, tozalash va gazlarga ajratish seksiyalariga yuboriladigan piroliz gaziga va tindirgich 12 da suvdan ajratib olinadigan suvli yengil moy kondensatiga ajratiladi. Yengil moyni qisman kolonna 8 ning yuqorisiga yetkazib beriladi, balans miqdorini esa kolonna 11 da bug' bilan ishlov bergandan keyin qurilmadan chiqarib yuboriladi. Gazli va suyuq xom ashyoni pirolizida olingan mahsulotlarning chiqishi xom ashyo og'irlashgani sari etilen chiqishining ancha pasayishi va piroliz smolasi chiqishining oshishidan dalolat beradi.

Quyida benzinni pirolizlab etilenni ishlab chiqarish qurilmalarida qabul qilingan texnologik rejimning asosiy ko'rsatgichlari keltirilgan:

Piroliz o'chog'i	2
Reaksiyon sohadagi harorat °S	810-860
Kirishdagi xom ashyoning bosimi, MPa	0,2-0,7
Benzinga hisoblanganda suv bug'ining sarfi, %(mas)	50
Reaksiyon sohada xom ashyoning mavjud bo'lish vaqti, s	0,3-0,5
Toblash apparati	3
Chiqishdagi harorat °S	400-420
Ishlab chiqariladigan bug'ning bosimi, MPa.....	12

Apparatura. Quvurli reaktor (o'choq) – hozirgi zamon piroliz qurilmalarining asosiy reaksiyon apparati. Quvurli reaktorning asosiy ijobiy sifatleri bu konstruksiyasining oddiyligi, ishlatilish sarflarining ko'p bo'lmaganligi ishning barqarorligi sanaladi.

Quvurli reaktorning asosiy xususiyati vaqtning kichik oralig'ida xom ashyo ma'lum darajagacha parchalanish uchun reak-

sion sohaning shunday hajmga ega bo'lish zarurati hisoblanadi. Bu oraliq muloqot vaqtiga to'g'ri keladi va jarayonni o'tkazish sharoiti bilan aniqlanadi.

Piroliz o'chog'ida ilonizli quvurlarining bir qismi konveksion kamerada, yana bir qismi esa radinatli kamerada joylashgan. Harorat 500-600 °C dan yuqori bo'lmagan konveksion kamerada xom ashyoning isitilishi va bug'lanishi sodir bo'ladi. Radinatli kamerada isish yuzasining issiqlik boradi.

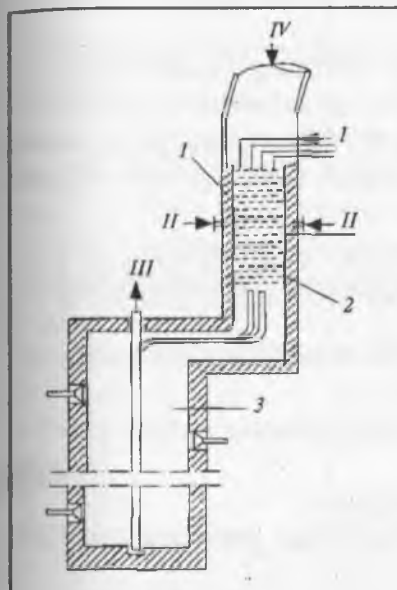
Quvurli piroliz reaktorlarining konstruksiyasi ancha o'zgarishlarni o'z boshidan kechiradi. Avvallari gorizontal ikkita o'txonali ilonizli quvuri bo'lgan o'choqlar qurilar edi, ularda xom ashyoning reaksiya sohasida mavjud bo'lish vaqti 0,8-1,0 s ga yetar edi, piroliz harorati esa 750-780 °S ni tashkil qilar edi. Bu o'choqlarning kamchiliklari bo'lib issiqlikning bir me'yordataqsimlanmaganligi, yoqilg'ini yondirish jarayonini boshqarish murakkabligi, yuqori legirlangan qotishmalardan murakkab tayanchlarni yaratish zarurligi va b.q hisoblanadi.

Oqimning ilonizli quvurda mavjud bo'lish vaqtini kamaytirish va issiqlik kuchlanuvchanligini oshirish uchun o'tga chidamliroq bo'lgan po'latlardan X25N20, X25N35 markazdan qochirma quyish usuli bilan tayyorlangan quvurlarni qo'llash boshlandi. Bu quvurlar mo'rt bo'lganligi uchun gorizontal ilonizli quvurdan erkin osilib turgan vertikal ilonizli quvurga o'tiladi (chunki quvurlarning vertikal joylashuvida deyarli to'xtalib qoladigan sohalar yo'q).

Ilonizli quvurning bunday konstruksiyasiga "Lummus" firmasi tomonidan ishlab chiqilgan SRT-1 o'chog'i ega (7.9-rasm). O'choqning ilonizli quvuri ancha tor bo'lgan radiantli kamera 3 da bir qator joylashgan, undan yuqoriroq esa konveksion kamera 2 joylashgan. Hammasi bo'lib o'txona zonasida to'rtta ilonizli bo'lib, ulardan chiqish joylari toblovchi bug'latuvchi agregatga piroliz gazlarini yetkazib berish uchun juft-juft qilib bog'langan. Bunday o'choqlarda benzinli fraksiyalarni ham ratsikli etanni ham 830-860 °C. Haroratda pirolizlaydilar. Ilonizli-

dagi bosimning tafovuti taxminan 0,15 MPa oqimining undagi mavjud bo'lish vaqti taxminan 0,75 s ni tashkil qiladi.

Piroliz qurilmalarida bir necha o'choq mavjud bo'lib, ularning soni o'choqning yakka quvvatiga va qurilmaning unumdorligiga bog'liq bo'ladi.



7.9-rasm. "Lummus" firmasining
SPT-1 turdagi yuqori haroratli
piroliz o'chog'i:

1,2-konveksion kamera, past
haroratli va yuqori haroratli sohalar;
3-radiantli kamera.

I xomashyo;

II bug';

III piroliz gazi (piroliz);

IV tutunli gazlar.

Toblovchi-bug'latuvchi agregat quvurli issiqlik almashtirgich bo'lib uning quvurlari bo'ylab piroliz gazi o'tadi, quvurlararo sohaga esa kimyoviy tozalangan suv kelib tushadi. Quvurlararo soha bug' to'plovchi baraban bilan quvurli naylar bilan bog'langan. Toblovchi-bug'latuvchi agregatlarning turli konstruksiyalari mavjud bo'lib, ular issiqlik almashtirgich quvurlarining joylashuvi bug' to'plovchi baraban bilan bog'lanishi tavsifi va shunga o'xshashlar bilan farq qiladi.

8-§. Propan va butanni degidrirlash

Propilenni olish usullari

Propilen etilen va butilen bilan bir qatorda zamonaviy neft-kimyo sanoatining muhim xom ashyo turiga tegishli birikma hisoblanadi.

Propilen asosidagi sintezning turlichaligi ushbu mahsulotning ishlab chiqish hajmining ortishiga sabab bo'ldi. Propilenni sanoat ishlab chiqarish uchun xom ashyo manbai bo'lib, neftni qayta ishlash mahsulotlari, shuningdek tabiiy uglevodorod gazlari ham xom ashyo manbai bo'lib xizmat qiladi.

Propilenni turli usullar yordamida olish mumkin:

a) tarkibida olefin bo'lgan neftni qayta ishlash gazlarini ajratish bilan;

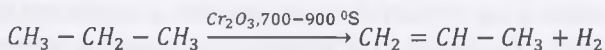
b) neftni qayta ishlash gazlari tarkibidagi etan va propan pirolizi bilan;

v) tabiiy gazdan ajratilgan yuqori alkanlar va etan pirolizidan;

g) suyuq uglevodorodlar pirolizidan.

Bundan tashqari propilen quyidagi usullar bilan ham olinadi:

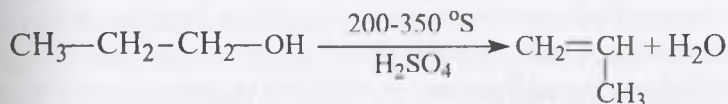
Asosiy sanoat usuli tabiiy gazning etan-propan fraksiyasi aralashmasining yuqori haroratda va katalizator ishtirokida krekninglash bilan, aniqrog'i kerosindan piroliz yo'li bilan olinadi:



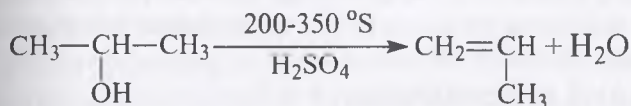
Ushbu usul bilan 20-24 % propilen olinadi. Uning tarkibida kam miqdorda bo'lsa ham etilen, butilen, propan, metan va boshqa gazlar aralashmasi bo'ladi. Ular propilenning polimerlash jarayoniga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ham propilenni polimerlashdan oldin maxsus apparatlarda tozalanadi.

1) Katalitik degidratlash orqali:

a) Propil spirtni sulfat kislota ishtirokida katalitik degidratlash:

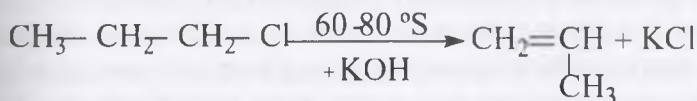


b) Izopropil spirtni sulfat kislota ishtirokida katalitik degidratlash:

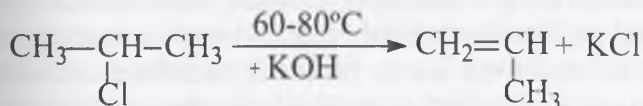


2) Degidroxlorlab propilen olish

a) Propil xloridni ishqorlar ta'sirida degidroxlorlab:



b) Izopropil xloridni ishqorlar ta'sirida degidroxlorlab:



Propilen olishning muqobil usullari

Katalitik kreking qurilmalarida olinadigan propan-propilen fraksiya alkilbenzin olish uchun alkillash jarayonida qisman qo'llaniladi.

Izobutanni propilen bilan alkillash va propilendan dimetilpentanlarni olish krekingning maqsadli mahsuloti alkilbenzinni ishlab chiqarishni oshirish maqsadida o'tkazishadi. Bunda propan-propilen fraksiyani qo'llab olingan benzin sifati butil xom ashyosidan olinadigan alkilbenzin sifatidan past bo'ladi. Katali-

tik kreking qurilmalaridan olinadigan propilen chiqishi quyidagi faktorlarga bog'liq:

- reaktor turi
- xom ashyo turi
- katalizator turi
- yuklash quvvati sathi
- gazoyl ishlab chiqarish hajmi

- yoqilg'i ishlab chiqarish jarayonining boshqalarida propilen qo'llash hajmi (alkillash). Propilenning katta miqdorda chiqishi katalitik krekingning yangi turlarini, ya'ni chuqur katalitik krekingni beradi.

Propanning degidririlanishi

Oldin degidririlanish protsessi asosan izobutandan izobutilen olish uchun qo'llanilgan. Sanoatda propanni degidririlash orqali propilen olishda 1990-yildan beri qo'llanilmoqda. Degidririlash jarayonida umuman qo'shimcha mahsulot chiqmaydi. Bu texnologiyada propanni reaktorga harakatlanuvchi yoki harakatlanmaydigan katalizator qatlamiga 510-700 °S da atmosfera bosimida beriladi. Bu yerda katalizator platina, aktivlangan alyuminiy oksid ustiga qoplangan, 20% xromdan tashkil topgan. Reaktorning har qanday tuzilishida katalizator to'xtamay regeneratsiyasi bo'lib turishi lozim, bu uning aktivligini saqlab qoladi. Reaktordan chiquvchi oqim borib ajratuvchi kolonnalarga boradi.

Qayta regearivatsiyalanmagan propan va ma'lum miqdordagi vodorod protsessga qaytadi, berilayotgan yangi mahsulot bilan aralashadi. Mahsulotning 85% propilen, 4% vodorod va yengil hamda og'ir gazlar tarkib topgan. Bu texnologiyani qo'llash faqatgina propilenga yuqori talab bo'lganda va etilen talabidan yuqori bo'lsa, o'zini oqlaydi. Qo'shimcha mahsulotlar chiqmasligi bu mahsulotni realizatsiya qilishni osonlashtiradi. Sanoatda propilenni degidririlab ishlab chiqarishning asosiy maqsadi bu propilen va propan narxlarining farqidir. Agar farq yetarli darajada bo'lmasa, unda ishlab chiqarilayotgan propilen bozorda so-

tiluvchi narxdan qimmatlik qila boshlaydi. Ammo degidirlash protsessi faqatgina arzon propan borligida ishlatiladi deyish noto'g'ri bo'ladi. Asosan ko'pgina degidirlash zavodlari joylashgan joyi shundayki, u yerda propan arzonmas, balki propilenga bo'lgan talab yuqori joyda joylashishgan. Shu vaqtning o'zida ishlab chiqarilayotgan propilen asosan neftni qayta ishlashdan olinmoqda. Lekin chiquvchi mahsulot hajmi bir xilda bo'lsa ham qolgan usullarga qaraganda degidirlash uchun qurilgan zavodlar nisbatan kam xarajat talab qiladi

Olefinlar metatezisi

Polipropilenning mahsulot sifatida olishning yana bir usuli bu metatezisdur. Guruhlar o'rnini ikkita yangi birikma hosil qilib, ikkita moddaning kimyoviy reaksiyasidir. Bu holda etilen va butenlar izomerlari aralashmalari propilen va buten-1 hosil qilib ta'sirlashadi. Bu texnologiyada asosan, buten izomerlari va etilenlar aralashmalari reaktorning pastki qismiga beriladi. Reaktorning yuqori qismiga suzpenziya ko'rinishidagi metatezis katalizatori va buten-2 dagi buten-1 izomerizatsiya katalizatori kiritiladi. Reaktor bo'ylab yuqoriga ko'tarilib turib, etilen va buten-2 ta'sirlashib propilen hosil qiladi. Buten-2 ni sarflashda uning miqdori buten-1 izomerlanishi hisobiga doimiy to'ldiriladi. Selektivligi 98% tashkil qiladi, propilen hosil bo'lishida noxush salbiy mahsulotlar hosil bo'lmaydi.

Ijtimoiy turmushda kauchukdan turli maqsadlarda foydalanish unga bo'lagan ehtiyojni keskin oshirdi. Bozor talabiga ko'ra o'zgaruvchanlik namoyon etuvchi yuqori ishlab chiqarish quvvatlari bu borada xom ashyoning yangi manbalarini izlab topishi lozim edi.

Kauchuk deb nomlangan - tashqi kuch ta'sirida o'z shaklini o'zgartirib-deformatsiyalanib, ta'sir kuchi to'xtatilganda, dastlabki holatiga qaytadigan elastik yuqori molekulyar birikmalar tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadi. Uzoq yillar mobaynida faqat tabiiy kauchuk olingan. Tabiiy kauchuk geveya, gvayula, ko'k-sag'iz, tov-sag'iz va boshqa kauchukli o'simliklarning sut-

simon shirasidan ajratib olingan, Janubiy Amerikadagi hindular bu sutsimon shirani kaochou ("kao-daraxt", "chou"-ko'z yoshi), ya'ni daraxtning ko'z yoshi deb ataganlar. Keyinchalik fransuz olimlari unga kauchuk deb nom berganlar.

Kauchukli o'simliklar, asosan, ekvator atrofidagi tropik zonalarda ya'ni, Janubiy Amerika, Afrika, Malayziya arxipelagi, Braziliya, Shrilanka, Indoneziya, Hindiston va boshqa joylarda o'sadi. Ko'pgina mamlakatlarda kauchuk hozirgi paytlarda ham katta miqdorda, asosan, geveya daraxtidan olinmoqda.

Sobiq SSSR da tabiiy kauchuk ko'k-sagiz va tov-sagiz o'simliklaridan olingan. Ammo bu o'simliklardan olinadigan kauchuk unga bo'lgan talabni qondira olmas va tannarxi ham juda qimmatga tushar edi. Shuning uchun sovet olimlari dunyoda birinchi bo'lib sintetik kauchuk olishning sanoat usulini topdilar va sobiq SSSR sintetik kauchukning vatani bo'lib qoldi.

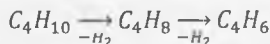
Sintetik kauchukni birinchi bo'lib 1902-yilda rus olimi I.L. Kondakov sintez qilgan. U avvalo 2,3-dimetil -1,3-butadiyen ni sintez qildi va uni polimerlab metil kauchuk oldi. 1906-yilda rus olimlari S.V.Lebedev va I.I.Ostromislenskiy izoprendan kauchuksimon polimer oldilar. S.V.Lebedev dien uglevodorodlarning polimerlanishini o'rganish sohasidagi ishlarni davom ettirib 1931-yilda natriybutadiyenli kauchukni sintez qildi. 1931-yilning fevralida Sank-Peterburgda qurilgan birinchi tajriba zavodida sintetik kauchukning birinchi namunasi (260kg) ishlab chiqarildi. 1932-yilda dunyoda birinchi bo'lib Lebedev usuli bilan sanoat miqyosida sintetik kauchuk ishlab chiqaruvchi Yaroslav va Voronejda ikkita zavod ishga tushirildi. Amerikada sintetik kauchuk ishlab chiqarish 10 yildan keyin 1942-yilda yo'lga qo'yildi.

Butadiyen – 1,3 quyidagi usullarda olinishi mumkin:

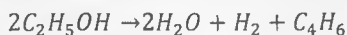
1. Neft uglevodorodlarini pirolizlash jarayonining tarkibida gacha butadiyen-1,3 saqlagan Cn fraksiyasidan *ajratish* orqali;

2. Piroliz mahsulotlaridan ajratilgan n – fraksiyasini *katalitik degidriqlash* orqali;

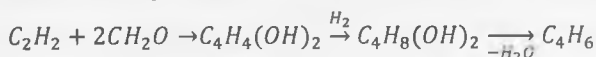
3. Neftning yo'ldosh gazlaridan ajratilgan n – fraksiyasini *katalitik degidriqlash* orqali



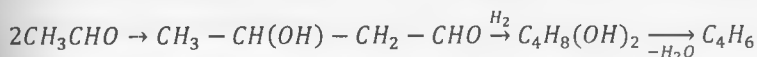
4. Etanolni *katalitik parchalash* orqali (S.V. Lebedev usuli)



5. Atsetilenni *formaldegid bilan o'zaro ta'siridan butandiol – 1,5 va butandiol – 1,3 ga o'tkazish* orqali (V.Reppe usuli)



6. Atsetaldegidan *aldol va butandiol – 1,3 orqali* (N.N. Ostromyslenskiy usuli)



Hozirgi kunda sanoatda ko'p xildagi sintetik kauchuklar ishlab chiqarilmoqda. Ular uchun xom ashyo: dienli uglevodorodlar, asosan, butadiyen –1,3, izopren, xloropren va boshqalardir.

Kauchuklar xom ashyoga qarab 2 sinfga bo'linadi:

1. Bir monomer asosida tayyorlangan kauchuklar.

2. Ikki yoki uch monomer asosida tayyorlangan kauchuklar.

Sintetik kauchuk va rezinalar qo'llanilish sohasiga qarab shartli ravishda ikki guruhga bo'linadi:

1. Barcha sohalarda ishlatiladigan.

2. Maxsus sohalarda ishlatiladigan.

Birinchi guruhga kiradiganlari asosan shinalar va boshqa ko'pgina rezina buyumlar tayyorlash uchun ishlatiladi, ikkinchi guruhga kiradiganlari alohida xossalari ega bo'lib, noqulay sharoitlarda qo'llaniladi. Masalan, ular issiqlikka (+250°C

va undan ham yuqori), sovuqlikka (-60 °S va undan hampast) chidamli, kislota, asos, oksidlovchilar, organik erituvchilar, suyuq yoqilg'ilar, moylar, gazlar va shu kabi boshqa moddalarga chidamli kauchuklarga kiradi (8.1-jadval).

Keyingi yillarda ba'zi xossalari bo'yicha tabiiy kauchukdan ham kolonna bo'lgan stereoregulyar-fazoviy tartibli kauchuklar (polibutadiyenli va poliizoprenli) ishlab chiqarish sur'atlari ortib bormoqda.

8.1-jadval.

Sintetik kauchukning muhim turlari

Kauchuklar	Reaksiya uchun olingan Mnomerlar	Maxsus xossalari
Barcha sohalarda ishlatiladigan		
Natriybutadiyenli (BSK)	Butadiyen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Divinilstirolli (SSK)	Butadiyen va stirol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	
Divinilmetilstirolli (MSSK)	Butadiyen va metilstirol $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}_6\text{H}_5$	
Izoprenli	Izopren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	
Maxsus sohalarda ishlatiladigan		
Tiokolli	Dixloretan $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ yoki dixlordi-etilefir $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ va natriy tetrasulfidi Na_2S_4	Moy va benzinga chidamli
Butadiyen nitrilli (NSK)	Butadiyen va akrilonitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Issiqlik, benzin va moylar-ga chidamli
Xloroprenli	Xloropren $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	Issiqlik, benzin va moylar-ga, ozonga chidamli
Poliizobutilenli	Izobutilen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Kimyoviy chidamlikka ega

Butilkauchuk	Izopren va izobutilen	Yuqori gaz o'tkazmaslik va kimyoviy chidamlilikka ega
Poliefiruretanli	Diizosianat $O=C=N-(CH_2)_n-N=C=O$ va ikki atomli spirt $OH-(CH_2)_2-OH$	Yuqori mustahkamlik va yemirilishga chidamli
Siloksanli	Kremniyorganik birikmalar $OH-Si(R)_2-OH$	Yuqori va past haroratlarga ($-60^{\circ}S$ dan $+300^{\circ}S$ gacha) chidamli

Kauchuk va uni vulqonlash natijasida olinadigan rezinadan tayyorlangan buyumlar xalq xo'jaligining barcha tarmoqlari va turmushimizning ajralmas qismi bo'lib qoldi. Bunga sabab rezinaning ajoyib o'ziga xos xususiyatlaridir. U xossalariga qarab har xil sohalarda ishlatiladi. Rezinaning mustahkamligi va uning elastikligi, mexanik ta'sirni, urilishni pasaytirish, mexanik tebranishlarni so'ndirishi, uning yemirilishga mustahkamligi undan turli xildagi shinalar va rezina oyoq kiyimlari tayyorlash imkonini beradi. Rezina ko'pgina moddalarga chidamli va elastik bo'lganligidan turli xildagi zichlovchi qismlar sifatida ishlatiladi. Rezinaning yumshoqligi, uni ko'p martalab egilganda ham qattiqligini saqlab qolish xossasi undan transportyorlar uchun uzatish tasmalari tayyorlash imkoniyatini beradi. Buning ustiga rezinaning gaz va suv o'tkazmaslik, dielektriklik xossalarini ham hisobga oladigan bo'lsak, undan elektrotexnika sanoatida, aerostatlar va dirjabllar yasashda, dam solinuvchi qayiqlar va shu kabi minglab mahsulotlar tayyorlashda foydalanish mumkin.

Kauchuklar monomerlarni polimerlash yoki sopolimerlash orqali olinadi. Polimerlash jarayoni bloklarda, emulsiyalarda va eritmalarda olib boriladi.

Barcha sohalarda qo'llashga mo'ljallangan kauchuklardan ko'p ishlab chiqariladigani divinilstirolli (butadiyenstirolli) va polinzoprenli kauchuklardir.

Divinilstirolli kauchuk (SSK) emulsion sopolimerlash orqali ishlab chiqariladi. Divinilstirolli kauchuklardan bizda 70% butadiyen va 30% stiroldan iborat aralashmani sopolimerlash yo'li bilan (SSK-30) kauchuk olinadi (30-raqami stirolning % miqdorini ko'rsatadi).

SSK-30 kauchugini olishda initsiator sifatida kuchli oksidlovchi diizopropilperoksid qo'llaniladi. Zanjirli reaksiyalarda zanjirni o'z vaqtida uzish uchun regulyatorlar: alifatik disulfidlar sinfiga oid birikmalar diksantogen $RO - C - S - S - C - OR$ (R -etil yoki izopropil) yoki osonlikcha disulfidlarga ($- R - S - S - R$ lariga) aylanuvchi merkaptanlar $R-SH$ ($R=C_{12}H_{25}$) ishlatiladi.

Hozirgi vaqtda butadiyen-1,3 olishning asosiy texnik usullaridan biri n -butan, yoki n -butilenlarni degidirlash bo'lib hisoblanadi. Neftni haydash va krekinglashda olinadigan ko'p miqdordagi butan sintetik kauchuk sanoati uchun cheklanmagan xom ashyo zaxirasini hosil qiladi.

Butan yoki butilenlarni degidirlashning texnologik jarayoni yirik sanoat zavodlarida o'zlashtirilgan.

1,3-butadiyenni C_4 uglevadorodlarni degidirlash yo'li bilan olish jarayoni sanoatda 3 xil usul bilan amalga oshiriladi.

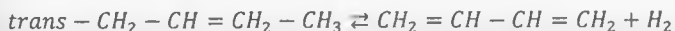
- 1) n -butanni 2 bosqichli degidirlash;
- 2) n -butanni 1 bosqichli degidirlash;
- 3) butilenlarni degidirlash.

n -butilenlarni butadiyen -1,3 ga degidirlash

n -butandan butadiyen olishning ikki bosqichli jarayonining 1-bosqichida olingan n -butilenlarni degidirlash jarayoni hisoblanadi. Butadiyen olish uchun shuningdek, neft xom ashyosini destruktiv qayta ishlash gazlaridan olinadigan n -butilenlardan ham foydalaniladi. Ko'p hollarda ikkila manbadan olingan n -butilenlar aralashmasi degidirlanadi.

Butadiyen-1,3 alfa va betta butilenlar (sis va trans shakllari) ni degidirlashdan hosil bo'ladi.





Harorat oshishi bilan ushbu qaytar jarayonlar muvozanati diyen hosil bo'lish muvozanati tomon siljiydi.

Hozirgi kunda organik sintez sanoatini 2 guruhga ajratish mumkin: birinchi guruh asosiy (og'ir) organik sintez, ikkinchi guruh - nozik organik sintezdir. Butadiyen asosiy organik sintez mahsuloti sanaladi.

Butadiyenga bo'lgan talabning ortishi, birinchi navbatda sintetik kauchuk bozori bilan bog'liq bo'lib, butadiyen-stirolniy va polibutadiyenli kauchuklar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Sintetik kauchuk ishlab chiqarishdan tashqari, butadiyen ABS-plastiklar va adioponitrila ishlab chiqarishda (keyinchalik poliamid olishda foydalanish uchun) keng ko'lamda qo'llaniladi.

Statistik ma'lumotlarni ko'zdan kechiradigan bo'lsak, butun dunyo talabi 2014-yilda butadiyen-stirolli kauchuk bo'yicha 5 mln. tonnani, butadiyenli kauchuklar - 3.1 mln. tonnani, ABS-plastiklar - 6.9 mln. tonnani tashkil qilgan. Shina va avtomobil sanoati esa ishlab chiqarilgan butadiyenning 75% ni talab qilgan.

n-Butanni bir bosqichda degidirlash jarayoni texnologiyasi va tavsifi

XOM ASHYO VA MAHSULOTLAR TAVSIFI

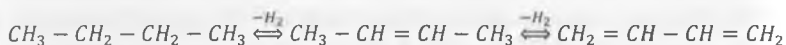
n-butanni bir bosqichda degidirlash jarayonining xom ashyosi va mahsulotlari tavsifi 8.2-jadvalda keltirilgan.

8.2-rasm.

Butan	Butadiyen-1.3 (divinil)
Kimyoviy formulasi: C_4H_{10}	Kimyoviy formulasi: C_4H_6
Molyar massasi: 58,12 g/mol	Molyar massasi: 54,09 g/mol
Zichligi: 0,6010 (0°C) da	Zichligi: 0,6211 (0°C) da
Suyuqlanish harorati: -138,4 °C	Suyuqlanish harorati: -108,9 °C
Qaynash harorati: -0,5 °C	Qaynash harorati: - 4,41 °C

Alyumoxrom katalizatori. Silindrik, granula, tabletka ko'ri-nishida bo'lib, asosan degidriqlash va boshqa jarayonlarda ishla-tiladi n-butanni butadiyengacha degidriqlashda ham aynan shu katalizatoridan foydalaniladi (Al, alyuminiy 18-20% xrom oksidi Cr_2O_3) tarkibli katalizatorning ishlash muddati 2 yil.

n-butanni bir bosqichda degidriqlash jarayoni adiabatik re-generatsiyalanadigan qo'zg'almas qatlamli katalizatorida o'tka-ziladi. Bir bosqichli degidriqlashda reaksiya quyidagi ketma-ket-likda boradi:



Butadiyen -1.3 bilan birga katta miqdorda n-butenlar ham hosil bo'ladi va jarayonga qaytariladi. Reaksiya mahsulotda bu-tadiyen - 1.3 miqdorini ko'paytirish uchun zarur jarayon sharo-iti sifatida vakuum va yuqori harorat, 600 °C (n-butan va n-bu-tenlarning parchalanish harorati)dan yuqori bo'lmagan qiymat talab etiladi. Jarayon diametri 6 m va uzunligi 12-14 m bo'lgan, uglerodli po'latdan tayyorlangan va o'tga chidamli g'isht bilan futerovka (futerovka – metall eritadigan yoki yuqori haroratda ishlaydigan pechlarning ichini o'tga chidamli material bilan ish-lov berish) qilingan gorizonttal silindrik reaktorda amalga oshi-riladi. Katalizator sifatida alyumoxrom katalizator (alyuminiy oksidiga 18-20% xrom oksidi Cr_2O_3 sepilgan), reaktor panjara-lariga 0,9-1,2 m qatlamda joylashtirilgan bo'ladi. Katalizator-ning ishlash muddati taxminan 2 yil.

Jarayon siklik bir nechta reaktorlardan iborat batareyalar (bir turga mansub reaktorlar ketma-ketligi)da olib boriladi. Degidriqlash jarayoni endotermik hisoblanadi, issiqlik yo'qotili-shini qayta tiklash uchun katalizatoridan ajralgan koks yoqiladi. Biroq amalda issiqlik miqdori koksni yoqish bilan olinadigan issiqlik miqdoriga qaraganda ko'proq kerak bo'ladi. Natijada ka-talizatorni regeneratsiya qilish uchun yetkazib beriladigan xom ashyo harorati va havo miqdorini tartibga solish kerak. Butadi-

tan asosida); n-butan konversiya darajasi 9,9 %; koks chiqishi 2,6 % xom ashyo miqdori bo'yicha.

Bir bosqichli degidirlash jarayonining afzalligi:

degidirlashning ikkinchi bosqichi yo'qligi sababli;

sodda texnologik sxemaga ega;

suv bug'i sarfi qisqaligi;

havo yordamida katalizatorni regeneratsiya qilish imkoni mavjudligi;

adiabatik regeneratsiya sikli mavjudligi.

Jarayonning kamchiliklari:

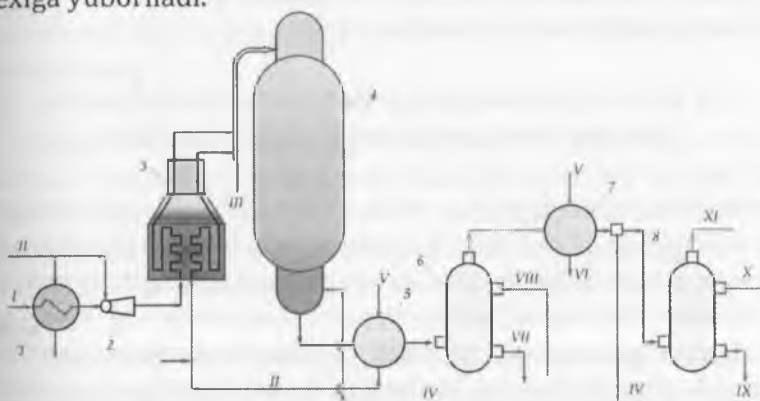
qisqa siklli kontaktlashuv va regeneratsiya; butadiyen-1.3 chiqimi kam.

Butilenlarni katalitik degidirlab 1,3-butadiyen olish qurilmasining texnologik sxemasi 8.2-rasmda keltirilgan. Xom ashyo butilen bug'latgich (1) da 5 at bosim ostida bug'latiladi. So'ng hosil bo'lgan bug'larni o'sha yerning o'zida 55 °S haroratgacha qizdiriladi va so'ngra quvurli o'choq (3) da 425-440 °S haroratgacha qizdiriladi. Bir vaqtning o'zida shu o'choqning o'zida alohida ilonizli quvurlarida suv bug'lari 750-780 °S haroratgacha o'ta qizdiriladi. Reaktor (4) ga kirishdan oldin butilen bug'larini katalizatorning xususiyatlariga bog'liq holda muayyan munosabatlarda suv bug'lari bilan aralashtiriladi. Aralashma bug'lari-ning harorati 650-625 °S.

Butilenlarni bizning holimizda issiqlik tashuvchi bo'lgan suv bug'lari bilan aralashtirishda reagentlarning parsial bosimi kamayadi, bu esa o'z navbatida degidirlash jarayoniga ta'sir ko'rsatadi. Bundan tashqari suv bug'i tezlik bilan koks hosil bo'lish jarayoniga sezilarli darajada to'sqinlik qiladi. Katalizator asta-sekin uglerodlanib boradi, bu esa uni koksni yoqish yordamida davriy ravishda regeneratsiya qilishni yuzaga keltiradi.

Reaktordan chiqish vaqtida mahsulotlar kondensatni reaktorning quyi qismiga sepish yo'li bilan "toblash"ga uchratiladi, (ya'ni 520 °S-530 °S haroratgacha zudlik bilan sovutiladi). Reak

siya natijasida olingan mahsulotlarni issiqligidan ba'zi hollarda isitkich (5) suv bug'i olishda foydalaniladi; bunda kontakt gazlarining harorati 250-300 °S haroratgacha kamayadi. So'ngra reaksiya mahsulotlari sukrubber (6) da 105 °S haroratgacha sovutiladi va uning tarkibidagi suv bug'lari qobiq quvurli kondensator (7) da kondensatlanadi. Kondensat reaksiya mahsulotlarini "toblash" uchun ishlatiladi. Kontakt gazlar 45 °S gacha yakuniy sovutish va qoldiq suv bug'larini kondensatsiyalash sukrubber (8) da amalga oshiriladi. So'ngra, reaksiya mahsulotlari ajratish sexiga yuboriladi.



8.2-rasm. Butilenlarni katalitik degidriqlash texnologik sxemasi:

I-butilen; II-qaymoq suv; III-havo; IV-kondensat; V-kimyoviy tozalangan suv; VI-suv bug'i; VII-kanalizatsiyaga yuborilayotgan suv; VIII-sirkulyatsiyalanuvchi suv; IX- gradirnaga yuboriladigan suv; X-gradirnadani kelayotgan suv; XI-kontakt gaz (ajratishga)

Butadiyen va stirolni sopolimerlanishi suvli muhitda, 5 °C dan 50°C gacha haroratda bir-biriga ketma-ket tutashtirilgan polimerizatorlarda olib boriladi.

Butadiyen – stiroli kauchuklar polimerizatsiyalash sharoiti hamda monomerlarning nisbati bilan farq qiladi. Masalan, past haroratda polimerizatsiyalash usuli (5 °S yoki 0 °S dan ham past). Bu usulda "sovuq" yoki "past" haroratli kauchuk olinadi. Bu kauchuk yuqori molekulyar massaga ega bo'lib, yemirilish-

ga chidamli rezina olish imkonini beradi. Yuqorida aytilganidek, ko'pincha 70:30 nisbatda (butadiyen-70, stirol-30) xom ashyo olinadi, chunki stirol miqdori bundan oshirilsa, rezinaning elastikligi kamayadi. Bu nisbatni oshirib 80-90% yetkazib borilsa, elastiklik xossasi butunlay yo'qolib, qattiq plasmassaga – ebonitga aylanib qoladi. Ebonit – elastikligini yo'qotgan plastmassaga o'xshashli qattiq materialdir. Ayniqsa, keyingi paytlarda stereoregulyar kauchuklar ishlab chiqarish tez rivojlanmoqda. Stereoregulyar kauchukni birinchi marta 1956-yilda italyan olimi J.Natta va nemis olimi K.Sigler kashf etganlar va uni sterospesifik katalizatoridan foydalanib olganlar.

9-§. Etilenni polimerlab polietilen ishlab chiqarish. Polimerlarning xalq xo'jaligida ishlatilishi

Neft-kimyo sanoatida arzon xom ashyo hisoblangan neft va gaz uglevodorodlari qimmatli kimyoviy moddalar – plastmassalar, kauchuklar, sintetik smolalar hamda tolalar, sintetik yuvish vositalari va bir qancha boshqa moddalarga aylantiriladi.

Darhaqiqat, so'nggi yillarda polimer moddalarni ko'plab olish, ulardan plastmassalar hosil qilib, har xil buyumlar yasab, kundalik turmushda, sanoatda, xo'jalikda keng foydalanilmoqda.

Polimerlar deb molekularlarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi bir xil bo'lgan ko'p marta takrorlanadigan zvenolardan tuzilgan yuqori molekulyar birikmalarga aytiladi. Odatdagi organik birikmalarda molekulaga biror zvenoning yoki guruhning kiritilishi yoki chiqarilishi ularning fizik kimyoviy xossalarini keskin o'zgartirib yuboradi. Masalan: normal uglevodlarning suyuqlanish haroratining o'zgarishini olaylik: $t_{C_4H_{10}} = -135^\circ S$, $t_{C_6H_{14}} = -99^\circ S$, $t_{C_8H_{18}} = -57^\circ S$, $t_{C_{10}H_{22}} = -30^\circ S$. Ammo mol massasi ortib borgan sayin ularda bu farq kamayib boradi. Masalan, $t_{C_{62}H_{126}} = +101^\circ S$ da suyuqlansa $t_{C_{64}H_{130}} = +102^\circ S$ da suyuqlanadi. Polimerlarning molekulyar massasi monomerlarga nisbatan shu

qadar kattaki, molekulada bitta yoki bir nechta atomlar kirishi yoki chiqishi amalda xossalarning o'zgarishiga olib kelmaydi. Polimer makromolekulasida bir xil tuzilishga ega bo'lgan atomlar guruhi – zvenolar ko'p marta takrorlanadi. Makromolekuladagi zvenolar (qismlar) soni polimerlanish darajasi deyiladi va u “n” bilan belgilanadi.

Masalan, etilenni polimerlashda takrorlanuvchi zveno bu $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ vinilxloridning polimerlanishida $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -$ takrorlansa, butadiyenning polimerlanishida $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ va hokazo. Polimerning molekulyar massasi, elementar zveno mol massasining (M_{zv}), polimerlanish darajasiga, ko'paytmasiga teng:

$$M = M_{zv} \cdot n$$

Polimerlar odatdagi birikmalardan farq qilib har xil molekulyar massaga ega bo'lgan molekulalardan tashkil topgan. Shuning uchun ularning faqat o'rtacha molekulyar massasini hamda o'rtacha polimerlanish darajasini aniqlash mumkin.

Polimerlar uchun ko'pgina umumiy xossalar xosdir. Xossalar molekulyar massalarning kattaligi, fizikaviy holati, fazoviy tuzilishi, makromolekulaning joylashuvi kabilar bilan aniqlanadi. Polimerlar ko'pincha qiyin eriydi. Molekulyar massasining ortishi bilan eruvchanligi kamayib boradi. Ularning eritmalari hatto past konsentratsiyada ham qovushqoq bo'ladi. Ular uchuvchan emas, aniq suyuqlanish harorati yo'q, qizdirilganda sekinlik bilan yumshab qovushqoq oquvchan holatga o'tadi. Ularning ko'pchiligi qizdirilganda yumshamay parchalanadi. Mexanik xossalari ham yumshash haroratiga o'xshash, ularning molekulyar massalariga bog'liq.

Yangi materiallar hisoblangan polimerlardan materiallar yasash qulay, ularning fizikaviy, kimyoviy va mexanik xossalari qayta ishlashni osonlashtiradi. Polimer materiallardan yasalgan mashina detallari va o'yinchoqlar, plyonkalar va paroxod korpuslari, trikotaj va uy-ro'zg'or, mo'yna, poyafzal, pardoz va bezak buyumlari kabi nozik va nafis materiallar olinib, mus-

tahkam va chidamli, yengilligi, issiq-sovuqqa chidamliligi, nurga va har qanday ob-havo sharoitiga bardoshliligi, elektr tokini o'tkazmasligi, ishqor va kislotalar ta'siriga turg'unligi va boshqa bir qator xossalari bilan yog'och, shisha, metall va hokazolardan ajralib turadi.

Plastmassalar – bu plastiklik, ya'ni ma'lum harorat va ma'lum yuklar ta'sirida o'z shaklini o'zgartirish xususiyatiga ega bo'lgan materiallar.

Poliolefinlar ham plastmassalarga proporsional, biroq ularni ishlab chiqarish faqat neft-kimyxo xom ashyosiga asoslanganligi va monomerlar ishlatilishi sabab, ular alohida guruhga ajratiladi.

Sun'iy va sintetik tolalardan yasalgan mahsulotlar o'zining nafisligi, go'zalligi, oson tozalanishi bilan paxta, ipak materiallardan keskin farq qiladi. Polimer quvurlar yengil bo'lishi bilan birga, zanglamaydi, oson egiladi. Shuningdek, polimer mahsulotlar suvga nisbatan turg'un va suv ta'sirida o'zgarmaydi. Ammo polimer moddalari orasida shundaylari ham borki, ularga suv tegdimi bas, xuddi suvga solingan osh tuziday erib ketadi.

YuMBning sinflanishi kelib chiqishi, asosiy zanjirning tarkibi, makromolekulaning tuzilishi, olinishi, qayta ishlash usullari va boshqalarga qarab amalga oshiriladi. Kelib chiqishiga qarab tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlarga bo'linadi.

Tabiiy polimerlarga sellyuloza, kraxmal, tabiiy ipak, tabiiy kauchuk va boshqalar kiradi.

Sun'iy polimerlarga kimyoviy o'zgarishlarga uchragan tabiiy polimerlar, masalan, nitrosellyuloza, asetilsellyuloza kiradi.

Sintetik polimerlarga monomerlardan bevosita sintez yo'li bilan olingan: polipropilen, polistirol, polietilen, butadiyenli kauchuk, fenol va aminoformaldegidli, epoksidli, poliefirli, poliamidli va boshqa smolalar kiradi.

Makromolekula asosiy zanjirning kimyoviy tarkibiga qarab barcha polimerlar uch guruhga bo'linadi. Agar makromolekula asosiy zanjirining tarkibi uglerod atomlaridan tashkil topgan

bo'lsa, ular organik polimerlar deyiladi (kauchuklar, poliolefinlar, poliamidlar, poliefirlar, poliuretanlar va boshqalar). Asosiy zanjir kremniy, bor, titan, fosfor, alyuminiydan tuzilgan (ko'pincha ular kislorod orqali bog'langan bo'ladi) va ularga organik radikallar birikkan bo'lsa, element organik polimerlar deyiladi (polisiloksanlar, titanoksanlar, alyumoksanlar). Agar asosiy zanjirda va yon zanjirlarda ham uglerod atomi bo'lmasa, anorganik polimerlar deyiladi. Har qaysi sinflar yana gomozanjirli va geterozanjirli polimerlarga bo'linadi. Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Geterozanjirda esa asosiy zanjir turli element atomlaridan tashkil topadi.

Organik gomozanjirli polimerlarga karbozanjirli polimerlar deyiladi. Ularda asosiy zanjir uglerod atomidan iborat bo'ladi. Masalan, polietilen, polivinilxlorid, polivinil spirti ko'pgina sintetik kauchuklar va boshqalar.

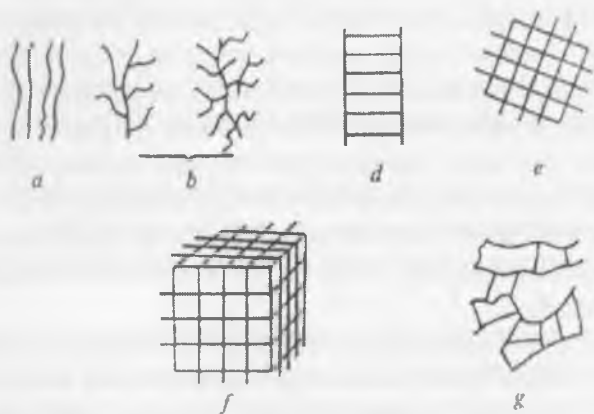
Geterozanjirli polimerlar asosiy zanjirda uglerod atomlaridan tashqari va boshqa elementlar atomlarini (azot, kislorod, oltingugurt, fosfor va hokazolar) saqlaydi. Masalan, polisaharidlar, poliamidlar, poliefirlar, poliuretanlar va boshqalar.

Makromolekulalarning tuzilishiga (geometrik shakliga) qarab chiziqsimon, tarmoqlangan va to'rsimon polimerlarga bo'linadi. O'z navbatida to'rsimon polimerlar narvonsimon, parketsimon va uch o'lchamli fazoviy tuzilishga ega polimerlarga bo'linadi (9.1-rasm).

Chiziqsimon polimerlarda makromolekulaning uzunligi, uning ko'ndalang kesimidan yuz va minglab marta katta bo'ladi. Masalan: sellyuloza, tabiiy kauchuk, fibroin, kazein va boshqalar.

Tarmoqlangan polimerlarning makromolekulalari yon tomondan shoxchalangan ko'rinishga ega bo'ladi. Misol: kraxmal, glikogen, shuningdek, sintetik payvand sopolimerlar va boshqalar. To'rsimon polimerlarda makromolekulalar choklangan "tikilgan" bo'ladi, bunday polimerlar erituvchilarda erimasligi, issiqlik ta'sirida suyuqlanmasligi bilan ajralib turadi. Masalan,

vulqonlangan kauchuk, rezina, divinil polimerlari, fazoviy tuzilishli fenolformaldegid smolalari va boshqalar.



9.1-rasm. Polimerlarning fazoviy tuzilishining sxematik tasviri.

Mexanik xossalariga qarab, polimerlar plastomerlarga (mustahkam va cho'zilmaydigan) va elastomerlarga (elastik, cho'ziluvchan), harorat ta'siriga bo'lgan munosabatga qarab termoplastik va termoreaktiv polimerlarga bo'linadi. Termoplastik polimerlar qizdirilganda yumshab plastik holatga o'tadi, sovutilganda esa o'zining avvalgi xossalarini saqlab qolgan holda qotadi. Termoreaktiv polimerlar qizdirilganda yumshaydi (shakl berish mumkin bo'lgan holatga o'tadi), so'ngra issiqlik yoki qotirgichlar ta'sirida hamda molekulasida aktiv guruhlar bo'lganligidan makromolekulalar o'zaro bog'lanib uch o'lchamli tuzilishga o'tadi va suyuqlanmaydigan, erimaydigan bo'lib qoladi.

Polimerlar olinish usuliga qarab polimerizatsion va polikondensatsion polimerlarga bo'linadi. Polimerlar, tarkibida ikkitadan kam bo'lmagan reaksiya qobiliyatli funksional guruh, karrali bog', beqaror halqalar saqlovchi monomerlardan sintezlanadi. Sintezlash ikki asosiy usul: polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari yordamida amalga oshiriladi.

Polimerlanish ko'p sonli monomer molekulalarining o'zaro brikib, qo'shimcha mahsulot ajralib chiqmay makromolekulalar hosil qilish jarayonidir. Bu jarayon qaytmas bo'lib, issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Polimerlanish reaksiyasini amalga oshirish uchun, avvalo, monomerni passiv holatdan aktiv holga o'tkazish zarur. Buning uchun initsiatorlar (reaksiyani boshlab beruvchi moddalar), katalizatorlar, nur, issiqlik yoki yadro nurlanish energiyalaridan foydalaniladi. Polimerlanish reaksiyalari makromolekulaning hosil bo'lish mexanizmiga qarab bosqichli va zanjirli reaksiyalarga bo'linadi. Amaliyotda zanjirli polimerlanish reaksiyalari keng tarqalgan. Bu reaksiya uch bosqichdan: aktiv markaz hosil bo'lishi, zanjirning o'sishi, zanjirning uzilishidan iborat. Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli mexanizm-da borishi mumkin (bu mexanizmlar organik kimyo kursida batafsil o'rganiladi).

Polietilen. Polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$ – karbonzanjirli polimer. Rangsiz, yarim shaffof modda. Suyuqlanish harorati olinish usuliga ko'ra 105-130 °C, zichligi 920-970 kg/m³. Elastikligi va cho'zilishga mustahkamligi yuqori. Ishqorlar, xlorid, sulfat va organik kislotalar ta'siriga chidamli; xlor va ftor ta'sirida parchalanadi. dan yuqorida uglevodlar va ularning xlorli hosilalarida eriydi; radioaktiv nurlar ta'siriga chidamli; fiziologik jihatdan zararsiz. Polietilen – jahon miqyosida termoplastlar ishlab chiqarishda birinchi o'rinda turadigan arzon polimerlardan biri.



9.2-rasm. Polietilenning molekulyar tuzilishi.

Dastlab, sanoatda polietilen 3 xil usulda: etilenni yuqori bosimda, o'rtacha bosimda va past bosimda polimerlab olindi. Polietilenning elektr izolyatsiya qoplamalari, plyonkalar, yemiruvchi muhitlardan saqlovchi qoplamalar, sinmaydigan idishlar va sh.k.lar tayyorlashda qo'llanilishi polietilenga bo'lgan talabni keskin oshirib, polietilen olish texnologiyasining doimiy takomillashib borishiga sabab bo'ldi.

Polimerlanish reaksiyalari

Polimerlanish reaksiyalari – quyi molekulali bir xil, ko'pchilik monomerlarning o'zaro birikib katta molekulali massaga ega bo'lgan murakkab molekula aylanish reaksiyasidir:



bu yerda: M – monomer molekula,

M_n – ta zvenodan iborat makromolekula,

n – polimerlanish darajasi.

Polimerlanish mahsulotining tarkibi monomerning elementar tarkibi bilan bir xil bo'ladi, chunki polimerlanish reaksiyasi natijasida boshqa tur moddalar hosil bo'lmaydi. Polimerlanish vaqtida monomer molekulari bir-biri bilan valentlik kuchlari orqali birikib, yangi birikma hosil qiladi. Polimerlanish sodir bo'lishi uchun monomer molekula tarkibida birlashtirib olish reaksiyasiga kirisha oladigan guruhlar (masalan, $>C=C<$ qo'sh-bog') bo'lishi kerak. Polimerlanish vaqtida monomer molekulasining ana shunday guruhlarida karrali bog'lanishlar uzilib, yangi bog'lanishlar vujudga keladi.

Polimerlanish – bir yoki bir necha turli moddalarning nisbatan oddiy molekularining kimyoviy reaksiyasiga kirishib murakkab moddalarga aylanishi (polimerlar, sopolimerlar) yoki bir xil yoxud har xil monomerlarning izma-iz bog'lanish yo'li bilan makromolekula hosil qilishi bilan amalga oshadigan polimer sintezidir.

Blokli polimerlanish (massadagi) boshlang'ich monomerlar suyuq fazada suyultirilmagan holatda bo'ladigan polimerlanish usuli.

Eritmada polimerlanish – boshlang'ich monomerlar erituvchida erigan holda bo'lgan polimerlanish usuli.

Geterojen polimerlanish – geterojen katalizatorlar yoki initsiatorlardagi polimerlanish

Geterofazali polimerlanish – ko'p fazadagi sistemadagi polimerlanish bo'lib, unda zanjirning o'sishi bir necha fazada va ular orasidagi chegarada amalga oshadi.

Gomogen polimerlanish – reaksiya aralashma o'z gomogenligini butun jarayon davomida saqlay oladigan holatdagi polimerlanish.

Ionli polimerlanish – zanjir o'sishining elementar akti geterolitik reaksiya bo'ladigan polimerlanish.

Anionli polimerlanish – o'suvchi zanjirning chekka atomi manfiy zaryadga ega bo'lgan ionli polimerlanish.

Kationli polimerlanish – o'suvchi zanjirning uchki atomi musbat zaryadga ega bo'lgan ionli polimerlanish.

Polimerlar

Polimerlar – (yunonchadan polymeres – ko'p qismdan tarkiblangan demakdir) – bitta moddaning ko'pchilik bir xil molekularining polimerlanishi natijasida bitta yirik molekulaga aylangan mahsulotlaridir. Bunda polimerning kimyoviy tarkibi o'zgarmaydi, ammo yangi mahsulotning xossasi o'zgaradi. Dastlabki molekular – monomerlarning polimerdagi soni ikkidan ko'p, ming va hatto millionlargacha yetishi mumkin. Tarkibida ko'p sondagi monomerlar bo'lgan polimerlarga yuqori molekulari polimerlar, kam sondagi monomerlarga ega bo'lganlarini esa quyi molekulari polimerlar deyiladi.

Tabiatda sellyuloza, oqsil, glikogen (go'sht tarkibidagi polimer modda), kraxmal, kauchuk va boshqa polimerlar ko'p tarqalgan. Hozirgi vaqtda polimerlarning juda ko'p turi sun'iy yo'l bilan olinmoqda. Kapron, naylon, lavsan, viskoza va atse-

tat ipaklar, nitron va boshqa sun'iy junlar sintetikaviy yo'l bilan olinadi. Polimerlar har turli buyumlar yasashning osonligi, polimerlar ishlab chiqarishni hozirgi zamon sanoatining muhim sohalaridan biriga aylantiradi.

Amorf polimerlar – kondensirlangan holatda kristallik tuzilishiga ega bo'lmagan va yuqori elastiklik holatdan tashqari shishasimon va qovushqoq oquvchan holatda ham bo'la oladigan polimerlar.

Gomozanjirli polimerlar – asosiy zanjirida bir xil atomlar bo'lgan polimerlar.

Geterozanjirli polimerlar – asosiy zanjirning elementar zvenosida geteroatomlar tutuvchi polimerlar.

Chiziqli polimerlar – makromolekulasida monomer zvenolar ochiq zanjir ko'rinishida yoki izma-iz sikllar chizig'i bo'ylab cho'zilgan holda bo'ladigan polimerlar.

Tarmoqlangan polimerlar – asosiy zanjirida statik yoki regular joylashuvli tarmoqlarga ega bo'lgan va bitta yoki ko'proq sondagi uglerod atomlariga ega bo'ladigan polimerlar.

Stereoregular polimerlar - makromolekulasida bir xil yoki har xil, lekin muayyan konfiguratsiyalarda davriy takrorlanadigan zvenolardan tarkiblangan polimerlar.

Olefinlarni polimerlashning vujudga kelishi

Polietilenning ixtirochisi 1899-yilda ushbu mahsulotni tasodifan olgan nemis muhandisi Gans fon Pexmann (Hans von Pechmann) hisoblanadi. Biroq, uning bu kashfiyoti keng tarqalmadi. Polietilenning ikkinchi hayoti 1933-yilda muhandislar Erik Foset va Redjinal'd Gibson tufayli boshlandi. Dastlab, polietilen telefon kabelini ishlab chiqarishda foydalanilib, faqatgina 1950-yillarga kelib, oziq-ovqat sanoatida qadoqlash maqsadida ishlatila boshlandi.

Ilmiy davralarda ko'proq tan olingan boshqa talqinga ko'ra polietilenning taraqqiy etishiga Imperial Chemical Industries kompaniyasi xodimlarining 1920-yillardan boshlab ishlab chiqarishning sanoat texnologiyasini yaratish borasidagi amal-

ga oshirgan ishlari turtki bo'lgan. Yaratilishi bo'yicha asosiy ishlar 1931-yilda Foset va Gibson ishlagan sintez qurilmasining montajidan so'ng jonlandi. Ular monomer zvenoga ega bo'lgan, polietilenga o'xshash, quyi molekulali parafinsimon mahsulot olgan. Foset va Gibsonlarning ishi yuqori bosimli qurilmani yanada sifatli natijalarni qo'lga kiritish va yuqori xavfsizlikka erishish uchun modernizatsiyalash borasidagi qaror qabul qilinguncha, 1933-yilning martiga qadar davom etgan. Modernizatsiyadan so'ng eksperimentlar M.V.Perrin va J.G.Patton bilan hamkorlikda davom ettirildi va 1936-yilda quyi zichlikli polietilen (YBPE)ga patent olish bilan yakunlandi. YBP tijoriy ishlab chiqarish 1938-yilda boshlangan.

Yuqori zichlikli polietilen (QBP) tarixi 1920-yillarda Karl Sigler (Karl Waldemar Ziegler) tomonidan ion-koordinatsion polimerlash uchun katalizator yaratish bo'yicha izlanishlar boshlangach vujudga kela boshladi. 1954-yilga kelib quyi bosimda polimerlash texnologiyasi to'liq o'zlashtirildi va patent olindi. Keyinchalik sanoat miqyosida QBP ishlab chiqarish qurilmalari ishga tushirildi.

1938–1940-yillarda Angliyada etilenni yuqori bosim ostida polimerlash sanoatda aniqlangan bo'lsa, taxminan o'sha davrda Rossiya Federatsiyasida ham A.I. Dinses rahbarligida laboratoriya sharoitida etilenni yuqori bosimda polimerizatsiyasi imkoniyati o'rganildi.

Aynan polietilen ishlab chiqarishga mo'ljallangan birinchi sanoat qurilmalari 1942–1943-yillarda barpo etildi. Biroq, yuqorida ta'kidlanganidek, ommaviy ishlab chiqarish Ikkinchi jahon urushidan keyin boshlangan. 1955-yilgacha polietilen faqat yuqori bosim qo'llanilgan jarayonlardagina olingan.

1955–1956-yillardan boshlab, ya'ni Sigler–Natt metallorganik katalizatorlarida polimerlash imkoniyatlari ochilgandan so'nggina quyi bosim polietilenini ishlab chiqarish boshlangan.

G'arb davlatlarida 1960–1970-yillarda neft-kimyo mahsulotlarini ishlab chiqarish umuman olganda o'sgan holida yuqori

molekular moddalar ishlab chiqarish 3, 6 marta ko'proq o'sgan (xususan, sintetik tola – 6–7 marta, plastmassalar – 3,8 marta va sintetik kauchuklar – 2,2 marta). 1980-yilga kelib u 1970-yilga nisbatan 3 marta ortgan.

Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha birinchi o'rinda plastmassalar (yuqori polimerlar umumiy ishlab chiqarish ichida 1970-yilda 74% ni, 1980-yilda esa 80% ni tashkil etgan) turadi.

Sintetik kauchuk va tolalarni maxsus, chegaralangan ishlatilishdan farqli o'laroq, plastmassalar amalda sanoatning hamma sohalarida ishlatiladi.

80-yillar o'rtalariga kelib butun dunyo bo'yicha plastmassa ishlab chiqarish hajmi bo'yicha po'lat eritish ko'rsatkichiga yetib oldi. O'tgan asrning oxiriga kelib, butun dunyo bo'yicha ishlab chiqarilgan konstruksion materiallarning 70% i plastmassalarga to'g'ri keldi.

Plastmassalarni dunyo bo'yicha ishlab chiqarish 1970-yilda deyarli 30 mln. tonna, ya'ni 1950-yildagiga (1,5 mln. t) nisbatan 20 marta ortgan. Bu esa ushbu davrda plastmassalar ishlab chiqarishning yillik o'sishi 16% ni (umumiy kimyo sanoatiniki esa 8,7%) tashkil etadi.

Sanoatda polimerlanish jarayoni to'rt usul bilan amalga oshiriladi:

- 1) blok usuli
- 2) eritmada polimerlash
- 3) emulsiyada polimerlash
- 4) suspenziyada polimerlash.

Blok polimerlash usulida monomer massada initsiator ishtirokida polimerlanadi va natijada polimer bloklar holida olinadi, maydalanadi va qayta ishlashga yuboriladi. Blok polimerlash usuli yordamida tayyor mahsulot olish ham mumkin. Buning uchun monomer va initsiator aralashmasi tayyor mahsulot shaklidagi qolipga solinadi va polimerlanadi. Natijada tayyor mahsulot shaklidagi polimer olinadi. Bunday usul bilan, masalan, tanglay tishlarning protezlari, organik shisha olinadi. Bu usulda

polistirol, polietilen, poliakrilatlar va shu kabilar olinadi. Usulning kamchiligi olingan polimerlarni polidispersligi juda yuqori bo'ladi va molekulyar massasi emulsiya va suspenziya usulida olingan polimerlarga nisbatan kichik bo'ladi.

Eritmada polimerlash usuli erituvchida monomer yoki polimer yoki har ikkalasi eriganda qo'llaniladi. Birinchi holatda polimer cho'kadi, uni suyuq fazadan ajratib olinadi va quritiladi. Ikkinchi holatda lak olinadi. Bu usul blokda polimerlash usulidan afzal, chunki uni olib borish jarayonida issiqlik almashish, aralashtirish oson kechadi. Bunday usulda polivinilasetat, polivinilxlorid, polivinilasetilen va shu kabilar olinadi. Bu usulda polidispersligi kam bo'lgan polimer hosil bo'ladi, ammo undan erituvchini to'liq ajratib olish katta muammo tug'diradi.

Emulsiyada polimerlash monomerni, suvda eruvchi initsiator (tezlatuvchi), emulgatorlar va boshqa qo'shiladigan reagentlar bilan taxminiy, so'ngra barqaror emulsiya hosil bo'lguncha qattiq aralashtiriladi. Keyin emulsiya, monomerning polimerlanishini ta'minlash darajasigacha qizdiriladi. Hosil bo'lgan polimerni emulsiyadan kuchli elektrolitlar (kislotalar va tuzlar) qo'shish yo'li bilan ajratib olinadi. Jarayonning kinetikasiga, harorat, vaqt, initsiator miqdori, emulgator tabiati va miqdori, aralashtirish tezligi ta'sir etadi.

Suspenziyada polimerlash usulida suvda erimaydigan, ammo monomerlarda eruvchi initsiatorlardan foydalaniladi. Shuning uchun emulsion polimerlanishda reaksiya monomer misellalarda borsa, suspenzionda monomer tomchisida boradi. Natijada donador shaklda, nisbatan molekulyar massasi katta bo'lgan polimer hosil bo'ladi, u cho'kmaga tushadi yoki eritmadan filtrlab ajratib olinadi.

Polikondensatlanish - molekulasida tarkibida bir necha funksional atomlar guruhi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma-bosqich birikishidan polimer hosil bo'lish jarayonidir. Bunda suv, spirt, uglerod oksidi, ammiak kabi kichik molekulyar massali qo'shimcha mahsulotlar ajralib chiqadi. Olingan

polimerning elementar zvenosining tarkibi dastlabki monomerlar tarkibidan bir muncha farq qiladi. Bu usulda fenolformaldegidli, mochevinaformalgedli, poliefirli smolalar olinadi. Ular anid, lavsan, enant kabi sintetik tolalarni olish uchun xom ashyo hisoblanadi.

Sanoatda polikondensatlanish suyuqlanmalarda, eritmalar-da yoki fazalar sirti yuzasida olib boriladi.

Suyuqlanmalarda polikondensatlanishda moddalar va hosil bo'ladigan polimer suyuqlantirilgan holatda uzoq muddatgacha parchalanmay tura olsagina foydalaniladi. Bu usulda poliefirlar, yuqori sifatli poliamidlar olinadi.

Eritmalarda polikondensatlanish jarayoni monomer va hosil bo'luvchi polimer erituvchida erisa yoki faqat dastlabki komponentlar eriganda qo'llaniladi. Eritmada polikondensatlanish jarayoni katta tezlikda boradi. Ammo polimerni yaxshilab tozalash hamda erituvchini regeneratsiyalash zarur bo'ladi.

Fazalar sirti yuzasida polikondensatlanish har qaysi erituvchida monomerlar alohida-alohida eritilgan, bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlikda olib boriladi. Erituvchi sifatida ko'pincha suv va uglevodorodlar ishlatiladi. Polikondensatlani-shning bu turi juda katta tezlikda boradi, shuning uchun plyonka va tolani bevosita fazalar sirt chegarasida olish mumkin.

Polimerning qotishi va erimaydigan holatga o'tishi uchun chiziqli tarmoqlangan polimer uch o'lchamli holatga o'tkaziladi. Bu jarayon qizdirish, nurlantirish yoki reagentlar ta'sir ettirish va boshqa usullar bilan amalga oshiriladi. Masalan, ko'pgina polikondensatlanish orqali olingan fenolformaldegidli smolalarni geksametilentetramin (urotropin) bilan qizdirilganda ular choklanish hisobiga qotadi va qayta ishlanish xossasini yo'qotadi.

Sanoat miqyosida yuqori bosimli polietilenni olish asosan ikki turdagi qurilmadan foydalaniladi, ya'ni etilenni polimerlash reaktor konstruksiyalari bilan farqlanadi. Konstruksiyasi-

ga qarab reaktorlar ideal siqib chiqarish prinsipida ishlaydigan quvurli yoki ideal aralashtirish prinsipida ishlaydigan ichida aralashtiruvchi moslamasi bo'lgan vertikal silindrik qurilma-avtoklav bo'lishi mumkin.

Zichligi va molekulyar massasi katta polietilen olish uchun polimerlash jarayoni yuqori bosimda o'tkazilishi kerak. Bu esa, o'z navbatida qalin devorli quvur va obechaykalar qo'llashni taqozo etadi. Undan tashqari, etilenning polimerlanish issiqligi eng katta bo'lib, taxminan 100 kJ/mol miqdordagi issiqlikni ajratib olishni talab qiladi.

Jarayon yuqori tezligi (ya'ni reaktorning yuqori unumdorligi)ni ta'minlash uchun polimerlash ruxsat etilgan harorat ($200\div 300^\circ\text{S}$) ning maksimal qiymatlarida o'tkaziladi. Haroratning tepa chegarasi reaktorda bosimga, zarur molekulyar massa, molekulyar-massaviy tarqalish va portlash xavfsizligi (kritik haroratlarda etilenning parchalanishi) shartlari bilan belgilanadi. Quvurli reaktor va avtoklavdagi polimerlash jarayonlari harorat rejimlari va reaksiyon massaning qurilmada bo'lish vaqti bilan farqlanadi. Turli qurilmalarda olinadigan yuqori bosimli polietilen xossalari bilan ajralib turadi.

Poliolefinlarni ishlab chiqarish

Hozirgi vaqtda poliolefinlarning quyidagi turlari ishlab chiqariladi:

1. Quyi zichlikdagi polietilen (yuqori bosimli).
2. Yuqori zichlikdagi polietilen (quyi bosimli).
3. O'rta bosim polietileni.
4. Polipropilen.
5. Etilen va propilen sopolimerlari.
6. Buten-1, 4-metilpenten-1, amilenlar asosidagi boshqa yuqori poliolefinlar.

Poliolefinlarga poliizobutilen va butilkauchuklarni ham kiritish lozim, biroq ushbu polimerlar kauchuksimon xossalariga egaliklari bois, ular sintetik kauchuklarga kiritiladi.

Hozirgi vaqtda hamma poliolefin turlaridan eng katta ishlab chiqarish hajmini yuqori bosim polietileni egallaydi. Ishlab chiqarilayotgan yuqori va quyi bosim polietilenlarining miqdoriy nisbati–3:1.

Sanoatda polietilen ishlab chiqarishning quyidagi uch usuli qo'llaniladi:

- **Yuqori bosimda** (100-350 MPa bosimda, 200-270 °S da 0,008 % kislorod ishtirokida);

- **O'rtacha bosimda** (3,5-4 MPa bosimda, 130-170 °S da xrom va vanadiy oksidli katalizator ishtirokida eritiladi);

- **Past bosimda** (0,5-0,8 MPa bosimda, 70-80 °S da kompleks katalizatorlar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ ishtirokida, uglerodli muhitda).

Yuqori bosimli polietilen (qisqartmasi YBP yoki, YBPE) – bu, yuqori harorat (200-250 °S atrofida) va 3000 atm.gacha yuqori bosim ostida kislorod ishtirokida «etilen» (eten)ni polimerlab olingan termoplastik polimer. Shuningdek, boshqa turdagi polimerlarga nisbatan ichki molekulyar bog'lari nisbatan zaifligi, ya'ni zichligi kamligi bois, ular quyi zichlikli polietilen (*QZP yoki, QZPE*) deb ham ataladi. Ishlab chiqarishda va adabiyotlarda uni belgilovchi qisqartmasi QZPE ning inglizcha ekvivalenti – LDPE keng qo'llaniladi.

QZPE turlari

Yuqori bosimli polietilenga qo'shimcha ishlov berib, fizik va kimyoviy xossalari bilan farq qiladigan yangicha sifatli ashyolar olinadi. Ko'pincha YBPening bo'yoq va boshqa materiallar (masalan, metal) bilan adgeziyasi yaxshilangan va quyi yonuvchan modifikatsiyalari ishlatiladi. Hozirgi vaqtda yuqori bosimli polietilenning quyidagi turlari ishlab chiqariladi:

- ko'piklantirilgan YBP;
- choklangan YBP;
- quyi zijlikli polietilenning boshqa monomerlar, hech bo'lmaganda boshqa turdagi polietilen bilan sopolimerlari.

Polietilen va etilen sopolimerlarining turlari.

Ishlab chiqarilayotgan polietilen va etilen sopolimerlarining quyidagi navlari va rusumlari mavjud:

HDPE (*High Density Polyethylene*) – Yuqori zichlikli polietilen (*quyi bosimli polietilen*)

LDPE (*Low density polyethylene*) – Quyi zichlikli polietilen (*yuqori bosimli polietilen*)

LLDPE (*Linear low-density polyethylene*) – quyi zichlikli chiziqli polietilen

MLLDPE (*Metallocene Linear Low-Density Polyethylene*), **MPE** (*Metallocene polyethylene*) – quyi zichlikli metallotsen chiziqli polietilen

MDPE (*Medium-density polyethylene*) – o'rta zichlikli polietilen

HMWPE, VHMWPE – yuqori molekulyar polietilen

UHMWPE (*Ultra-high-molecular-weight polyethylene*) – Ultra yuqori molekulyar polietilen

EPE – ko'piradigan polietilen

PEC – Xlorlangan polietilen

Etilen sopolimerlari

EAA – etilen va akril kislota sopolimeri

EBA, E/BA, EBAC – etilen va butilakrilat sopolimeri

EEA – etilen va etilakrilat sopolimeri

EMA – etilen va metilakrilat sopolimeri

EMAA – etilen va metilakril kislota sopolimeri, etilen va metilmetakrilat sopolimeri

EMMA – etilen va metil metakril kislota sopolimer

EVA, E/VA, E/VAC, EVAC – etilen va vinilatsetat sopolimeri

EVOH, EVAL, E/VAL – etilen va vinil spirti sopolimeri

POP, POE – poliolefinli plastomerlar

Ethylene terpolymer – etilenning uchlamchi sopolimerlari

Polietilenning xossasi tarmoqlangan zanjir turi va miqdoriga bog'liq. Zanjirning tarmoqlanishi jarayon parametrlariga bog'liq: yuqori bosimli jarayonda (faqatgina PE-LD) yoki quyi bosimli jarayon (PE ning boshqa hamma markalari).

Bosim va haroratning ta'siri. Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash reaksiyasi 650–700 atmosfera bosimi ostida boshlanadi, chunki bunday quyi bosimda etilen zichligi polimerizatsiyaning boshlanishi uchun zarur bo'lgan zarralarni o'zaro to'qnashish soni (boshqacha qilib aytganda, gaz molekularlarining yetarli konsentratsiyasi)ni ta'minlaydi. Bir harorat va kislorodning doimiy sarfida moddalarni bir-biriga aylanish «chuqurligi» bosimga proporsionaldir, chunki faol markazni monomer molekulasini bilan kontakt bo'lish ehtimoli o'sadi. Shuning uchun yuqori molekular mahsulotlar olish uchun g'oyat yuqori bosim qo'llanilishi lozim. Masalan, etilenni polimerlashda (bir xil haroratli sharoitlarda) 1100 atmosfera bosimi ostida molekular og'irligi 9000 ga yaqin bo'lgan polimer hosil bo'ladi. Agar 1500–2000 atmosfera bosimi ostida qo'llanilsa, molekular og'irligi 15×10^3 , 20×10^3 bo'lgan polietilen olish mumkin. 520 atmosfera bosimi ostida va boshqa teng sharoitlarda molekular og'irligi 2000 bo'lgan polietilen olinadi. Jarayonni olib borishda harorat etilenning konversiyasini ko'p jihatdan aniqlab beradi. Harorat ortishi bilan reaksiyaning «chuqurligi» ortadi va o'sha konversiyaga yetishish uchun reaksiya vaqti kamayadi.

Biroq birinchidan, polietilenning sifati sezilarli yomonlashadi, chunki haroratning 300 °Sgacha ko'tarilishi oqibatida hosil bo'lgan «bo'yalgan polietilen» deb atalgan polietilen parchalanishiga olib keluvchi yonaki jarayonlarning ham tezligi ortadi. Ikkinchidan, 260 °S dan yuqori haroratda polimerizatsiya va parchalanish reaksiyalarining tezlashishi natijasida ko'p miqdorda issiqlik hosil bo'lib, reaksiya zonasidan chiqib ketishga ulgurmay qoladi, jarayonni boshqarish qiyinlashadi va oqibatda u portlashga olib kelishi mumkin. Shu bois harorat 260–270 °S bilan chegaralanadi. Ishlatiladigan haroratning quyi chegarasi peroksidlarni olish va parchalash jarayonlari bilan bog'liq bo'lib, bunda polimer zanjir o'sishi hosil bo'lgan erkin radikallar asosida amalga oshiriladi. Initsiator sifatida molekular kislorod ishlatilganda etilen peroksidi 1500 atmosfera bosimi ostida

150 °S haroratda hosil bo'ladi. Peroksidni parchalash haroratni orttirishni taqozo qiladi.

Jarayonning maqbul harorati 100 dan 260 °S gacha hisoblanadi.

Reaksiyalarni boshqarish davriy ravishda topshiriq bo'yicha 1–2 sekund ichida reaktordagi bosimni 200–400 atmosferaga pasaytiruvchi avtomatik noinersion drosselli klapan yordamida amalga oshiriladi.

Davriy drossellashda reaksiyon massaning harorati bosimning tushishi oqibatida sovish hisobiga asosan, reaksiya tezligining pasayishi hisobiga pasayadi. Bundan tashqari, etilenning ko'p, kam bo'lib turuvchi oqimi reaktor devoridan polietilen plyonkani yuvib turadi.

Reaksiya vaqtining ta'siri. Etilenning polietilenga aylanishi reaksiyaning davomiyligiga bog'liq bo'lib, etilen konsentratsiyasini va etilen bilan o'sib boruvchi polimer molekulalarini o'zaro to'qnashish ehtimolining kamayishi oqibatida zanjir o'sishining so'nib borishiga olib keladi. Kerakli vaqt 1–3 daqiqa. Amalda bo'lish vaqti 2–6 daqiqa.

Yuqori bosim ostida polietilen olish jarayonining turlari:

- a) Ilon izli tipli quvurli reaktorlarda polimerlash;
- b) Aralashtirgichli reaktorlarda polimerlash.

Sanoat miqyosidagi reaktor-polimerizatorlar ketma-ket ulangan «quvur ichida quvur» issiqlik almashinish qurilmasi ko'rinishida bo'ladi. Reaktor quvurlari o'zgaruvchan diametr (50.75 mm)li bo'ladi. Quvurlarning ayrim zvenolari og'ir, ichi bo'sh plita-returbentlar yoki kalachlar bilan birlashtiriladi. Quvur va kalachlar g'ilofli bo'lib, o'zaro ketma-ket ulangan. Ushbu qurilmada etilenni isitish uchun issiqlik eltkich sifatida harorati 190÷230 °S li o'ta qizdirilgan suv ishlatiladi. Issiqlik eltkich etilen va reaksiyon massalar oqimiga qarama-qarshi yo'nalishda quvurli reaktor g'ilofiga uzatiladi. Yuqori haroratlarni qo'llashdan maqsad, quvur devorlarida polimer parda hosil bo'lmasligini ta'minlashdir. Reaktorda o'zgarmas va bir xil haroratni ushlab turish va samarali ravishda reaksiya issiqligini chetga

ajratib olish uchun qurilmaning uzunligi bo'yicha turli zonalari-ga yangi etilen va initsiator kiritiladi. Bir zonali reaktorga qara-ganda ko'p zonali qurilma unumdorligi ancha yuqori. Bir zonali reaktor reaksiyaning maksimal harorati 300°S da bir o'tganda etilenga aylanish $15\div 17\%$ ni tashkil etadi. Ikki zonali reaktorda o'sha haroratda aylanish $21\div 24\%$ gacha ko'payadi. Uch zonali reaktorda ikkita yon tomonidan gaz uzatilganda aylanish $26\div 30\%$ gacha ortadi. To'rt zonali qurilmaning unumdorligi uch zona-liga qaraganda sezilarli darajada ortmaydi.

Ishlab chiqarilayotgan polimer xossalarining o'zgarmas bo'lishi uchun reaktorning hamma zonalarida haroratning bir xilligini ta'minlash darkor.

Ma'lumki, reaktorning unumdorligi uning o'lchamlariga bog'liq. Shuning uchun quvurining uzunligi va diametri turli xil bo'lgan quvurli reaktorlar ishlatiladi. Quvvati katta reaktorlar quvurining uzunligi 1000 m va undan ortiq bo'ladi. Yuqori bosim-li polietilenni quvurli reaktorda olishning texnologik jarayonlari quyidagi bosqichlardan iborat: qaytarilgan gaz va kislorod bilan yangi etilenni aralashtirish, gazni ikki bosqichli siqish, konden-satlangan faza (etilennning zichligi $400\div 500\text{ kg/m}^3$) da etilenni polimerlash, yuqori bosimli polietilen va retsiklga uzatilayotgan reaksiyaga kirishmagan etilenlarni ajratish va mahsulotni gra-nullash. Yuqori bosimli polietilenga rang berish, mo'tadillash va to'ldirish uchun tegishli qo'shimchalar kiritiladi, so'ng esa eriti-ladi va granullash jarayoni amalga oshiriladi.

9.3-rasmda uzluksiz usulda quvurli reaktorda yuqori bosim-li polietilen olish texnologik sxemasi keltirilgan.

Gazni ajratish sexidan yangi polietilen $0,8\div 1,1\text{ MPa}$ bosimda kollektor 1 ga uzatiladi va undan aralashtirgich 2 yuboriladi. Bu qurilmada yangi va jarayondan qaytgan past bosimli etilenlar aralashtiriladi. Undan so'ng, ushbu aralashmaga kislorod qo'shi-ladi va uch bosqichli birinchi kaskad kompressor 3 ga haydala-di va u yerda 25 MPa gacha siqiladi. Har bir bosqichdan so'ng, sovutkichlarda etilennning harorati pasaytiriladi va separatorda moylardan ajratiladi.

So'ng, ajratgich 7 dan qaytgan yuqori bosimli etilen bilan aralashtirgich 4 da aralashadi. Hosil bo'lgan aralashma ikki bosqichli ikkinchi kaskad kompressori 5 ga uzatiladi va 245 MPa gacha siqiladi. Birinchi bosqichdan so'ng etilen sovutiladi va moylardan separatorida tozalanadi. Ikkinchi bosqichdan 70 °S da chiqqan etilen polimerlash uchun quvurli reaktor 6 ga uzatiladi.

Quvurli reaktorda etilenni polimerlash quyidagi rejimlarda olib boriladi (9.1- jadval):

9.1-jadval.

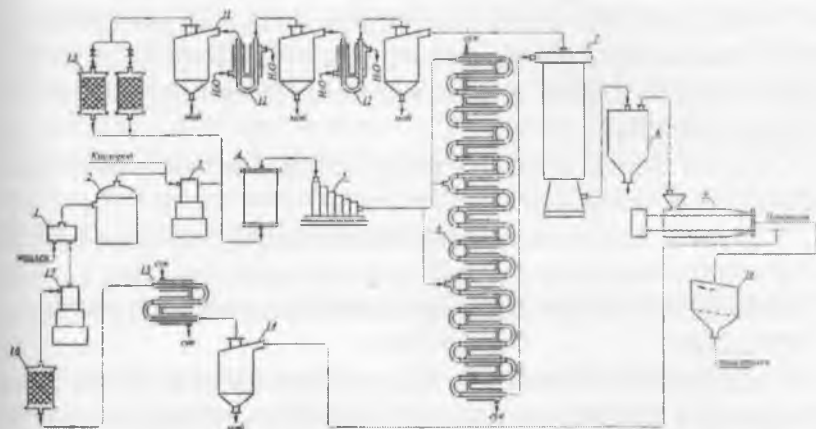
Etilenni polimerlash jarayoni parametrlari

No	Ko'rsatkich	Qiymati
1	Harorat, °S	190÷250
2.	Bosim, MPa	245
3.	Kislorod konsentratsiyasi, %	0,002÷0,008
4.	Bir siklda etilennning konversiyalanish darajasi, %	26÷30
5.	Etilennning jami konversiyalanish darajasi, %	95÷98

Reaktor-polimerizator uchta zonadan tarkib topgan bo'lib, har bir zonadan avval gaz yoki reaksion aralashmani qizdirish uchun isitkichlar o'rnatilgan. Qo'llanilayotgan initsiator turiga qarab gaz yoki aralashma harorati 120÷190 °S gacha ko'tariladi. Uchinchi zona oxirida sovutkich o'rnatilgan bo'lib, unda reaksi-on massa harorati 200÷250 °S gacha pasaytiriladi.

Quvurli reaktor 6 da polimerning reaksiyaga kirishmagan monomer aralashmasi 24,5÷26,3 MPa bosimda reduksion klapan orqali yuqori bosimli ajratgichga yuboriladi va u yerda etilen va polietilenlarning zichliklari farqi tufayli fraksiyalarga ajraladi. Reaksiyaga kirishmagan etilen yuqori bosimli ajratgich 7 ning tepa qismidan siklonli separator 11 va sovutkich 12 larga uzatiladi va u yerda etilen bilan ilakishib ketgan polietilen ajratib olinadi. Undan keyin etilen sovutiladi va aralashtirgich 4 ga yuborilib, yangi gaz bilan aralashtiriladi va yana siklga qaytariladi.

Erigan polietilen ajratkich 7 ning pastki qismidan drossellovchi ventil orqali past bosimli ajratkich 8 uzatiladi. Bu qurilmada har doim bir xil 0,15.0,59 MPa bosim ushlab turiladi. Erigan etilen qoldiqlaridan tozalangan 180... 190°C li polietilenning quyuqlashgan eritmasi yuklovchi shtutser orqali granulyator 9 ga yo'naltiriladi.



9.3-rasm. Etilenni yuqori bosimda polimerlash qurilmasining texnologik sxemasi:

1-kollektor; 2-past bosimli etilen aralashtirgichi; 3-birinchi kaskad kompressori; 4-yuqori bosimli etilen aralashtirgichi; 5-ikkinchi kaskad kompressori; 6-quvurli reaktor; 7-yuqori bosimli ajratkich; 8-past bosimli ajratkich; 9-granulyator; 10-tebranma elak; 11,14-siklonli separatorlar; 12,15 - sovutkichlar; 13,16 - filtrlar, 17-dastlabki siqish kompressori.

Past bosimli ajratkich 8 dan chiqqan etilen siklonli separator 14 da tozalanadi va sovutkich 15 harorati pasaytiriladi. So'ng, filtr 16 dan o'tib dastlabki bosim (0,9... 1,7 MPa) gacha siqish uchun kompressor 17 ga uzatiladi. Undan keyin yangi etilen kollektori 1 dan o'tkaziladi va siklga qaytariladi.

Granulyator 9 ga uzluksiz ravishda mo'tadillovchi aralashma (difenil-*p*-fenilendiaminli fenil- α -naftilamin) va boshqa

qo'shimchalar uzatiladi. Mo'tadillagich bilan aralashgan polietilen granulyatsiyaga yo'naltiriladi.

Granulalarni tezda sovutish uchun granullovchi kallakka tuzsizlantirilgan suv yuboriladi. Harorati $60 \div 70$ °S gacha pasaygan polietilen granulalari suv bilan tebranma elak 10 ga olib chiqiladi.

Tebranma elak 10 da qattiq polietilendan asosiy suv sirqib tushgandan keyin iliq havo yordamida to'liq quritib olinadi. Tayyor polietilen mahsuloti qoplariga yuklanadi va *konfeksionirovaniyaga* jo'natiladi.

Yuqori bosimli polietilen tabiiy ko'rinishda yoki turli ranglar berib chiqarilishi mumkin.

Quvurli reaktorda yuqori bosimli polietilen olishda initsiator sifatida kislorodni qo'llash reaksiya aralashmaning harorati $180 \div 200$ °S bo'lganda, jarayon reaksiyasining zarur tezligini ta'minlaydi.

Jarayonning ekzotermik ekanligi reaktor uzunligi bo'yicha massaning harorati ortib boradi va reaksiya yakunida $240 \div 250$ °S chiqadi. Maksimal harorat va konversiya initsiator konsentratsiyasi va bosimga bog'liq.

9.2-jadval.

YBPE ning 20 °S dagi fizik-kimyoviy xossalari

Kattaliklari	Qiyamati
zichligi, g/sm^3	0,918-0,930
buzuvchi kuchlanish, kgk/sm^2	
cho'zilishda	100-170
statik egilishda	120-170
qirqishda	140-170
yorilishda nisbiy uzayishi, %	500-600
egilishdagi taranglik moduli, kgk/sm^2	1200-2600
cho'zilishdagi oquvchanlik chegarasi, kgk/sm^2	90-160
oqishning boshlanishidagi nisbiy uzayishi, %	15-20
Brinell bo'yicha qattiqligi, kgk/sm^2	1,4-2,5

Devor orqali ajratib olinayotgan issiqlik miqdori umumiy issiqlik miqdorining 30 % ni tashkil etadi. Bunday holat issiqlik o'tkazish koeffitsiyentining kichikligi va issiqlik almashinish yuzasining kamligi bilan belgilanadi. Shu sababli, quvurli reaktorlarda konversiya $26 \div 30$ % ni tashkil etadi.

Quvurli reaktorda etilenning konversiyasini oshirish uchun initsiatori bo'lgan yangi etilenni qo'shimcha ravishda qurilmaga yuborish kerak. Oqimlarning ma'lum bir nisbatida reaksiyon aralashma haroratini 200°S gacha kamaytirish mumkin va yangi initsiator hisobiga reaksiya yana boshlanib ketadi. Jarayon ko'rsatkichlarini o'zgartirish orqali zichligi $916 \div 935 \text{ kg/m}^3$ va quyuq eritma oquvchanlik ko'rsatkichi 0,2 dan 200 g/10 daq. bo'lgan mahsulotlarni olish mumkin.

Yuqori bosimli polimerlash qurilmalarining jihozlari tavsiflari

Ilonizli quvurli reaktor. Quvurli reaktor etilenning 1500 atmosfera bosimi ostida polimerlash jarayonini olib borishga mo'ljallangan. Reaktor sifatli zanglamas po'latdan yasaladi. Reaktor kalachlar yordamida birlashtirilgan. Yuqori bosimli quvurchalar $\emptyset 34'17$ lardan tuzilgan. Yuqori bosim quvurchalarining g'ilofi (sovutish yoki isitish uchun) $\emptyset 125'4$ quvurlardan tayyorlangan.

Reaktorni «ilon izi» elementlari uzunligi 320 metrdan 1000 metrga yetadi.

Yuqori bosimli ajratkich. Yuqori bosimli ajratkich yuqori bosimli sirkulyatsiyalanuvchi etilenni polietilendan ajratishga mo'ljallangan. U qopqoq va tekis tubli vertikal silindrik apparatdan iborat. Apparat bug' bilan isitish uchun tashqi g'ilofi va termoizolatsiya bilan ta'minlangan. $D_{ichk} = 500 \text{ mm}$, $D_{tashqi} = 650 \text{ mm}$, $H_{umumiy} = 5250 \text{ mm}$, korpus materiali – po'lat 30XMA, g'ilofi-ning materiali – po'lat 20, $V_{ajratkich} = 0,98 \text{ m}^3$, ajratkichning ishchi bandligi – 4,8 m.

Quyi bosimli ajratkich

Quyi bosimli ajratkichda etilen polietilendan (ishlab chiqarish ko'rsatkichi bo'yicha polietilenda 26% gacha etilen qoladi) to'la ajraladi.

Quyi bosimli ajratkich – yuqorisi tekis qopqoqli, pastki qismi esa konus shaklidagi vertikal silindrik apparatdir. Bug' bilan isitish uchun apparat g'ilofga ega.

Apparat tavsifi: hajmi $V=1,85 \text{ m}^3$, $D_{\text{ichk}} = 1000 \text{ mm}$, $D_{\text{tashqi}} = 1080 \text{ mm}$, $H_{\text{umumiy}} = 2350 \text{ mm}$. Polietilen apparat tubidan 1 m balandlik sathdan qabul qilib olinadi.

Aralashtirgichli reaktor-polimerizator

Yuqori bosimda etilenni polimerlash aralashtirgich qurilmali reaktorda ham olib boriladi. Qalin devorli korpus (devorining qalinligi 120 mm)ning termik qarshiligining kattaligi va devorlarning kichik nisbiy yuzasi bois suv vositasida devor orqali olib chiqib ketiladigan issiqlik miqdori uncha ko'p bo'lmagan kattalikka ega.

Ko'proq miqdordagi issiqlik miqdorini olib chiqib ketish uchun etilenning reaktorga kirishdagi haroratini pasaytirish (0°C , -20°C , -40°C) yordamida, sovutilgan etilenni reaktorning bir nechta nuqtasiga berish orqali yoki reaksiya zonasiga, masalan, suv va benzol kabi inert suyuqliklarni kiritish orqali amalga oshiriladi. Samarali aralashtirish oqibatida reaktorda harorat tenglashadi. Avtoklav tipidagi reaktorlarda xom ashyoning mahsulotga aylanish «chuqurligi» 20–25% ga yetadi. Aralashtirish tufayli issiqlikni olib chiqib ketish qulayroq va joylardagi o'ta qizib ketishlar oldi olinadi. Aralashtirgichli reaktorlar ko'proq ishlab chiqarish quvvatiga ega va jarayonni olib borish qulay bo'lsa, bunday tipdagi aralashtirgichli reaktorlarni apparaturalar bilan jihozlash murakkabroqdir.

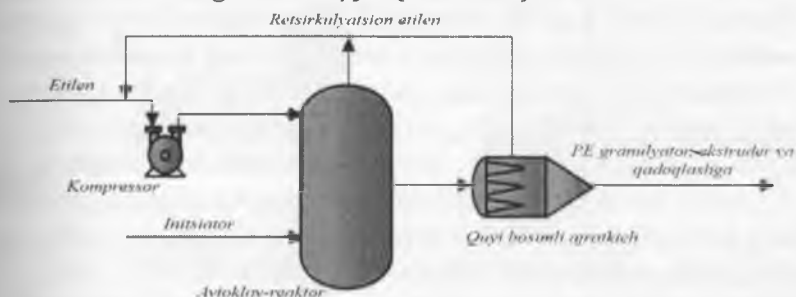
Aralashtirgichli reaktor tavsifi: $D_{\text{ichki}} = 300 \text{ mm}$, $H = 4300 \text{ mm}$, $D_{\text{ekv}} = 126 \text{ mm}$ (murakkab qirqimli aralashtirgich valining ekvivalent diametri).

Reaktor sig'imi $V = 250 \text{ l}$.

Aralashtirgichli reaktorlarning katta quvvatda ishlashi ularning xorijda imtiyozliroq tarqalishini belgilab beradi. Hamdo'stlik davlatlarida yuqori bosim usuli bilan polietilen olishda aralashtirgichli reaktor konstruksiyalari bo'lmaganligi bois quvur tipli reaktorlar ko'proq tarqalgan.

Yuqori bosimli polietilenni aralashtirgichli avtoklavda ishlab chiqarish

Sanoatda ishlatiladigan uzluksiz ishlaydigan avtoklavlar vintsimon aralashtirgichli qalin devorli vertikal qurilmalar bo'lib, tashqi tomoni sovutuvchi g'ilof bilan qoplangan. Odatda, bu turdagi reaktorlar balandligi 6 m, diametri 0,3 m, hajmi 0,5 m³ va yuqori sifatli po'latlardan yasaladi. Polietilen bo'yicha reaktor unumdorligi 15000 t/yil (9.4-rasm).



9.4-rasm. Avtoklav-reaktorda polimerlash texnologik sxemasi

Avtoklav reaktorining ichida aralashtirgich o'rnatilgan katta rezervuar ko'rinishida tasavvur qilish mumkin. Mazkur texnologik tizimda **Exxon Mobil Autoclave** qurilmasi tasvirlangan.

Avtoklav-reaktorda yuqori bosimli polietilen olishda polimerlash initsiatori sifatida *di-tret-butil peroksidi*, *lauril persoksidi* va *tret-butilperbenzoatlar* qo'llaniladi. Odatda, ular 4÷25 % li eritma ko'rinishida kiritiladi.

Polimerlash quyidagi rejimlarda olib boriladi (9.3-jadval):

9.3-jadval

№	Ko'rsatkich	Qiymati
1.	Harorat, °S	250÷270
2.	Bosim, MPa	196÷245
3.	Initsiator konsentratsiyasi, %	0,2÷0,4
4.	Etilenning konversiya bo'lish darajasi, %	15÷19

Avtoklavda polimerlash jarayonida etilenning reaktorda bo'lish vaqti taxminan 2 daqiqani tashkil etadi. Devor orqali issiqlik ajratib olinmaydi. Umuman olganda, reaktor adiabatik rejimda ishlaydi. Reaksiyadan ajralib chiqayotgan issiqlik dastlab 35÷40 °S gacha sovutilgan yangi etilenni isitish uchun sarflanadi. Adiabatik jarayonda monomerning konversiyasi reaktorga kirish va chiqishdagi haroratlar farqi bilan belgilanadi. Ishchi bosim 196 MPa bo'lganda jarayonning maksimal harorati 250°S ga chiqishi mumkin. Bunda, maksimal konversiya 19 % ni tashkil etadi. Yuqori molekulyar mahsulot olishda jarayonning haroratini pasaytirish kerak, buning uchun esa reaktorga uzatilayotgan initsiator miqdorini kamaytirish kerak. Avtoklav aralashtirgichining aylanishlar sonini 1 000 dan 1 500 ayl/daq. ga ko'tarish etilenning uzatish tezligini 20÷30% ga va reaktor unumdorligini oshiradi. Bunda, monomer tarkibida initsiatorning taqsimlanishi bir tekisda bo'ladi.

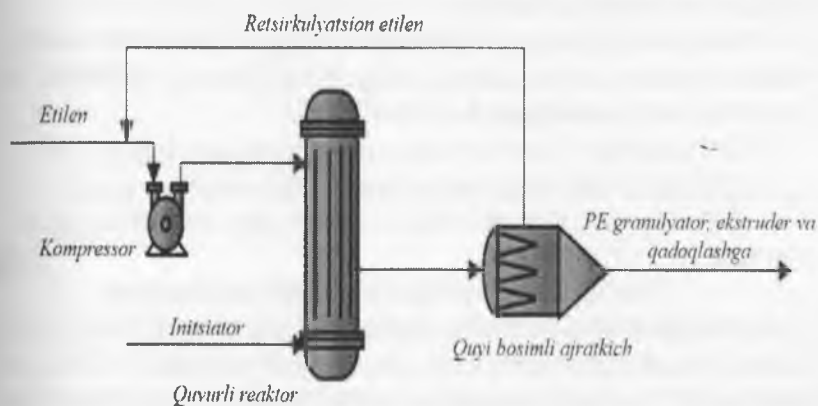
Aralashish reaktorida harorat maydoni bir xil bo'lganligi sababli olinayotgan mahsulotning molekulyar-massaviy tarqalishi nisbatan tor oraliqda bo'ladi.

Avtoklavga qaraganda quvvurli reaktor bir qator afzalliklarga ega (9.5-rasm):

birinchidan, avtoklavga qaraganda quvvurli reaktorda devor orqali ko'p miqdorda issiqlik ajratib olinadi. Shuning uchun polimerlash o'zgacha rejimlarda kechadi. Avtoklavda etilenning

polietilenga aylanishi (konversiyasi) nisbatan pastroq, chunki quvurli reaktorda mahsulot chiqishining adiabatik qo'shiluvchisining ulushi nisbatan kam (haroratlar farqi 70°S , avtoklavda esa $200\div 220^{\circ}\text{S}$). Quvurli reaktorda uzunligi bo'yicha harorat maydoni bir xil bo'lganligi sababli olinayotgan mahsulotning molekulyar-massaviy tarqalishi juda keng oraliqda bo'ladi, bu esa pardalar, kabellarning ust qoplamalarini ishlab chiqarishda ahamiyatga ega;

ikkinchidan, quvurli reaktorda polimerlash jarayonida initsiator sifatida arzon kislorodni qo'llash mumkin. Bu esa, peroksid initsiatorli parafin moylarini jarayonda qo'llashdan ozod qiladi.



9.5-rasm. Quvurli reaktorda polimerlash

Nomidan ko'ringanidek, quvurli reaktorlar – yuqori bosim ostida polimerlanish jarayoni kechadigan uzun rezervuar-quvur namoyon etadi. Ushbu texnologiya boshqalariga nisbatan keng tarqalgan bo'lib, jarayon **BasellLupotech**, **ExxonMobil-Tubular**, **SABIC Sabtec CTR** larning barisida o'xshash tarzda amalga oshadi.

Reaktorning turli zonalariga xilma-xil initsiator berish mumkinligi olinayotgan polietilen xossalarini o'zgartirish imkonini beradi.

YBP (QZP)ning xususiyatlari – kimyoviy va fizik tavsiflari

Yuqori bosimli polietilen (YBP) granula ko'rinishida tayyorlanadi. Uning zichligi $900 \div 930 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish harorati $100 \div 115 \text{ }^\circ\text{S}$ va mo'rtlashish harorati – $120 \text{ }^\circ\text{S}$ gacha qiymatni namoyon etadi. Bundan tashqari, kam suv yutilishi (oyiga deyarli 0,02 %) va yuqori plastiklik. YBP ning fizik-kimyoviy tavsiflari undan tayyorlangan buyum va materiallar quyidagi xossalarida ham namoyon bo'ladi:

- Quyi zichlikdagi politilen buyumlarining yumshoq va egiluvchanligi;
- YBP granulalaridan o'ziga xos silliq va yaltiroq sirtlarni hosil qilish imkonining borligi;
- YBP dan tayyorlangan buyumlarning yorilish va zarba ta'siridagi mexanik buzilishlarga chidamliligi hamda cho'zilish va siqilishda deformatsiyaga bardoshlilik;
- YBP (qzp)ning quyi haroratlarda mustahkamligi;
- QZP-buyumlarining nam va havo o'tkazmasligi.
- YBPning yorug'lik ta'siriga, xususan, quyosh nurlariga chidamliligi.

Past bosimda polietilen olish mexanizmi

Polietilenning quyi bosim ostidagi sintezi birinchi bor 50-yillarning o'rtalarida nemis kimyogari Sigler tomonidan ochilgan katalizator vositasida amalga oshirildi. Etilenning polimerlash reaksiyasi katalizator–aluminiumtrialkil (AlR_3) va titan IV xlorid (TiCl_4)lardan hosil bo'luvchi katalitik kompleksda, uglevodorodli erituvchi (geptan, «galosha» benzini, siklogeksan)da olib boriladi.

Polimerlash reaksiyasi katalizatorlari Mendeleyev davriy sistemasining birinchi, ikkinchi va uchinchi guruhi metallarining boshqa alkanli birikmalari ham bo'lishi mumkin. Biroq uchetilaluminium $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, uchizobutilaluminium $[\text{Al}(\text{izo}-\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ va dietilaluminium xlorid $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ lar ko'proq ishlatiladi.

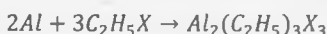
Etilenni polimerlashning ushbu usuli ko'pchilik davlatlarda keng rivojlangan.

Polietilen molekulyar massasi qo'llanayotgan katalizator va olish usuliga qarab 60 000 dan 80 000 gacha bo'ladi. Sigler-Natt katalizatorlarida molekulyar massa 2÷3 milliongacha yetishi mumkin.

Sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan polietilenning molekulyar massasi 80 000÷500 000 bo'ladi.

Past bosimda polietilen olish uchun xom ashyo sifatida tozalangan etilen va aralash metallorganik katalizator (trietilalyuminiy va to'rtxlorli titan)lar xizmat qiladi. Trietilalyuminiy o'rniga dietilalyuminiyxlorig, etilalyuminiydixlorid yoki triizobutilalyuminiy kabi katalizatorlar ham qo'llanishi mumkin.

Trietilalyuminiy ikki bosqichda olinadi: alyuminiyning xlorli yoki bromli etil bilan ta'sirida oraliq mahsulot-seskvigaloid hosil bo'ladi:



bu yerda: X - galoid (Cl yoki Br)

Metall natriyni seskvigaloidga ta'sir ettirib trietilalyuminiy olinadi:



Trietilalyuminiy – bu rangsiz suyuqlik. Qaynash harorati $T_q = 194^\circ S$; Zichligi $\rho = 840 \text{ rg/m}^3$; Havo ishtirokida o'z-o'zidan yonib ketishi mumkin. Suv, spirt va boshqa moddalar bilan o'zaro ta'siri natijasida portlaydi. Zaharli modda bo'lib, teriga tomsa kuydirishi va zaharlashi mumkin.

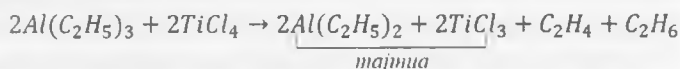
Sanoat miqyosida past bosimli polietilen ionli va ion-koordinatsion polimerlash usulida gaz va suyuqlik muhitlarida olinadi. Jarayon 0,3÷2,5 MPa bosim, 70÷105 °S haroratda, Sigler-Natt katalizatori, yuqori faol xromorganik va xrom oksidli katalizatorlar ishtirokida kechadi. Ushbu katalizator uch yoki to'rt xlorli titanning alyuminiy alkil yoki alyuminiyalkilgalogenid (masalan, trietilalyuminiy yoki dietilalyuminiyxlorig)lar bilan o'zaro ta'sirida hosil bo'lgan mahsulotdir. Sanoat miqyosida ko'pincha to'rtxlorli titan-dietilalyuminiyxlorig ishlatiladi.

To'rtxlorli titan $TiCl_4$ – keskin hidli, rangsiz suyuqlik. Qaynash harorati $t_q = 138\text{ }^\circ\text{S}$; erish harorati $t_{er} = -23\text{ }^\circ\text{S}$; $20\text{ }^\circ\text{S}$ haroratdagi zichligi $p \approx 1270\text{ kg/m}^3$; suv ta'sirida gidrolizga uchraydi.

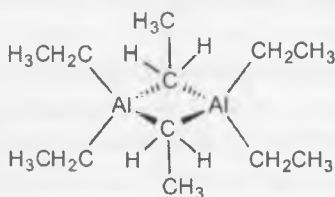
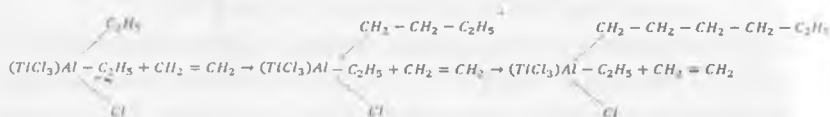
Dietilalyuminiy xlorid $Al(C_2H_5)_2Cl$ – rangsiz suyuqlik. Qaynash harorati $t_q = 125\text{ }^\circ\text{S}$; kislorod va namlik ta'sirida o'z-o'zidan yonib ketishi mumkin.

Past bosimda etilenni polimerlash anion-koordinatsion mexanizm bo'yicha kechadi;

- katalizatorni faollash (katalizator majmuasini hosil qilish):

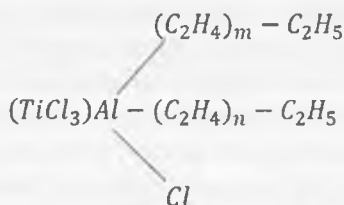


- zanjir o'sishi – eritmadan cho'kmaga tushgan uchxlorli titan kukunlari o'z yuzasiga xloretilalyuminiyni adsorbsiyalaydi va oqibatda faol markazlari hosil bo'ladi; monomer zvenolari katalizator majmuasiga birikadi va alyuminiy va alkil atomlari orasiga etilenni joylab o'suvchi zanjir hosil qiladi:

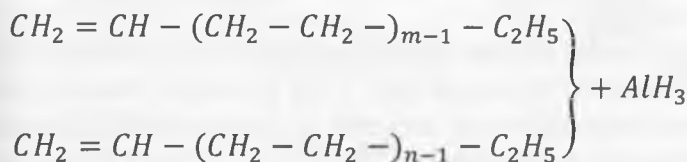


va hokazo.

- zanjir uzilishi – faol markazni regeneratsiya qilish hisobiga, ya'ni monomer yoki erituvchiga zanjirni uzatish tufayli bo'ladi. Ushbu ko'rinishdagi birikma hosil bo'ladi.



va parchalanganda, polietilen, alyuminiy gidrati va to'rtxlorli titan aralashmasini hosil qiladi.



Polimer xossalari va jarayon kechishiga to'rtxlorli titan $TiCl_4$ va dietilalyuminiyxlrid $Al(C_2H_5)_2Cl$ larning nisbatlari (odatda 1:1 dan 2:1 gacha) katta ta'sir qiladi. To'rtxlorli titan ning miqdori o'sishi bilan polimerlanish tezligi va polimerning chiqishi ortadi, lekin molekulyar massasi kamayadi.

Harorat ta'siri. Polimerizatsiya uchun optimal harorat $80^\circ S$ ga teng. Yuqoriroq haroratda jarayon tezligi bir qancha ortadi, biroq polimerni keyingi ishlov berishda (sentrifugalarni tiqilib qolishiga olib keladi) qiyinchiliklarga olib keluvchi ko'p miqdorda quyi molekular polimerni hosil qiladi.

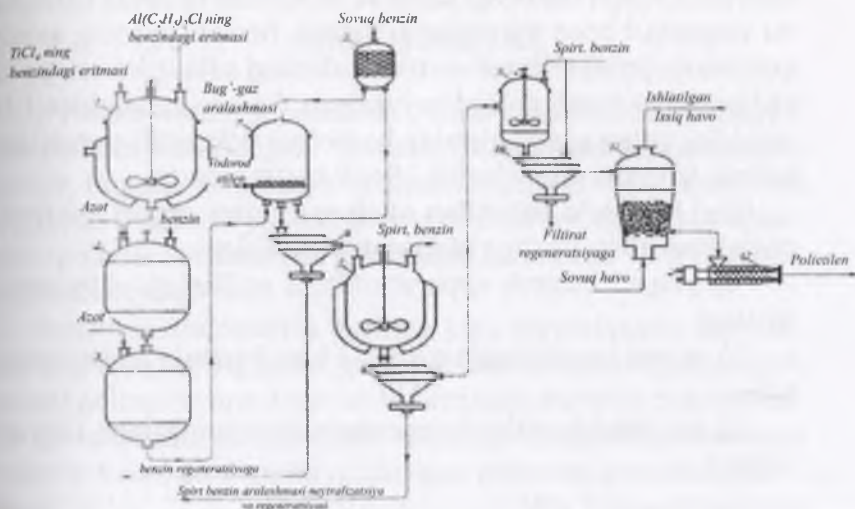
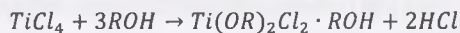
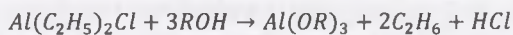
Bosim. Polimerizatsiya reaksiyasini atmosfera bosimi ostida olib boorish mumkin, ammo etilenning hajmiy tezligi va katalizatorni ishlatish optimal hisoblangan 2-3 atmosfera bosimdagiga nisbatan anchagina past. Biroq bosimni 3 atmosferagacha ko'tarish reaksiya issiqligini olib chiqib ketish uchun gaz sirkulatsiyasining orttirishni talab qiladi. Bosimning keyingi 5-10 atmosferagacha ko'tarish reaksiya harorati ($80^\circ S$)da erituvchining bug'lanishi kamayishiga olib kelgan bo'lar edi.

Reaksiya issiqligini olib chiqib ketish uchun yoki yengilroq qaynovchi erituvchi yoki bo'lmasa polimer zarralari olib chiqib ketilishiga olib keluvchi gaz sirkulatsiyasi miqdorini oshirish talab qilinadi. Yengilroq qaynaydigan erituvchini ishlatishi katalizatorni tayyorlashda erituvchini ko'p miqdorda uchib ketishi oqibatida qiyinchiliklarga olib kelar edi. Bosim ortishi bilan polietilenning molekular og'irligi ortadi.

Xom ashyo tozaligining ta'siri. Etilen xom ashyosida etilen gomologlarini yoki erituvchida to'yinmagan uglevodorodlarning bo'lishi polietilenning molekular og'irligining pasayishiga olib keladi.

Past bosim ostida polietilen ishlab chiqarish texnologiyasi. Dastavval aralashtirgich 1 da to'rtxlorli titan va dietilalyuminiyxlorldlarning benzinli aralashmalarining aralashi tufayli katalizator majmuasi $[Al(C_2H_5)_2Cl \cdot TiCl_4]$ tayyorlanadi (9.6-rasm). Idish 2 da katalizator majmuasi benzin yordamida konsentratsiyasi 1 kg/m^3 gacha pasaytiriladi. Katalizator majmuasining suspenziyasi oraliq idish 3 orqali nasos yordamida reaktor-polimerizator 4 ga uzatiladi. Bir vaqtning o'zida u yerga etilenning vodorod bilan aralashmasi (polimer molekulyar massasining rostlovchisi) haydaladi. Polimerlash jarayoni $70 \div 80^\circ\text{S}$ harorat va $0,15 \div 0,2 \text{ MPa}$ bosim ostida 6 soat davomida kechadi. Etilenning konversiyasi 98% ni tashkil etadi. Polimerlash reaksiyasining issiqligi benzinning intensiv ravishda bug'lanishi va bir qism etilenning uchib ketishi hisobiga ajratib olinadi. Bug'-gaz aralashmasi sovuq benzin purkalayotgan skrubber 5 da sovutiladi. Olingan polietilenning suspenziyasi reaktordan sentrifuga 6 ga o'tadi va undan benzin regeneratsiyaga yuboriladi, namsizlantirilgan polimer esa, parchalash qurilmasi 7 ga uzatiladi.

Unda, metil yoki izopropil spirti (kam uchuvchan va regeneratsiya qilish oson) yordamida katalizator majmuasining qoldiqlari parchalanadi. Spirt yordamida katalizator majmuasiga ishlov berilganda quyidagi reaksiyalar kechadi:



9.6-rasm. Past bosimda etilenni polimerlash texnologik sxemasi: 1 – aralashtirgich; 2 – sig'imli idish; 3-oraliq idish; 4-polimerizator; 5-skrubber; 6,8,10-sentrifugalar; 7-parchalash qurilmasi; 9-yuvish qurilmasi; 11-mavhum qaynash qatlamli quritkich; 12-ekstruder-granulyator.

Hosil bo'lgan parchalanish mahsulotlari spirt va spirt-benzin aralashmalarida yaxshi eriydi. Polietilen suspenziyasi qurilma 7 dan sentrifuga 8 ga tushadi. Spirt-benzin aralashmasi esa, natriy metilat bilan neytrallashga va so'ng esa regeneratsiyaga uzatiladi. Pastasimon polietilen massasi qurilma 9 da spirt-benzin aralashmasi bilan yuviladi. Polimerni yakunlovchi yuvish sentrifuga 10 da regeneratsiya qilingan erituvchi yoki suv bilan amalga

oshiriladi. Namsizlantirilgan polietilen mavhum qaynash qatlamli qurilmada issiq azot bilan quritiladi, keyin esa granulyatsiyaga uzatiladi.

Past bosimda polietilen ishlab chiqarish azot muhitida olib boriladi. Chunki havodagi kislorod va namlik ta'sirida katalizator majmuasi oson parchalanib ketadi. Texnologiyaning asosiy qurilmasi - polimerizator vertikal holatdagi silindrik idish bo'lib kislotaga bardoshli po'latdan yasalgan. Odatda, uning hajmi 40 m³gacha, uning pastki qismida barbotyor yoki erlift o'rnatilgan bo'ladi. Qurilma unumdorligi 55÷60 kg/(m³·soat).

Quyi bosimda polietilen olish usulining yuqori bosimda polietilen olish usuliga nisbatan afzalliklari:

1) yuqori bosimli apparaturalarni qo'llashga ehtiyojning yo'qligi;

2) yuqori bosimdagiga nisbatan kam kapital mablag' kiritilishi;

3) bir o'tishda etilen konversiyasining yuqorililigi (deyarli 100%).

Etilenni o'rtacha bosimda polimerlash

Etilenni o'rtacha bosimda polimerlash 130÷170 °C harorat va 3,5÷4,0 MPa bosimda katalizator ishtirokida eritmada amalga oshiriladi. Katalizator sifatida o'zgaruvchan valentli (Cr, Mo, V) metall oksidlari bo'lib, inert to'ldiruvchi alyumosilikat yuzasiga shimdirilgan. Odatda, alyumosilikat tarkibi 75÷90 % kremniy ikki oksididan iborat. Xromoksidli (CrO₃) katalizator inert to'ldiruvchi alyumosilikat yuzasiga xrom uch oksidining suvli eritmasini shimdirish yo'li bilan tayyorlanadi. Xrom oksidi shimdirilgan inert to'ldiruvchi 100÷200 °S haroratda quritiladi. Xrom oksidining optimal miqdori 5÷6% ni tashkil etadi.

Jarayonning samaradorligi katalizator sifatiga va uning faolligiga bog'liqdir. Xrom angidridining suvli eritmasini alyumosilikat yuzasiga shimdirish orqali olingan tayyor katalizatorlarda xrom angidrid 3÷6% tashkil qiladi, undan so'ng katalizator qiz-

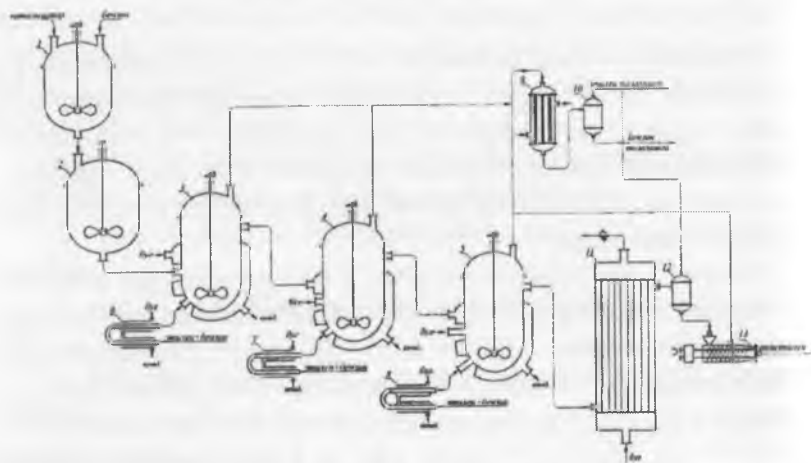
diriladi va quritiladi ($475\div 550^\circ\text{S}$). Bunda qolgan suv bug'lanishi bilan bir qatorda olti valentli xrom uch valentligiga o'tadi. Faollangan katalizator quruq havo bilan sovutiladi va germetik idishda saqlanadi.



O'rtacha bosimda polietilen ishlab chiqarish texnologiyasi 9.4-rasmda tasvirlangan. Texnologiya quyidagi jarayonlardan tarkib topgan: xom-ashyo (etilen, katalizator va erituvchi)ni tayyorlash, etilenni polimerlash, polietilen eritmasini konsentrlash, polimerni ajratish va granullash, katalizator va erituvchini regeneratsiya qilish.

Benzinda aralashtirib qurilma 1 da tayyorlangan katalizator suspenziyasi yig'gich 2 ga yuboriladi va undan qadoqlagich orqali polimerizator 3,4,5 lar kaskadining birinchi polimerizatoriga uzatiladi (9.5-rasm). Bir vaqtning o'zida polimerizatorga isitkich 6 da 120°S gacha qizdirilgan etilen va benzinlar yuboriladi. So'ng, $140\div 145^\circ\text{S}$ haroratda va 4 MPa bosimda benzinda 8% konsentratsiyali polietilen hosil bo'lguncha katalizator ishtirokida polimerlash jarayoni ketadi. Polietilen eritmasi (etilen-benzin-polietilen) isitiladigan quvur orqali hamda isitkich 7 da qizdirilgan benzin va etilen aralashmasi ikkinchi polimerizatorga uzatiladi. Bu qurilmada ham birinchi polimerizatoridagi rejimlarga o'xshash sharoitda 14% konsentratsiyali polietilen hosil bo'lguncha katalizator ishtirokida polimerlash jarayoni boradi. Undan keyin reaksiya aralashma uchinchi polimerizatorga haydaladi va u yerda eritmadagi polietilen konsentratsiyasi $18\div 20\%$ bo'lgunga qadar jarayon davom etadi. Reaksiya issiqligi isitkich 8 dan chiqqan etilen hisobiga amalga oshiriladi. Uchala polimerizatorlar ham bir xil konstruksiyaga ega, hajmi 16 m^3 li avtoklav ko'rinishida bo'lib, unga turbinali aralashtirgich va zarur harorat ushlab turish uchun tashqi g'ilo o'rnatilgan.

Polimerizatoridan chiqayotgan bug'–gaz aralashmasi kondensator 9 da past haroratli sovuqlik eltkich yordamida sovutiladi. 60°S gacha sovutilgan aralashma separator 10 ga yuboriladi. Ajratilgan benzin va etilen tozalanadi va qaytadan siklga uzatiladi.



9.7-rasm. Suyuq fazada o'rtacha bosimda polietilen ishlab chiqarish texnologik sxemasi:

1 - katalizator suspenziyasini tayyorlash qurilmasi; 2-suspenziya yig'gich; 3,4,5- polimerizatorlar; 6,7,8-isitkichlar; 9-sovutkich; 10,12-separatorlar; 11-polietilen eritmasining konsentratori, 13-polietilenni ajratuvchi va granullovchi ekstruder.

Polietilen aralashmasi katalizatoridan filtrlash usulida tozalanadi va konsentrator 11 ga yuboriladi.

Bu yerda aralashmaning 4,0 dan 1,0 MPa gacha drossellanishi tufayli benzin va erigan etilen bug'lanishi hisobiga polietilen konsentratsiyasi 35% gacha chiqadi. Undan keyin aralashma separator-degazator 12 ga o'tadi va konsentrlangan polietilen eritmasi etilen va benzin bug'laridan ajratiladi. Bundan so'ng polietilen ekstruder 13 ga yuboriladi va eritmaning atmosfera

bosimigacha yana drossellanishi hisobiga benzin qaynab bug'lanadi va ajralib chiqadi, polietilen esa granullashga uzatiladi. O'rtacha bosim ostida olingan polietilenning afzalliklari: metall oksidli katalizatorlarda zaharliligi kamroq; metallorganik katalizatorlarga qaraganda xavfsizligi juda yuqori, katalizatorni ko'p marotaba regeneratsiya qilish mumkin.

10-§. Polipropilen ishlab chiqarish

Polipropilen (PP) propilen monomerlarining kombinatsiyasidan olingan termoplastik «additiv polimer»dir. U turli xil maqsadlarda iste'mol mahsulotlari uchun qadoqlash, sanoatning turli sohalari va avtomobilsozlikda plastmassali detallar, to'qimachilik sanotida maxsus turli moslamalar tayyorlashda ishlatiladi. Dastlab, propilen 1951-yilda Phillips olimlari Paul Hogan va Robert Banklar tomonidan, keyinchalik italiyalik olim Natta va nemis olimi Renn tomonidan polimerlangan. Mazkur ixtiro juda tez dong taratdi. Italiyan polimerchi professori Giulio Natta tomonidan propilen polimerlaganidan uch yil o'tgach tijorat maqsadida ishlab chiqarish boshlandi. Natta 1954-yilda Ispaniyada birinchi polipropilen qatronini sintez qildi va takomillashtirdi. Polipropilenning kristalizatsiyalash qobiliyati juda ko'p qiziqish uyg'otdi. 1957-yilda polipropilenning mashhurligi yanada ortib, butun Yevropa bo'ylab tijoriy ishlab chiqarish boshlandi. Bugungi kunda u dunyodagi eng ko'p ishlab chiqarilgan plastmassalardan biridir.

Ba'zi ma'lumotlarga ko'ra, mazkur ashyoga bo'lgan jahon miqyosidagi talab yiliga taxminan 45 million tonnani tashkil etadi va 2020-yilga kelib talab taxminan 62 million tonnaga yetishi taxmin qilinadi. Polipropilenning eng asosiy iste'molchilari - qadoqlash sohasi bo'lib, uning ulushi umumiy iste'molning 30 foiziga yetadi. Undan keyingi o'rinda elektro texnika va jihozlar ishlab chiqarish sanoati bo'lib, umumiy iste'moldagi

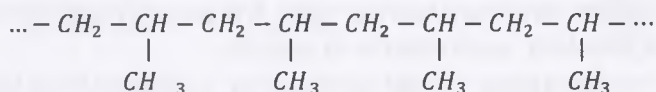
Ataktik polipropilenda D- va L- konfiguratsiyali asimmetrik atomlar tartibsiz joylashgan bo'ladi. Izotaktik va sindiotaktik polimerlar umumiy nom **stereotartibli polimer** deb ataladi. Molekulyar massa va izotaktik qismining miqdoriga qarab polipropilenning xossalari keng ko'lamda o'zgaradi. Amaliy jihatdan molekulyar massasi 80 000÷200 000 va izotaktik qismi miqdori 80...95% li polipropilen juda muhim ahamiyatga ega. Ataktik polipropilenning oquvchanligi yuqori, erish harorati ~80 °S, zichligi $\rho = 850 \text{ kg/m}^3$, kauchuksimon material bo'lib, dietil efirda eruvchanligi yaxshi.

Polimer tarkibidagi izotaktik qismining miqdori polimerlashda qo'llaniladigan katalizatorga bog'liq.

Polimerning asosiy zanjiri metall guruhlarining fazoda nisbatan joylashishiga qarab polipropilenlarning tuzilishi farqlanadi.

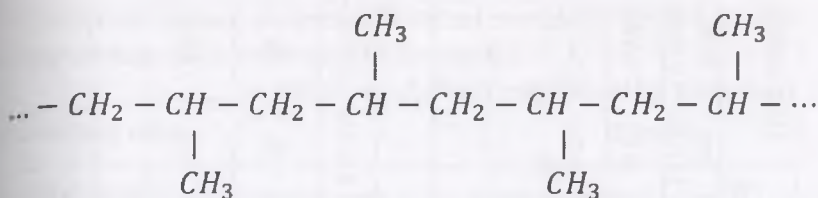
Molekulyar tuzilishiga qarab, polipropilen quyidagi asosiy uchta turga: izotaktik, sindiotaktik va ataktik guruhlariga bo'linadi.

1. Izotaktik guruh – hamma CH_3 guruhleri yassi zanjirning bir tomonida joylashgan:

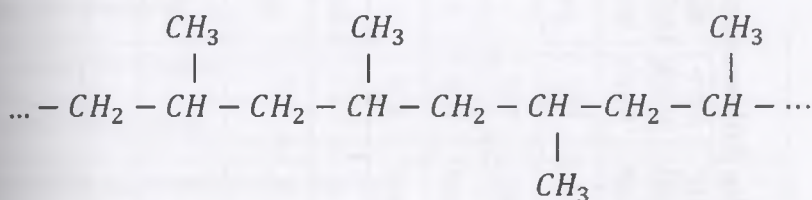


Haqiqatda esa, izotaktik polipropilenning makromolekulalari uchlamchi simmetriyaga ega, chunki asosiy uglevodorod zanjirida kabi metil – CH_3 guruhleri spiral bo'ylab joylashgan.

2. Sindiotaktik tuzilish – metil – CH_3 guruhlarining sindiotaktik strukturasi zanjir tekisligining har xil tomonlari bo'ylab, aniq ketma-ketlikda yassi zanjirning ikkala tomonida joylashgan. Sindiotaktik strukturali polipropilen makromolekulasining ko'rinishini quyidagicha ifodalash mumkin:



3. **Ataktik** tuzilish bu, - uglevodorod zanjirida metil - CH_3 guruhlarning tartibsiz joylashishi.



4. Sof ataktik va sof izotaktik strukturalar orasidagi oraliq **stereoblokli polimerlari** mavjud. Bunday tuzilishli makromolekulalarda uzunliklari har xil bo'lgan izotaktik va ataktik zvenolar bir xil ketma-ketlikda almashib turadi.

Polipropilenning stereoisomerlari (izotaktik, sindiotaktik, ataktik va stereoblokli) mexanik, fizik va kimyoviy xossalari bo'yicha farqlanadi (10.1-jadval). Ataktik polipropilen kauchuksimon yuqori cho'ziluvchan mahsulotdir, uning erish harorati 80°S , zichligi $0,84\text{--}0,85\text{ kg/m}^3$, dietil efirida va sovuq *n*-geptanda yaxshi eriydi. Izotaktik polipropilen o'zining xususiyati bo'yicha ataktikdan farqlanadi; jumladan, u yuqori egiluvchanlikka, katta zichlikka ($0,90\text{--}0,93\text{ g/sm}^3$), erishining yuqori harorati ($60\text{--}170^\circ\text{S}$) ga teng, kimyoviy reagentlarga turg'unligi yaxshi. Ataktik polimerdan farqli ravishda, u ayrim organik erituvchilarda (tetralin - 1, 2, 3, 4-tetragidronaftalin, dekalin - dekagidronaftalin, pergidronaftalin, ksilol, toluol) eriydi, bunda harorati 100°S dan yuqori bo'ladi.

Turli markadagi polipropilenning fizik-mexanik xossalari

Marka ko'rsatgichi	01P 10/002	02P 10/003	03P 10/005	04P 10/010	05P1 0/020	06P 10/040	07P 10/080	08P 10/080	09P 10/200
yoyilma zichligi kg/l , dan kam emas	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
Qorishma oquvchanlik ko'rsatgichi, $g/10 daq$	≤ 0	0,2-0,4	0,4-0,7	0,7-1,2	1,2-3,5	3-6	5-15	5-15	15-25
yorilishda nisbiy cho'ziluvchanligi, % dan kam emas	600	500	400	300	300	-	-	-	-
Yorilishga oquvchanlik chegarasi, kg/sm dan kam emas	260	280	270	260	260	-	-	-	-
Darz ketishga chidamlilik, soatdan kam emas	400	400	400	400	400	-	-	-	-
135°C da dekalindagi tavsifiy oovushqoqligi, 100 mg/l	-	-	-	-	-	2,0-2,4	1,5-2,0	1,5-2,0	0,5-1,5
Tarkibidagi izotaktik fraksiyalarning miqdori, dan kam emas	-	-	-	-	-	95	93	95	93
Tarkibidagi ataktik fraksiyalarning miqdori, °C dan kam emas	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Izg'iringa turg'unligi, °C dan past emas	-5	-5	-5	-	-	-	-	-	-

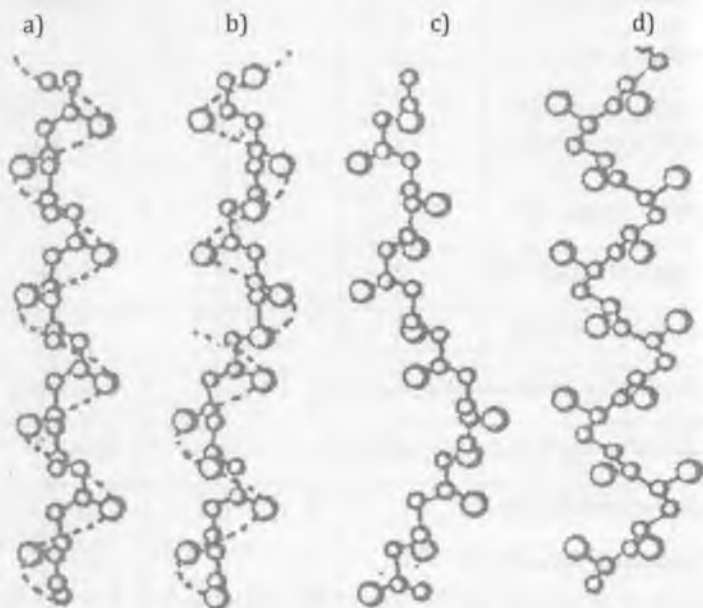
Sanoatda asosan makromolekulasi izotaktik tuzilishga ega bo'lgan polipropilen olinadi (10.2-jadval).

10.2-jadval. Polipropilenning xossalari

Kattaliklar nomi	Qiyamati
zichligi, g/sm^3	
Ataktik polipropilen	0,84-0,85
Izotaktik polipropilen	0,90-0,93
og'irlik ulushi, %	
Izotaktik fraksiyaning	95,98
Ataktik fraksiyaning	2,5
Cho'zilishdagi mustahkamligi, kg/sm^2	260-400
Uzilishtirish nisbiy cho'ziluvchanligi, %	200-700
Suyuqlanish harorati, °S	160-170
Shishalanish harorati, °S	-10-20
Kristallanish darajasi, %	50-75
Sovuqqa chidamliligi, °S	-10 va past
Iссиqlik o'tkazuvchanligi, $kcal/sek \cdot sm \cdot grad$	0,00033
Solishtirma issiqlik sig'imi, $kcal/g \cdot grad$	0,40-0,50
20 °C da hajmiy kengayish koeffitsiyenti	0,00033
Suv yutuvchanligi 30 sutkada, 20 °S da, %	0,03
Dielektrik yo'qotish tangens burchagi (10° Gs)	
10° Gs dagi dielektrik o'tkazuvchanligi	2,2

10.1-rasmda chiziqli propilen zanjirlarining fazoviy tuzilishlarining turlari tasvirlangan.

Propilenni polimerlash katalitik majmua va boshqa katalizatorlar ishtirokida kechadi.



10.1-rasm. Izotaktik (a), stereoblokli (b), ataktik (c) va sindiotaktik (d) tuzilishli polipropilen zanjirlari

Katalitik sistemadagi komponentlarning nisbati polimerlash tezligi va ***stereospetsifikligiga*** ta'sir etadi. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}:\text{TiCl}_3=2:1$ mol nisbatda katalizatorning faolligi maksimal bo'lsa, nisbat qiymati 3:1 dan ortsa, maksimal stereospetsifikligi namoyon bo'ladi.

Polipropilenni ishlab chiqarish

Sanoat miqyosida izotaktik polipropilen Sigler-Natta katalizator majmuasida propilenni stereospetsifik polimerlash yo'li bilan olinadi. Polipropilenni polimerlashning issiqlik effekti

1385 kJ/kg ni (etilenni polimerlashga qaraganda 2,4 marotaba kam) tashkil etadi. Bunday holat polimerlash issiqligini suv yordamida qurilma g'iloqi orqali ajratib olish mumkin, ya'ni issiqlikni ajratib olish mumkin, ya'ni issiqlikni ajratib olish uchun maxsus usul (erituvchilarning qaynashi, gazning sirkulyatsiyasi va boshqa)lardan foydalanishga hōjat qolmaydi. Polimerlash jarayoni erituvchi muhitida, odatda suyuq uglevodorod (benzin, n-heptan, uayt-spirit)larda o'tkaziladi.

Polipropilenning quyidagi turlari mavjud:

past bosimli polipropilen;

o'rta bosimli polipropilen;

past bosimdagi polipropilen sopolimerlari.

Polipropilen – kimyoviy turg'un material. Unga kuchli ta'sirni faqat kuchli oksidlovchilar xlorsulfon kislota, tutovchi azot kislota, galogenlar, oleum o'tkazadi. 58% li konsentrlangan sulfat kislota va 30% li vodorod peroksid xona haroratida kam ta'sir etadi. Bu reagentlar bilan dagi kontakti polipropilen destruksiyasiga olib keladi. Organik erituvchilarda polipropilen xona haroratida kam bo'kadi. 100 °Sdan yuqorida aromatik uglevodorodlarda eriydi.

Polipropilen xossalari

Polipropilen poli – α -olefin guruhga kiruvchi karbozanjirli polimerlar (polibutilen, poliizobutilen va poli-4-metilpenten-1) ning birinchi vakilidir. Polipropilen ishlab chiqarish keyingi yillarda tobora o'sib bormoqda. Chunki u o'zining ko'pgina xossalari bilan polietilendan afzalroq.

Polipropilen, past bosimda olingan polietilen kabi rangsiz (sut rangli), qattiq, ushlab ko'rilganda yog'liroq seziladigan modda.

Struktura va xossalarining o'zaro bog'liqligi

Polipropilen qimmatli xususiyatga ega, bu xususiyatni o'rganish makromolekulyar kimyo va fizika nazariyasi sohasida ishlari kabi, polimer materiallarni qo'llash va qayta ishlash sohasidagi tadqiqotchilar e'tiborini tortmoqda. Polipropilen va undan

yasalgan buyumlarga xossalarga hal qiluvchi ta'sir o'tkazuvchi polimer zanjirining molekulyar va molekula usti strukturasidir. Polipropilen sanoatda ishlab chiqariladigan polimerlar orasida juda murakkab molekulyar strukturasiga bilan tavsiflanadi, chunki monomerning kimyoviy tarkibidan tashqari uning strukturasiga asosiy zanjirga nisbatan yon guruhlarining joylashishi ta'sir ko'rsatadi. Texnik munosabatdan eng muhim va kelajagi bori bu izotaktik polipropilendir. Stereoizomerlar ishtirokiga va turiga bog'liq holda polipropilen xossalari keng diapozonda o'zgaradi. Izotaktik polipropilenning molekulyar massasi 300000–700000, zichligi 900–930 kg/m³, suyuqlanish harorati 160–170 °S, shishalanish harorati –10÷–20 °S.

Ataktik polipropilenning tavsifiy xususiyatlari: molekulyar og'irligi 720000–200000, yumshash harorati 30–80 °S, zichligi 840–850 kg/m³.

Molekulyar massasi

Polimerning turli xossalari molekulyar massa kattaligiga bog'liq. Molekulyar massa o'zgartiruvchi kichik deformatsiyali yoki deformatsiyaning kichik tezliklaridagi mexanik kuchlanishlarda polimerning oquvchanlik chegarasi, mustahkamlanishga va qattiqligiga kam ta'sir qiladi. Katta deformatsiyaga bog'liq polimerning mexanik xossalari juda kuchli o'zgaradi. Masalan, cho'zilishdagi chidamlilik chegarasi ko'rsatkichi, uzilishdagi cho'zilish, buklashdagi qovushqoqligi molekulyar massasini kamaytirish bilan pasayadi.

Molekulyar massa kattaligining eng kuchli ta'siri eritmalar qovushqoqligi va polipropilen quymalariga bog'liq bo'ladi. Chunki eritmalar ta'sirida yoki zanjirlarni issiqlik harakati natijasida molekulalararo o'zaro ta'sir jadalligi kamayadi. Bunda har bir molekula mustaqil kinetik birlikni ko'rsatadi.

Mexanik xossalari

Polipropilenning amaliyotda biror-bir maqsadga yaroqliligini baholashda uning mexanik xossalari birinchi darajadagi ahamiyatga ega. Past modulli mustahkamlikdagi polimer, ya'ni

kichik qattqlikdagini texnik detallar tayyorlashga tavsiya etib bo'lmaydi va aksincha katta qattqlikka ega bo'lgan polimerni yuqori amplitudali tebranishni yutish xossali material kerak bo'lgan joyga qo'llab bo'lmaydi.

Polipropilenning mexanik xossalari uning struktura tarkibi-dan aniqlanadi. Ataktik fraksiya sof holda suyuq-amorf polimer-lar xossalariga ega, izotaktik – yuqori kristallikdagi polimerlar xossalari stereoblok polimerlarning mexanik xossalari oraliq holatni egallaydi. Sanoat polipropileni tarkibi izotaktik ko'ri-nishdagi makromolekulalardan tashkil topgan. Bu uning yuqo-ri mexanik tavsifidan kelib chiqadi. Polipropilenning mexanik xossalarining muhim tavsiflovchi ko'rsatkichi bu kuchlanishdan cho'zilish bog'liqligining tajriba qilinadigan namunani uzishga sinash mashinasidagi cho'zishga sinab aniqlanadi.

Izotaktik polipropilen uchun kuchlanish natijasida cho'zi-lish bog'liqligi stereoblok polimernikidan biroz farq qiladi. Si-nalayotgan namunaning uzilishgacha bo'lgan deformatsiyasiga sarf bo'ladigan kuchlanish uzilishsiz (bir tekisda) o'sib boradi. Kuchlanish yo'qolishi bilan deformatsiyaning asosiy qismi tezda yo'qoladi. Ayniqsa, bu jarayon kauchuksimon polimerlar uchun o'rinnidir.

Ataktik polipropilen kuchlanishga nisbatan bardoshliroq bo'lib, uning deformatsiyaga uchrash qiymati namuna uzilishiga qadar (qaytmas deformatsiya) deyarli o'zgarmaydi. Oddiy mar-kadagi polipropilen siqilishga sinalganida uning tarkibida kris-tall polimer hosil bo'lishi kuzatildi. Namuna tarkibida noizotak-tik bo'lmagan fraksiyaning ulushi ortishi bilan taranglik moduli va oquvchanlik kamayadi, uzilishga nisbiy qarshiligi esa ortadi, siqilishga chidamlilik chegarasi esa bir qancha pasayadi. Izotak-tiklik darajasi bir xil bo'lgan polimerlar uchun molekulyar mas-sa kattaligining o'zgarishi bilan kuchlanish nisbiy uzaytirish egri chizig'ining shakli o'zgaradi. Molekulyar massaning kamayishi bilan oquvchanlik chegarasi ortadi. Uzilishdagi nisbiy uzayish pasayadi, bu esa kristallik darajasi ortishi bilan bog'liq.

Dielektrik xossalari

Polipropilen, ko'pgina sintetik polimerlar kabi yaxshi dielektrikdir. O'zining kam suv yutuvchanlik xususiyatiga ega bo'lgani uchun u suvda ko'p ushlab turilganda ham elektroizolyatsion xossalari o'zgar olmaydi.

Polipropilenni o'zgaruvchan tok maydoniga dielektrik sifatida kiritilib, ko'pchilik hollarda dinamik mexanik kuchlanish ta'sirida sinaladi. Zanjir dipolining induksiya yo'nalishi maydon yo'nalishi bo'ylab tezda o'zgaradi, bunda ko'p yoki kam darajada uyg'otuvchi kuch hosil bo'ladi. Polipropilenning dielektrik yutuvchanligi maydon chastotasi va haroratiga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Izotaktik ($\epsilon=2,28$) va ataktik ($\epsilon=2,16$) polipropilenning dielektrik yutuvchanligi qiymatlari unchalik yuqori emas, namunaning dielektrik yutuvchanligi qiymatiga ko'ra uning tarkibidagi ataktik fraksiyaning ulushini aniqlash mumkin bo'ladi. Polipropilen buyumlarning yuzasi yemirilishga yaxshi chidamli ekanligi poliamidlarning yemirilishga chidamliligi bilan farq qiladi. Ishqalanishga turg'unligi molekulyar massaning ortishi bilan ortadi va polipropilenning stereoisomer tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

Optik xossalari

Polipropilendan buyumlarning shaffoflik darajasi sferolitlarning o'lchamidan aniqlanadi, ularda yorug'likning tarqalishi bo'lib o'tadi. Agar yupqa qoplamni tez sovutish yo'li bilan yirik sferolitlar hosil qilishga qarshilik ko'rsata olsa, shaffof buyum hosil bo'ladi. Sferolit struktura uchun xos bo'lgan ikkilamchi nur sindirishning hatto polarizatsion mikroskopda ham aniqlay olmaydi. Sovutish jarayoni tezligi polipropilenning issiqlik o'tkazuvchanligiga va ma'lum ma'noda buyumning qalinligiga ham bog'liq, bundan tashqari sferolitlarning o'lchami qancha yirikligi va buyumning shaffofligi pastligiga ham bog'liq. Shaffoflik darajasiga bir qancha omillar ta'sir ko'rsatadi, bularga polipropilen sfereolitlarning o'lchamlari, molekulyar vazn qiymati va stereomer tarkibi kiradi.

Toksikologik xossalari

Sof polipropilen ataktik va izotaktik xususiyati fiziologik zararsiz. Lekin shuni e'tiborga olish kerakki, sanoat polipropilen

bir qator aralashmalar bilan o'z tarkibida ularning organizmga ta'siri hali o'rganilyapti. Shuning uchun bu moddalarning fiziologik zararsizligini yaxshilab tekshirish talab etiladi.

Kimyoviy turg'unlik

O'zining parafin strukturasiga xosligi sababli polipropilen turli kimyoviy reagentlar ta'siriga turg'un, hattoki yuqori konsentratsiyada ham. Normal haroratda izotaktik polipropilen organik erituvchining ta'siriga yaxshi qarshilik ko'rsatadi. Hatto uzoq vaqt ta'sirlashtirilganda ham o'zining holatini saqlab qoladi. Lekin zanjir strukturasini to'g'riligi buzilsa, polipropilenning kristallik darajasi kamayadi, erituvchilarga turg'unligi pastlashadi, polipropilenning bu xususiyatini uning tarkibidagi ataktik stereoblok va izotaktik strukturasini aniqlashda qo'llangan. Spirtlar, ketonlar, murakkab va oddiy efirlar parafin zanjiri bilan kam ta'sirlashadi va shuning uchun ham kristall qismlardagi mustahkam bog'langan zanjirni solvatlay olmaydi. Lekin ular ko'p yoki kam miqdorda bo'kish jarayonini chaqiradi va hattoki yuqori haroratlarda ataktik strukturalarning erib ketishiga olib kelishi mumkin. Polipropilen bilan ko'p ta'sirlashadigan uglevodorodlar ataktik fraksiyani hattoki normal haroratda ham eritadi. Bu qonuniyatlardan holi bo'lib, siqilgan propan va propilenning eruvchanlik qobiliyati normal haroratdan yuqori haroratlarda, ya'ni -10 dan -20 °S oralig'ida namoyon bo'ladi. Harorat ortib borishi bilan yuqori uglevodorodlar va ularning xlorlibirikmalari eruvchanlik xususiyati ortib boradi, shu orqali kristall stereo-blokpolymerlarning bir qismini ekstratsiyalash mumkin. Izotaktik polipropilen uchun eng yaxshi erituvchilar aromatik va gidroaromatik uglevodorodlar va heptan hisoblanadi.

Poliyeten kabi polipropilen ham termoplastik (moddalarning qizdirilganda o'z shaklini o'zgartirib, sovuqlanida shaklini saqlab qolish xossasi), kimyoviy ta'sirlarga chidamli, lekin o'zining mexanikaviy xossalari jihatidan poliyetenden yuqori turaadi. Masalan, polipropilenning amorflanish va yumshash harorati, mustahkamligi, dielektrik xossalari va kimyoviy barqarorligi poliyetennikidan yuqori, lekin polipropilenning katta kamchiligi, uning sovuqqa chidamliligi nisbatan pastligidir (-30 °S).

Bu ko'rsatgich bo'yicha u polietilendan yomonroqdir.

Polipropilen kislota va ishqorlar ta'siriga, yuqori haroratda ham tuzlarni suvdagi eritmasiga, mineral va o'simlik yog'lari (moylari) ta'siriga chidamlidir. Masalan: 80% li sulfat kislota, 50% li nitrat kislota va konsentrlangan xlorid kislotalarda ham deyarli parchalanmaydi. U oddiy sharoitda suyuqliklarda erimaydi, 80° S atrofida benzol, toluol kabi aromatik uglevod-rodalarda eriydi.

Polipropilen olish usullari

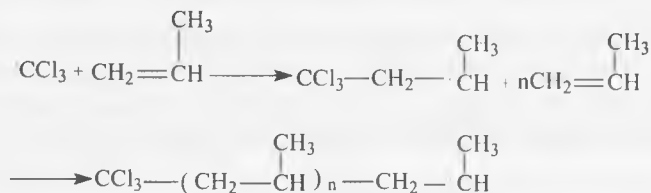
Propilenni turli usulda polimerlash mumkin, lekin olingan mahsulotlar bir-biridan farq qiladi, masalan:

1) Propilen initsiator ishtirokida yaxshi polimerlanmay, faqat dimer, trimer, tetramer kabi moysimon moddalar hosil qiladi.

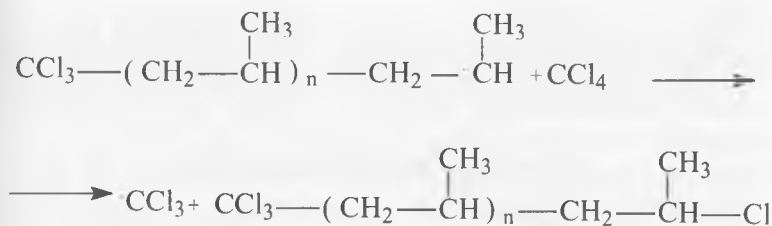
2) Bor ftorid, metall xloridlar, sulfat va fosfat kislotalar kabi kuchli ionli katalizatorlar ishtirokida propilenni polimerlab, molekula massasi atigi 400-500 atrofida bo'lgan moysimon mahsulot olinadi.

3) Alkenlarni uglerod (IV)-xlorid bilan sopolimerlanish jarayonida foydalanish telomerlanish deyiladi. Bu jarayonda quyidagi mexanizm boradi. Alken bilan uglerod (IV)-xlorid aralashmasiga erkin radikal beruvchi modda ta'sir ettirilsa, undan hosil bo'lgan radikal uglerod (IV)-xloriddan $\cdot\text{CCl}_3$ radikalini siqib chiqaradi:

$\text{R}\cdot + \text{CCl}_4 \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{RCl}$ va natijada oxirgi radikal $\cdot\text{CCl}_3$ alken molekulasining polimerlanishiga yordam beradi:

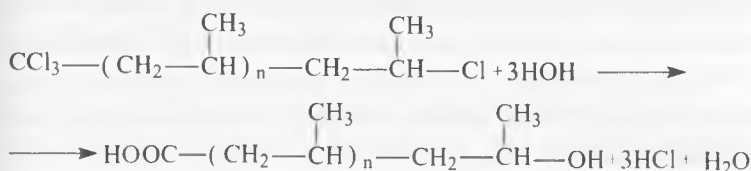


Bu molekulaning kattalashishi yangi molekula - uglerod (IV)-xlorid qo'shish bilan to'xtaydi:



Hosil bo'lgan CCl_3 radikal yangi polimer zanjirini boshlab beradi.

Oddiy molekularning polimerlanishi natijasida hosil bo'lgan yuqori molekulyar zanjirning oxirida galoid atomlarini saqlagan birikmalarga telomerlar deyiladi. Telomerlarni gidrolizlab mono gologen tutgan bir asosli karbon kislota olish mumkin:



4) Yuqori indeksli izotaktik polipropilenni stereoregulyar polipropilen bilan birga olish uchun Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida ion-koordinatsion mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyasi o'tkaziladi. Polipropilen sanoatda turli xil katalizator va erituvchilar muhitida Sigler-Natta $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_4$ katalizatorlari hamda ekstraksion benzin va yengil erituvchi - propan - propilen fraksiyasi muhitida, o'ta faol katalitik juftlik $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{TiCl}_3$ va Lyuis asoslari ishtirokida n-geptan muhitida, monomer massasida propilenni polimerlab olinadi. Sanoatda polipropilen erituvchida (benzin, gektan, propanda)

1-4 MPa bosimda olinadi. Reaksiya 70-90 °S da $\text{AlR}_2 \cdot \text{TiCl}_3$ ya'ni $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ katalitik kompleks ishtirokida boradi. Katalizatorning maksimal faolligi $\text{AlR}_2 \cdot \text{TiCl}_3 > 2$ molyar nisbatda. Polipropilenning kristallik darajasi katalizator zarra-chalari o'lchamiga bog'liq. Bunda kristallik darajasi 80-90 % atrofida bo'lgan izotaktik polipropilen olinadi. Katalitik kompleksning faolligi havo kislorodi yoki namlik ishtirokida kamayadi, shuning uchun polimerlanish azot atmosferasida amalga oshiriladi, bunda yaxshi quritilgan erituvchi va propilen ishlatiladi.

Apparatlarda 1m² katalizator tayyorlanadi. Katalizatorlar komponentlari nasoslarda dozalanadi va belgilangan miqdorda polimerizatorga yuboriladi, u yerga bir vaqtning o'zida monomer ham keladi. Polimerlanish issiq reaktor devori yoki zmevikli sovitgichda sovutilishi hisobiga o'tkaziladi. Polimerning hosil bo'lgan suzpenziyasi o'zi oqib yig'gichga keladi, u yerda polimerlanishni tugatish va katalizator parchalanishini tugatish uchun spirt (yuqori) joylashtirilgan. So'ngra polimer filtrdan o'tkaziladi va erituvchi qoldiqlari o'tkir suv bug'i bilan yo'qotiladi. Polipropilenning zichligi kichik bo'lgani tufayli suv yuzasiga qalqib chiqadi. Polipropilen suvdan ajratilgandan so'ng, u azot oqimida quritiladi.

Alyumosilikatda katalizator xrom oksidi ishtirokida izotaktik polipropilen ishlab chiqarish usuli

Polimerlanish jarayonini rivojlantirishga katta e'tibor qaratilmoqda. Angliyada polipropilenni suyultirilgan past qaynovchi uglevodorodlarda (toza propilen, propan va butan) polimerlanish usuli taklif etilgan. Bunda uglevodorodlarni dastlabki tozalash soddalashadi, polimerlanish issiqligi erituvchi bug'lanishi issiqligi hisobiga uzatiladi va polimerlanishning yuqori tezlikda olib borish imkoni yaratiladi. Polimerlanish jarayonida sirkulyasiyalovchi erituvchilarni pasaytirishga yo'naltirilgan ishlar olib boriladi. Shu maqsadda gazsimon propilen polimerlanishini katalizator kompleksi ta'siri ostida o'tkazish taklif etiladi. Trix-

lortitan va trietilalyuminiyni polimerning kukunsimon zarra-chalariga surtiladi yoki polipropilen erish haroratidan yuqori haroratdagi hosil bo'lgan katalizator tashuvchisidan oqib tushadi.

Stereospetsifik polimerlanish

Stereospetsifik polimerlanish katalizatorlari. Stereospetsifik katalizatorlar kashf etilishi sanoatda katta qiziqish uyg'otdi hamda propilen va olefinlarning polimerlanishi sohasida qator izlanishlar paydo bo'ldi. Tez orada etilenni past bosimda polimerlanganligi haqidagi dastlabki yangilik paydo bo'ldi. Katalizator metallorganik birikmalar: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ alyuminiy quymalari (masalan, Vg, Al_3 va boshqalar.

Turli katalitik sistemalarni o'rganish yangi tipdagi katalizatorlar yangi turini aniqlashga imkon berdi.

Metiltriqlortitan (CH_3TiCl_3) effektiv katalizatoridir. Chuqur olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, avval triqlorli titan-ning parchalanishi ($\text{RTiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_3 + \text{R}$) yuz beradi, katalizator sifatida $\text{TiCl}_3 + \text{RTiCl}_3$ xizmat qiladi.

Titantriqloridi bir necha kristallik ko'rinishida bo'lishi mumkin (α , β , γ , δ) Titantriqloridning α -shakli ishtirokida miqdori 80-90%, jigarrang shakli β -ishtirokida esa 40-50% miqdorli izotaktik polipropilen olinadi.

Izotaktik polipropilen hozirgi vaqtda faqat geterogen katalitik sistemalarda olinadi, ularda o'zgaruvchan metallar erimaydigan holda va kristall shaklda bo'ladi, metallorganik birikmalar uglevodorod muhitida eruvchandir. Quyida alyuminiyning metallorganik birikmalari va xlarning dietilalyuminiy, triqlortitan birikmalari va katalizator sistemalarini yaxshi ishlab chiqarish texnologiyalari keltirilgan.

Polipropilenni olishning texnologik sxemasi 10.2-rasmda keltirilgan va quyidagi jarayonlardan iborat: katalizator majmuasini tayyorlash; propilenni polimerlash, reaksiyaga kirishmagan monomerni ajratib olish, katalizator majmuasini par-

chalash, polimerni yuvish, erituvchini siqib ajratish, polimerni quritish, polipropilenni yakuniy qayta ishlash, erituvchini regeneratsiya qilish.

Katalizator majmuasini tayyorlash uchun aralashtirgich 1 da dietilalyuminiyxlorigidning benzindagi 5% li eritmasi titanning uchxlorigiga qo'shiladi. Katalizator suspenziyasi oraliq idish 2 ga yuboriladi va undan qadoqlanib polimerizator 3 ga uzatiladi. Polimerizator hajmi bo'lib, langarli aralashtirish moslamasi va isitish uchun g'ilofi hamda sovutkich 4 bor. Polimerizatorda aralashtirish jarayonida unga uzluksiz ravishda suyuq propilen, katalizator majmuasi, benzin va vodorod yuboriladi.

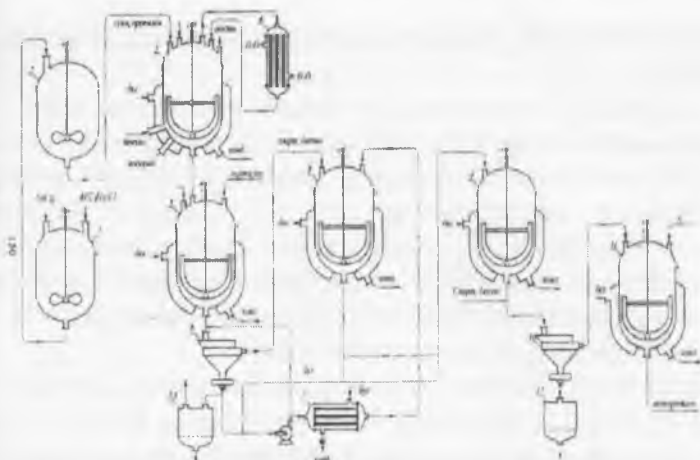
Harorat va bosimdagi reaksiyaning davomiyligi taxminan 6 soatni tashkil qiladi. Konversiya darajasi 98%.

Polimerizatordan chiqqan suyuqlik ko'rinishidagi polimer yig'gich 5 ga haydaladi va u yerda bosim pasayishi hisobiga benzindagi reaksiyaga kirishmagan propilen puflab ajratiladi va benzin bilan «polimer:benzin=1:10 (mass. qism)» nisbatigacha suspenziya suyultiriladi.

Suyultirilgan suspenziya sentrifuga 6 da izopropil spirtning benzindagi eritmasi (massaviy 25% li konsentratsiyagacha) bilan qayta ishlanadi. Katalizator qoldiqlari qurilma 8 da li izopropil spirtning benzindagi eritmasi (fugat) bilan intensiv aralashtirib parchalanadi. Polimer suspenziyasi yig'gich 9 orqali yuvish va siqish uchun sentrifuga 10, so'ng esa idish 11 ga yuboriladi va undan keyin quritishga, granulyatsiya va qoplashga uzatiladi.

Reaksiyaga kirishmagan propilen, erituvchi, yuvuvchi eritmalar va azot regeneratsiya qilinganidan so'ng siklga qaytadan haydaladi.

Propan-propilenli fraksiya (30% propilen+70% propan) polimerlab polipropilen olish jarayonida erituvchi sifatida propan ishlatiladi. Polimerlash ortiqcha propilen va benzin qo'shgan holda monomer massasida o'tkaziladi. Qurilmadagi bosim propan-propilen erituvchining fraksiyasi, propan, benzin, qoldiq va monomer bug'lar hisobiga hosil bo'ladi.



10.2-rasm. Polipropilen olishning texnologik sxemasi:

1-katalizator majmuasining aralashtirgichi; 2,11-oraliq idish; 3-polimerizator; 4-sovutkich; 5,9-suspenziya yig'gichi; 6,10-sentrifugalalar; 7-isitkich; 8-katalizatorni parchalash qurilmasi; 12,13-tutqichlar.

Jarayonda hosil bo'lgan polipropilen oq kukun ko'rinishida cho'kmaga tushadi. Polipropilenni qayta ishlashning keyingi jarayonlari, ya'ni katalitik majmua parchalanishi, polimerni yuvish, quritish va granullash yuqorida qayd etilgandek olib boriladi. Geptandagi dietilalyuminiy xlorid $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$, geptandagi titan xlorid (TiCl_3) geptandagi alyuminiy xlorid (AlCl_3) yoki geptandagi magniy xlorid (MgCl_2) lardan tarkib topgan yuqori faol katalizator majmuasida polipropilen ishlab chiqarish texnologiyasi ham mavjud. Propilenni polimerlash bosim $0,9 \div 1,2$ MPa va $65 \div 75$ °S haroratda geptan muhitida amalga oshiriladi.

Yuqori faol katalizatorida polipropilen ishlab chiqarishning texnologik sxemasi 10.3-rasmda keltirilgan va quyidagi jarayonlardan iborat: katalizator majmuasini tayyorlash, suyultirilgan propilenni polimerlash, propilenni etilen bilan sopolimerlash, polimer suspenziyasini yuvish, polimerni sentrifugalab erituv-

chini ajratib olish, polimerni quritish, granullash, qadoqdash va qoplash.

Katalizator majmuasini tayyorlash heptan muhitida davriy usulda aralashtirgich-dispergator 1 da amalga oshiriladi. Buning uchun qurilma 1 ga heptan, qattiq TiCl_3 va AlCl_3 yuklanadi. Qurilma 1 ga esa heptandagi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ning 10% li eritmasi va heptan solinadi. Aralashtirilgandan keyin heptandagi dispergatsiyalangan mahsulotlar oraliq idish-o'Ichagich 2,3 larga uzatiladi va u yerdan polimerlash uchun forpolimerizator 5, so'ng aralashtirgichli qurilma 6 ga yuboriladi.

Reaktorga uzluksiz ravishda propilen, heptan, katalitik majmua va vodorod haydaladi. Reaksiya issiqligi qurilma g'ilofida sirkulyatsiya qilayotgan mineralsizlantirilgan suv yordamida ajratib olinadi.

Polimerning zichligi va boshqa xossalarini rostlash uchun sistemaga etilen kiritiladi. Sopolimerlash jarayoni 2 bosqichda:

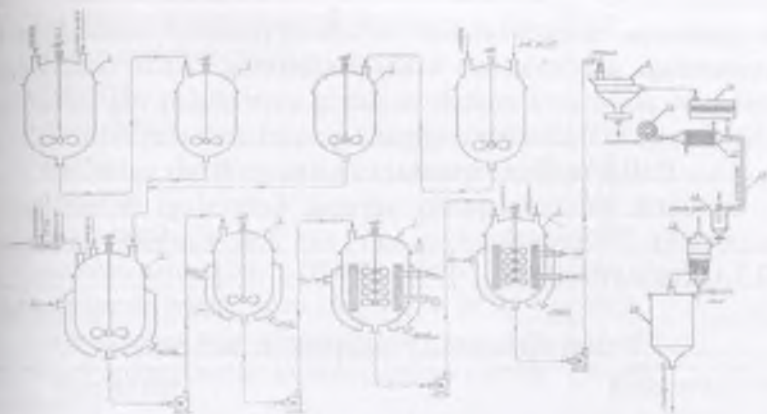
birinchisi, uzluksiz ravishda reaktor 5 da 0,3 MPa bosim va 65 °S haroratda ataktik polimer hosil bo'lishini kamaytirish uchun;

ikkinchisi, davriy ravishda uchta reaktor 5, 6, 7 larda bevosita sopolimerlash boradi.

Hosil bo'lgan heptandagi polimer reaktordan chiqariladi va tarkibida bo'lgan heptan bilan suyultiriladi va undan so'ng, sopolimerlashga uzatiladi. Reaktor to'lgandan keyin propilen, so'ng etilen va vodorod beriladi.

Undan keyin suspenziya qurilma 8 da degazatsiya qilinadi va katalitik majmuani parchalash uchun unga bir vaqtda ham issiq heptan hamda butanol yuboriladi. Heptan va butanol bug'lariga to'yingan propilen kondensatsiyalangandan so'ng neytrallash uchun uzatiladi. Polimer suspenziyasini yuvish 65÷70 °S li mineralsizlantirilgan suv bilan olib boriladi.

Polimerning heptan-suvli suspenziyasi tindirgichga yuboriladi va u yerda tarkibida butanol va katalizator majmuasining qoldiqlari bo'lgan suvli faza ajratib olinadi. Polimerli heptan fazasi qaytadan yuviladi.



10.3-rasm. Yuqori faol katalizatorida propilenni polimerlash texnologik tizimi sxemasi: 1,4-aralashtirgich-dispergator; 2,3-o'lchagichlar; 5-forpolimerizator; 6,7-polimerizatorlar; 8-degazator; 9-sentrifuga; 10-ta'minlagich; 11-ventilyator; 12-kalorifer; 13-quvur-quritgich; 14-siklon; 15-mavhum qaynash qatlamli quritkich; 16-oraliq idish.

Undan keyin suspenziya sentrifuga 9 ga yo'naltiriladi. Unda, aaktik polipropilenni ajratish uchun issiq suv bilan katalizator parchalanish mahsulotlarini yo'qotish uchun suv-butanolli aralashma va suv bilan yuviladi. Nam polimer quvur-quritgich 13 va mavhum qaynash qatlamli quritgich 15 larga quritish uchun beriladi. Pnevмотransport usulida propilen kukuni oraliq idish 16 va undan granullash, qadoqdash va qoplashga yuboriladi.

Mo'tadillash vositalari sifatida amin (difenilamin) hamda (polimerga 1÷2% miqdorida solinadigan) texnik uglerod qo'llaniladi.

Geptan va suvli butanol aralashmasi regeneratsiya qilingan geptan hamda butanol siklga qaytariladi.

Propilen ishlab chiqarish texnologiyasini mukammallash-tirishning asosiy yo'nalishlaridan biri faol katalitik majmualar yaratishdir. Agar bunday katalizator bo'lsa, uni juda oz miqdor-

da jarayonga kiritish imkoni bo'ladi va polimer xossalariга oz miqdordagi parchalanish mahsulotlarining ta'siri sezilmaydi. Oqibatda, polimerni yuvish va uning suyuqligini regeneratsiya qilish bosqichlarini texnologiyada qisqartirish mumkin.

Polipropilen xossalari va uni qo'llash sohalari

Izotaktik polimer qattiq agregat holatidagi termoplastik polimerdir. Polipropilenning ba'zi bir fizik-kimyoviy xossalari 10.3-jadvalda berilgan.

10.3-jadval.

Polipropilenning issiqlik - fizik xossalari

№	Ko'rsatkich	Son qiymati
I.	Zichlik, kg/m ³	
	- izotaktik amorf	850÷854
	- izotaktik kristallik	932÷943
	- sindiotaktik amorf	856
	- sindiotaktik kristallik	889÷910
	- ataktik	850÷900
	To'kma	470
2	Erish harorati, °S	165÷175
3.	Dielektrik doimiysi (1 kGs)	2,2÷2,3
4.	Uzilishda nisbiy cho'zilish, %	100÷600
5.	Zarbali mustahkamlik, MPa	2,8÷2,9
6.	Cho'zilishdagi buzilish kuchlanishi, MPa	245÷400
7.	Sinish ko'rsatkichi	1,49
8.	Brinell bo'yicha qattiqlik, MPa	59÷64
9.	Hajmiy solishtirma elektr qarshilik, Om-sm	10 ¹⁶ ÷10 ¹⁷
10.	Suv yutishi (24 sutkada), %	0,01÷0,03
11.	Dielektrik yo'qotishlar tangens burchagi (10 ⁶ Gs da)	0,0002÷0,0005
12.	Dielektrik o'tkazuvchanlik (10 ⁶ Gsda)	2,1÷2,3
13.	Molekulyar massa	80 000÷200 000
14.	Nisbiy solishtirma cho'zilish, %	200÷800
15.	Cho'zilishda mustahkamlik chegarasi, MPa	29,30÷38,6
16.	Cho'zilishda elastiklik moduli, MPa	1032÷1720
17.	Mo'rtlik harorati, °S	-5÷-15
18.	Zarbali qovushqoqlik, kJ/m ²	78,5

19.	Ekspluatatsiya davridagi maksimal harorat, °S	150
20.	SHishalanish harorati, °S	
	- izotaktik	-7
	- sindiotaktik	-9
	-ataktik	-10
	- izotaktik	186
	- sindiotaktik	138
22.	Issiqlikka bardoshligi, °S (NIIPP bo'yicha)	160
23.	Solishtirma issiqlik sig'im, J/kg * K (20, 60 °S)	1927
24.	CHiziqli kengayishiing termik koeffitsiyenti, 1/K	$1,1 \cdot 10^{-4}$
25.	Elektr mustahkamligi, kV/mm (namuna qalinligi 1 mm)	30÷40

Past va yuqori bosimli polietilenlarga qaraganda polipropilenning issiqlikka bardoshligi yuqoriroq. Polipropilenni ekspluatatsiya qilish harorati 120÷140 °S. Polipropilendan tayyorlangan hamma buyumlar qaynash va bug' yordamida sterilizatsiya qilinganda ham shakli yoki mexanik xossalari o'zgarmaydi. Polietilendan issiqlikka bardoshligi bo'yicha yaxshiroq bo'lgan polipropilen, sovuqlikka bardoshligi nisbatan pastroq, ya'ni -5÷-15 °S haroratda mo'rt bo'la boshlaydi.

Uning dielektrik ko'rsatkichlari yaxshi va ular katta haroratlar oralig'ida saqlanib qoladi. Juda kam miqdorda suv yutish qobiliyati tufayli nam muhitda uzoq muddatda turganda ham dielektrik xossalari o'zgarmaydi.

Polipropilen kimyoviy bardoshli material. Normal sharoitda polipropilen organik suyuqliklarda erimaydi. Faqat kuchli oksidlovchilar – xlorosulfonli kislota, tutaydigan azot kislota, oleum, galogenlar sezilarli darajada ta'sir etadi. Normal sharoitda 58% li sulfat kislota va 30% li vodorod peroksidlari polipropilenga ta'siri juda kichik. Ushbu kimyoviy moddalar bilan haroratda uzoq muddat davomida o'zaro ta'sirda bo'lish polipropilenni destruksiya uchratadi. Harorat 80÷100 °S va undan ortiq bo'lganda aromatik (benzol, toluol) va xlorli uglevodorodlarda

eriydi. Yuqori haroratlarda kislota, tuzlarning suvli eritmalariga hamda mineral va o'simlik moylari ta'siriga bardoshli. Polipropilen suvga bardoshli materialdir. Normal sharoitda 6 oy mobaynida suvga bo'ktirilganda uning suv yutish qobiliyati 0,5% dan, haroratda esa - 2% dan kam.

Faol muhitlar ta'siridan polipropilenning polietilenga nisbatan darz ketishi kamroq.

Polipropilenning eng asosiy kamchiligi shundaki, sovuqlikka (-30°S) bardoshligi nisbatan past va bu ko'rsatkich bo'yicha polietilendan orqada. Polipropilen termoplastlarga oid hamma usullar bilan qayta ishlanadi.

Polipropilenning poliizobutilen (5÷10 %) bilan modifikatsiyasi qayta ishlash xossalarini yaxshilaydi, elastiklik va darz ketishga bardoshligini oshiradi hamda past haroratlarda mo'rtligini pasaytiradi.

10.4-jadval.

Polipropilenning kimyoviy bardoshligi

№	Muhit	Harorat, °S	Massa o'zgarishi, %	Eslatma
	Namunani 7 sutka davomida kimyoviy moddada ushlab turish			
1.	Azot kislota (50%)	70	-0,1	Namuna darz ketmaydi
2.	Natriy ishqori (40%)	70	oz miqdorda	-
		90		
3.	Vodorod xlorid (kons)	70	+0,3	-
		90	+0,5	
Namunani 30 sutka davomida kimyoviy moddada ushlab turish				
4.	Azot kislota (94%)	20	-0,2	Namuna mo'rt

5.	Atseton	20	+2,0	-
6.	Benzin	20	+13,2	
7.	Benzol	20	+12,5	
8.	Natriy ishkori (40%)	20	oz miqdorda	
9.	Mineral moy	20	+0,3	
10.	Olivka moyi	20	+0,1	
11.	Sulfat kislota (80%-li)	20	oz miqdorda	Ozgina bo'yalgan
12.	Sulfat kislota (98%-li)	20	»	-
13.	Vodorod xlorid (kons)	20	+0,2	-
14.	Transformator moyi	20	+0,2	-

Polipropilen pardalarining tiniqligi yuqori: issiqlikka bardoshli, mexanik mustahkam, gaz va bug' o'tkazuvchanligi past. Polipropilen tolalari juda mustahkam: u har xil texnik mato va turli qalinlikdagi arkonlar yasash uchun eng qulay material.

Undan tashqari, polipropilen g'ovakli materiallar – penoplastlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

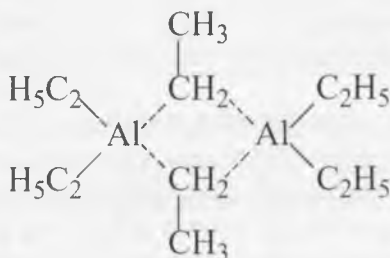
Polipropilenni qayta ishlashning asosiy usullari: ekstruziya, vakuum va pnevmo-shakllantirish, injeksion va ekstruzion puf-lab, injeksion, kompression shakllantirish hamda bosim ostida quyish.

Propilenni polimerlashni tashkil etish

Alyuminiy organik birikmalar olish. Alyuminiyning alkil hosilalari propilenning stereospetsifik polimerizatsiyasi katalizatorlari sifatida qo'llaniladi, rangsiz, havoda o'z-o'zidan alan-galanuvchi suyuqlikdir, vodorodning harakatchan atomini o'z tarkibida tutgan suv va boshqa moddalar bilan konsentrlangan holatda portlovchan. Aytarli ko'p bo'lmagan havo va namlikda alkoksihosilalarigacha oksidlanadi yoki alyuminiy gidroksidiga-cha gidrolizlanadi. Boshqa donor birikmalari bilan (oddiy efir-lar, alkinlar, sulfidlar) ular turli turg'un komplekslar hosil qiladi, ular katalitik faollikni ancha o'zgartiradi. Yuqori gomologlar tri-izobutilalyuminiydan boshlab kichik reaksiyon xususiyati bilan farq qiladi, lekin ular ham havoda turg'un emas, shuning uchun

ular bilan inert gazlar atmosferasida ishlash lozim (azot, geliy, argon va boshqalar, lekin uglerod dioksidi inert gaz emas).

Trietilaluminiumi. Qaynash harorati 760 mm.sim. ustuni (qisman parchalanish bilan)da 194 °S va 1 mm simobustunida 63 °S, zichligi 0,84 g/sm³, nur sindirish ko'rsatgichi $n_d^{20}=1,480$ uglevodorodlar bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Normal haroratda taxminan 90% ga dimer hosil qilib assotsi- yalanadi:



Alyuminiy organik birikmalar metallorganik birikmalar uchun umumiy usul bo'yicha olinishi mumkin, bu alkillarni simob va alyuminiyning dialkil hosilalari o'rtasidagi almashuvi orqali hosil qilish mumkin:

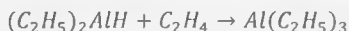


Reaksiya alyuminiyni ortiqchasi bilan 100-120°C da o'tadi. Yuqori ishlab chiqarish uchun bu usul to'g'ri kelmaydi, chunki bir tomondan dastlabki simobning alkil hosilalarini olish qiyinligi va ikkinchi tomondan yuqori zaharliligidadir.

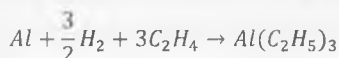
Sigler bu usulni modifitsirladi, natriy metali o'rniga natriy gidridni almashtirishni taklif etdi.



Uglevodorodli muhitda o'tkazish mumkin bo'lgan reaksiya natijasida (masalan, geksanda yoki siklogeksanda), dietilalyuminiygidrid eritmasi hosil bo'ladi. Bu eritma yuqori bosimda aynan etilenni 70-80 °S dagi trietilaluminiumga o'tkaziladi.

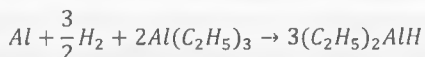


Ushbu reaksiya to'g'ridan-to'g'ri trietilalyuminiy sintezi deb ataluvchi tenglama ko'rinishida yozish mumkin:



Reaksiyani o'tkazishda ma'lum bir qiyinchiliklar yuzaga keladi:

Asosan alyuminiyni juda mayda faol shaklda yuza oksidli qobiqlarsiz tayyorlash qiyin. Maydalashni 50% li trietilalyuminiy muhitida vibratsion tegirmonlarda o'tkazish mumkin. Hosil qilingan faol alyuminiy suspenziyasi so'ngra 10-120 °S da avtoklavda vodorod bilan reaksiyaga kirishadi, bunda vodorod bosimi 20-30 atm va g'ovakli titan katalizatori ishtirokida kirishadi:



Keyingi bosqichda quyidagi reaksiya o'tkaziladi va butun sikl boshidan boshlanadi.



Hozirgi vaqtda sanoatda ko'rib o'tilgan trietilalyuminiyning sintez usuli qo'llaniladi, to'g'ridan-to'g'ri sintez kelajakda rivojlanishga ega bo'ladi, chunki bu holda qiyin utilizirlanadigan sanoat chiqindilari hosil bo'lmaydi.

Dietilalyuminiyxlrid-katalitik sistemalarda α , γ , δ - trixlorli titan modifikatsiyasi bilan trietilalyuminiy o'rniga qo'llash mumkin.

Dietilalüminiyxloridning fizik xossalari: qaynash harorati 760 mm.sim.ustunida 208 °S va 0,9 mm.sim.ustunida 44 °S; zichligi 0,9736 g/l; erish harorati -74° C; yopishqoqligi 23 °S haroratda 1,45 sPz.

Alifatik va aromatik uglevodorodlar bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Assotsiatsiya darajasi ko'priksimon dimer strukturasini trietilalüminiy va etilalüminiydixloridnikiga qaraganda yuqori. Sanoatda dietilalüminiyxloridni etilalüminiydixlorid dan olinadi:



Polimerizatsiya jarayoniga ta'sir qiluvchi omillar

Reaksiya o'tkazish sharoitining ta'siri. Polimerizatsiya jarayonining asosiy parametrlari, aynan jarayonning umumiy tezligi, polimerning stereoizomerli tarkibi va uning molekulyar vazniga, katalizatorning kimyoviy va fizik tabiatiga, polimerizatsion muhit va fizik sharoitiga bog'liq, shuningdek sistemaning alohida komponentlarining soflik darajasi va ularning konsentratsiyasiga bog'liq. Bunday katalizatorlardagi chiziqli (tizimli) polietilen gomogenli va geterogen fazada ham hosil bo'lishi mumkin, chunki u fazoviy izomerlarga ega emas. Izotaktik polipropilen hosil qilish uchun titanning qattiq xloridlarini alyuminiy organik komponent bilan mos holda qo'llashadi.



Titan tetraxlorid $TiCl_4$

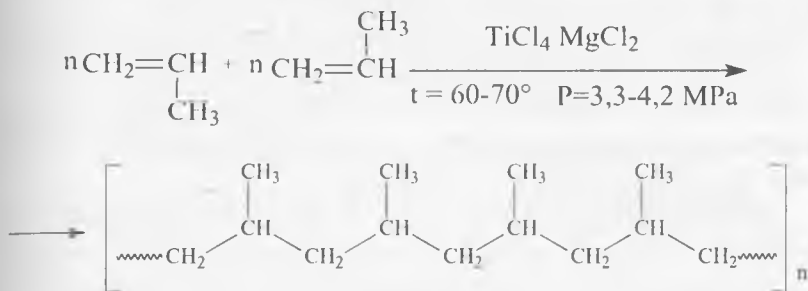
Suyuqlanish harorati, °S..... -24,8

Qaynash harorati, °S 136,4

Qattiq faza roli haqida shunday faktni aytish mumkinki, metallorganik birikmalarning katalitik kompleksi o'zgaruvchan metall ishtirokida amorf tashuvchida adsorbirlangan propilenning polimerizatsiyasida ataktik amorf mahsulot hosil bo'ladi. Xuddi o'sha kompleks, kristall tashuvchida adsorbirlangan (trixlorli titan) izotaktik polimer olishga imkon beradi. Shuningdek, tashuvchining panjarasi regulyarligining o'zi yetarli emas, kata-

lizator yuqori stereospetsifiklikka ega bo'lishi uchun tashuvchi aniq sterik shartlarni qoniqtirishi kerak.

Reaksiya quyidagicha boradi:



Monomer konsentratsiyasi va katalizator komponentlarining ta'siri. Stereospetsifik polimerizatsiya mexanizmi bo'yicha keltirilgan ma'lumotlardan kelib chiqadiki, faol markazlar alyuminiyorganik komponentlarni qattiq faza yuzasida sorbirlanishda hosil bo'ladi. Shuning uchun birinchi navbatda bu komponent polimerni hosil bo'lish tezligiga va uning stereoregulyarligiga ta'sir etadi.

Izotaktiklikka va reaksiya tezligiga metallorganik birikmalarning o'rinbosarlarining sterik va kimyoviy xossalari ta'sir etadi. Propilen polimerizatsiyasida trietilalyuminiy ishtirokida ataktik fraksiyali tarkibli polimer hosil bo'ladi. Stereospetsifik yuqori alkillarda pasayadi. Agar alyuminiyning bir alkilini galogenga almashtirsak, u holda reaksiya tezligi $F > Cl > Br > J$ qatorida pasayadi, xuddi shu tartibda molekulyar og'irlik ortadi. Nat-ta trixlortitan bilan toluolli muhitda propilen polimerizatsiyasi bo'yicha o'tkazgan tajribalardan shunday xulosaga kelish mum-kin.



Alyuminiydigalogenidlar trixlortitan ishtirokida initsirlan-maydi, lekin sistemaga mos donor kiritganda (aminlar, piridin)

yuqori stereoregulyarli polimer olish mumkin. Donor va metallorganik birikmalarni 1:2 nisbatda olish ma'qul bo'ladi.

Haroratning ta'siri. Propilen polimerizatsiyasining energiya aktivatsiyasi yig'indi trixlortitan-trietilalyuminiy katalitik sistemasida 14 kkal/mol ga teng, bunda 4 kkal/mol monomerni n-geptanda erish issiqligi ulushiga to'g'ri keladi. Tezlik konstantasidan farqli molekulyar vazn va trixlortitan-trietilalyuminiy sistemasida olingan polimerning stereoizomer tarkibi 80 °S dan past haroratda nisbatan kam o'zgaradi.

Polimerizatsiya davomiyligi. Polimerizatsiya vaqtini 20 martaga oshirganda polimer chiqishi bir marta ortadi, katalizator konsentratsiyasi ortadi, shuning uchun erituvchilardagi propilenning erishi va issiqlik almashinishi yomonlashadi. Optimal davomiylilik 4 dan 6 soatgacha davom etadi.

Aralashmalarning ta'siri. Katalitik sistemaning ikkala komponenti erkin elektron jufti molekulasida mavjud moddalar bilan reaksiyaga kirishadi. Trietilalyuminiy holida yetishmayotgan elektron juftini to'ldirishga intilishi katta, bu modda normal sharoitda katta turg'unlikdagi dimeri mavjud. Dimer energetik turg'un (taxminan 10 kkal/mol). Trialkilalyuminiy donorlar bilan kompleks birikma hosil qiladi, ularni haydash mumkin, ularni dastlabki komponentlarga ajratish ko'pincha molekulaning hammasi destruksiya olib keladi.

Mahsulot xossalarini rostlash. Stereospetsifik polimerizatsiyasi natijasida olingan mahsulot izotaktik polimer bilan bir qatorda stereoblok polimerlari deb nomlanuvchi ataktik fraksiya miqdori makromolekulalarda zanjirning qarama-qarshi tomonlarida bu guruhlarining butun izotaktik uchastkalarida joylashadi. Katalizator hosil bo'lgan polimer massasida joylashgan, shuning uchun uni olib tashlash kerak yoki kimyoviy inert shaklga o'tkazish kerak. Amorf va stereoblokli fraksiyalar tarkibi polimerni qayta ishlash qobiliyatiga, hosil bo'ladigan buyum xossasiga ta'sir etadi va polimerning tayinlanishiga mos rostlanishi kerak.

Molekulyar vaznni rostdash

Polimerning molekulyar vaznini turli qo'shimchalar yordamida oshirish (masalan, aminlar) mumkin yoki katalitik sistemalarning (AlR_3 , X-TiCl_3 va boshqalar) o'zi yordamida oshirish mumkin. Molekulyar vaznni pasaytirish uch usulda bajariladi:

a) polimerizatsiya rejimini tanlab (katalizator, harorat, monomer konsentratsiyasi);

b) zanjirni uzatishni chaqiruvchi moddalar qo'shib;

v) tayyor polimerning yo'naltirilgan destruksiya bilan.

Amaliyotda polimerning molekulyar vazni zanjir uzatish agenti yordamida rostlanadi. Bu maqsadda birinchi marta vodorod qo'llanildi. Uning ta'siri suyuq fazadagi konsentratsiyaga bog'liq. Boshqa teng shartlarda (katalizator konsentratsiyasi va monomer konsentratsiyasi, harorat) molekulyar vaznni pasaytirish birinchi yaqinlashishida vodorod parsial bosimidan ildiziga proporsionaldir. Past uglevodorodlarda (C_3) vodorodning erish harorati ortishi bilan ko'tariladi. Bunday anomaliya nazariy tomondan tadqiq qilingan. Zanjir uzatuvchi agent sifatidagi vodorod juda sof holda bo'lishi kerak. Gazlar pirolizida hosil qilingan vodorodda ko'pincha tarkibida CO bor, elektrolitik vodorod tarkibida esa katta miqdorda kislorod va suv bor. Lekin juda sof vodorod yuqori konsentratsiyada olinganda, reaksiya tezligini 30-40%ga pasaytiradi. Tarkibida amorf polimeri borligi molekulyar vaznning kamayishi bilan biroz ko'tariladi. Vodorod yordamida zanjirni uzatishni tola hosil qiluvchi polipropilen olish uchun ham qo'llash mumkin. Zanjirni uzatishni boshqa samarali agenti bu dietilsinkdir. Uning ta'sirini Natta trixloritan bilan faol katalitik kompleks hosil qilish qobiliyati metallorganik birikmalarni o'rganishda kashf etgan. Oxirgi vaqtda polimerning molekulyar vaznini rostdashga bag'ishlangan katta soni yo'naltirilgan destruksiya usulida tadqiqotlar chop etildi. Uglevodorod polimerlarini nazariy munosabatda destruksiya uglevodorodlar krekingi va pirolizi jarayonlari bilan yaqin bog'langan.

Polimerdan amorf va stereoblok fraksiyalarni ekstraksiyalash

Polimerizatsiya usuliga qarab turli stereoizomer tarkibli polimer hosil bo'ladi. Polipropilen strukturasi bir necha turda bo'lishi mumkin (izotaktik, sindiotaktik, ataktik va stereoblok). Ko'rsatilgan molekulyar zanjir strukturalari o'rtasidagi farq uchlamchi uglerod atomini metall guruhi joylashuvi bir emasligi bilan bog'liq. Izotaktik va sindiotaktik polimerlar vintli o'q bo'y-lab (spiral) joylashgan mukammal zanjirni regulyar ko'rinishiga ega. Agar barcha metil guruhlar faraz qilinayotgan bosh zanjir-ning tekisligidan bir tomonda joylashsa, bunday struktura izo-taktik struktura deb ataladi. Bosh zanjirning turli tomonlaridagi metil guruhlar regulyar ketma-ketlikda joylashsa, sindiotaktik deb ataladi, sterik noregulyar ketma-ketlikdagi metil guruhlar strukturasi ataktik struktura deyiladi. Stereoizomerlar o'zaro xossalari bo'yicha farq qiladi. Ataktik polipropilen yuqori oquv-chan kauchuksimon mahsulotdir, stereoblok polimerlar biroz mustahkamlikka ega, lekin ular elastamerlar xossalariga ega. Izotaktik polipropilen yuqori egiluvchanlikka ega yopishqoq mahsulot. Past molekulyar ataktik fraksiyalarni polimerlardan chiqarib tashlash zarur, chunki ular buyum yuzasida ko'chib yu-radi, ularni ushlab ko'rganda yopishqoq bo'ladi. Stereoblok po-limerlar izotaktik polipropilen bilan yaxshi moslashadi. Ma'lum darajada ular, ya'ni plastifikatordek ta'sir etadi va polimerning kristalligini pasaytiradi. Ular polimerdan to'liq chiqarib yubo-riladi yoki buyum nimaga mo'ljallanganligiga qarab qisman chiqariladi. Ayrim maqsadlar uchun (jumladan, yuqori mus-tahkam tola olish uchun) 100% darajadagi izotaktiklikka ega polipropilen talab etiladi. Ataktik va stereobeokli fraksiyalarni polimerdan ekstraksiyalab yo'qotiladi.

11-§. Polimerlar asosida tovar-buyumlar ishlab chiqarish

Polimerlardan xalq xo'jaligining qariyb barcha sohalari uchun iste'mol buyumlari tayyorlanadi. Polimerlarni va ular asosida tayyorlanadigan aralashmalarni qayta ishlash uchun qo'llaniladigan uskunalar ilgari ko'rib o'tilgan uskunalaridan tuzilishi bilan farq qiladi. Chunki yuqori molekulyar birikmalar juda yopishqoq bo'ladi. Shuning uchun ularni mashinalarda oddiy aralashtirish o'rniga surkash, ezish, kukun, talqon qilish, vallar orasidagi ingichka teshik orqali bosib chiqarish yoki maxsus aralashtirgichlarda aralashtirish fleralardan o'tkazish kabilardan foydalaniladi. Bu esa kattagina energiya sarflashga olib keladi. Bunday mashinalarni harakatga keltirish uchun yuzlab, hatto minglab kilovattli elektromotorlardan foydalaniladi.

Masalan, rezolli smoladan fenoplast olinadi. Buning uchun paxta gazlama, shisha tolasi, qog'oz kabilarga suvsiz smolaning spirtidagi eritmasi (lak) yoki emulson smola shimdiriladi, qayin shiponi maydalaridan bir necha qavat qilib, yelimlanib fanera tayyorlanadi. So'ngra material quritiladi, varaqlar shaklida kesiladi, varaqlar bir-birisining ustiga qo'yiladi yoki birgalikda o'raladi. 150-170 °S haroratda va 70-150 atmosfera bosimda gidravlik iskanjalovchi uskunalarida iskanjalab, siqiladi. Bunda varaqlar pachkasi bog'lami iskanjalash uskunasi plitalari oralig'iga yoki iskanjalash formasiga joylashtiriladi.

Plitalar bug' bilan yoki elektr toki bilan qizdiriladi. Iskanjalashning davomiyligi buyumning qalinligiga bog'liq har bir millimetr qalinlikka 3-4 minut vaqt kerak bo'ladi. Shunday yo'l bilan quyidagilar olinadi:

a) paxta gazlamadan tekstolit olinib, undan shovqinsiz podshipnillar, shesternalar, shikiflar (uzatma tasma harakatga keltiruvchi g'ildirak), quvurlar, elektroizolyatsiya uchun plitalar, mashinaning turli qismlari tayyorlanadi;

b) shishatekstolit olinadi – undan avtomobillarning kuzovlari samolyotlarning turli qismlari motorli qayiqqlarning binosi, quvurlar va boshqalar tayyorlanadi

v) qog'ozdan - getenaks olinadi, u turli xildagi elektrotexnika qismlari tayyorlashda, devor va mebellarni bezovchi qoplama pilastinalari va boshqalardan foydalaniladi.

g) fanera shiponidan – yog'och qavatli plastikalar yoki plitalar olinadi. U devorlarni bezashda, mashina qismlari, podshipniklar, samolyot qismlari, mebellar va boshqalarda ishlatiladi. Ularning uzilishga mustahkamligi 400 kg/sm^2 gacha bo'lib, po'lat mustahkamligiga yaqin bo'ladi. Rezol smolalar faolit olish uchun ham xizmat qiladi. Faolit ko'pgina ishqor va kislotalarga hamda organik erituvchilarga o'ta chidamli bo'lib, kimyoviy ishlab chiqarishlarda keng foydalaniladi. Smola asbest bilan, ba'zan grafit bilan yoki qum bilan maxsus aralashtirgichlarda aralashtirilib, aralashma val'slarga (juvalaydigan, yoyadigan mashina) qayta ishlanadi. So'ngra shnek-mashinalarda (tuzilishi chuvalchangsimon iskanja uskunasiga o'xshaydigan uskuna) quvurlar yoki kalandrlarda plastik listlar (varaqlar) tayyorlanadi, undan nasoslarning qismlari, rektifikatsiya minoralari, jumraklar, aralashtirgichlar (va h.k.) tayyorlanadi. Olingan buyumlar qizdirish bilan qotiriladi. Yog'och tayyorlashda va kesishda hosil bo'ladigan chiqindi, qipiqqlar emulsion smola bilan aralashtirilib, iskanjanib DSP (derevyanostrujehnue plitū) olinadi, ular uylarni pol qilishda, devor panellari (yig'ma inshoot yoki binolarning alohida tayyorlangan bir qismi) potoloklar va boshqalar olinishda ishlatiladi.

Polimerlar asosida xalq xo'jaliginng turli sohalarida detal va buyumlar ishlab chiqarish tarmoqlari quyidagi asosiy bo'g'inlardan tarkib topgan:

– ***Termplastavtomatlar.*** Bu kabi jihozlar turli tavsiflarga ega bo'lib, qurilma unumdorligi 50 dan 2700 tonnaga qadar o'zgarib, istalgan detalni tayyorlash imkoniga ega.

– ***Shakl beruvchi puflama mashinalar.*** Unumdorligi (me'yoriy ishlashi uchun) o'rtacha – 60 tonna atrofida.

– **Turli o'lchamli avtomatlashtirilgan robotlar.** Robotlar xom ashyoni uzatish, yuklash va ishlov berishga mo'ljallangan. Bu kabi jarayonlar barchasi avtomatik amalga oshiriladi.

– Penopolistiroidan buyumlar tayyorlash uskunalari majmuasi.

– Shakl beruvchi turli mashinalar.

– Tisnil'li kalandrli apparatlar.

– Bir necha bosqichda ishlovchi aralashtirgichlar. Ular odatda ikkita bo'ladi.

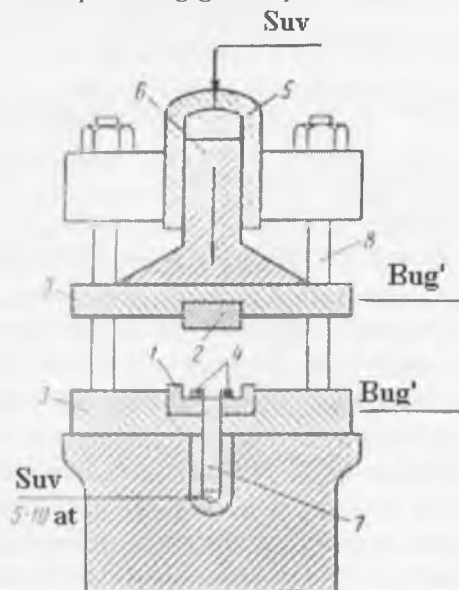
Novolak smolalar termoreaktiv bo'lmaganligi uchun asosan iskanjаланuvchi materiallar olish uchun ishlatiladi. Bunda buyum issiq holda iskanjalash yo'li bilan tayyorlanadi.

Iskanjаланuvchi materiallar – bu smola, to'ldiruvchilar, qotiruvchilar, bo'yoqlar aralashmasi bo'lib, to'ldiruvchining tuzilishiga qarab ular tolasimon iskanjamateriallar yoki paxta tuklari, momiqlari, asbest, gazlama qiyqimlari kabilarga hamda iskanjаланuvchi kukunga (iskanjalangan kukun) bo'linadi, iskanjalangan kukunlar –bu smola kukuni va to'ldiruvchi (yog'och kukuni, kaolin, ba'zan slyuda, grafit, kvars uni kabilar) aralashmasi.

Iskanjalangan kukun olish uchun novolak smolasi dastlab odatdagi maydalagichlarda so'ngra sharli maydalagichlarda maydalanib kukun holda maydalangan to'ldiruvchilar bilan aralashtiriladi. Aralashma bir jinsli bo'lishi uchun uni 90-120° C da val's uskunasi yoki shnek-mashinalar orqali o'tkaziladi, (bunda smola suyuqlanadi) va kukun holga keltirib maydalanadi. So'ngra undan iskanjalash orqali ma'lum og'irliklarda tabletkalar olinadi. Aralashmada smola 40-50 %, urotropin 5-7% ni tashkil qiladi. Buyumlar gidravlik iskanja uskunasi (11.1-rasm) iskanjalab siqiladi.

Po'latdan yasalgan xromlangan iskanjalash apparati ikki qismdan tuzilgan, matrisa (uyma qolip) qismi 1 uning bo'shliq qismi, buyumga shakl berish uchun xizmat qiladi va puanson-

dan (bo'shliqqa bosuvchi bo'rtma) 2 iborat, puansonning pastki yuzasi ostki bo'shliq kattaligiga aniq mos keladi.



11.1-rasm. Issiq holda iskanjalovchi gidravlik iskanja

1-o'yma qolip(matritsa); 2-puanson (o'yma qolipga bosuvchi bo'rtma); 3-plitalar; 4-iskanja kukundan tayyorlangan tablet-kalar; 5-silindr; 6-plunjer (uzunligi ko'ndalang kesimidan ancha uzun porshen); 7-itargich; 8-mustahkamlovchi iskanja kolonna.

Iskanjalash formasining har ikkala qismi qizdirilgan bug' yoki elektr toki bilan qizdiriladigan po'lat plitaga 3 mahkamlanadi. Iskanjalangan kukundan olingan bitta yoki bir necha taxminiy qizdirilgan tabletkalar 4 qizdirilgan matrisaga joylashtiriladi va silindrga 5 suv yuborilib, bosim ostida plunjer 6 (uzunligi diametridan ancha katta porshen) tushiriladi va u bilan plita ham puanson bilan tushiriladi.

160-180 °S gacha qizdirish ta'sirida va puansonning 200-600 atmosfera bosimida smola suyuqlanib aralashma buyum

shakliga kiradi. Smola rezinga aylanganligi sababli buyum qotadi. Shundan so'ng u itargich 7 bilan matrisadan chiqariladi. Bir uyali iskanjalash formasi bilan bir qatorda ko'p uyali iskanjalash formalaridan ham foydalaniladi, ularda bir vaqtda 10-20 buyum olinadi. Iskanjalash vaqti buyum qalinligining har bir millimetriga 20-60 sekund hisobida aniqlanadi. Buyumning uzilishga chidamliligi 300-500 kg /sm² ga teng bo'ladi. Iskanjalash yo'li bilan elektrotexnik buyumlari, avtomashina va samolyotlarning turli qismlari, uy-ro'zg'or buyumlari va hokazolar ko'plab tayyorlanadi.

Termoplastik polimerlardan, masalan, etilenni qayta ishlashni ko'rib o'taylik. Ma'lumki polietilen yuqori chastotali toklarda ham izolyatsion material sifatida unga teng keladigani yo'q. U kimyoviy reagentlarga ham o'ta chidamli.

Polimerlardan buyumlar ishlab chiqarishda sifatli xom ashyodan foydalanish lozim. Chunki aynan xom ashyoning tavsiflari kutilayotgan buyumning pishiqligi va ishonchligini ta'minlaydi. Odatda polimerlardan zamonaviy mahsulotlar olishda quyidagi ashyolar ishlatiladi:

- Tarkibida talk va shisha tolalari saqlagan tabiiy poliamidlar;

- Polipropilenlar hamda ularning sovuqqa, zarbaga va istalgan mexanik ta'sirlarga chidamliligi bilan farq qiluvchi kompaundlari;

- Polikarbonatlar;

- Poliuretan;

- Polivinilxlorid;

- Natural ABS va polikarbonatli kompaundlari.

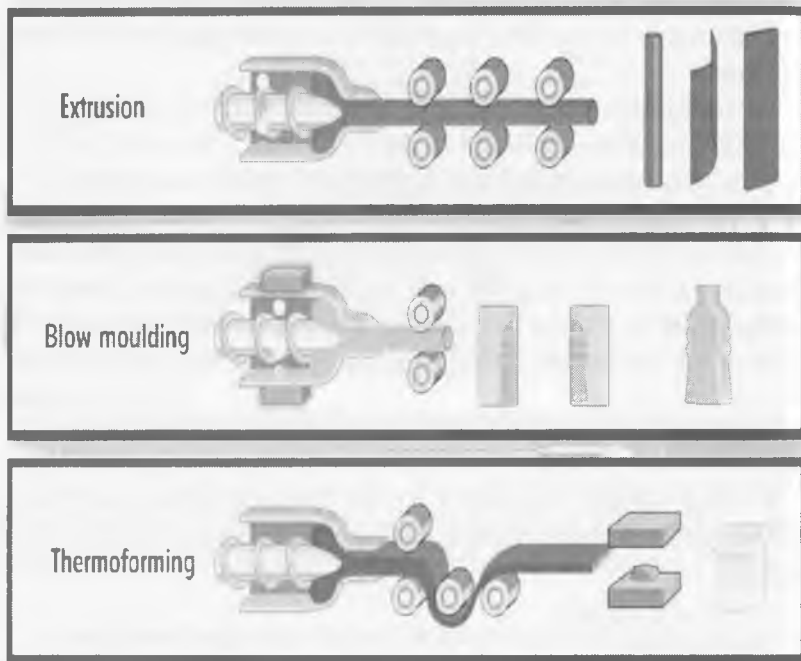
Polimer ashyolardan buyumlar ishlab chiqarish texnologiyasi

Polimer ashyolardan buyumlar ishlab chiqarishda quyidagi texnologiyalar qo'llanilishi mumkin (11.2-rasm):

- Val'sli-kalandrli texnologiya;

- Uchkomponentli texnologiya;

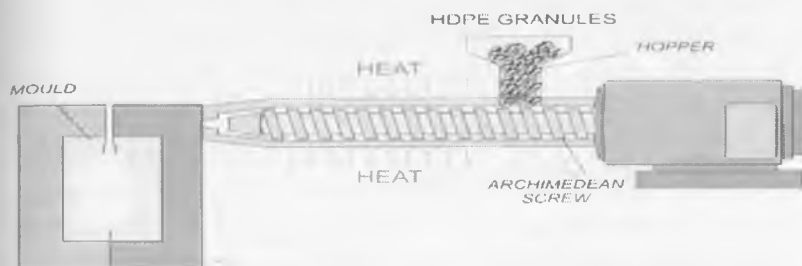
- Termoplastlar ekstruziyasi;
- Polimerlardan mayda, o'rta va yirik detallar quyish;
- Polietilen plyonkalari ishlab chiqarish;
- Polistirolga shakl berish;
- Penopolistirolli plitalar tayyorlash;
- Puflama shakl berish;
- Penopoliuretan buyumlarini shakllantirish.



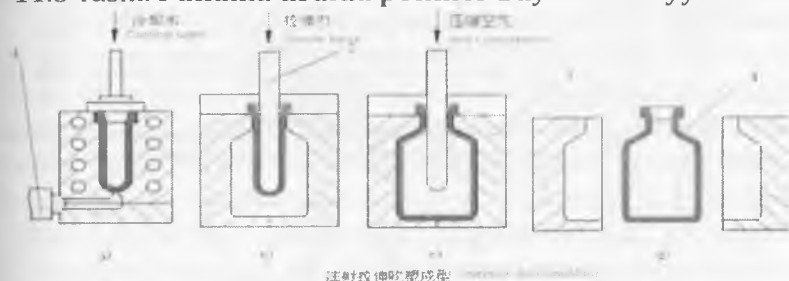
11.2-rasm. Polimer ashyolardan buyumlar ishlab chiqarish.

Polimer buyum va detallar ishlab chiqarish usullari orasida eng keng tarqalgani puflama usul va termoformalash usuli sanaladi. Puflama usullar asosan xom ashyo sifatida polipropilen va polietilen ishlatilganda qo'llaniladi (11.3-, 11.4-, 11.5-rasm-lar).

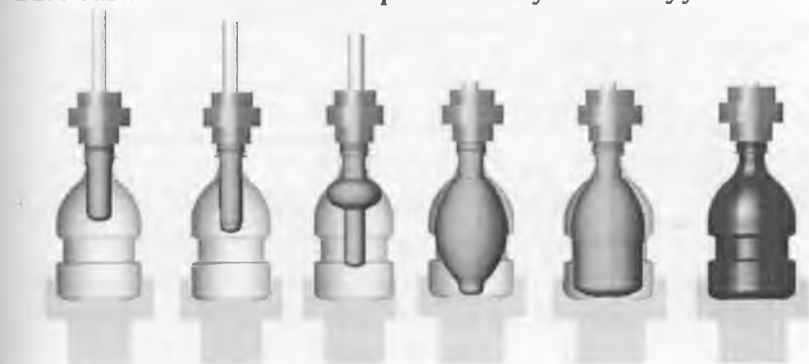
BLOW MOULDING MACHINE



11.3-rasm. Puflama usulda polimer buyumlar tayyorlash.



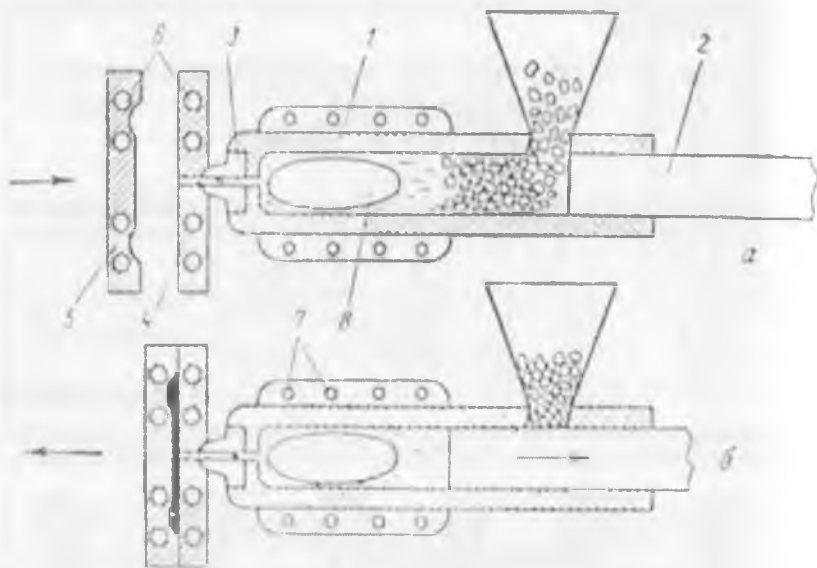
11.4-rasm. Puflama usulda polimer buyumlar tayyorlash.



11.5-rasm. Puflama usulda polimer buyumlar tayyorlash.

Polietilen oson qayta ishlanadi. Buning uchun polietilen-ni oksidlanishdan himoyalash va yorug'likning ultrabinafsha

nurlari ta'siridan himoyalash maqsadida unga stalbilizator (turg'unlovchi – benzofenonning hosilasi yoki qurum qo'shib qayta ishlanadi. Qayta ishlash boshqa termoplastik polimerlar kabi bosim ostida ekstruziya usulida shnek-mashinada (ekstrudyerda) elektr tokida qizdirish orqali (quvurlar, plenklar va hokazolar olishda) hamda quyuvchi mashinalarda (11.6-rasm) qo'yish usulida amalga oshiriladi.



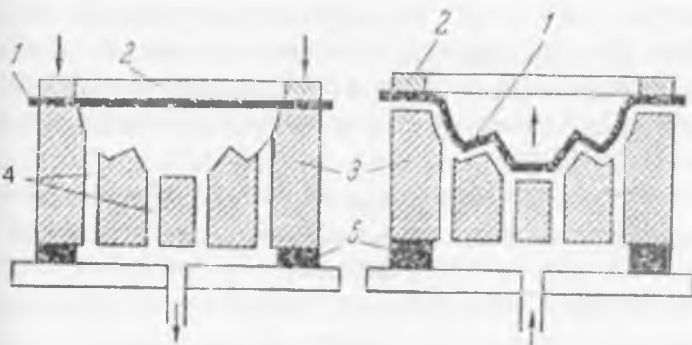
11.6-rasm. Quyuvchi mashina:

*A-ochiq shakl; B-mahsulot bilan yopiq shakl;
1-silindr; 2-plunjer; 3-soplo konussimon nay; 4-shaklga plita;
5-suv bilan sovutish uchun kanallar; 6-qizdiruvchi element;
7-po'lat o'zak.*

Buning uchun polimer donachalari elektr toki yoki moy bilan qizdiriluvchi silindirga 1 solinadi, u yerda suyuqlanadi, so'ngra darhol plunjer 2 bilan siqilib soplo 3 (ichida gaz yoki suyuqlik tezligi oshadigan qisqa konussimon quvur-kanal) orqali 500-200 atm bosimda iskanjalash formasiga chiqadi, iskanjalash for-

masi ikkita plitadan tuzilgan, ulardan biri 4-qo'zg'almas, ikkinchisi 5-qo'zg'aluvchan bo'lib, ularning har ikkalasi ham suv bilan sovutiladi. Hosil bo'lgan buyum iskanjalash formasidan itarib chiqarilgach, jarayon takrorlanadi, mashinaning mahsuldorligi juda katta. Termoplastik polimerlarni varaq ko'rinishda qayta ishlashning nisbatdan yangi usuli – bu vakuumda shakl berish va pnevmatik (siqilgan havo yordamida ishlaydigan) shakl berish hisoblanadi. Birinchi usulda (11.7-rasm) plastmassa varag'i (listi) 1, qisuvchi halqa 2 bilan qolip (forma) ustiga mahkamlanadi.

Qolip yog'ochdan yoki plastmassadan tayyorlangan va unda havoni surib olish uchun teshigi 4 bor. Infraqizil nur chiqaruvchi lampa bilan (atmosfera bosimiga) varaqlar qizdirilgandan keyin varaq shaklga yopishib qoladi, so'ngra sovutiladi. Ikkinchi usulda esa varaq kameradagi ortiqcha siqilgan havo bosimi hisobiga shaklga yopishadi. Bundan tashqari plastmassadan qilingan qismlarning birikishi uchun issiq gaz oqimi svarkasi qo'llaniladi. Qizigan metall yuzaga polimer kukunini purkab uning yuzasida korroziyadan himoyalalanuvchi yupqa polimer qavati hosil qiladi.



11.7-rasm. Plastmassadan vakuumda buyum tayyorlash apparati:

1-plastmassa varaqlari; 2-qisuvchi halqa; 3- shakl; 4-so'rib chiqarish va siqilgan havoni kiritish tuynugi; 5-qistirma.

Shunga o'xshash usullarda blok usulida olingan polistroidan bosini ostida plenklar, iplar olinadi, bosim ostida quyish usuli bilan radiotexnika uchun qismlar, uy-ro'zg'or buyumlari olinadi. Polivinilxlorid ikki xil usulda qayta ishlanadi.

a) polimerga 2-3 % turg'unlovchi (polimerning sekin-asta parchalanishidan ajralib chiquvchi vodorod xloridini bog'lab olish uchun) – qo'rg'oshin karbonati yoki kalsiy stearati qo'shib, 170 °S da yoyadigan uskunada yoyiladi (juvalanadi) so'ngra uni kalandrda yupqa plyonkaga aylantiriladi va bo'laklab kesiladi, bo'laklarning bir nechasi ustma-ust qo'yilib qizdirib bosish orqali viniplast varaqlari olinadi. Bular korroziyaga chidamli material sifatida kimyoviy uskunalarni elektrolizyorlarni yuzasini qoplashda hamda quvurlar, nasos qismlari va boshqalarni tayyorlashda ishlatiladi. Viniplastning uzilishga mustahkamligi 500-700 kg/sm² ga teng.

b) ayniqsa, plastikat keng sohalarda ishlatiladi, uni olish uchun polimerga 40-50 % plastifikator, 20 % to'ldiruvchi (amorf kremnezem kaolin) va turg'unlovchi qo'shilib yoygichda (yoyuvchi uskuna) yoyiladi, kalandrda varaqlar olinib undan linoleumlar, sun'iy charm, oyoq kiyimlarining tagliklari, ho'llanmaydigan plashlar, tasmalar, sumkalar, klyonkalar va boshqalar tayyorlanadi, shnek – mashinada bosish yo'li bilan elektr o'tkazgichlarning izolyatsiyalari kabi qoplamalar, quvurchalar va ho-kazolar tayyorlanadi.

Polietilen ayrim xossalari bilan tez o'tirishi va haroratga chidamliligini namoyon etgani uchun bu turdagi detallarni tayyorlashda eng keng tarqalgan ashyo bo'lishiga sabab bo'ldi. Odatda bunday usul hajmiy buyumlarni yaratishda qo'llaniladi.

Termoformalash usulidan flakonchalar, idishlar va shu kabilarini yaratishda foydalaniladi. Bunda jarayon 3 bosqichda kechadi. Dastlab plastmassa ulushi aniqlanib, muayyan shaklga ega yarimberk qolipga jo'natilib, so'ngra eritiladi.



Plastmassa iskanjaga olinib, shaklli qolip berkiladi. Keyinchalik qolip ochilib, buyum shakllantirish blokiga uzatiladi. Hosil qilingan shaklni saqlab qolishi uchun buyum sovutilib, qotiriladi.

Yakuniy bosqichda tashuvchi element ochilib, buyum xalos etilib, maxsus sig'imga uzatiladi.

Zamonaviy dunyoda polimer plastmassalar ishlab chiqarish yuqori sifatli, pishiq va umrboqiy buyum ishlab chiqarish imkonini beruvchi yangi jihozlar yordamida amalga oshiriladi.

Jihozning katta tanlovi borligi hisobiga mahsulot assortimenti va uning tavsiflari yaxshilanadi.

Polimer materiallardan buyumlar ishlab chiqarish jihozlari sohasidagi yangiliklar doimiy ravishda ko'rgazmalarda namoyish etib boriladi. Ko'rgazmalarda kimyoviy texnika va texnologiya, fan va texnologiyalar bilan bir qatorda dunyoning yetakchi brendlari mahsulotlari ham tanishtiriladi.

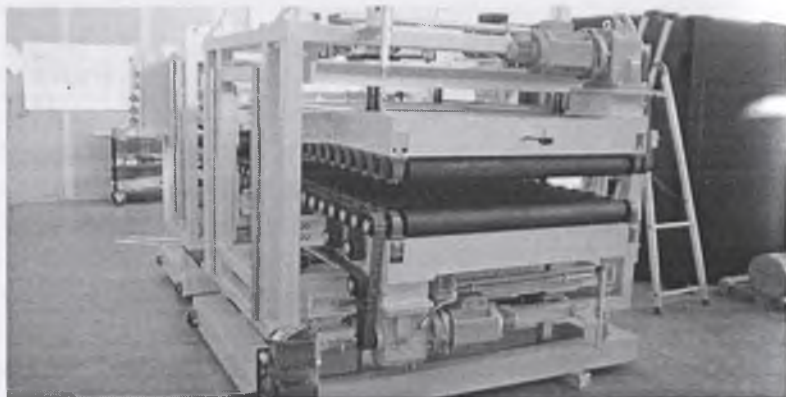
Polimer ishlab chiqarish uchun avtomatlashtirilgan jihozlar

Jarayonda avtomatlashtirilgan jihozlardan foydalanish bir qancha afzalliklarga ega, shuningdek texnologiyada ayniqsa robotlarni qo'llash subyektiv sanalib, inson omili butkul yo'qotiladi.

Quyish yoki, ekstruzilashning avtomatlashtirilgan jarayonlari ishlab chiqarishning yanada sifatli natijalariga erishish, tovar-

lar assortimentini kengaytirish, shuningdek, ishlab chiqarishda mehnat sarfining kamayishi va ashyolar tejalishiga imkon beradi.

Jihoz turli-tuman detallarni turli shakl va o'lchamlarda ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi. Polimer buyumlar katta yoki kichik bo'lishi bilan bir qatorda turli tarkibga ham ega bo'lishi mumkin.

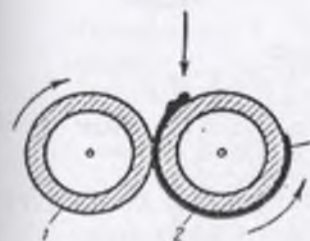


Polimer kompozitlarini olish usuli to'ldiruvchining (tolali, kukunli) turiga ko'ra va polimerning agregat holatiga (suyuq yoki qattiq) ko'ra aniqlanadi. Bir xildagi to'ldiruvchi asosida tayyorlangan polimer-kompozit-materiallar tayyorlash usuliga ko'ra ham farqlanishi mumkin. Armirlangan tolali plastiklardan tayyorlangan har qanday material tasnifiga muvofiq o'zining olinish usuliga ko'ra tavsiflanadi.

Kauchikni qayta ishlash

Toza kauchik buyum tayyorlashga yaramaydi. Chunki u uzilishga chidamsiz, elastikligi kam, yuqori haroratda yopishib qoladi, past haroratda esa mo'rt, sinuvchan bo'ladi. Shuning uchun kauchikni turli organik va noorganik mahsulotlar bilan aralashtirilib so'ngra undan polifabrikatlar va tayyor mahsulotlar shakliga keltiriladi. Shundan keyin vulkanlanadi va rezina buyumlar olinadi. Rezina o'zining ajoyib xossalriga ega bo'lganligidan xalq xo'jaligining turli sohalarida keng ishlatiladi.

Kauchikni turli organik va noorganik moddalar bilan aralashtirish yoyuvchi uskunalarda valsarlarda yoki yopiq rezina aralashtirgichlarda olib boriladi. Valslar (11.8-rasm) bu bir-birisiga qarab aylanuvchi ichi bo'sh ikkita g'ildiraklardan iborat bo'lib, ichki bo'shlig'ida sovuq suv aylanib uni sovutib turadi, g'ildiraklarning uzunligi 1,5 – 2 m tashqi yuzasi 0,5 -0,65 m bo'lib po'latdan yoki oq cho'yandan yasalgan, g'ildiraklar orasidagi tirqishni oldingi g'ildirakni uyoq-buyoqqa surish bilan 3 dan 10 millimetrgacha o'zgartirish mumkin.



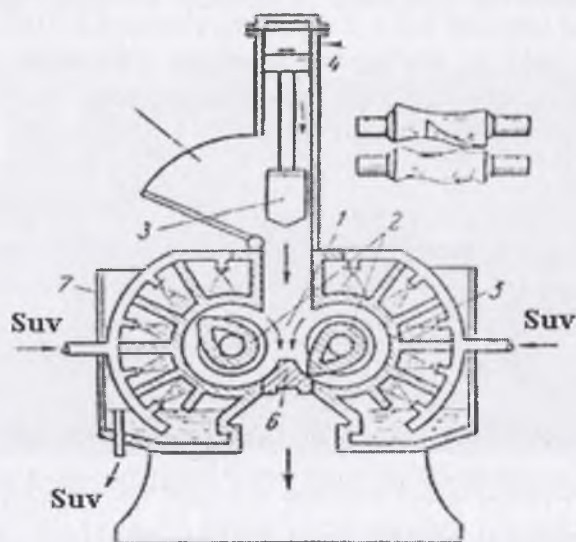
11.8-rasm. Yoyuvchi juvalovchi (vals) asbobning ishlash sxemasi:

- 1-orqa juvalagich(yoygich);
- 2-oldingi juvalagich (aylanish tezligi orqa juvalagichdan 8-20% kam).

Shu tirqishga avval kauchik solinadi, ishqalanish tufayli u qizib yumshaydi. So'ngra unga pasta-yumshatgich, tezlatgich, aktivlovchilar aralashmasi qo'shiladi, undan so'ng qurum va boshqa to'ldiruvchilar qo'shiladi va oxirida oltingugurt solinadi. Aralashtirilgach hosil bo'lgan rezina aralashmasi (massasi 150 kg gacha aralashtirish vaqti 40 minutgacha) varaqlar shaklida kesiladi. Yopiq rezina aralashtirgich uskunasi (11.9- rasm) katta unumdorlikka ega.

Uning kamerasida (bo'lmasida) 1 bir-birisiga qarab turli tezliklarda bo'rtmasi bo'lgan ikkita po'latdan yasalgan rotor (mashinalarning qobiqlari ichida joylashgan aylanuvchi qismi) 2 aylanadi, rotorlar oralig'idagi tirqishga aralashma surtiladi. (aralashma massasi 200 kg gacha). Kamera yuqorisidagi zatvor (ochib yopuvchi mexanizm, qulf) 3 bilan mahkam yopiladi va suv bilan sovutiladi. Aralashtirish 5-10 minut davom etadi. Bunda harorat 100-120°C gacha ko'tariladi, vaqtidan ilgari vul-

kanlanmasligi uchun oltingugurt aralashtirish tugashiga 0,5 minut qolganda kiritiladi. Ostki zatvor 6 chetga surilib aralashma to'kib olinadi.

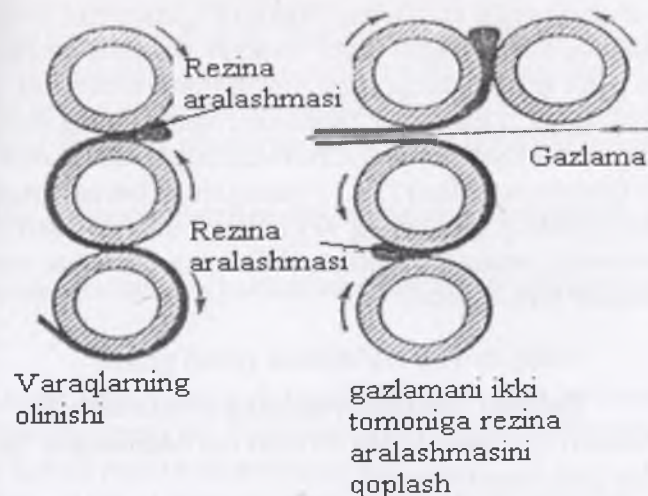


11.9-rasm. Yopiq rezina aralashtirgich:

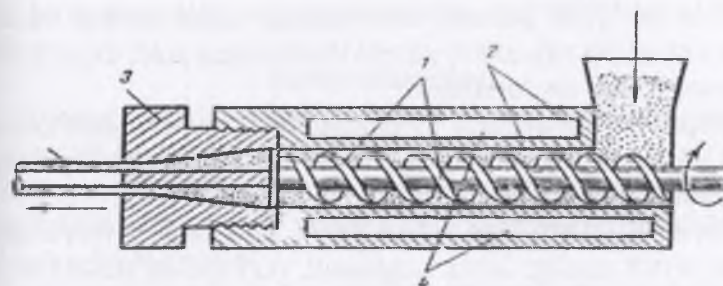
1-aralashtirgichning bo'lmasi(kamerasi); 2-rotor(apparat ichida aylanuvchi qism); 3-yuqori zatvor(ochib yopuvchi mexanizm, tamba); 4-porshen; 5-bo'lma korpusi; 6-pastki zatvor; 7-chiqib ketuvchi suv ko'lagi (g'ilof).

Rezina aralashmasidan rezina buyumlar tayyorlash

Ko'pgina rezina buyumlar rezina aralashmasidan tayyorlangan varaqlar yoki bukilgan uzun tilim-tilim bo'laklardan kalandrlarda (11.10-rasm) shakl berish orqali olinadi. U uchta bir-birining ostiga joylashtirilgan uzunligi 3 metrgacha va diametri to 1 m. gacha bo'lgan ichi bo'shliqdan iborat cho'yan valkdan (g'ildirakdan) iborat uskuna bo'lib, oralig'idagi tirqish kengligini to'g'rilab (kichraytirib-kattalashtirib) turish mumkin.



11.10-rasm. Kalandrlarning varaqlar hosil qilishda va qoplashda (o'rab olishda) ishlash sxemasi.



11.11-rasm. Chuvalchangsimon iskanja:

1-chuvalchangsimon porshen; 2-silindr; 3-almashtiriladigan qism; 4-sovutish va isitish uchun ko'ylak (g'ilof).

Valklar ichkarisidan bug' bilan qizdirilishi yoki suv bilan sovutilishi tufayli kerakli haroratni saqlab turish mumkin. Kaland-

rning valklari orqali valslardan taxminiy qizdirilgan aralashma o'tkaziladi va hosil bo'lgan lenta varaqlar shaklida kesiladi. Kalandrda yana gazlamalarga rezina aralashmasi surtiladi, qoplanadi. Bundaylar, trasportyor tasmalari, shinalarning karkaslari va boshqalarda foydalaniladi. Chuvalchangsimon iskanja uskunalarda (shpris-mashina) (11.11-rasm) shakl berish orqali proktorlar-qoplama (shinaning yeyiladigan ustki qavati), shinalar, kameralar, rezina qo'ldoplar, shilanglar, quvurlar, shnurlar va boshqalar tayyorlanadi.

Polimer kompozitlarining sodda tasnifi:

1) tolalari qatlamli to'ldiruvchilar qo'llaniladigan qatlamli plastiklar yoki, tekstolitlar;

2) maydalangan tola, iplardan iborat to'ldiruvchilar qo'llaniladigan quyma va iskanjalangan kompozitsiyalar;

3) armirlangan oriyentirlangan plastiklar;

4) quyi bosimda iskanjalab olinadigan, shisha tola va xostlardan shakllab tayyorlangan shishaplastiklar.

Shunday qilib, polimer matritsasiga tolani kiritish usuliga ko'ra anizotrop xususiyati yorqin ifodalangan yoki, deyarli izotrop materiallar tayyorlanadi.

Dispers to'ldiruvchilar yordamida PKM tayyorlashda kukunlarni iskanjalash yoki ho'l usulda smolaga shimdirish yoki quyuq usulda valda siqish.

Suyuq bog'lovchilardan foydalanib, turli kompozitlarni olish shakl berish usuliga ko'ra farqlanadi. Ho'l usulda shakl berishda shaklga suyuq oligomerli bog'lovchini shimuvchi tolali yoki dispers to'ldiruvchi kiritiladi. Shimilish va erituvchini bartaraf-lashdan so'ng qotirish jarayoni yuqori haroratda bosim ostida amalga oshiriladi.

Quruq usulda shakl berishda oldindan shimdirilgan bog'lovchi va quritilgan to'ldiruvchi qo'shiladi. Oxirgi bosqich – qotirish – shakl berishning ho'l usulidagi singari amalga oshiriladi.

To'ldiruvchilar zichlashtiruvchi sifatida ham keng qo'llanilib, buyumning yumshoq va elastikligi ta'minlanadi. Ular uncha katta bo'lmagan varaqa – porolon ko'rinishida bundan tashqari, anchayin pishiq va massiv plitlar-PPU ko'rinishida ishlab chiqariladi. Agar material sifatsiz bo'lsa, u tezda yaroqsiz holga kelib qoladi.

Elastik penopoliuretan mebel va avtomobil sanoatida qo'llaniladi.

Penopoliuretan bir qancha kamchilik va afzalliklarga egadir.

Uning ijobiy tomonlari quyidagilar:

1. Asosiy sifati – unda chang to'dalanmaydi, u batamom gipoallergen. Uning bu qobiliyati allergiyaga moyilligi bo'lgan kishilar uchun muhim ahamiyatga ega.

2. Tayyorlash jarayonida unga antibakterial va antizamburug' vosita bilan ishlov berilgani bois inson salomatligiga ziyon yetkazmaydi.

3. Uzoq vaqt xizmat qiladi, yedirilishga bardoshli.

4. Havoo'tkazuvchanligi yaxshi.

5. Tarangligi tufayli o'zining dastlabki shaklini lahzada tiklay oladi.

Salbiy tomonlari

1. Yomon sifatli PPU qisqa fursatda o'zining dastlabki shaklini yo'qotadi. Mebel tezda o'tirib qoladi.

2. Quyosh nurlarini o'tkazmay, deformatsiyalanishni boshlaydi. Ishlab chiqarishda yorug'likdan himoyalovchi qo'shimchalardan foydalaniladi.

3. Penopoliuretun – yonganda zaharli moddalar ajraladigan, oson alanganuvchan modda.

4. Yuqori zichlikdagi ko'pchilik PPU qattiq tuyuladi.

5. Materialning ortiqcha yumshoqligi yelka sohasiga muammolar keltirib chiqaradi, bolalarda esa umurtqaning qiyshayishiga olib keladi. Shu sababli qattiq sirtga yotishi maqsadga muvofiq.

Polimer materiallarning toksikligi va boshqa salbiy xususiyatlari

Polimer asosidagi qurilish materiallarining ekologik tozaligini baholash quyidagi talablar asosida amalga oshiriladi:

- polimer ashyolar binoda o'tkir spetsifik hid chiqarmasligi lozim;
- havoga uchuvchi moddalarni inson salomatligi uchun xavfli konsentratsiyagacha chiqarmasligi;
- sirtida potogen mikrofloraning rivojlanishini stimullash;
- bino mikroiklimini yomonlashtirmasligi;
- ho'l dezinfektsiyalashga imkon berishi;
- polimer ashyolar sirtidagi statik elektr maydonining kuchlanishi (binodagi havoning nisbiy namligi 60-70 % bo'lganda) 150 V/sm dan yuqori bo'lmasligi.

12-§. Etilen oksidini olish hamda glikollar va aminospirtlar ishlab chiqarish

Organik sintez sanoatining xom ashyo bazasi alohida mamlakatlar va mintaqalarning yoqilg'i-energetika balansi tuzilishi bilan uzviy bog'liqdir! Ushbu balansda ko'mirning paydo bo'lishi o'z vaqtida kokskimyoviy zavodlarda kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda va atsetilen olishda xom ashyo bazasini shakllantirdi.

Energetika va transportning neft va gazdan qulay foydalanishga o'tilishi oqibatida atsetilen sanoatning aksariyat jarayonlarida neftkimyoviy etilen tomonidan siqib chiqarilsa, aromatik uglevodorodlar olish manbai kokskimyoviy ishlab chiqarish jarayonidan neftni qayta ishlash sanoatiga almashdi.

Shu sababli organik sintez sanoatining zamonaviy taraqqiyot darajasi "neftkimyoviy" (*yoki olefin*) sanoatning rivojlanganlik ko'rsatkichiga ko'ra baholanadi.

1985-yilga kelib dunyo miqyosida ishlab chiqarilgan umumiy etilenning 43 % AQSH va Kanada hissasiga; 36 % G'arbiy Yevropaning hissasiga; 12 % Yaponiyaning hissasiga, qolgan 9 % esa boshqa davlatlar hissasiga to'g'ri keldi.

Bu davrga kelib, Argentina, Hindiston, Indoneziya, Meksika, Saudiya Arabistoni, Turkiya va Venesuellada quyi olefinlarni qayta ishlovchi yirik neftkimyo majmualarining barpo etilishi, etilen ishlab chiqarish sanoatining joylashuvi va quvvatlarining o'zgarishiga olib keldi.

Sanoatda etilendan quyidagi asosiy yo'nalishlarda foydalaniladi (12.1-rasm): polietilen, polivinilxlorid, stiro, etilenglikol, etanol, atsetaldegid, vinilatsetat, propion kislotasi, propion al'degidi.

Xorijda uning iste'moli 65-70 % plastik massalar ishlab chiqarishga, 10 % etilenglikol (asosan antifriz) ishlab chiqarishga, 5 % sintetik tolalar ishlab chiqarishga, 10-15 % erituvchi va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Propilen polipropilen, akrilonitril, propilenglikol, atseton, izopropilbenzol, oligomerlar, izopropanol, oksospirotlar, allilatsetat, glitserin va shu kabilar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Xorijda umumiy etilenning 50,1 % polietilen, 12,3 % etilenoksidi va etilenglikol, 8,0 % etilbenzol, 18,5 % xlorvinil va 11,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga sarflanadi.

Propilen esa: 31,3 % polipropilen, 15,4 % akrilonitril, 8,4 % izopropilbenzol, 11,8 % propilen oksidi va propilenglikol hamda 33,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Sobiq ittifoqda umumiy etilenning 38,4 % polietilen, 17,4 % etanol, 7,6 % etilbenzol, 14,9 % xlorli hosilalar, 2,7 % atsetaldegid, 13,7 % etilenoksid, 5,3 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga sarflangan.

Xorijdagidan farqli o'laroq, etanol ishlab chiqarishga e'tibor qaratilishining boisi butadiyen-1,3 ning anchagina qismi sintetik etanol asosida amalga oshiriladi.

Propilen esa: 20,7 % fenol, 20,6 % akrilonitril, 16,7 % butanol, 6,5 % izopropanol, 13,7 % polipropilen, 8,2 % 2-etilgeksanol hamda 13,6 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Sanoatda etilendan quyidagi asosiy yo'nalishlarda foydalanildi: polietilen, polivinilxlorid, stirol, etilenglikol, etanol, atsetal'degid, vinilatsetat, propion kislotsi, propion aldegid.

Propilen polipropilen, akrilonitril, propilenglikol', atseton, izopropilbenzol, oligomerlar, izopropanol, oksospiirtlar, allilatsetat, glitserin va shu kabilar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Xorijda umumiy etilenning 50,1 % polietilen, 12,3 % etilenoksidi va etilenglikol, 8,0 % etilbenzol, 18,5 % xlorvinil va 11,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga sarflanadi.

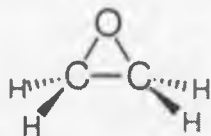
Propilen esa: 31,3 % polipropilen, 15,4 % akrilonitril, 8,4 % izopropilbenzol, 11,8 % propilen oksidi va propilenglikol hamda 33,1 % boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishga yo'naltiriladi.

Etilen oksidini olish usullari

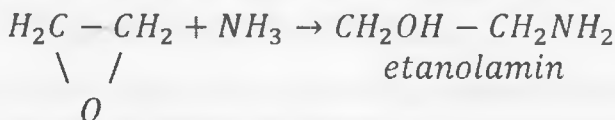
Olefinlar oksidlari sanoatda sirt-faol moddalar, plastifikatorlar, antifrizlar va poliuretan ishlab chiqarishda ishlatiladi. Sanoat qurilmalarida etilen va propilen oksidlari ishlab chiqarish o'zlashtirilgan. Etilen oksidining asosiy xossalari 12.1-jadvalda keltirilgan.

12.1-jadval.

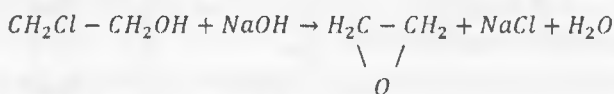
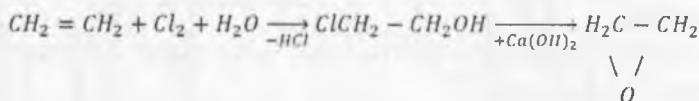
Umumiy ma'lumotlar	
<u>Sistematik nomlanishi</u>	Oksiran
An'anaviy nomlanishi	Etilenoksid, 1,2-epoksietan
<u>Kimyoviy formulasi</u>	C_2H_4O
Fizik xossalari	
<u>Holati</u>	Gaz
<u>Molyar og'irligi</u>	44,0526 g/mol
<u>Zichligi</u>	10 °C haroratdagi suyuq etilen oksidining zichligi 0,8824 g/sm ³



Etilen oksidi va uning gomologlari ammiak va aminlar bilan birikib, aminospiirtlar hosil qiladi:

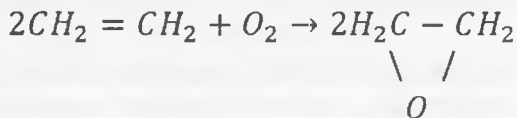


Etilenoksidi dastavval xlorli usulda konsentrlangan ishqorni etilenxlorgidringa ta'sir ettirib olingan.

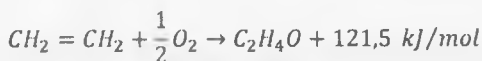


Mazkur usul xlor va ishqor sarfining kattaligi shuningdek, tashlama tuzlar va katta miqdorda oqova suvlar hosil bo'lishi tufayli etilenni to'g'ri oksidlash (epoksidlash) usullari tomonidan butkul siqib chiqarildi.

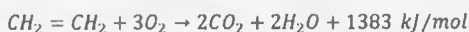
Etilen oksidi etilen va havo aralashmasi (etilen 3 % dan ko'p bo'lmagan)ni 300 – 400 °S haroratda mayin ezilgan kumush saqllovchi katalizator yordamida olish:



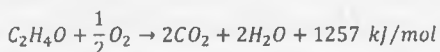
Jarayon quyidagi reaksiyalar bilan kechadi:



Ushbu reaksiyada qisman etilenning to'la oksidlanishi ham kuzatiladi:



Haroratning yuqori qiymatlarida etilen oksidining to'la oksidlanishi namovon bo'ladi:



Katalitik oksidlash jarayonining muhim tavsifi uning yuqori ekzotermikligi sanaladi. Shu sababli issiqlik kiritish va olib chiqish usullari ahamiyatga ega. Katalizator qatlamining o'ta qizib ketishi uni dezaktivlanishiga yoki reaksiyaning nazoratdan chiqishiga olib kelishi mumkin.

Etilen oksidini xlorgidrin usuli bilan olish ikki bosqichdan iborat (12.1-rasm):

Birinchi bosqichda etilen va xlor suv orqali o'tkazilganda etilen xlorgidrin hosil bo'ladi:

Reaksiya harorati 48–52 °S, bosimi 1,1 atm. ga yaqin.

Ikkinchi bosqichda etilensexlorgidrin eritmasiga 90–100 °S haroratli ohak suti eritmasi (10–12% konsentratsiyali) quyilib sovuntiriladi.

So'ngra suvli eritmadan etilen oksidi haydaladi.

Etilen oksidini etilenni to'g'ridan-to'g'ri oksidlab olishning iqtisodiy jihatdan ko'proq nafi bor, chunki ushbu usulda xlor sarf qilinmaydi. Xlorgidrin usulida 1 t etilen oksidi olish uchun 1,9 t xlor sarflanadi. To'g'ridan-to'g'ri oksidlash yo'li bilan olingan etilen oksidining tannarxi xlorgidrin usulidagiga nisbatan 20% past.

Etilenni oksidlash tizimining texnologik sxemasi 12.2-rasm-da tasvirlangan. Qurilmaga kiritilgan xom ashyo etilen 23,5 bar bosimda aralashtirish kamerasida, absorber Kt-1 dan kelayotgan sirkulyatsion gaz bilan aralashtiriladi. Etilen bilan boyitil-

gan sirkulyatsion gaz siqish uchun kompressor M-1 ning so'rish blokiga kelib tushadi. Kislorod 27 bar dan kam bo'lmagan bosimda sirkulyatsion gazga boyitilgan etilen bilan aralashtirish uchun aralashtirish kamerasiga uzatiladi. Kompressorning haydash tarmog'iga ballast metan shuningdek, tarkibidagi 4,9 % gacha CO_2 qolguncha yuvilgan sirkulyatsion gaz kiritiladi. Ballast – metan kislorod konsenratsiyasi va etilenni portlashga xavfsiz chegaralarda saqlab turish maqsadida sirkulyatsion gazga inerti qo'shilma sifatida qo'llashga mo'ljallangan.

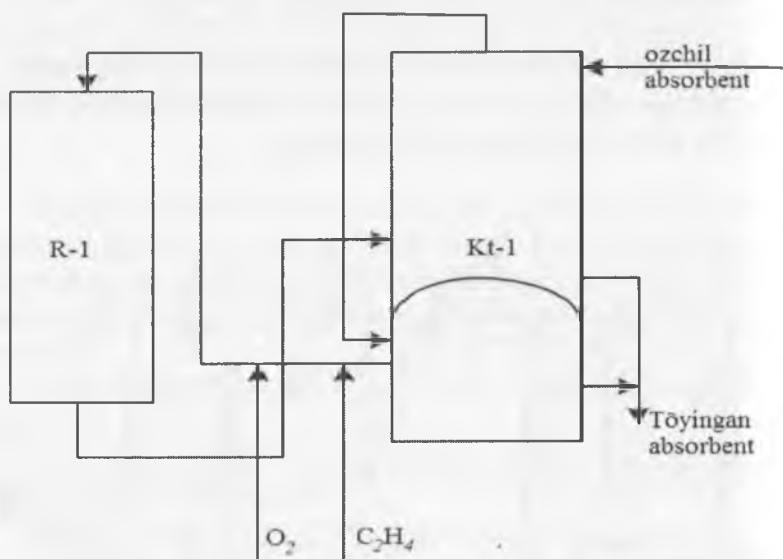


12.1-rasm. Etilenxlorgidrin usuli bo'yicha etilenoksidi olish tizimi

Aralashtirish hujrasidan chiqishda sirkulyatsion gaz $190\div 237^\circ\text{C}$ haroratgacha qizdiriladi. Katalizatorning tanlovchanlik qobiliyatini oshirish maqsadida aralashtirish hujrasidan so'ng sintez liniyasida dixloretan kiritiladi.

Qizdirilgan sirkulyatsion gaz reaktor R-1ning quvurli sohasining yuqori qismiga kiritiladi. Reaktor qobiq quvurli apparat ko'rinishida tayyorlangan. Quyi qismidan $225\text{--}282^\circ\text{C}$ haroratli kontakt gaz $93\text{--}105^\circ\text{C}$ haroratga qadar sovutilgach etilen oksidi

dini absorbsiyalash uchun Kt-1 absorberning yuqorigi seksiyasiga kiritiladi. Kontakt gaz Kt-1 absorberning quyi tarelkasi ostidan yuborilib, yuqoridan 34°C dan katta bo'lmagan haroratdagi boyituvchi sirkulyatsion suv (ozchil absorbent) kiritiladi.



12.2-rasm. Etilen oksidi olish jarayoni prinsipial sxemasi.

Etilen oqimi bosimi 23,5 bar; Kislorod oqimi bosimi 27,0 bar; Reaktordagi harorat: kirishda 190-237 °S, yuqorida 225-282 °S, quyisida 93-105 °S. Sirkulyatsion suv (tashna yutuvchi) kirishda 34 °S. Kontakt gaz (sirkulyatsion gaz) separatorga kirishdagi harorati – 30-35 °S.

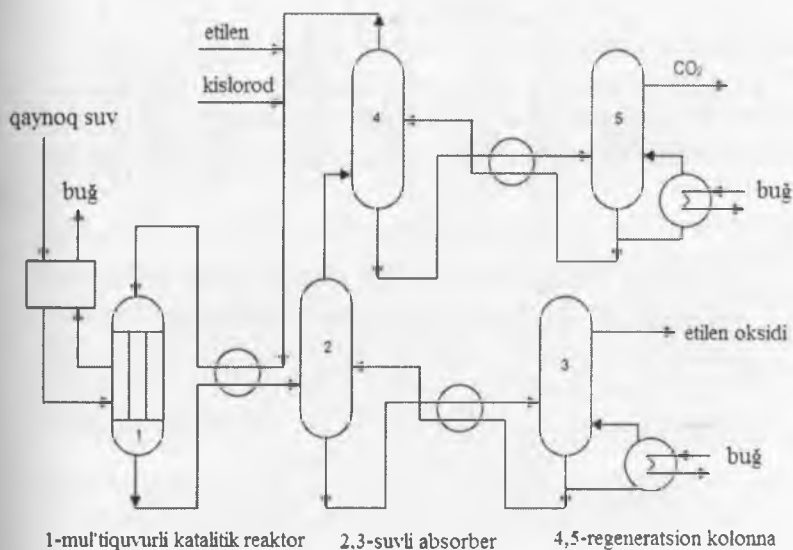
Yuqorigi seksiyada 30 ta elaksimontarelka joylashtirilgan, quyi seksiyada (separator) gaz bilan olib ketilayotgan sorbentni ajratish uchun tomchi tutkich o'rnatilgan. Etilen oksidiga to'yingan sirkulyatsion suv, Kt-1 absorber yuqorigi seksiyasining kub qismidan chiqariladi.

Etilen oksididan tozalangan kontakt gaz (sirkulyatsion gaz) Kt-1 absorberning yuqorigi qismidan 30÷35°C haroratda appa-

ratning quyi separatsion qismiga gazdan suyuqlikni ajratish uchun jo'natiladi.

Absorber Kt-1 separatoridagi gazning asosiy qismi kompressor M-1 ning so'rish quvuriga, qolgan qismi esa 800 kg/soatdan ko'p bo'lmagan miqdorda utillashga yuboriladi.

Union Carbide Corp etilenni to'g'ri oksidlash usuli bo'yicha birinchi sanoat qurilmasini barpo etgan (12.3-rasm). 1994-yildan boshlab, *The METEOR process* deb nomlanuvchi boshlang'ich quyi kapital mablag' bilan bir vaqtda quyi operatsion xarajatlar talab qiluvchi yuqori unumdorlik bilan tavsiflanuvchi qurilma ishlab chiqildi. Mazkur usul kompaniyaning xususiy mulki sanalib, faqatgina o'zining zavodlarida (dunyoda ishlab chiqarilayotgan etilen oksidining deyarli 20 %) qo'llaniladi.



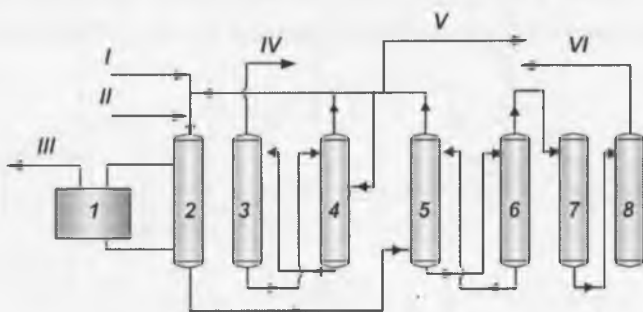
1-mul'tiquvurli katalitik reaktor 2,3-suvli absorber 4,5-regeneratsion kolonna
12.4-rasm. **Union Carbide Corp** usuli bo'yicha etilen oksidi olish sxemasi.

Etilen oksidi olishning prinsipial texnologik tizimi 12.5-rasmda keltirilgan. Reaktordagi ta'sir vaqtining ortishi etilen-

ning konversiyasi ortishiga olib keladi, lekin bu bilan etilen oksidi bo'yicha selektivlik kamayadi.

Reaktorga kiruvchi etilen va kislorodning optimal nisbatlari ; % etilen va 7 % kisloroddan iborat bo'lishi kerak. Agar etilen miqdori ko'proq bo'lgan [10-20 hajm (%)] gazlar aralashmasidan foydalanilsa, kislorod miqdorini shunday saqlash kerakki, ular orasidagi nisbat 7 : 1 bo'lishi ta'minlansin.

Gazlar tarkibidagi atsetilen, oltingugurtli birikmalar va diolefinlarning miqdori 0,001 % dan oshmasligi kerak, ular katalizatorning zaharlanishiga sabab bo'lish bilan birga portlash xavfini ham keltirib chiqaradi.



12.5-rasm. "Shell" firmasi tomonidan joriy qilingan etilenoksidi olishning prinsipial texnologik tizimi:

1-bug' generatori; 2-reaktor; 3-CO₂ uzatish kolonnasi;
4-CO₂ uchun absorber; 5-etilen oksidi uchun absorber;
6-etilenoksidi bug'latish kolonnasi; 7-fraksion kolonna;
8-degidrirlash kolonnasi.

Oqimlar: I suv bug'i; II O₂; III etilen; IV CO₂;

V tashlama gazlar; VI etilenoksidi.

Portlashning oldini olish maqsadida reaksiyon muhitga inert gazlar uzatiladi: ko'pincha azot, metan yoki etan. Portlash bo'yicha xavfsiz hisoblanuvchi gazlar aralashmasining tarkibi quyidagi jadvalda keltirilgan.

12.2-jadval.

Komponentlar	Chegaraviy konsentratsiyasi, % (mol)	Qo'llanilishi uchun tavsiya etilgan konsentratsiyasi % (mol)
Etilen	5-40	20-35
Kislorod	4-11	5-9
Metan va etan	15-85	40-70
Azot va argon CO ₂	3-8	7-15
	3-15	5-10

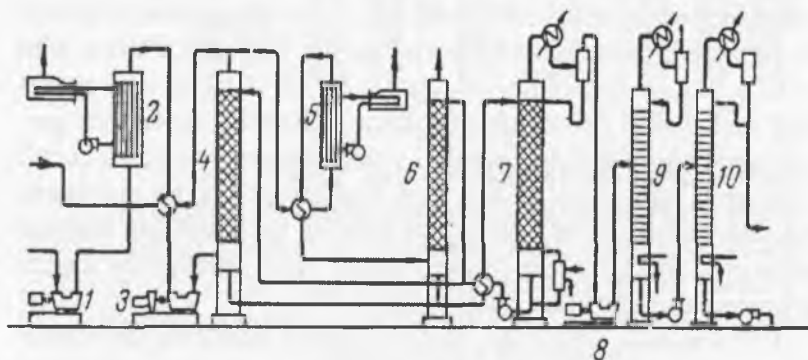
Qo'zg'almas qatlam katalizatorida etilenni oksidlash jarayoni

Etilen oksidi ishlab chiqarishning barcha sanoat usullari qo'zg'almas qatlam katalizatorligida xom ashyolarning retsirkulyatsiyasida amalga oshiriladi. Shu bilan birga etilenni katalitik oksidlash jarayonlari ham turlichadir. Ular oksidlash uchun tanlab olingan xom ashyolar – gazlar tarkibi, oksidlovchi agentning turlichaligi (kislorod yoki havo kislorodi), reaktorga gazlarni uzatish yo'nalishi (ostidan yoki ustidan), issiqlikni tortib olish usuli (sirkulyatsiyadagi yoki issiqlik tashuvchi, qaynayotgan suv va boshqalar), oksidlash bosimi, sirkulyatsion kompressorlarning joylashuvchi (reaktorgacha yoki reaktordan keyin) va boshqa omillar bilan farqlanadi.

12.6-rasmda Scientific Design (AQSh) kompaniyasi tomonidan joriy qilingan etilenni oksidlash texnologiyasi berilgan. 1-kompressorda havo siqilib, etilen bilan aralashtiriladi va retsirkulyatsiyadagi gaz bilan 2-quvurli reaktorning pastki qismiga beriladi. Oksidlash jarayoni haroratini sirkulyatsion organik issiqlik tashuvchi bilan nazorat qilinadi. Etilen oksidi saqlovchi gaz reaktordan chiqishda dastlab issiqlik almashtirgich yordamida (bunda sirkulyatsiyadagi gaz isitiladi), so'ngra suv sovutgichi bilan sovutilganidan so'ng 3-kompressor yordamida

siqiladi. So'ngra 4-absorberga yuboriladi, bunda etilen oksidi suv bilan absorbsiyalanadi. Gaz katta issiqlik almashtirgichdan so'ng 2-reaktorga qaytariladi va sikl davom ettiriladi. Bir qismi esa 4-absorberdan chiqarilib, 5-qo'shimcha reaktorga boriladi va bunda reaksiyaga kirishmagan etilen to'liq oksidlanadi.

5-reaktordan chiqayotgan gazlar ham 2-reaktordan chiquvchi gazlar kabi sovutiladi, etilen oksidi 6-absorberda yuttiriladi, chiquvchi gazlar esa filtr orqali atmosferaga chiqariladi. Ikkala absorberlardan chiqariluvchi etilen oksidi eritmalari aralashtirilib, 7-desorberga beriladi. Suv bug'i sarfini kamaytrish maqsadida tizimda etilen oksidi saqllovchi adsorbentni qizdirish uchun issiqlik almashtirgich jihozlanadi. 7-desorberning yuqori qismidan chiquvchi oz miqdorlarda suv bug'i, uglerod dioksidi va boshqa chiqindilar saqllovchi etilen oksidi bug'lari komprimirlanadi va ikki kolonnali rektifikatsiyaga o'tkaziladi.



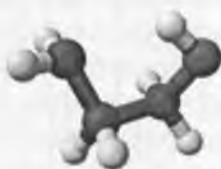
12.6-rasm. Scientific Design (AQSh) kompaniyasi tomonidan joriy qilingan etilenni oksidlash texnologiyasi:

1-havo kompressori; 2-asosiy reaktor; 3-sirkulyatsion kompressor; 4-asosiy absorber; 5-qo'shimcha reaktor; 6-qo'shimcha absorber; 7-desorber; 8-etilen oksidi uchun kompressor; 9-bug'latish kolonnasi; 10-etilen oksidini to'liq ajratish kolonnasi.

9-bug'latish kolonnasida uglerod dioksidi va boshqa yengiluvchan komponentlar (etilen, azot) ajratiladi. 10-kolonnada etilen oksidining to'liq tozalanishi amalga oshirilib, kolonna kubida yuqori haroratlarda bug'lanuvchi suv, atsetaldegid, etilenglikol hosil bo'ladi. Toza etilen oksidi, inert gaz bilan saqlanuvchi sig'implarga joylanadi.

Etanolamin ishlab chiqarish

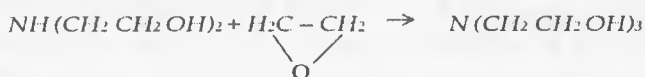
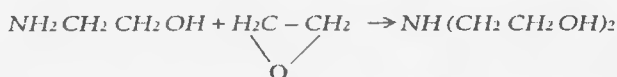
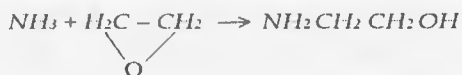
Etanolamin $HO-CH_2CH_2-NH_2$ — oddiy barqaror birlamchi aminospirt sanaladi. U dietanolamn va trietanolamindan farqlanishi uchun monoetanolamin deb nomlanadi.



- **Formulasi:** C_2H_7NO
- **Zichligi:** $1,01 \text{ g/sm}^3$
- **Molyar og'irligi:** $61,08 \text{ g/mol}$
- **Qaynash harorati:** 170°C
- **Suyuqlanish harorati:** $10,3^\circ\text{C}$
- **Sinfi:** uchuvchan organik modda, aminospirt

Etanolamin ishlab chiqarish jarayoni **Leonard Process** va **Scientific Design** (AQSH) firmalari tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib: *mono* -, *di* - va *trietanolaminlar* – oddiy aminospirtlar ishlab chiqarishga mo'ljallangan. Ular amaliyotda keng qo'llanilib korroziya ingibitorlari, nordon gazlar uchun absorbentlar sifatida; detergentlar, emulgatorlar, farmasevtika preparatlarini olish uchun polufabrikatlar sifatida va boshqa bir qancha maqsadlar uchun ishlatiladi.

Jarayon bir bosqichda amalga oshiriladi. Bunda, *mono* -, *di* - va *trietanolamin* hosil bo'lishi reaksiyalari bir vaqtda kechadi.



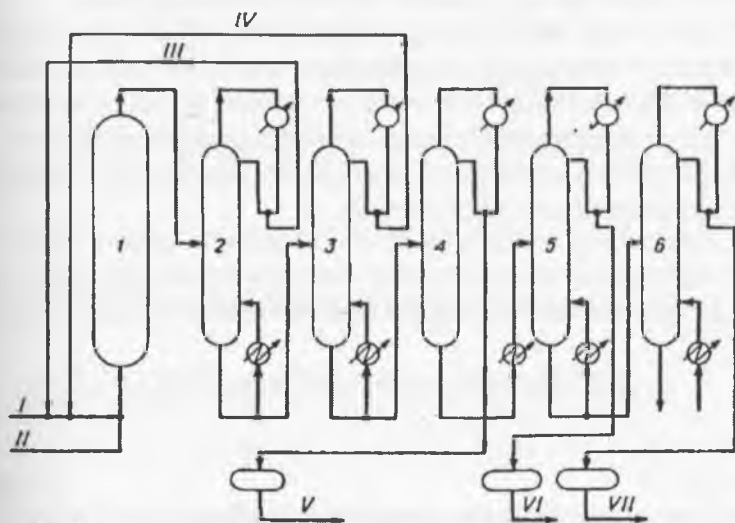
Reaksiyon aralashmalarda ishtirok etuvchi ko'rsatilgan uchala aminospirtlar nisbati reaksiya uchun ishlatilayotgan ammiak miqdoriga bog'liq. Ko'p miqdordagi ortiqcha ammiak *mono* -, *di* - va trietanolamin hosil bo'lishiga stexiometrik moyil, xuddi shu singari etilen oksidining ortiqchasi ham trietanolaminning chiqishi ortishini ta'minlaydi. Ammiak va etilen oksidi o'rtasidagi o'zaro ta'sir reaksiyasi 7 – 10 MPa bosim, 90 – 130 °S temperatura va berilgan jarayon uchun katalizator vazifasini bajaruvchi kam miqdordagi suv ishtirokida boradi.

Ammiak bilan etil oksidi orasidagi reaksiya 130 °S temperatura, 7 MPa bosim hamda ammiak / etilen oksidi mol nisbati 15 : 1 ga teng bo'lgan sharoitda amalga oshirilganda, 78,3 % *mono* -, 16 % *di* -, 4,4 % trietanolamin tarkibga ega bo'lgan reaksiya mahsuloti olinadi.

Etanolaminni **Leonard Process** firmasi uslubi bo'yicha olish qurilmasining texnologik sxemasi quyidagi 12.7-rasmda tasvirlangan. Etilen oksidi ammiak va kolonna 3dan retsirkulyatsiya-ga berilayotgan balansdagi suv bilan aralashtirilib reaktor 1 ga beriladi.

Reaktordan chiqishda reaksiyon massa 1,5 – 2,0 MPa bosimgacha drossellanadi. So'ngra, reaksiyaga kirishmagan ammiakni haydab, keyinchalik retserkulyatsiyaga yo'naltiruvchi bug'latish kolonnasi 2 ga beriladi. Tarkibi Etanolamin va kam miqdorda suv bo'lgan kolonna 2 ning kub mahsuloti normal bosimgacha drossellanadi va 3, 4, 5 hamda 6 kolonnalardan tarkib topgan

rektifikatsion blokka beriladi. Bu rektifikatsion blokda mos ravishda suv, *monoetanolamin*, *dietanolamin* va *trietanolamin* haydaladi. Kolonna 3 yuqorisidan olinayotgan suv sintez jara-yonlariga retsirkulyatsiya uchun yo'naltiriladi.



12.7-rasm. **Leonard Process** firmasi usuli bo'yicha etanolamin ishlab chiqarish qurilmasi sxemasi:

1 – reaktor; 2-6 – rektifikatsion kolonna.

I ammiak; II etilen oksidi; III retsirkulyatsion ammiak;

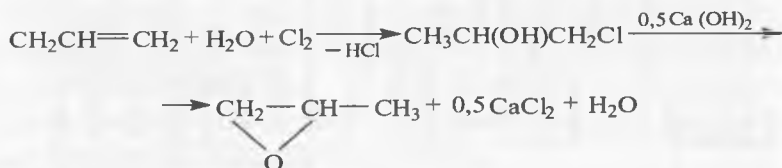
IV retsirkulyatsion suv; V MEA; VI DEA; VII TEA.

4, 5 va 6 kolonnalardan haydalanayotgan *mono*-, *di*- va *trie*-etanolaminlar saqlash uchun sig'implarga uzatiladi. Ba'zida esa, zarurat tug'ilganda dastlabki xom ashyo aralashmasi bilan aralashtirish uchun retsirkulyatsiyaga beriladi. Rektifikatsiyalash natijasida *monoetanolamin*, *dietanolamin* va *trietanolamin*lar olinadi. Ularning tarkibi mos ravishda 99 %, 98 % va 99 % asosiy moddadan tarkib topgan. Ammiak va etilen oksidi hisobiga etanolamin chiqishi – 95 % dan yuqori bo'ladi.

13-§. Propilen va izobutilenni oksidlash

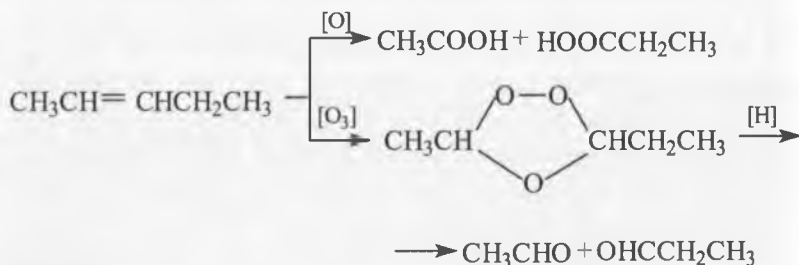
Hozirgi vaqtda propilenning dunyo miqyosida ishlab chiqarilishi yiliga 30 mln. tonnani tashkil qiladi. Propilenning asosiy ishlab chiqarish usuli bu pirolizdir. Propilenni iste'mol qilish ko'lamlari va ishlatilish sohalari to'xtovsiz kengaymoqda.

Propilenning asosiy qismi polipropilen ishlab chiqarishga sarflanadi. Propilen asosida olinadigan yana muhim mahsulotlardan biri bu akrilonitrildir. Akrilonitril sintetik tola va kauchuk olish uchun monomerdir. Uning amaldagi yagona olinish usuli bo'lib, propilenni oksidlovchi ammonilizi hisoblanadi. Propilen oksid xlorgidrinli usul bilan olinadi:

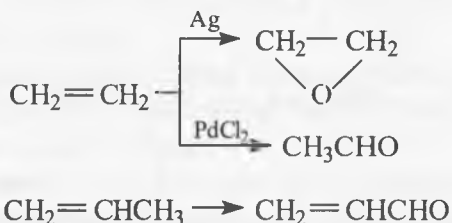


Etilbenzol va propilenni birgalikda oksidlash usuli keng qo'llaniladi. Propilen oksidi poliuretanlar, propilenglikol, sirt-faol moddalar ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

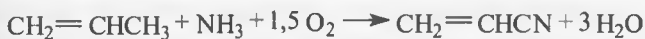
Bu reaksiyalar hosil bo'layotgan mahsulotlarning tarkibiga qarab olefinlardagi quyi bog'ning o'rnini aniqlashda qo'llaniladi:



Bundan tashqari etilen oksidi, atsetaldegid va akrolein olish uchun bu reaksiya amaliy ahamiyatga ega:



Propilenning ammiak bilan aralashmasini oksidlaganda (*oksidlovchi ammonoliz*) kimyoviy tolalar va sintetik kauchuk olish uchun muhim monomer bo'lgan akrilonitril hosil bo'ladi.

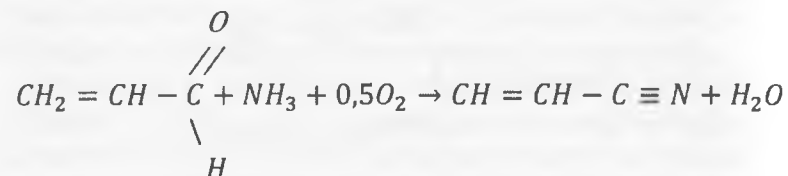


13.1-jadval.

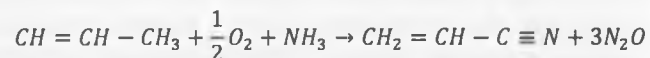
Propilenning iste'mol tuzilmasi

Mahsulotlar	Ehtiyoj, %
Polipropilen	31,3
Akrilonitril	15,4
Propilenoksid va propilenglikol	11,8
Izopropilbenzol (fenol va atseton)	8,4
2-Etilgeksanol Izopropil spirt Okso spirtlar Allilatsetat Glitserin	33,1

Propilenni oksidlab ammonoliz qilib akrilonitril olish
Propilenni oksidlab olingan akroleindan va ammiakdan akrolonitril olish mumkin:



Jarayon bir bosqichda – propilenni oksidlash orqali ammonoliz qilib olib boriladi. Ushbu jarayon 1959–1960-yillarda ishlab chiqilgan bo'lib, quyidagi reaksiya bo'yicha ketadi:



Reaksiya akrolein hosil bo'lish bosqichi orqali ketadi.

Jarayon 450°C haroratda, 3 atmosferaga yaqin bosimda yoyuvchi–silikagel bo'lgan molibden, vismut, kobalt, xrom va boshqa oksidlar bor katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Oksidlovchi ammonolizda ishlatiladigan propilenning konsentratsiyasi 90% dan kam bo'lmasligi kerak. Reaksiya portlash xavfi bor konsentratsiya hosil bo'lishining oldini olish maqsadida, suv bug'i ishtirokida olib boriladi: komponentlarning nisbati stexiometrik ko'rsatkichga yaqin:



Propilenning bir o'tishdagi konversiyasi 60% ni tashkil qilib, selektivlik 75% atrofidadir.

Oksidlovchi ammonoliz jarayoni, odatda, regeneratsiyasiz 6 oy ishlaydigan statsionar katalizatorlarda olib boriladi. Reaksiya mahsulotlari reaktordan chiqishi bilan haroratni 250°C gacha pasaytirish uchun suv yordamida toblashga yo'liqtiriladi, so'ngra ammiakni neytrallash qaynoq ammoniy sulfat va sulfat kislota bilan amalga oshiriladi. Ammiak mavjudligida akrolonit-

rilni polimerizatsiyasi o'ta samarali borgan sababli neytralizatsiya jarayoni uning oldini olish uchun zarurdir.

Akrolonitril va yonaki mahsulotlar – atsetonitril, sinil kislotasi suv bilan yuttirilib, so'ng ekstrfaol distillatsiya vositasida akrolonitril ajratib olinadi.

Hozirgi vaqtda xorijda barcha akrilonitrilning 80% ushbu jarayon bilan olinib, 1990-yilda 6 davlatda 17 qurilma umumiy 1,2 mln t./yil quvvatda ishlagan.

Quyida akrilonitril ishlab chiqarishda (davlatdagi umumiy quvvatga nisbatan % da) propilenning nisbiy ulushi ko'rsatilgan:

yil	AQSh	Angliya	Fransiya	Italiya	GFR	Yaponiya
1990	30,0	–	–	–	–	77,4
2000	89,1	100	100	77,3	92,8	100

Akrolonitril boshqa ayrim usullar bilan ham olinishi mumkin: etilen oksidi va vodorod sianiddan; atsetilen va sinil kislotadan; atsetaldegid va sinil kislotadan. Akrolonitrilni propilenni oksidlovchi ammonoliz orqali sintezi eng ko'p iqtisodiy foyda keltiruvchi hisoblanadi.

Respublikamizda akrilonitril «Nitron» sintetik tolasi ishlab chiqarishda foydalaniladi. U benzin va moyga chidamli nitril kauchuklari, plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Akrolonitril ishlab chiqarish quvvatlari kapitalistik davlatlarda 1960-yili bor-yo'g'i 150 ming t./yil bo'lsa, 1970-yilga kelib 1,6 mln tonnadan ortib ketdi. Akrolonitrilga bo'lgan talab akril tolalarini ishlab chiqarishning keskin ortishi oqibatida dunyo bo'yicha sintetik tolalar ishlab chiqarish umumiy hajmining 20% ini tashkil qildi (1970-y.). AQSHda akrilonitril sotishning umumiy hajmidan 60% iakril tolalarga to'g'ri kelgan bo'lsa, G'arbiy Yevropada ushbu ko'rsatkich 80% ni tashkil qiladi.

Akrolonitrilbutadiyenstirol (ABS) va akrilonitrilstirol (AS) smolalar (yiliga o'rtacha 15–20% ga) hamda nitril (yiliga 4% ga) kauchukni ishlab chiqarish o'sa boshlagani bois akrilonit-

rilni iste'mol qilish ham ortdi. Akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish ham ortdi. Quyida akrilonitrilni AQSHda iste'mol qilish strukturasi (% da) keltirilgan bo'lib, u boshqa rivojlangan davlatlarga ham tavsiflidir:

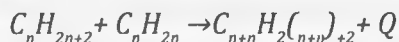
Akril tolasi	60
ABS va AS smolalari	12
Nitril kauchuklari	8
Boshqalar (eksport ham ichida)	20

Butadiyen va izopren olish jarayonida erituvchi sifatida ishlatiluvchi atsetonitril oksidlovchi ammonolizda 10% atrofida hosil bo'ladi.

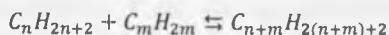
14-§. Alkilbenzin ishlab chiqarish **Tarmoqlangan alkanlarni alkenlar bilan alkillash**

To'yinmagan gazlarni ajratishda olingan uglevodorodli propan-propilenli va butan-butilenli fraksiyalar alkillash orqali benzinning yuqori oktanli komponentlarini olishda qo'llaniladi.

Alkillashning texnologik jarayoni asosida alkanlarga alkenlarning birikishi reaksiyasi yotadi, bu reaksiya umumiy holda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.



Tegishli dastlabki uglevodorodlarni tanlab turib bir bosqichda istalgan parafin uglevodorodini olish mumkin. Amaliyotda bunday yo'l bilan motor yoqilg'isining komponenti sifatida qo'llaniladigan yuqori oktanli parafin uglevodorodlarning aralashmasi bo'lgan alkilat ishlab chiqariladi.



Molekulyar massasi past bo'lgan uglevodorodlarni ham, yuqori molekulalarni ham alkillashga uchratish mumkin. Ammo benzinning komponentlarni olish uchun faqatgina C_3 - C_5 uglevodorodlarning reaksiyalari amaliy ahamiyatga ega. Parafin uglevodorodlaridan metan va etan bu reaksiyaga kirishmaydi. Uchlamchi uglerod atomida harakatchan vodorod atomini saqlagan izobutan oson alkinlanadi.

Bundan tashqari **izobutanning tarmoqlangan strukturasi sintez mahsulotlarining antidetonatsion nuqtai-nazaridan eng qulay tuzilishini belgilab beradi.** Shuning uchun sanoatning barcha alkillash jarayonlarida dastlabki izoparafinli xom ashyo bo'lib izobutan hisoblanadi. Olefin uglevodorodlardan izobutanni alkillash uchun C_3 - C_5 uglevodorodlar qo'llaniladi.

Alkillash issiqlik ajralishi va hajmning kamayishi bilan so'dir bo'ladi! Demak, Le-Shatel'e prinsipiga binoan bu reaksiyaga past harorat va yuqori bosim imkon yaratadi. 0°C ga yaqin bo'lgan haroratda alkillashni o'tkazish maqsadga muvofiqdir, bunda olefinning molekulyar massasi qancha yuqori bo'lsa, harorat shuncha past bo'lishi kerak.

Ammo katalizator bo'lmaganda alkillash reaksiyasi past haroratda deyarli bormaydi. Shuning uchun katalitik alkillash sanoatda keng tarqalgan.

Bu reaksiyalar uchun kislotali kompleks hosil qiluvchi katalizatorlar: *alyuminiy xloridi, vodorod xlorid bilan promotrlangan sulfat kislota, suyuq vodorod ftoridlar* eng yaxshi katalizatorlardir.

Tarmoqlangan parafinlarni alkenlar bilan alkillashni keng tarqalgan izobutanni olefinlar bilan alkillash misolida ko'rib chiqamiz.

Izobutanni olefinlar bilan alkillash. Jarayonning vazifasi-benzinning yuqori oktanli komponentlarini olish. 1923-yil-

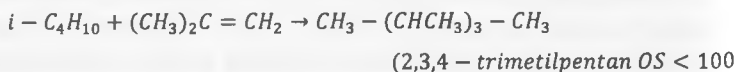
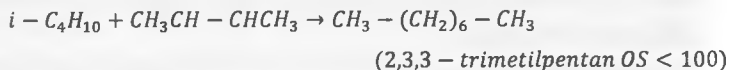
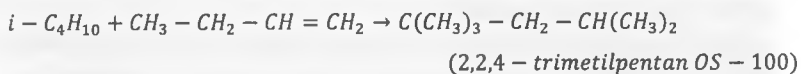
da V.N. Ignatev o'sha paytgacha "inert" uglevodorod hisoblangan izobutanning olefinlar bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkinligini ko'rsatdi. Katalizator sifatida $AlCl_3$ qo'llanilgan. Bu reaksiya boshqa katalizatorlarni (sulfat kislotasi va keyinchalik vodorod ftorid) qo'llab ham ishlangan bo'lib, sanoatga tez joriy qilingan edi.

Dastlab, 1930-yillarda sulfat kislotali alkillash sanoati qurilmalari foydalanishga topshirilgan bo'lsa, 1942-yilda esa vodorod ftoridli alkillash qurilmalari ishga tushirildi. Avval alkilat yuqori oktanli aviatsion benzinning komponenti sifatida, so'ngi esa tovar avtomobil benzinining komponenti sifatida qo'llanila boshlandi.

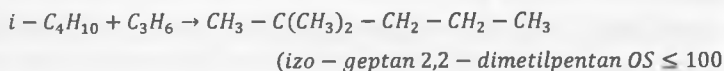
Alkilat benzinning qimmatbaho yuqori oktanli komponentidir! Chunki uning tarkibida aromatik uglevodorodlar, shu jumladan, benzol, oltingugurtli birikmalar va olefinlar yo'q. Bundan tashqari to'yingan bug'larning past bosimi bilan hamda tadqiqot va motor usullari bilan o'lchanadigan oktan sonlarda deyarli farq yo'qligi bilan tavsiflanadi.

Alkillash jarayoni reaksiyalari

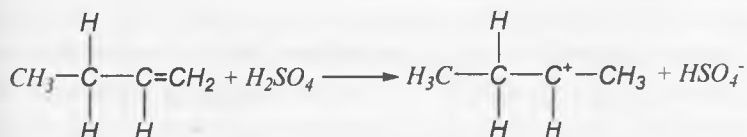
Asosiy reaksiyalari:



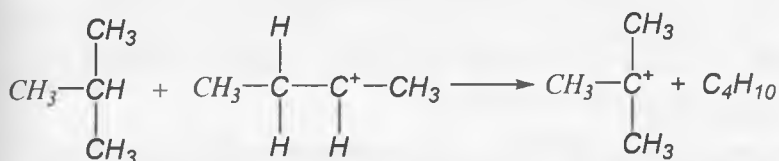
Yonaki reaksiyalari propilen va normal butilen birikmalari hisobiga



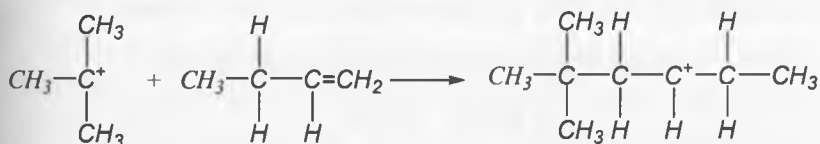
Alkillash reaksiyalari kislotali katalizatorlar ishtirokida karboniy-katalizatorlar bo'yicha o'tadi. Buni α -butilen bilan izobutanni sulfat kislotali alkillash misolida ko'rib chiqamiz. Birinchi bosqichda alken katalizator bilan ta'sirlashib unga o'zining protonini beradi.



So'ngra sintezga izobutan jalb qilinadi:

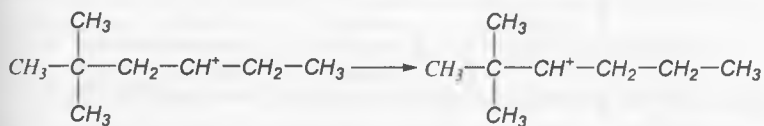


Uchlamchi karboniy ioni ishtirokida keyin to'yinmagan uglevodorodning birikishi reaksiyasi sodir bo'ladi. Ikkinchi bosqich – yangi karboniy ionining zanjirni uzaytirish bilan hosil qilish.

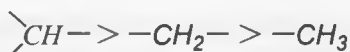


Uchinchi bosqich, ayniqsa, turli o'zgarishlar bilan murakkablashgan.

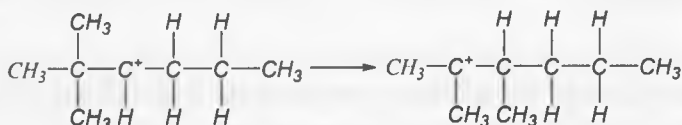
Birinchidan, vodorodning migratsiyasi sodir bo'ladi va zaryadning joylashuvi o'zgaradi:



Turli guruhlardan vodorodning o'tish yengilligini quyidagi qator ifoda etadi:

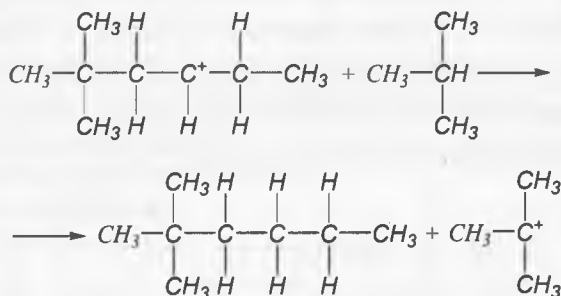


Ikkinchidan, katta tezlik bilan qovurg'ali izomerlanish, ya'ni zaryad tashuvchi uglevodorodga metil guruhining sakrab o'tishi sodir bo'ladi:

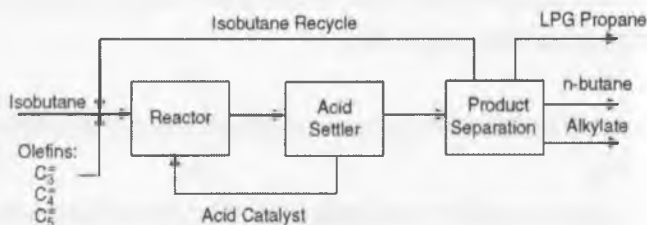


Metil guruhining to'rtlamchi uglerod atomidan o'tish ehtimoli ko'proq. Ammo uchlamchidan ham bo'lishi mumkin.

Bu bosqichda hosil bo'ladigan izooktil-ionlar oxir-oqibatda izobutan bilan ta'mirlashib uchlamchi uglerod atomidan vodorodni tortib oladilar, masalan:



Bu bosqichda reaksiyaning oxirgi mahsuloti hosil bo'ladi, yangidan faol uchlamchi karboniy ioni hosil bo'ladi va reaksiya olefinning dastlabki molekulari bilan davom etadi.



14.1-rasm. Alkillash jarayonining prinsipial sxemasi

Alkillash jarayonniga ta'sir qiluvchi asosiy omillar

Xom ashyo va tovar mahsulot. Izobutanni butilenlar bilan alkillash qurilmalari uchun xom ashyo bo'lib odatda butan-butelinli fraksiya (BBF) bo'lib, u gazli fraksiyalovchi qurilmalarda katalitik kreking-termik kreking va kokslash gazlardan ishlab chiqariladi (14.1-jadval). Bu fraksiyaning tarkibida to'yinmagan uglevodorodlar bo'lgan butilenlar bilan bir qatorda izobutan ham saqlanadi. Xom ashyodagi 1 % butilenga 1,2 % izobutan to'g'ri kelishi maqsadga muvofiqdir. Xom ashyoda propilenning borishi sovuqqa muhtojlikning oshishiga olib keladi, bu esa propilenni alkillash reaksiyasi issiqlikning yuqori qiymati, alkilat oktan sonining pasayishi sulfat kislota sarfining oshishi bilan belgilangan.

14.1-jadval.

Katalitik kreking qurilmasining BBF namunaviy tarkibi

Komponent	Tarkibi, % mass.
Propilen	0,5
Propan	1,5
n-butan	10
i-butan	35
i-butilen	16
n-buten	12
t-buten	14
z-buten	10
Penten	0,3
i-pentan	0,6
n-pentan	0,1

Amilenlarning borligi ham noxush hol, chunki ulardan qimmati kam bo'lgan qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi. Propan-propilenli fraksiya (PPF)ni qo'llaganda alkillashga ko'pincha izobutanni yetkazib berish kerak. Izobutanni alkinlash natija-

sida alkinlash qurilmalarida ikkita fraksiya – og‘ir va yengilga bo‘lingan alkilat olinadi.

Izobutanni butilenlar bilan alkinlashda hosil bo‘ladigan og‘ir va yengil alkilatlarining sifati quyidagi ko‘rsatgichlar bilan tavsiflanadi:

Fraksion tarkibi, °S	yengil alkilat	og‘ir alkilat
q, b	45 – 57	171
10%(hajmi) haroratda qaynab chiqadi.	75 – 87	173 – 188
50%(hajmi) haroratda qaynab chiqadi.	100 – 104	177 – 198
90%(hajmi) haroratda qaynab chiqadi.	111 – 121	204 – 254
q, o	150 – 170	250 – 301
Oktan soni		
Tadqiqot usuli bo‘yicha	94 – 98	-
Motor usuli bo‘yicha	94 – 97	-
38 °S da to‘yingan bug‘larning bosimi, k Pa	20,6	-

Yengil alkilat tovar benzinning yuqori oktanli komponenti bo‘lib hisoblanadi, uning ishga tushirish va eksplutatsion xossalari yaxshilaydi. Og‘ir alkilat (170-240 °S)dagi fraksiya dizel yoqilg‘isining komponenti sifatida qo‘llaniladi. Qurilmalarning qo‘shimcha qurilmalari bo‘lib propan va butan–pentanli fraksiya hisoblanadi.

Jarayon katalizatorlari. Jarayon katalizatorlari sifatida 96-100 % li konsentrlangan sulfat kislotasi, vodorod ftoridi kislotasi va qattiq seolitli katalizatorlar (NU-RZE) qo‘llanadi.

Sanoatda alkillash qurilmalarida sulfat va vodorod ftorid kislotalari qo‘llanadi.

Izobutanni butilenlar bilan alkillashda 96-98 %-li sulfat kislotasi, izobutanni propilen bilan alkillashda esa 98-100 % li sulfat kislotasi qo‘llaniladi. Alkillash jarayonida katalizatorning asta–sekin faolsizlanishi–kislotasi konsentratsiyasining pasayishi kislotaning to‘yinmagan uglevodorodlar va namlik bilan

o'zaro ta'sirlashishi natijasida kislotaning to'q rangga kirishi sodir bo'ladi.



Kislota konsentratsiyasi pasayganda alkillash reaksiyalari sekinlashadi, polimerlanish reaksiyalari esa tezlashadi. Shuning uchun ishlatilgan kislota toza konsentrlangani bilan almashtiriladi, ishlatilgan kislotani esa regeneratsiyalashga yuboriladi.

Vodorod ftoridli kislotani katalizator sifatida qo'llashning afzalliklari ham, kamchiliklari ham bor.

Vodorod ftoridli alkinlashning sulfat kislotalidan afzal-ligi quyidagilardan iborat:

- 1) jarayon deyarli xona haroratida o'tadi;
- 2) suv bilan sovutish mumkin (maxsus sovutish sikli yo'q);
- 3) katalizatorning faollanishi osonroq sodir bo'ladi, bu esa uning sarfini kamaytiradi.

Vodorod ftoridli kislotaning asosiy kamchiliklariga za-harliligi va korrozion faolligi kiradi, bu esa jihozlarni tayyor-lash uchun maxsus po'latlarni tayyorlanishini va xavfsizlikning yuqori darajada bo'lishini talab qiladi. Bu jihatlar vodorod fto-ridli alkillashni sanoatda qo'llashni chegaralaydi.

Qo'llaniladigan katalizatorlar olefinlarning polimerlashni keltirib chiqaradi, shuning uchun ularning reaksiya aralashma-dagi reaksiyaning stehiomeirik tenglamasi bo'yicha talab qiladi-gan ancha past bo'lishi kerak.

Shu maqsadda xom ashyoni sistemada uzluksiz aylanib tura-digan izobutan oqishi bilan suyultirish qo'llaniladi. Alkillashga kelib turadigan uglevodorodli aralashmada izobutan: olefinning molli nisbati odatda (4-10):1 ni tashkil qiladi. Juda ko'p hollar-da olti-yetti karrali suyultirish qo'llaniladi. Izobutan ortiqcha bo'lganda alkilatning sifati oshadi va nafaqat polimerlanish, balki qo'shimcha dealkillash reaksiyalari ham to'xtaydi. Izobu-tan: olefin nisbatini 10-1 dan ko'pga oshirishning samarasi kam bo'ladi. Izobutanning karraligi yuqori bo'lganda uning aylanib turtishiga va sovutilishiga qilinadigan ekspluatatsion sarflar

oshadi hamda asosiy apparatlarning o'lchamlarini oshirishi talab etiladi. Qattiq katalizatorni qo'llash alkillash jarayoni uchun katta imkoniyatlarni ochib beradi, ammo hozirgi vaqtda sanoat jarayoni mavjud emas.

Qattiq katalizator suyuq kislotalar kabi unchalik xavfli emas va uni foydalanishga tiklash zarurati yo'q.

Jarayon parametrlari. Reaksiyaning optimal sharoitlarni yaratishda harorat katta rol o'ynaydi. Alkillash reaksiyasi musbat issiqlik effekti bilan boradi (1 kg alkilatga 60 kDj ga yaqin). Ekzotermik rejimni saqlab turish uchun ajralib chiqayotgan issiqlikni reaksiya zonadan to'xtovsiz chiqarib turish kerak.

Sulfat kislotali alkillash jarayonining eng yaxshi sharoitlariga 5-13 °S haroratda erishiladi. Haroratni ko'targanda kislota va uglevodorodlarni ko'targanda yengillashadi, chunki qovushqoqlik pasayadi, ammo bunda olefinlarning qo'shimcha polimerlanish va sulfolash (oksidlanish) reaksiyalari tezlashmadi. Haroratni pasaytirganda alkillash reaksiyasining tanlanuvchanligi oshadi, katalizatorning sarfi kamayadi alkillatning chiqishi oshadi. Ammo 5 °S dan past bo'lgan haroratda uglevodorodlarning qovushqoqligi oshadi va sulfat kislota harakatchanligi pasayadi. Kislota uglevodorodlar bilan muloqotning yomonlashuvi aralashtirishga ketadigan elektr quvvati sarfining oshishiga olib keladi. Vodorod ftoridli kislota qo'llash jarayoni 25-32 °S da o'tkazishga imkon beradi.

Bosim jarayonga kuchsiz ta'sir ko'rsatadi. Bosimni shunday chegaralarda saqlab turadilarki, reaksiyada qatnashayotgan eng yengil komponentlar suyuq fazaga joylashgan bo'lishi kerak. Sulfat kislotali alkillash reaktorlariga ftoridli esa 0,7-0,8 MPa ni tashkil qiladi. Alkillash jarayonining muhim parametrlari bo'lib kislota va uglevodorodlar orasidagi nisbat xom ashyoning katalizator bilan muloqot davomiyligi va aralashtirish jadalligi hisoblanadi. Alkillashning optimal sharoitlarini hosil qilish uchun reaksiya zonada katalizator: uglevodorodlar hajmiy nisbatini 1:1 dan 2:1 gacha bo'lgan sathda saqlab turiladi.

Xom ashyoni suyuq katalizator bilan muloqot davomiyligi hajmiy tezlik bilan aniqlanadi. Hajmiy tezlik bu vaqt birligida yetkazib beriladigan xom ashyo hajmining reaktordagi kislota hajmiga nisbati bo'lib $0,1-0,6 \text{ s}^{-1}$ tashkil qiladi.

Boshqa barcha teng sharoitlarda hajmiy tezlikning oshishi alkilat oktan sonining pasayishiga olib keladi. Muloqot davomiyligiga reaktorning konstruksiyasi va aralashtiruvchi qurilmaning ish samaradorligi ta'sir qiladi.

Aralashtirish natijasida fazalar ajralish yuzasi oshadi va kislotaning izobutanni yutish sharoitlari yaxshilanadi. Izobutan olefinlarga qaraganda kislota tomonidan ancha sekin yutilganligi sababli reaktorda izobutanni kislota tezroq o'tishiga ko'maklashadigan sharoitni yaratish kerak. Aks holda olefinlarning kislota ishtirokidagi jadal polimerlanish reaksiyasi boshlanadi. Bundan tashqari aralashtirish yetarli darajada jadal bo'lmasa, unda kislota massasining faqat bir qismi uglevodorodli xom ashyo bilan muloqotda bo'lishi mumkin.

Sulfat kislotali alkillashning sanoat qurilmalari

Sulfat kislotali alkillash jarayonlari quyidagi asosiy uchta turga bo'linadi:

- 1) Kaskadli avtosovutuvchi reaktordagi jarayon;
- 2) Kontaktorli oqimli sovutish reaktordagi jarayon;
- 3) Oqimli aralashtirgich reaktordagi jarayon.

14.2 va 14.3-rasmda izobutanni propan-propilenli va butan-butilenli fraksiyalar aralashmasi bilan kaskadli avtosovutuvchi reaktorda alkillash qurilmasining prinsipial va texnologik sxemalari tasvirlangan. Issiqlikni yechib olish reaktorning o'zida va sovutish apparatlarida propanning bug'lanishi hisobiga amalga oshiriladi.

Alkillash qurilmasi xom ashyoning tayyorlash reaktorli, uglevodorodli aralashmaga ishlov berish, mahsulotlarni fraksiyaga bo'lish bloklaridan iborat. Xom ashyoni tayyorlaganda (sxemada ko'rsatilmagan) undan vodorod sulfid, merkaptanlar, suv

chiqarib yuboriladi. Quritish uchun atsorbentlar va turli suv ajratib oluvchilar qo'llanadi.

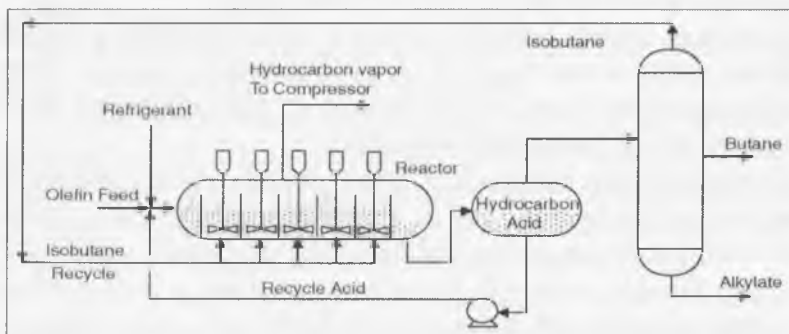


Figure 10.3 Auto-refrigerated sulphuric acid alkylation process

14.2-rasm. Sulfat kislotali gorizontal alkillash qurilmasi prinsipial sxemasi

BBF (butan-butilenli fraksiya) GFQ dan idish 1 ga kelib tushadi. Idish 1 dan nasos 2 yordamida sovutgich 3 orqali BBF ni reaktor 4 ga yetkaziladi. Reaktor bir nechta seksiyalarga bo'lingan silindrik yotqichdan iborat. Birinchi uchinchidan yettinchigacha bo'lgan seksiyalarni (afzalroq beshta seksiyani) ta'sirlashayotgan komponentlarni jadal aralashtirish uchun aralashtirgichlar bilan jihozlanadi. BBF ni aralashtirgichlar bilan jihozlangan barcha bo'linmalarga parallel yetkazib beriladi, izobutan bilan sulfat kislota esa faqat birinchi bo'linmaga. PPF (propan-propilenli fraksiya) idish 7 ga kelib tushadi, u yerdan nasos 8 yordamida uni ham birinchi bo'linmaga yuboriladi. Ammo zarurat tug'ilganda uni aralashtirgichlar bilan jihozlangan barcha bo'limlarga BBF bilan birga yetkazib berish mumkin.

Shunday qilib birinchi bo'linmaga sulfat kislota, izobutan, BBF va PPF kelib tushadi, u yerda ular aralashtirgichlar jadal ishlaganda muloqotda bo'ladi. Boshlangan alkillash reaksiyasi natijasida BBF, PPF lar va izobutanning konsentratsiyasi pasa-

yadi. Shuning uchun ikkinchi bo'linmaga toza BBF va PPF lar qo'shiladi. Katalizator (sulfat kislota) asta-sekin bir bo'linmadan ikkinchi bo'linmaga o'tadi, bunda u har safar BBF ning toza yangi ulushi bilan uchratadi. Ikkita oxirgi bo'linma kislota hamda reaksiya mahsulotlari (alkilat) ning tindirilishi va chiqarib yuborilishi uchun mo'ljallangan.

Sulfat kislotani nasos 6 bilan reaktorga qaytarib yuboriladi, uglevodorodlarni esa issiqlik almashtirgich 13 orqali uglevodorod aralashmasiga ishlov berish bo'limiga yetkazib beriladi. Bu yerda uglevodorodli aralashmani ishqoriy va suvli yuvish yordamida sulfat kislota tomchilaridan, sulfat kislota efirlaridan esa boksitli tozalash yordamida tozalanadi.

Buning uchun aralashtirgich 17,20 lar, tindirgich 18,21 lar va nasos 5,19 mo'ljallangan. Izobutanni butilenlar bilan o'zaro ta'sirlashishida 1 kg alkilatga 750 – 1100 kJ miqdorda issiqlik ajralib chiqadi, bu issiqlikni yechish uchun propan qo'llaniladi.

PPF tarkibida bo'lgan propan reaktorga kelib tushayotganda bug'lanadi, shu bilan u ma'lum miqdordagi issiqlikni tortib oladi va reaktorda ma'lum haroratni saqlab turadi, alkillash reaksiyasining issiqligini qoplaydi. Sistemada bosimni o'zgartirib turib propanning bug'lanish intensivligiga ta'sir qilish mumkin va shu bilan birga berilgan chegarada reaktor harakatini me'yorlashtirishi mumkin (aftosovutish).

Alkillash reaksiyasiga propilenni jalb qilish ulushi PPF ning tarkibiga, ya'ni undagi propilennning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Alkillatda propilenni jalb qilish darajasini oshirish kerak bo'lsa, idish 7 dan PPF ning sarfini ortiqcha miqdori quruq gazga o'tkaziladi.

Tozalangan uglevodorodli fraksiya rektifikatsiyalash blokiga kelib tushadi. Izobutanli deb nomlangan kolonna 23 da reaksiya mahsulotlaridan reaksiyaga kirishmagan ortiqcha izobutan ajratib chiqariladi. Kolonna 23 ning yuqorisidan chiqib ketayotgan izobutan kondensator 24 da sovutiladi va toza xom ashyo bilan aralashtirishga qaytarib yuboriladi. Kolonna 23 ning pas-

tidan butan, pentan va alkilat aralashmasini butan kolonnasi 28 ga yetkazib beriladi. Bu kolonnaning yuqoridagi mahsuloti bo'lib butanli fraksiya hisoblanadi, u qurilmadan chiqarib yuboriladi. Pastdagi mahsulot esa pentan va yig'indi alkilat hisoblanadi, ularni so'ngra ikkilamchi haydash kolonnasi 33 da yengil va og'ir alkinlatga bo'linadi.

Avtosoviydigan kaskadli reaktorli sulfat kislotani alkillash jarayonining asosiy ishlab chiquvchisi bo'lib "Exxon Mobil" kompaniyasi hisoblanadi. Rossiyada bu texnologiyaning ko'rinishlaridan biri bo'yicha VNIPI Neft kompaniyasining loyihasiga binoan Grozniy mutaxassislari bilan hamkorlikda qurilmalar Yaroslavda, Omskda va "Lummus Grest" kompaniyasi bilan hamkorlikda Ryazanda qurilgan.

Bu texnologiyaning kamchiliklariga avtosovush uchun bug'lanish bevosita reaksiyon zonada sodir bo'lishi va reaktorning katta hajmi sanoat va yong'inga qarshi xavfsizlik talablarini bajarish kiradi.

Reaksiyon aralashmani oqimli sovutish kontaktorli reaktorga ega sulfat kislotali alkillash qurilmasi (asosiy ishlab chiquvchi "Stratco" kompaniyasi)da qo'shimcha sovutish bloki bor, u shu bilan farq qiladi. Aylanib turadigan mahsulotlarni sovutish bloki kompressor va propanli kolonnani o'z ichiga oladi, kolonnaning yuqorisidan propan, pastidan esa sirkulyatsion mahsulotlar chiqarib yuboriladi.

Oqimli sovutish kontaktorli reaktorga ega alkillash jarayonining kamchiliklariga katta nayli tutamni hamda katta quvvatli propellerli aralashtirgichning borligi bo'lib hisoblanadi. Ular ishlatish va ta'mirlashga murakkab hamda ko'p mehnatni talab qiladi.

Oqimli aralashtirish reaktori bo'lgan sulfat kislotali alkillash qurilmasi yuqorida bayon etilgan jarayonlardan reaktorning konstruksiyasi va gidrosiklon bilan farq qiladi. Reaktorli blok olefinni yetkazib berishning minimal tezligini vujudga keltiradigan 3 da oqimli aralashtirish reaktoridan tarkib topgan.

Reaktorda aralashtirgich o'rniga soplo mavjud bo'lib, u izobutanni sulfat kislota bilan zarur bo'lgan jadallikda aralashtiradi, ichki sirkulyatsion nay kislotaning izobutan va olefinlar bilan oqimning aylanib turishini vujudga keltiradi. Uchta reaktordan keyin reaksiya mahsulotlari 4-6 atm bosimi ostida gidrosiklonga kelib tushadi, u yerda markazdan qochma kuch ta'sirida emulsiyani kislota va reaksiya mahsulotlariga ajratishi sodir bo'ladi. Sanoatda qurilma faqat Novo-Yaroslavl'dagi NQIZ da ishlaydi.

Barcha bayon etilgan jarayonlarda yengil alkilatning moddiy balansi va oktan soni deyarli o'xshash.

Butan-butilenli fraksiyani qayta ishlashda sulfat va kislotali alkillashning moddiy balansi [% (mas)] quyida keltirilgan:

Kelib tushdi

ΣC_4	66,0
Izobutan	34,0
Jami	100,0

Olingan

Yengil alkilat.....	79,1
Og'ir alkilat	3,4
Propan	2,1
Ishlatilgan ΣC_4	15,4
Jami:	100,0

Sulfat kislotali alkillash qurilmasi quyidagi texnologik rejimga ega:

Jihozlar	T_{pusht} , °C	T_{vuzon} , °C	Bosm, MPa
Reaktor	5 - 10	5 - 10	0,5
Kolonnalar			
Izobutanli 23	95 - 120	45 - 55	0,6
Propanli 14	85 - 100	40 - 45	1,7
Butanli 28	125 - 135	45 - 50	0,4
Ikkilamchi haydashniki 33	220 muz	110 - 115	0,04

Yengil alkilatning oktan soni ancha yuqori va motor usuli bo'yicha 90-94 va tadqiqot usuli bo'yicha 92-96 chegarasida o'zgaradi.

Izobutanning butilenga nisbati kamida 1,1:1. Olefinga ko'ra alkilatning chiqishi 160–180 % (og'ir.)ni tashkil etadi. Avia- va avto-alkilatning nisbati 0,95:0,05 dan 0,90:0,10 gacha o'zgaradi. Avtoalkilat asosan yonaki reaksiya-olefinlarning polimerlanishi hisobiga hosil bo'ladi.

Aviaalkilat 20°C dagi zichligi 698–715 kg/m³ bo'lib, avtoalkilat bilan birgalikda quyidagi fraksion tarkibga ega (haydash GOST 2177—66 ga ko'ra), °C:

Harorat, °C	Aviaalkilat	Avtoalkilat
q.b	47—57	170—175
10 %	75—87	173—188
20 %	83—90	174—176
50%	100—104	177—198
K.K.	150-170	205-301

Alkillashda faqatgina butilenli xom ashyo qo'llanilganda aviaalkilatning Oktan soni tadqiqot usulida 99 (TEQ siz) ga yet-sa, aralash olefinli xom ashyodan olnadigan aviaalkilatning Oktan soni tadqiqot usulida 92–96 (TEQ siz)ga, motor usulida esa 90–94 (TEQ siz)ga yetadi. Avtoalkilatning Oktan soni tadqiqot usulida 80–84 (TEQ siz) ga teng; avtoalkilat dizel yoqilg'isi komponenti sifatida qo'llanilishi mumkin.

Jarayonda katalizator sifatida li sulfat kislota monogidрати qo'llaniladi. Katalizator sarfi 1 tonna alkilatga xom ashyodagi olefinlar miqdoriga bog'liq: propilenli xom ashyo uchun – 190 kg, butilenli xom ashyo uchun – 80 dan 100 kg gacha, amilenli xom ashyo uchun – 120 kg. Reaksion zonadagi kislota: uglevodorod hajmiy nisbati 1:1 dan 2:1 gacha oralig'ida saqlanadi.

Apparatura sulfat kislotali alkillash qurilmasining asosiy apparati bu reaktor. Turli reaktor-alkilatlar mavjud bo'lib, ular xom ashyoni yetkazib berish usuli va sovutish sxemasi bo'yicha farq qiladi. Ular quyidagilarga bo'linadi:

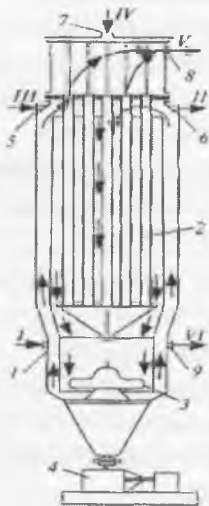
kontaktorli – ichki sirkulyatsion qurilmalar va tashqi sovutuvchi elementlar bilan jihozlangan;

kaskadli – ichki sovutish tizimi va sovutuvchi elementlari bo'lmagan ichki sirkulyatsion qurilmalar bilan jihozlangan.

Oqimli aralashtirgichli tashqaridan sovutiladigan kontaktor turidagi vertikal reaktor 14.4-rasmda tasvirlangan.

BBF va PPF reaktorning pastiga shtuser 1 orqali kelib tushadi va shtuser 5 orqali reaktorga kirayotgan sulfat kislotaning izobutan bilan aralashmasining qarshisidan chiqib ko'tariladi. Reaksiya asosan reaksiyon aralashmaning sovutish yuzasi bo'lgan naylar tutami 2 ning uzunasi bo'ylab tushib boruvchi harakati holatida sodir bo'ladi.

Reaktorning korpusida turli diametrli 2 tutam nay joylashgan, shu bilan birga diametri kichik bo'lgan naylarning har biri tegishli ravishda diametri katta bo'lgan nayning ichiga kiradi. Sovutish agent reaktorining yuqori qismiga shtuser 7 orqali kelib tushadi, diametri kichik bo'lgan naylar orqali taqsimlanadi va pastga oqib tushadi. So'ngra u diametri katta bo'lgan naylarga kelib tushadi, yuqoriga ko'tariladi va naylar orasidagi joylashmadan reaktorlar aralashmagan issiqlikni tortib olib bug'lanadi.



14.4-rasm. Sovutish agenti bo'lgan tashqaridan sovutiladigan vertikal kontaktorli reaktor:

2-nayli tutam; 3-propellerli aralashtirgich; 4-bug'li turbina va shtuserlar BBFlarni kiritish uchun; 5-sulfat kislota va izobutanni kiritish; 6-alkillash mahsulotlarning chiqarib yuborish; 7-suyuq sovutish agentini kiritish; 8-sovutish agenti bug'larni chiqarish; 9-to'xtaganda mahsulotni tortish; Alkillash mahsulotlarni shtuser 6 orqali chiqarib yuboriladi.

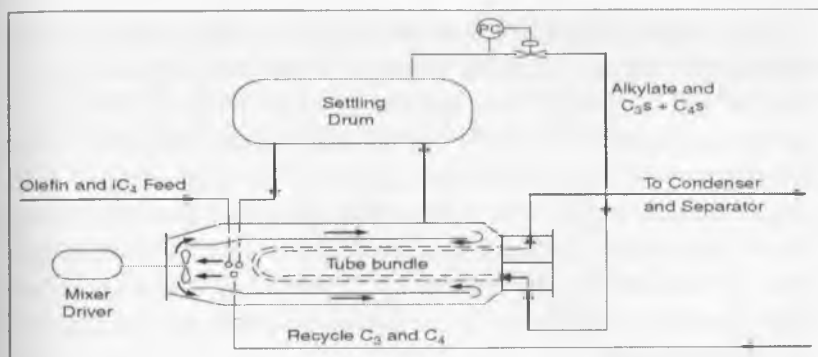
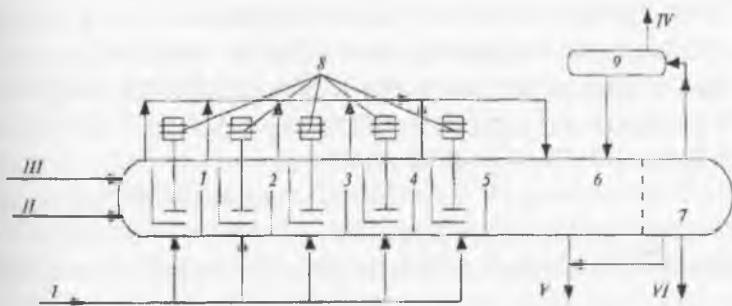


Figure 10.5 Stratco reactor

14.5-rasm. Alkillash qurilmasining reaktor bloki.

Reaktordan sovutuvchi agent shtuser 8 orqali kompressorga chiqarib yuboriladi. Reaksiyon aralashmaning majburiy sirkulyatsiyasi va uglevodorodlarning kislotalar bilan emulsiyasini olish uchun bug'li turbina 4 dan ishlaydigan propellerli aralash-tirgich 3 reaktorning pastida o'rnatilgan.



14.6-rasm. Gorizontall kaskadli avtosovuydigan reaktor:

Reaktor seksiyalari: 1-5- reaksiyon zonalar; 6,7- tindirish zonalar; 8-aralashtiruvchi qurilmalar; 9-separator.

I olefinli xom ashyoni kiritish; II kislotani kiritish; III izobutan va sovutish agentini kiritish; IV propan va izobutan bug'larini kompressorlarga chiqarish; V kislotani chiqarib yuborish; VI alkillash mahsulotlarini chiqarib yuborish.

14.6-rasmda kaskadli avtosovuydigan reaktorning sxemasi keltirilgan, undan reaksiya issiqligi ta'sirlashayotgan komponentlar bir qismining bug'lanishi hisobga olinadi. Reaktorda beshta reaksiya zona (1-5) bo'lib, ular aralashtirgichlar bilan jihozlangan va ikkita tindirgich zona 6,7 lar ham mavjud. Tindirgan zonalarining birinchisida uglevodorodlardan kislotaning asosiy massasini, ikkinchisida esa qolgan ko'p bo'lmagan qismini ajratadilar. Birinchi seksiyaga izobutan va kislotani kiritadilar. Reaksiya zonalarining har biriga olfinlarning aralashmasi yetkazib beriladi.

Uglevodorodli fazaning qisman bug'lanishini ta'minlash uchun bosim me'yorlashtiriladi. Bug'lanayotgan uglevodorodlar (sovutish agenti) asosan propan va izobutanni reaktorning yuqori qismidan kompressor yordamida olib, siqib, kondensatsiyalanadi va reaktorga qaytarib yuboriladi. Bug'lanib turgan gaz miqdorini o'zgartirishi bilan reaktorda haroratning doimiyligi saqlab turiladi.

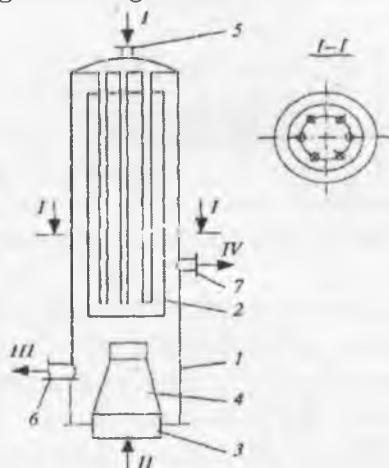
Kaskadli reaktorlar naylilar (kontaktorlar)dan konstruksiyasining oddiyligi va yuqori samaradorligi bilan farq qiladi.

Alkillashning teppa-teng sharoitlarida unumdorligi deyarli bir xil bo'lgan qurilmalar uchun sulfat kislotaning solishtirma sarfi (alkilatga kg/t da) kontaktorli reaktorda 200-250 ni, kaskadlida esa 60-100 ni tashkil qiladi.

14.7-rasmda oqimli aralashtirish reaktori keltirilgan.

Reaktor kislotasi bilan izobutanni va reaksiyaning aylanib turuvchi mahsulotlarini kiritish nuqtasi 3 dan, olefinlarni kiritish 5 va reaksiya mahsulotlarini chiqarish 6, haydovchi aralashtirgich 4 va ichki sirkulyatsion naylar 2 shtuserlaridan iborat. Haydovchi aralashtirgich 4 izobutanni kislotasi bilan zarrachalarning optimal o'lchamlari bo'lgan emulsiya hosil qiladi, bu zarrachalar olefinlar bilan eng katta muloqot yuzasiga ega. Ichki sirkulyatsion nay 2 kislotasi bilan izobutan oqimining aylanib turishini va olefinlar bilan o'zaro ta'sirini hosil qiladi. Olefinlarni kiritishning maxsus taqsimlovchi qurilma 5 tuynuk diametri 20-50

mmli bo'lgan oltita titan naychalardan iborat bo'lib, u reaktor hajmining ma'lum nuqtasida emulsiya bilan muloqotda bo'lgan olefinlarning miqdorini kamaytirishga yordam beradi, shu bilan birga izobutanning olefinlarga nisbatini oshiradi.



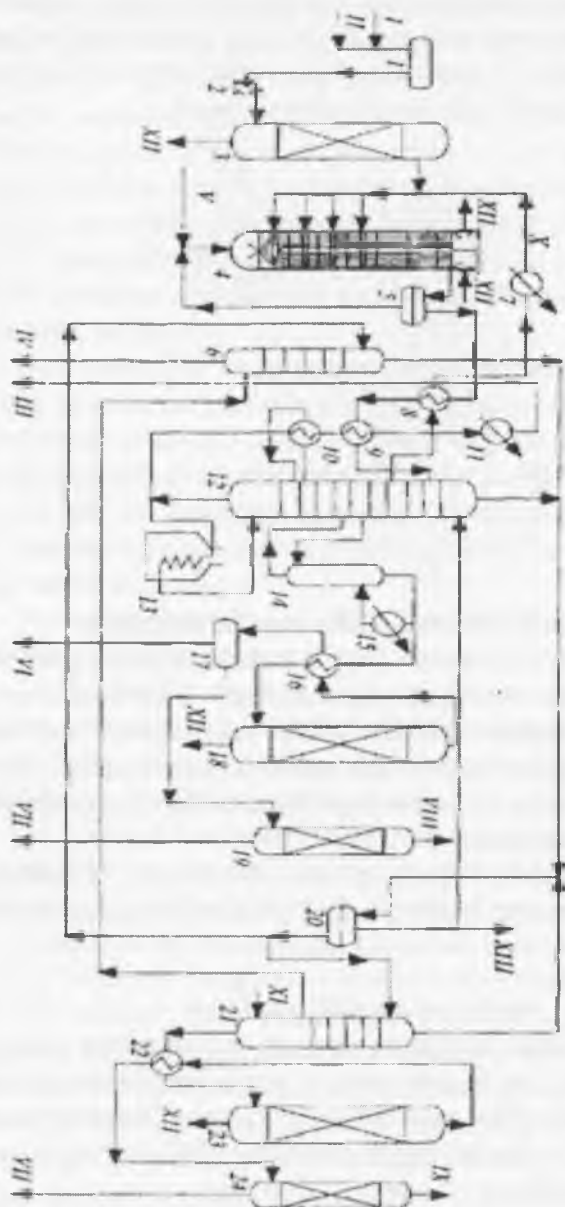
14.7-rasm. **Oqimli aralashtirish reaktori:**

1-korpus; 2-sirkulyatsion nay; 3-kislota; izobutan va reaksiyaning aylanib turadigan mahsulotlari; 4-haydovchi aralashtirgich; 5-olefinlarni kiritish uchun taqsimlovchi qurilma shtutserlar; 6-reaksiya mahsulotlarni chiqarish shtutseri; 7-reaksiyaga kirishmagan izobutan va sulfat kislotani resirkulyatsiyaga chiqarish shtutseri.

I olefinli xom ashyo; II izobutan va sulfat kislota; III reaksiya mahsulotlari; IV resirkulyatsiyalashga izobutan va sulfat kislota.

Vodorod ftoridli alkillash

Vodorod ftoridli alkillash sanoat qurilmalari dunyoning ko'pgina NQIZ da ishlatilayapti. Jarayonning asosiy ishlab chiquvchisi bo'lib, UOP va "Phillis Petroleum" kompaniyalari hisoblanadi. 14.8-rasmda vodorod ftoridli alkillashning texnologik sxemasi keltirilgan.



14.8-расм. UOP texnologiyasi bo'yicha vodorod fluoridli alkilashning texnologik sxemasi: 1,5,20-sig'imlar; 2-nasos; 3,18,19,23,24-adsorberlar; 4-reaktor; 6-kolonna-kislota regeneratori; 7,11,15-sovutkichlar; 8-10,16,22-issiqlik almashtirgichlar; 12,14,21-kolonnalar; 13-pech; 17-filtr; 1 olefinli xom ashyo (butan-butilenli fraksiya); II izobutanli fraksiya, III alkilat; IV polimer; V vodorod fluoridli kislota; V kislota-ishqorli oqimlar; VII ishlatilgan ishqor; VIII n-butan; IX propan; X sirkulyatsion butan;

XI suv bug'i; XII suv; XIII C₃-C₄.

Butan-butilenli fraksiya va izobutan dastlab aralashtiriladi va idish 1 ga yetkazib beriladi, undan aralashmani nasos 2 bilan oshdilar va xom ashyoni quritish adsorberi 3 ga yuboriladi, bu adsorber silikagel bilan to'ldirilgan vertikal apparatdan iborat.

Adsorber 3 dan keyin xom ashyoli aralashma reaktor 4 ga yuboriladi, u yerda alkillash reaksiyalari boradi. Reaktorning balandligi bo'ylab xom ashyoni bir nechta oqimlar bilan kiritilishi reaksiyaning bir maromda o'tilishini ta'minlaydi va polimerlarning hosil bo'lishini kamaytiradi. Vodorod ftoridli kislota reaktor 4 ning pastgi qismiga kiritiladi. Nayli sohaga sovutuvchi suv yetkazib beriladi.

Mahsulotli aralashmani reaktor 4 ning yuqori qismdan chiqarib kislotaning idish-tindirgichi 5 ga yetkazib beriladi, u yerda kislotaning reaksiya mahsulotlaridan ajratish sodir bo'ladi. Kislotani idish 5 dan chiqarib separator 20 dagi kislotaning oqimi bilan aralashtiriladi va reaktorga qaytarib yuboriladi. Alkilatni tindirgich 5 ning yuqori qismidan chiqariladi, 65 so'ngra birin-ketin issiqlik almashtirgich 8 va 9 larga isitadilar, undan so'ng kolonna 12 ning yuqori qismiga yetkazib beriladi.

Barqarorlashtiruvchi kolonna 12 da alkilat normal butan, ortiqcha izobutan va vodorod ftoridning C_3-C_4 uglevodorodlar bilan aralashmasining ajratishi sodir bo'ladi. Alkilatni kolonna ning pastidan chiqarib normal yuboriladi, butan 67-tarelkadan olinadi. Ortiqcha izobutan 8-tarelkadan olib reaktor 4 ga qaytarib yuboriladi, HF va C_3-C_4 uglevodorod gazlar yuqoridan chiqarib yuboriladi.

Alkilatni kolonna 12 ning pastidan pech 13 ga yuboriladi va isiganda keyin kolonna 12 ga qaytarib yuboriladi. Alkilatning balansli qismini so'ngra riboyler 10, issiqlik almashtirgich 9,10 va suvli sovutgich 11 larda sovutiladi. So'ngra alkilatni alkilatni ishqoriy tozalash idishga (sxemada ko'rsatilgan) va undan keyin yengil va og'irlarga ajratishga jo'natiladi (kolonna ko'rsatilmagan).

n-butan bug'lari 14, issiqlik almashtirgich 16 orqali o'tkazilib, adsorber 18 ga yetkaziladi. Adsorberda olib ketilgan, vodorod ftoridli kislota va ftor saqlagan birikmalardan faol alyuminiy oksidi bilan tozalanadi. Adsorber 18 dan keyin *n*-butan oqimi issiqlik almashtirgich 16 da sovutiladi, filtr 17 da va ish-qorli tozalash adsorberi 19 da qo'shimcha tozalanadi. So'ngra qurilmadan chiqarib yuboriladi.

Kolonna 12 dan chiqayotgan ortiqcha izobutan bug'larini alkilash reaksiyasi mahsulotlarning oqimi bilan issiqlik almashtirgich 8 da sovutiladi so'ngra esa suvli kondensator 7 da kondensatsiyalanadi va olefinli xom ashyo bilan aralashtirish nuqtasiga qaytariladi.

C_3-C_4 uglevodorodlarni vodorod ftoridli kislota bilan bo'lgan aralashmaga kolonna 12 ning yuqorisidan chiqarib kislota bug' bilan ishlov berish kolonnani 21 va kislota regeneratori 6 ning yuqorisidagi mahsulot bilan qo'shib, kondensatsiyalanadi va separator 20 ga yetkazib beriladi. U yerda *n*- C_4 kislota dan ajratilishi sodir bo'ladi, regeneratori 6 da esa u polimerlardan tozalanadi, adsorber 23 va 24 larda propan kislota qoldiqlaridan ajratiladi.

UOP kompaniyasi XX asr 90-yillarning o'rtalarida o'zining texnologiyasini takomillashtirib, xavfsizlikni oshirish uchun vodorod ftorid bug'larini yig'ish uchun yangi seksiya o'rnatadi.

Hozirgi vaqtda takomillashtirilgan qurilma Belarusiya va Rossiya hududlarida ishlayapti. "Philips Petroleum" kompaniyasining vodorod-ftoridli alkilashning texnologik sxemasi yuqorida bayon etilgan UOP kompaniyasining texnologiyasidan xom ashyoni kiritish usullari, reaktoring konstruktiv o'zgarishlari, rektifikatsiyalanishi bilan farq qiladi.

UOP kompaniyasining vodorod ftoridli alkilash reaktoring konstruksiyasi 14.9-rasmda keltirilgan.

UOP kompaniyasining vodorod ftoridli alkilashning reaktori seksiyalarga bo'lingan U-simon issiqlik almashtirgich bo'lib, uning balandligi bo'ylab xom ashyoni kiritish forsunkalari 1

naylararo sohaga joylashgan. O'sha yerning o'ziga reaktorning pastiga forsunka 2 orqali kislota kiritiladi. Nayli soha 4 ga sovu-tilgan suv yetkazib beriladi. Kislotaaning aylanib turishi maxsus nasos ta'sirida majburan amalga oshiriladi.

Nasosni qo'llash natijasida ishlatiladigan miqdorini texno-logik minimumgacha qisqartirish imkoniyati paydo bo'ladi.

UOP texnologiyasi bo'yicha vodorod ftoridni alkillash jarayo-nining moddiy balansi quyida keltirilgan. [% (mas)].

Kelib tushdi

Butan-butilenli fraksiya.....	67,0
Izobutanli fraksiya.....	33,0
Jami:	100,00

Olingan

Alkilat.....	96,7
Uglevodorod gazi (propanli mahsulot)	1,5
n-butan	1,5
Polimer	0,3
Jami:	100,00

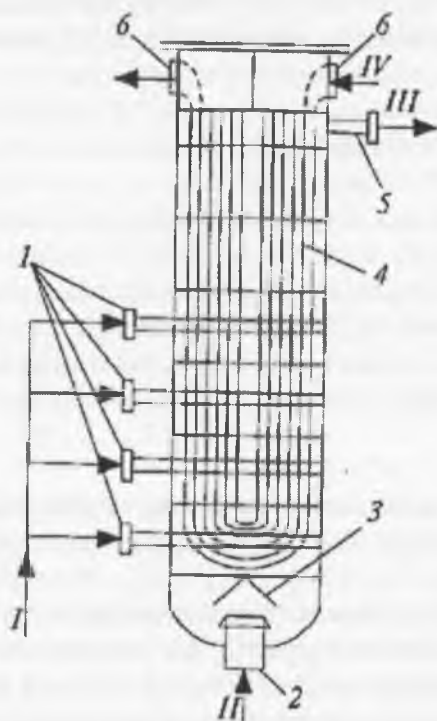
Alkilatni yuqori oktanli tavsif bilan oladilar. Oktan soni tad-qiqot usuli bo'yicha 95 ga motor usuli bo'yicha 92 ga to'g'ri ke-ladi.

Alkillashning sanoat texnologiyalarini solishtirish. Ho-zirgi vaqtda alkillashning sanoat qurilmalarida katalizator sifa-tida konsentrlangan sulfat kislota yoki suyuq suvsiz vodorod ftoridi qo'llanadi. Bularning ikkalasi ham zaharli va kuchli kor-roziyani keltirib chiqaruvchi sanaladi.

Vodorod ftoridli alkillash mahsulotining sifati (alkilatning oktan soni) bir oz pastroq (1-2 birlikga), ammo sulfat kislotali alkillash jarayonining kapital va eksplutatsion sarflar yuqori-roqdir.

Jarayonda talab qilinadigan sulfat kislotaaning miqdori vo-dorod ftoritnikidan yuqori. Sulfat kislotali alkillash jarayonini

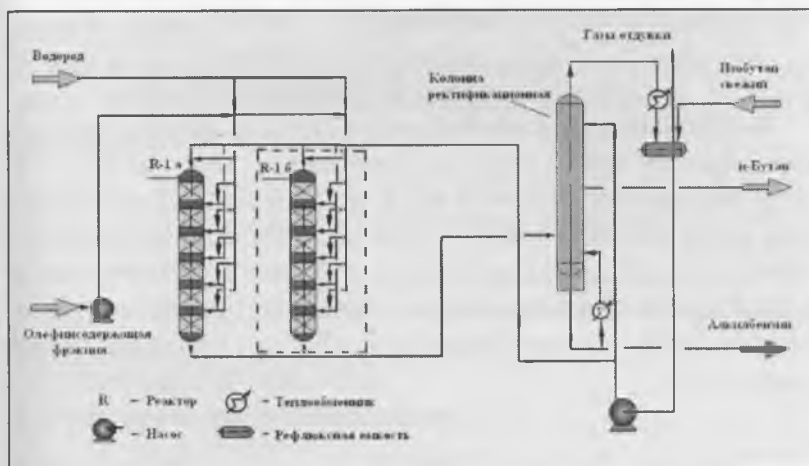
ta'minlash uchun sovutish konturida gazni kompresslash va reaksion aralashmani aralashtirish uchun quvvatni ko'p talab qiluvchi jihoz zarur. Agar vodorod ftoridli kislota minimal kapital va eksplutatsion sarflarda qurilmaning chegarasi oralig'ida rektifikatsiyalash yo'li bilan regeneratsiyalansa, sulfat kislotaning regeneratsiyalanishi uchun maxsus qurilma zarur.



14.9-rasm. UOP kompaniyasining vodorod ftoridli alkillash reaktori: 1-xom ashyoning kiritish forsunkasi; 2-kislotani kiritish forsunkasi.

Atrof-muhit muhofazasi va jarayonini xavfsiz o'tkazish nuqtai nazaridan vodorod ftoridli alkillash sulfat kislotaligi ancha yon bosadi, chunki vodorod ftorid xavfliligi bo'yicha birinchi

sinfga kiradi. Sulfat kislota esa ikkinchi sinfda. Texnologiyalar-ning potensial xavf darajasidagi asosiy farq shundan iboratki, atrof-muhit haroratida sulfat kislota suyuqlik, vodorod ftorid esa 19 °C dan yuqori bo'lgan haroratda uchuvchan gazdir.



14.10-rasm. **Izobutanni olefinlar bilan qattiq katalizatorida alkillash.**

Ishlab chiqaruvchi: **ИХХС ПАХ. Pilot va sinov-sanoat qurilmasida signalgan.**

Izobutanni olefinlar bilan qattiq katalizatorida alkillash

Texnologiyaning o'ziga xosligi:

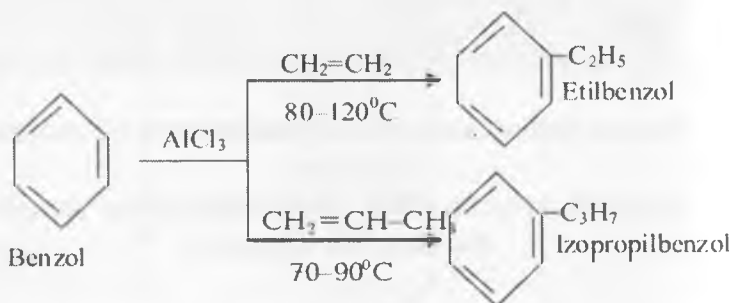
- Seolitli katalizator TSM-38 ning statsionar qatlami
- O'rtacha harorat 40 – 100 °C
- Bosim 1,0 – 1,7 MPa
- Katalizator sarfi 0,2 – 0,3 kg/t alkilbenzin
- Maqsadli alkilat oktan soni 96 – 98 (tad. u.)
- Katalizatorning regeneratsiyasiz ishlash davri 40 soatgacha
- Regeneratsiya vodorod oqimida amalga oshirilishi.

Loyiha doirasida ishlab chiqarish jarayonini bir sutka davomida faol ishlashini tashkil etish uchun yetarlicha katalizator olingan.

Hozirgi vaqtda yangi katalizatorlar AO «Газпромнефть-МНПЗ» yiliga 300 tonna alkilat ishlab chiqarish qurilmasida tajriba-sanoat sinovidan o'tkazilmoqda.

Aromatik uglevodorodlarni alkillash

Neft-kimyoda alkilaromatik uglevodorodlardan eng ko'p ishlatiladiganlari etil va izopropil benzollardir. Ular sintetik kauчук monomerlari bo'lmish stirol va α -metilstirollarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari, oksidlash yo'li bilan izopropilbenzoldan fenol (sintetik smola va plastmassalar xom ashyosi) va atseton olinadi. Alkilaromatik uglevodorodlar benzolni etilen va propilenlar bilan alkillash reaksiyasi yordamida olinadi:

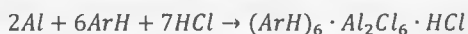


Alkillash jarayoni uchun katalizatorlar sifatida sulfat (H_2SO_4), fosfat (H_3PO_4), vodorod ftorid (HF) kislotalari hamda aluminii xlorid (AlCl_3) va rux xlorid (ZnCl_2)lar xizmat qilishi mumkin.

Rossiyada alkillash jarayoni quyidagi sharoitlarda AlCl_3 da olib borilgan: benzol: olefin nisbati yonaki mahsulotlar hosil bo'lmashligini nazarda tutib, 2:1 molyar nisbatda; reaktor sifatida kolonna olinib, uning balandligi 12 m, diametri 1,4 bo'lgan. Kolonnaning ichki qismi emallangan va asbest zichlagichli fla-

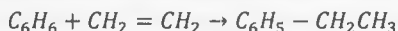
netslar bilan biriktirilgan 4 ta zvenodan tashkil topgan. Boshqa hollarda korroziyadan himoyalaniş uchun grafit plitalar bilan futerovka qilinadi. Kolonnaning uch seksiyasi isitish va sovu-tish maqsadlari uchun «ko'yлак»ka ega, ammo issiqlikning aso-siy qismi benzol bir qismining bug'lanishi hisobiga olib chiqib ketiladi.

Oxirgi vaqtlarda kompleksni tayyorlash markazlashtirilgan holda olib boriladi. Bunda alyuminiy metali qirindisi, aromatik uglevodorodlar va suvsiz qo'llaniladi.



Etil benzol olish texnologik sxemasi quyidagi bosqichlardan iborat:

- a) katalizatorni tayyorlash;
- b) benzolni etilen bilan alkillash:



- d) katalizatorni ajratish va alkilatni yuvish;
- e) rektifikatsiya usuli bilan etilbenzolni ajratish.

Aromatik uglevodorodlarni alkillashda ishlatiladigan $AlCl_3$ - qattiq modda bo'lib, u benzolda erimaydi, uni to'g'ridan-to'g'ri katalizator sifatida qo'llash qulay emas. Shu sababli, uni suyuq katalitik kompleks holiga keltiriladi. Buning uchun $AlCl_3$, etil-xlorid, dietilbenzol va ozgina miqdordagi benzol bilan aralash-tiriladi. Komponentlar 60-70°C aralashtirgichli apparatda ara-lashtiriladi. Bunda etilxlorid benzol bilan reaksiyaga kirishadi, natijada etilbenzol vodorod xlorid hosil bo'ladi. HCl kataliza-torni faollashtiruvchi sifatida qo'llaniladi. Alkilaromatik ugle-vodorodlar ishlab chiqarish qurilmasining texnologik sxemasi 14.11-rasmda tasvirlangan.



kompleks davriy ravishda alkilatoraning pastki qismiga yuboriladi. 10-kondensatordan keladigan gazlar tarkibida benzol bo'lgani sababli, bu gazlar 13-absorberga yuboriladi, absorber polialkilbenzollar bilan sug'oriladi. Absorberning pastki qismida yig'iladigan polialkilbenzoldagi benzol 9-reaksiya apparatiga qayta alkilashga keladi. 13-absorberdan chiqqan gazlarni 14-skrubberda suv bilan yuviladi HCl dan tozalash uchun, so'ngra atmosferaga chiqariladi yoki yoqilg'i sifatida foydalaniladi.

12-separatordan chiqqan uglevodorod qatlami tarkibi benzol, mono- va polialkilbenzoldan iborat. Uning tarkibida boshqa benzol gomologlari ham bo'lishi mumkin, ular $AlCl_3$ ta'sirida qisman destruksiya uchraydi.

Alkilatning tarkibi 45-55% benzol, 35-40% etilbenzol, 8-10% dietilbenzol va 2-3% oraliq moddalardan iborat. Ushbu aralashma rektifikatsion qurilmalarda ajratilib, maqsadli mahsulot olinadi.

15-§. Polimerbenzin ishlab chiqarish

Jarayonning vazifasi – olefinlardan benzinning yuqori oktanli komponentini olish. Jarayon asosida olefinlar (propilen va butilen)ning polimerlanishi yotadi, bu polimerlanish molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan (C_{12} uglevodorodlarigacha) suyuq mahsulotlarni olish bilan chegaralangan.

Bu jarayonda hosil bo'ladigan makromolekula molekulyar og'irligi katta bo'lmaganligi sababli jarayon – oligomerlash deb, bunda hosil bo'ladigan mahsulotlar esa oligomerlar deb ataladi.

Mahsulot-polimerbenzin odatda yuqori oktanli olefinlarning aralashmasi bo'lib hisoblanadi. Polimerlash jarayoni ham tovar benzin tayyorlashda o'ziga xos ahamiyatga ega (15.1-rasm).

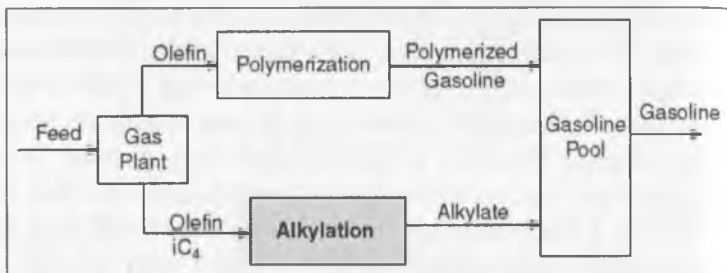


Figure 10.1 Role of alkylation and polymerization units in the refinery

15.1-rasm. Alkillash va polimerlash jarayonlarining sanoatdagi ahamiyati.

Polimerlanish jarayoniga ta'sir etuvchi asosiy omillar. Xom ashyo bo'lib propan-propilenli va butan-butilenli fraksiyalar xizmat qiladi. Polimer benzin 93-95 % alkenlarni saqlaydi, yuqori oktan soni (tadqiqot usuli bo'yicha 96-97 punktni) va past kimyoviy barqarorlik bilan tavsiflanadi. Butan-butilenli fraksiyani polimerlab izooktan (2,2,4-trimetilpentan) ga aylantiriladi.

Jarayon parametrlari. Jarayon harorati juda past bo'lmashligi kerak, chunki 130 °S haroratda polimerlanishning o'rniga fosfat kislotasi efirlarining hosil bo'lish reaksiyasi sodir bo'ladi. Haroratni haddan tashqari oshirish polimerli karbkatyonlarning parchalanishiga hamda ta'sirlashga polimerlanish reaksiyalarining sodir bo'lishiga olib keladi, bu reaksiyalarda alkenlar bilan bir qatorda alkadienlar ham hosil bo'ladi.

Alkadienlarning polimerlanishi katalizatorning faolsizlanishiga sabab bo'ladi. 180 dan 230 °C gacha bo'lgan harorat optimal bo'lib hisoblanadi. Bosimning oshirishi suyuq fazada mahsulotlarning saqlanib qolishiga ko'maklashadi. Sanoat jarayonida bosimi 3,5- 8,5 MPa tashkil qiladi.

Sanoat qurilmalari. Texnologiyasi ikkita almashib turib ishlaydigan reaktorlarning ishlatilishini ko'zda tutadi (regene-

ratsiyalash orasidagi bitta reaktorning ishlash muddatii 300-420 soatni tashkil qiladi). Katalizator 20-dan kam bo'lmagan regeneratsiyalashga bardosh beradi. Texnologik sxema asosida qo'zg'almas qatlamda katalizatorni saqlagan reaktor yotadi.

Yuqoridan reaktorga reaksiyaning haroratigacha qizdirilgan xom ashyo yetkazib beriladi. Reaktorning pastidan gaz mahsuloti aralashmani chiqarib uni rektifikatsion kolonnaga jo'natiladi. Bu kolonnaning pastdagi mahsuloti polimerizatdan iborat bo'lib, avtomobil benzinining yuqori oktanli komponenti bo'lib hisoblanadi. Katalizator oson regeneratsiyalanadi. Tuproq (kazelgur)ni yuvib bug' bilan ishlov berilsa va yana unga fosfat kislotaning zarur miqdori quyilsa kifoyadir.

Sulfat kislotaning oz miqdorda (5-8 % (mas)) qo'shilishi fosfat kislotaning katalitik faolligini oshiradi, uning sarfini pasaytiradi, hosil bo'layotgan polimerning sifatini yaxshilaydi.

Polimerlanish jarayoni qurilmasining texnologik va sarf ko'rsatishlari hamda moddiy balansi (% (mas)) quyida keltirilgan (xom ashyo-propan-propilenli fraksiya).

15.1-jadval

Texnologik rejim	Ko'rsatgichlar
Reaktordagi harorat °S	180 – 230
Reaktordagi bosim, MPa	7,5 – 8,5
Katalizator sarfi, %(mas)	0,09 – 0,20
Moddiy balansi	
<i>Kelib tushdi</i>	
Propan- propilenli fraksiya	100,0
Jami	100,0
Olingan	
Polimer benzin (fraksiya q.b -205 °S)	32,4
205 °S dan yuqori bo'lgan qoldiq	3,6
Reaksiyaga kirishmagan propan-proilenli fraksiya	64,0
Jami	100,0

Gaz fraksiyalarini polimerlash texnologik tizimi

Jarayonni amalga oshirishdan maqsad. Propilen va butilenning motor yoqilg'isi va neftkimyoviy sintezda xom ashyo sifatida qo'llaniladigan yengil molekulyar massali polimerlarini olish.

Jarayon uchun xom ashyo va olinadigan mahsulotlar

Jarayon uchun xom ashyo sifatida to'yinmagan gazlarni fraksiyalashda olingan propan-propilen va butan-butilen fraksiyalarini qo'llaniladi.

Propan-propilen fraksiyasi (PPF)ni polimerlash ikki variantda amalga oshiriladi:

1. Polimer benzin olish.
2. Neft kimyosi xom ashyosi sifatida propilenning trimer va tetromerlarini ishlab chiqish.

Polimer benzin ishlab chiqarish rejimida quyidagi mahsulotlar olinadi:

- 1) polimerbenzin - avtomobil benzini fraksiyasi.

Kimyoviy beqaror mahsulot bo'lib, nisbiy zichligi: $\rho^{20} = 0,7177 - 0,738$, oktan soni 82-84; 38°C da bug'ning bosimi < 350 mm.sim.ust.

- 2) 205 °C dan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiya - dizel yoqilg'isi komponenti.

3. Ishlov berilgan PPF.

Agar jarayon neft kimyosi uchun xom ashyo ishlab chiqarish maqsadida amalga oshirilayotgan bo'lsa, polimerizat quyidagi fraksiyalarga bo'linadi: qaynash harorati 125 °Sgacha (dimerlar), 125 - 175 °S (trimerlar), 175 -260 °C (tetramerlar) va 260 °S dan yuqori bo'lgan fraksiyalar.

Butan-butilen fraksiyasi (BBF)ni polimerlash natijasida izo-oktan olinib, uni qayta ishlash natijasida texnik izooktan olinadi.

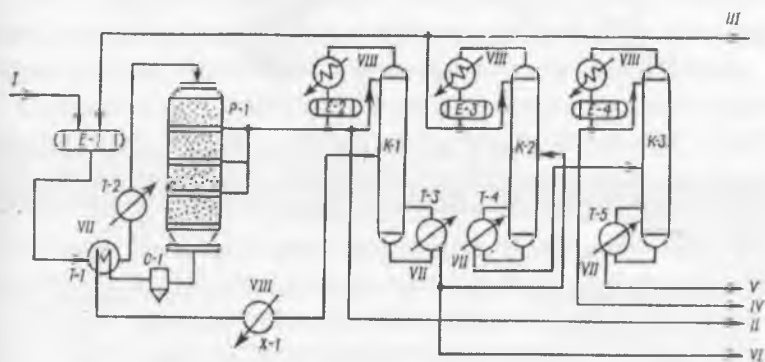
Jarayon uchun katalizator sifatida ortofosfor kislotasi yoki sulfat kislotasining 60 - 70% konsentrastiyali eritmasi qo'llaniladi.

Quyida PPF ni polimerlash texnologik tizimida jarayonning olib borilishi keltirilgan (15.2-rasm).

Texnologik tizimning tarxi

Xom ashyo yuqori bosimli E-1 sig'imdanda T-1 va T-2 isitgich orkali bir necha vertikal seksiyadan tashkil topgan va katalizator bilan to'ldirilgan reaktorga beriladi. Reaksiya mahsulotlari T-1 isitgich va H-1 sovutgich orqali o'tib, K-1 depropanizatorga uzatiladi. K-1 kolonna yuqorisidan ishlov berilgan PPF chiqib, uning bir qismi sovutuvchi agent sifatida R-1 reaktorga, qolgan qismi esa texnologik tizimdan chiqariladi. K-1 kolonna pastki qismida polimerlash mahsuloti yig'ilib, agar tizim avtomobil benzini uchun komponent ishlab chiqarish rejimida ishlayotgan bo'lsa, u kolonnadan chiqarib olinadi.

Agar neft kimyosi xom ashyosi ishlab chiqarilayotgan bo'lsa, u K-2 va K-3 kolonnalarga uzatilib bir nechta fraksiyalarga ajratiladi. K-2 kolonna yuqorisidan dimer va trimerlar aralashmasi chiqarilib, uning asosiy qismi E-1 sig'im orqali R-1 reaktorga uzatiladi. K-3 kolonnaning yuqori qismidan propilen tetrameri, pastki qismidan esa og'ir polimerlar olinadi.



15.2-rasm. Gaz fraksiyalarini polimerlash:

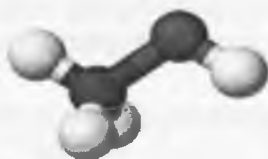
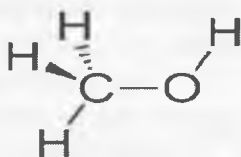
I dastlabki propan-propilen fraksiyasi; II ishlatilgan propan-propilen fraksiyasi; III propilenning dimer va trimerlari aralashmalari; IV propilen tetromerlari fraksiyasi; V og'ir polimerlar; VI polimer benzin; VII bug'; VIII suv.

Texnologik tarx
 Reaktordagi harorat - 180-230 °C
 Reaktordagi bosim - 75-85 kgk/sm²
 Xom ashyoning berilish tezligi - 1- 4 soat¹
 Katalizator sarfi - 0,09÷0,2 % (og'ir.)

16-§. Metanol ishlab chiqarish

Metanolning asosiy xossalari

Metanol yoki, ((CH₃OH) – boshqacha nomlari: *metil alkogol, metil spirti karbinol, yog'och spirti*) – o'ta zaharli, rangsiz suyuqlik bo'lib, 64,7°C da qaynaydi, suvda cheksiz eriydi, organik erituvchilar bilan istagancha aralashadi, oddiy bir atomli spirt, etil spirtinikiga o'xshash hidi bor.



16.1-jadval. Metanolning asosiy xossalari

Xossalari	
Molyar og'irligi	32,04 g/mol
Zichligi	0,7918 g/sm ³
Dinamik qovushqoqligi	5,9×10 ⁻⁴ Pa·sek
Suyuqlanish harorati	- 97 °C
Qaynash harorati	64,7 °C
Parchalanish harorati	320-380 °C
Chaqnash harorati	6 °C
Alangalanish harorati	13 °C
O'z-o'zidan alangalanishi	440 °C
Portlash chegarasi	6,98-35,5 %

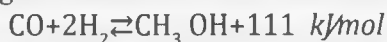
Metanol atseton, benzol va uglerod (IV)-xlorid bilan azeotrop aralashma hosil qiladi. Kuchsiz asos va yanada kuchsiz kislotalik xossalarini namoyon qiladi. Ishqoriy metallar bilan metil-litlar, kislotalar bilan efirlar hosil qiladi. 500–600 °Cda kumush, mis yoki ba’zi metallar oksidlari ishtirokida havo kislorodi bilan formaldegidgacha oksidlanadi, uglerod (II)-oksid va vodorod aralashmasi bilan etanol yoki boshqa spirtlarga aylanadi. Metanol sanoat miqyosida tabiiy gaz va neftni qayta ishlash korxona-lari chiqindilaridan olinadi.

Organik kimyoda metanol erituvchi sifatida ishlatiladi. Me-tanol gaz sanoatida muzlash haroratining pastligi va yaxshi eruvchanligi tufayli gidrat hosil bo’lishiga qarshi kurashda qo’l-laniladi. Metanol organik sintezda formaldegid, formalin, sirka kislotasi hamda efirlar (MUBE va DME singari), izopren va b. maqsadda ishlatiladi.

Uning asosiy qismi asosan karbamidoformaldegid va fenol-formaldegid, karbamid, melaminli va boshqa sintetik smolalarni olishda hamda so’nggi vaqtlarda yuqori mexanik mustahkamli-gi, kimyoviy chidamligi va qayta ishlashning osonligi bilan farq qiluvchi yangi plastik material-poliformaldegid olishda ishlati-ladigan polimer materiallar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Metanolning ishlatilishi. Dunyoda metanol ishlab chiqarishning yillik o’sishi 15%ni tashkil etadi. Vaholanki, 70-yil-larda metanolga kam ishlatiladigan mahsulot deb, qaralgan. Undan formal’degid, dimetiltereftalat, metilamin, dimetisulfat, dimetilformamid, melamin, metilasetat, metilakrilat metilme-takrilat, yuqori molekulyar spirtlar va boshqa ayrim mahsulot-lar olingan. Endilikda metanoldan benzin, dizel yoqilg’isining yengil fraksiyalari, sirka kislota va sirka aldegid, olefinlar, etilen va propilen, etilenglikol, vinilatsetat, etilbenzol, stirol kabi ko’p tonnali mahsulotlarni olish jarayonlari ishlab chiqilgan. Meta-nol oziq-ovqat mahsulotlari uchun xom ashyo bo’lib qoldi va yaqin kelajakda kimyo sanoatining eng muhim mahsuloti bo’lib qoladi.

Metanol sintezi. Metanolni birinchi marta R. Boyl 1661-yilda yog'ochni quruq haydash (havosiz muhitda) mahsulotlari tarkibida borligini aniqlagan. Uni faqatgina ikki yuzlikdan so'ngina, ya'ni 1834-yilda J.Dyuma va E.Peligolar toza holda ajratib olishdi. Uning nomi ham shundan kelib chiqib yog'och spirti deb atalgan. O'sha vaqtdayoq uning kimyoviy formulasi o'rganilgan! 1857-yilga kelib, Bertlo metilxloridni sovunlab metanol oldi. Birinchi marta u 1923-yilda Germaniyada sintez yo'li bilan chiqarila boshlandi. Metanol uglerod (II) oksidini gidrogenlash usuli bilan, ya'ni sintez-gazdan olinadi.

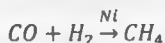


Sintez gaz metanni suv bug'i yordamida konversiyalab yoki, tabiiy gazni termooksidli krekninglab (bunda sintez gaz bilan bir vaqtda atsetilen ham hosil bo'ladi) olinadi.

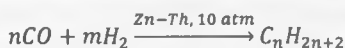
Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar



Uglerod oksidi va vodorod asosidagi sintezlar **XRONOLOGIYASI** 1908-yilda Orlovning Ni muhitidagi reaksiyasi:



1923-yilda sintetik uglevodorodlar olish reaksiyasi – Fischer-Tropsch sintezi:



1926-yilda metanol sintez qilishning Pixler usuli:

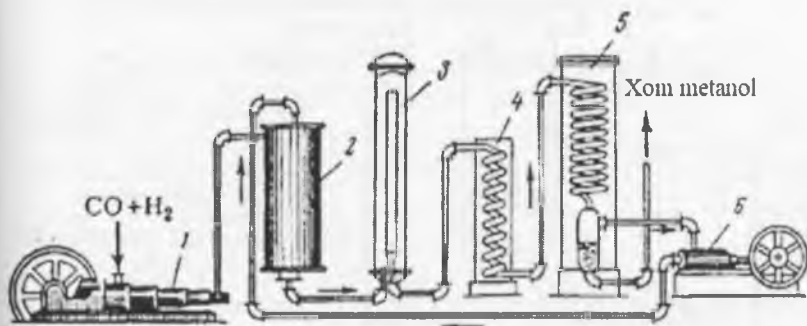


Metanol olishning bir qancha usullari mavjud:

- yog'och va ligninni quruq haydash;
- chumoli kislotasi tuzlarini termik parchalash;
- metandan metilxlorid olib, sovunlash orqali;
- metanni qisman oksidlab sintez gaz olish orqali.

Metanol ishlab chiqarish

Dastlab, sanoatda yog'ochni quruq haydab metanol olish usuli o'zlashtirilib, qisqa fursatlarda ahamiyatini yo'qotdi. Uning o'rniga metanolni uglerod monooksidi va vodorod asosida sintez qilish jarayoni 1923-yilda Germaniyaning BASF kompaniyasi tomonidan amalga oshirildi. Uglerod (II) oksidini gidrogenlash usuli bilan metanol sintez qilish jarayoni 10–35 MPa bosimda rux-xromli ($\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) katalizatorida 320–450°C haroratda amalga oshirildi. Keyinchalik rux, xrom va sh.k.lar bilan promotorlangan mis katalizatorlarida 200–300 °C harorat va 5–10 MPa bosimda metanol sintez qilishning Angliyada ishlab chiqilgan usuli keng ommalashdi.



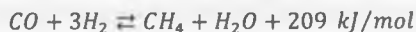
16.1-rasm. Sintetik metanol olish qurilmasi sxemasi:

1-kompressor; 2-aralashtirgich; 3-kontakt apparat;
4,5-sovutgichlar; 6-nasos.

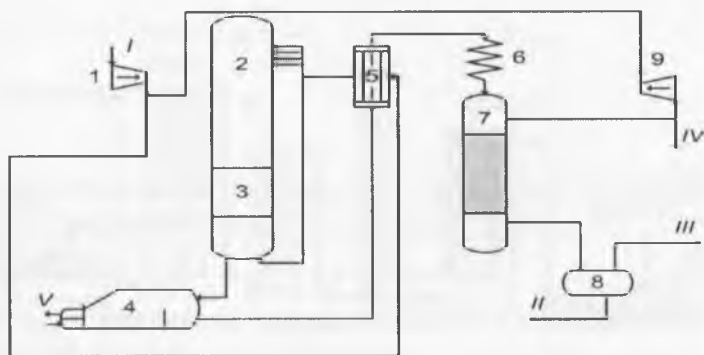
Metanol sintezi uchun CO va H_2 gazlarining 1:4 dan 1:8 gacha nisbatdagi aralashmasi olinadi. Jarayon 20-35 MPa bosim 370-420 °C haroratda rux-xromli katalizator ishtirokida olib boriladi.

Metanolning unumi 12-16% ni tashkil etadi (unchalik katta emas). Shu sababli, sintezning dastlabki gazlar aralashmasini ko'p marta sirkulyatsiyalash bilan amalga oshiriladi.

Jarayonning yonaki reaksiyalari:



Metanol sintezi fizik – kimyoviy sharoitlari va uni amalga oshirish va texnologik rasmiylashtirilishi bilan ammiak sinteziga o'xshaydi. Shuning uchun ko'pincha har ikkalasi ham bir korxonaning o'zida quriladi.



16.2-rasm. BASF kompaniyasining metanol sintez qilish texnologik tizimi: 1,9 – kompressor; 2 – reaktor; 3, 5 – rekuperativ issiqlik almashtirgichlar; 4 – qozon-utillashtirgich; 6 –havoli sovutkich; 7 – separator; 8 – yig'gich.
I dastlabki gaz; II metanolli xom ashyo; III erigan gazlar;
IV gazlar; V bug'.

Sanoatda ikki xil katalizatoridan foydalaniladi:

1) Rux-xromli ($8 \text{ ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$) u yuqori haroratga, kontakt zaharlariga chidamli, zaharlanganda ham yana qayta faollash mumkin. Selektivligi yuqori, oson regeneratsiyalanadi. Maqbul sharoit $370-400^\circ\text{C}$ harorat va $25-30 \text{ MPa}$ bosim.

2) Mis katalizatori faolligi juda yuqori biroq, kontakt zaharlariga va yuqori haroratga chidamsiz, qaytmas holda zaharlanaadi. Shu sababli bunday katalizatorli muhitda sintez 300°C harorat va 15 MPa bosimda amalga oshiriladi.

Reaksiya jarayonida metanolning hosil bo'lishi reaksiya aralashma hajmining kamayishi bilan boradi, shuning uchun Le - Shatel'e prinsipiga muvofiq sistemada bosimning ortishi muvozanatining spirt hosil bo'lishi tomonga siljishiga hamda qo'shimcha reaksiyalarning borishi kamayishiga olib keladi.

16.2-jadval.

Nomdor katalizator ishlab chiqaruvchilar

Tavsifi	BASF	Lurgi	ICI
tarkibi, %	24,5 - Cu 30,4 - ZnO 1,4 - Cr	55-65 - CuO 25-35 - ZnO 5-12 - Cr_2O_3	24 - CuO 38 - ZnO 37,6 - Al_2O_3 0,1 - Na ₂ O
Sharoit:			
T,	505	525	500
Bosim, Mpa	5	10	5
Unumdorlik, kg/l-soat	0,76	2,28	0,7

Reaksiya ekzotermik bo'lganligidan haroratning ko'tarilishi muvozanatni chapga siljitadi va sintez-gazning metanolga aylanish darajasini kamaytiradi. Shu bilan bir qatorda past haroratda muvozanat metanol hosil bo'lishi tomonga kuchli siljiydi-yu ammo, metanolning sintezlanish tezligi juda sust bo'ladi hamda bunday sharoitda sintezni tezlatuvchi katalizator ham hozircha ma'lum emas. Shuning uchun ham sanoatda jarayon juda kichik harorat ($20-30^\circ\text{S}$) intervalida olib boriladi. Sanoatda gazlar

aralashmasini siqish uchun zarur bo'ladigan energiya sarfini kamaytirish uchun jarayon odatda 20–35 MPa bosimida olib boriladi.

16.3-jadval. Uglrod oksidi va vodorod asosidagi sintez

Jarayon	Katalizator	Katalizator tashuvchisi	Harorat,	Bosim,	mahsulot
Metan sintezi	Ni	ThO ₂ yoki, MgO	250–500	0,1	metan
Metanol sintezi	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO	–	200–400	5–30	metanol
Yuqori spirtlar sintezi	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al ₂ O ₃ , NaOH	180–220, 380–490	1–3, 15–25	metanol va yuqori spirtlar

Amalda eng optimal sharoit yaratilganida ham gazlar aralashmasida reaktor orqali bir marta o'tganida hosil bo'ladigan metanolning unumi bo'ladi. Shu boisdan dastlabki gazlar aralashmasida hosil bo'lgan metanol ajratib olinadi-da, reaksiyaga kirishmay qolgan gazlar yana qayta reaktorga kiritiladi, ya'ni bir necha bor sirkulyatsiya qilinadi, unum 84–87% gacha chiqariladi.



b)

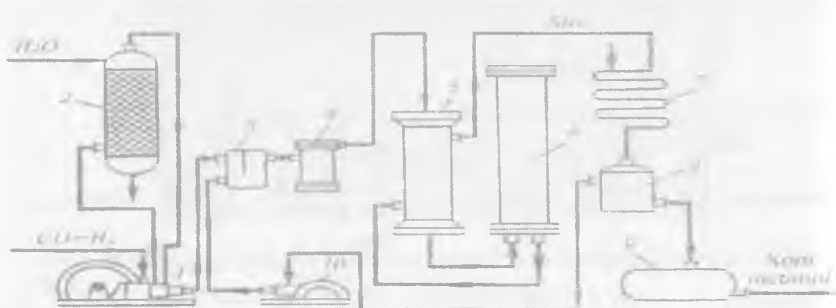


16.3-rasm. **Metanol olishning soddalashtirilgan sxemasi:**

a) *prinsipial sxema*; b) *blokli sxema*.

Metanol ishlab chiqarishning texnologik tizimiga (16.4-rasm) oltingugurtli birikmalardan tozalangan dastlabki gazlar aralashmasi besh bosqichli kompressorda 1 dan 25 MPa gacha siqiladi. Uchinchi va to'rtinchi bosqichlar oralig'ida gaz nasadkali skrubberda 2 CO₂ dan tozalash uchun 3 MPa bosim ostida suv bilan yuviladi. Kompressorning beshinchi bosqichidan chiqqan siqilgan gaz aralashtirgichdan 3 moylardan tozalash maqsadida fil'trga 4 yuboriladi. So'ngra gazlar aralashmasi issiqalmashtirgichning 5 quvurlar oralig'idagi bo'shlig'i orqali o'tkaziladi, u yerda chiqib ketuvchi kontakt gazlari bilan 220 °S gacha qizib sintez kolonnasiga 6 kiradi. Kolonnaning balandligi 12-18 m, ichki diametri 0,8 – 1,2 m, devorining qalinligi 0,04-0,1 m. Uglerod (II) oksidi uglerodli po'lat bilan birga temir pentakarbonlini (Fe(CO)₅) hosil qilib, po'latni yemiradi, natijada qo'shimcha reaksiyalar kuchayadi. Shuning uchun kolonnaning ichi va ba'zi bir qismlari qizil mis bilan qoplanadi yoki ligerlangan po'latdan yasaladi.

Kolonnadan chiqqan gazlar aralashmasi issiqalmashtirgichning quvurlari ichidan o'tib ancha soviydi va kondensator 7 to'liq sovib hosil bo'lgan "xom" spirt kondensatlanadi va separator 8 reaksiyaga kirishmay qolgan gazlardan ajralib yig'gichga tushadi, gazlar esa kompressor orqali surib olinadi-da, aylanma gazarashtirgichda toza sintez gaz bilan qo'shiladi. Shu yerda sikl qo'shiladi.



**16.4-rasm. Sintez gaz asosida metanol olish qurilmasi
texnologik sxemasi:**

1-kompressor; 2-skrubber; 3-aralashtirgich; 4-filtr; 5-issiqlik
almashtirgich; 6-sintez kolonnasi; 7-kondensator; 8-separator;
9-xom metanol sig'imi; 10-sirkulyatsion kompressor.

"Xom" 92-93 % spirt bo'lib, tozalab rektifikatsiyalangach
99,5-99,7% toza metanol olinadi. 1 t metanol olish uchun 700
 m^3 CO, 1400-2000 m^3 H_2 sarflanadi. Unum nazariy hisobning
84-87 % ni tashkil etadi.

17-§. Gazlardan sintetik suyuq yoqilg'ilar ishlab chiqarish

GTL texnologiyasining rivojlanish bosqichlari

Dunyo miqyosida motor yoqilg'isiga va uning sifatiga bo'lgan
talabning doimiy oshishi hamda neft zaxiralarining kamayib bo-
rayotgani uglevodorodli xom ashyolarni qayta ishlash jarayonla-
rini loyihalovchilar tomonidan qayta ishlash sxemasini ixcham-
lashtirish va takomillashtirishning istiqbolli yo'llarini topishni
taqozo qilmoqda. Hozirgi davrda eng zamonaviy va istiqbolli
texnologiyalardan biri bu - "GTL" (Gas to Liquids-gazdan suyuq-
likka) hisoblanadi. Metanni suyuq uglevodorodlarga aylantirish
jarayonida manba sifatida metan gazi va qattiq yoqilg'i (ko'mir),

tabiiy gazdan va yo'ldosh neft gazlaridan erkin holatda foydalanish mumkin.

Fisher-Tropsh nomi bilan mashhur VIII guruh metallarini saqlagan katalizatorlar ishtirokida CO va H₂ dan uglevodorodlarni sintezlash neft bo'lmagan xom ashyo (ko'mir, tabiiy gaz, biomassa) asosida sun'iy suyuq yoqilg'i va qimmatli kimyoviy birikmalar olish jarayonlaridan biridir. Neft bo'lmagan xom ashyodan (ko'mir yoki biomassani gidrogenlash, ko'mirni yarim kosk yoki pirolizlash) uglevodorod aralashmalarini olishning boshqa usullari bo'lsa-da, Fisher-Tropsh jarayonining rivojlaniishi uning muhim ekanligini tasdiqlaydi, bu esa katta xom ashyo zaxirasidan kelib chiqib aniqlanadi (energetik ekvivalentda yerda ko'mir zaxirasi neft zaxirasidan bir necha baravar ko'p).

Bu jarayonning rivoji CO va H₂ dan nafaqat suyuq yoqilg'i, balki neftkimyo sanoati mahsulotlari: etilen, propilen, butilen, -olefinlar, aromatik uglevodorodlar, kislorod saqlagan birikmalar olish mumkinligi bilan ham muhim.

Zamonaviy neftkimyo sanoatida Fisher-Tropsh selektiv sintezini amalga oshirishga katta e'tibor qaratilgan, xususan, tar-moqlanmagan alkanlar C₁₁-C₁₈ sinteziga, izoalkanlar C₅-C₁₀, chiziqli qattiq parafinlar, shundan kelib chiqib Fisher-Tropsh sintezining rivojlanishidagi asosiy masalalardan biri yuqori faollikka va barqarorlikka bundan tashqari ba'zi mahsulotlarga nisbatan yuqori tanlovchanlikka ega katalizatorlar ishlab chiqishdir.

Hozirgi kunda "GTL" bo'yicha ishlab chiqarish loyihalarning katta qismi Yaqin Sharq mamlakatlariga to'g'ri keladi, ularga ajratilgan umumiy investitsiyalar 2 mlrd.ga yaqin: ikkinchi va uchinchi o'rinda Lotin Amerikasi va Sharqiy Osiyo davlatlari turadi (1 mlrd.doll).

Xalqaro energiya agentligi (Energy International Agency) istiqbolni belgilashiga muvofiq 2018-2020 yillarda Yaqin Sharq davlatlarida "GTL" loyihasining vositalariga qo'yilgan mablag' bo'yicha sezilarli ko'rsatgichda oldinga o'tgan va bu ko'rsatgich

8 mlrd.dollardan oshadi. Yaqin Sharq davlatlarining 2021-2030 yillardagi investitsiyasi 12 mlrd.doll yetkaziladi. Janubiy-Sharqiy Osiyo, Afrika va Lotin Amerikasi davlatlarining investitsiya mablag'larini kiritishi 7 mlrd.ga yetkaziladi.

Qatar sintetik suyuqlik yoqilg'isi bozorida yetakchilikni egallashga intilmoqda. Qatarda birinchi Oryx - "GTL" 2006-yilda ishga tushdi. Hozir Qatarda sintetik suyuq yoqilg'i (SSY) ishlab chiqarish 800 ming.barr/kunga yetadi.

Malayziyaning Bintulu shahrida Sheel texnologiyasi asosida (Sheel (72%), Mitsubishi Diamond Gas Holdings (14%), Petronas (7%) va Sarawak (7%) konsorsium tarkibida) 1993-yilda ishga tushdi SSYsini ishlab chiqarish zavodi 1997-yilgacha ishlatilgan va avariya sababli ishlab chiqarish to'xtatilgan. Qurilma 2000-yil aprelda rekonstruksiya va modernizatsiya qilingan, uning quvvati 12,5 dan 14,5 *ming.barr/kunga* oshirilgandan so'ng mahsulot to'liq eksportga yo'naltirilgan.

Sintetik yoqilg'i ishlab chiqarish - GTL jarayonida sintetik neft va dizel yoqilg'isi hamda nafta, surkov moylari, parafinlar ishlab chiqariladi.

Sintetik yoqilg'ilarni ishlab chiqarish turdosh usullardagiga nisbatan qimmat turadi. Shunga qaramasdan ba'zi kompaniyalarda shu sohada tadqiqotlar olib borilgan. GTL bozorda Sasol, *Royal Dutch/Sheel, Exxon Mobil, Conoco Phillips, BP, Chevron Texaco, EurOil Ltd.*

Sintetik suyuqlik yoqilg'isini ishlab chiqarish dastlab Janubiy Afrika Respublikasining (JAR) Sasol kompaniyasi tomonidan amalga oshirilgan. JARda ko'mir xom ashyosi asosida sintetik neft mahsuloti olish qurilmalari 1955-yilda Sasolburg shahrida, 1980-yilda Secunda shahrida ishga tushgan. 2004-yilda qurilma ko'mirni qayta ishlashdan tabiiy gazga o'tkazilgan. Shu maqsadda yirik gaz uzatish tarmog'i barpo etilgan. Hozirgi vaqtda Sasolburgda qurilma to'liq gazga o'tkazilgan, Sekund shahridagi qurilma esa 3% hajmidagi gazga o'tkazilgan.

Hozirgi kunda "GTL" bo'yicha ishlab chiqarish loyihalarining katta qismi Yaqin Sharq mamlakatlariga to'g'ri keladi, ularga

ajratilgan umumiy investitsiyalar 2 mlrd.ga yaqin: ikkinchi va uchinchi o'rinda Lotin Amerikasi va Sharqiy Osiyo davlatlari turadi (1 mlrd.doll).

GTL texnologiyasining afzalliklari

Tabiiy gaz va neftning yo'ldosh gazlarini GTL texnologiyasi bo'yicha qayta ishlash quyidagi to'rt bosqichdan iborat:

1. Xom ashyo gaz va havoni tozalash va tayyorlash;
2. Gaz xom ashyosi konversiyasi;
3. Fisher-Tropsch reaktorida sintez gazdan sintetik neft olish;
4. Sintetik neftni gidrokrekinglab, keng assortimentli mahsulotlar olish.

Hozirgi vaqtda har xil kompaniyalar tomonidan gazlarni utilitatsiya qilish hamda neftning tarkibidagi yo'ldosh gazlarni va suyultirilgan tabiiy gazlarni olish bo'yicha zamonaviy dasturlar ishlab chiqilmoqda. Mahsulotlarni qayta ishlash asosida suyultirilgan gazlarni (propan – butan aralashmasini) gazsimon metan hamda suyultirilgan gazni olish mumkin.

O'zbekistonda loyiha qiymati deyarli 4 milliard dollarni tashkil etadigan yiliga 3,5 milliard kub metr tozalangan metan gazidan "Sasol" texnologiyasi asosida sintetik suyuq yoqilg'i olish korxonasida jahon sifat me'yorlariga javob beruvchi transport, aviatsiya va qishloq xo'jaligi uchun yuqori sifatli yoqilg'i kuniga 37 ming barrel mahsulot – (GTL dizeli, kerosini, naftasi va suyultirilgan uglevodorod gazi) ishlab chiqariladi.

Tabiiy gazni utillashtirishning muqobil texnologiyalari:

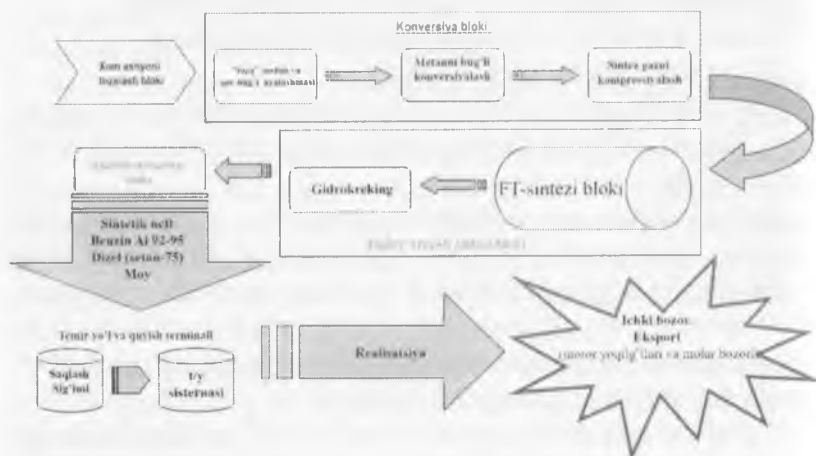
- Suyultirilgan tabiiy gaz (STG);
- Metanol (*metil spirti*);
- Texnik uglerod (*saja*);
- FT-process asosidagi Gas-to-Liquid.

GTL texnologiyasi yutuqlari:

- Yuqori sifati sintetik neftning olinishi;
- Olinadigan sintetik yoqilg'ining yuqori sifatliiligi;
- *Oktan soni 95 gacha, (92 o'rniga);*

- Setan soni – 75 gacha, (55 oʻrniga);
- poliaromatik uglevodorodlar – 0,1% (6 % oʻrniga);
- Oltingugurt miqdori – <1 ppm (15 ppm oʻrniga);
- Zichligi 765 kg/m³ (anʼanaviyda 835).

GTL bozori–sifatli motor yoqilgʻisining yangi bozori!



17.1-rasm. GTL texnologiyasining prinsipial sxemasi.

17.1-jadval.

GTL sanoat qurilmalari

Loyiha	Ishti- rokchi	Joyi	Texno- logiya	Unum- dorligi (ming tonna/ sutka)	Loyiha ishga tushgan vaqti
Sasol I	Sasol	SasolBurg, IAR	CTL	1	1955 (1993)
Sasol II	Sasol	Secunda, IAR	CTL	10,5-11	1980 (1998)
Sasol III	Sasol	Secunda, IAR	CTL	10,5-11	1982 (1998)
MossGas	Petro SA	Mossel Bav, IAR	GTL	6-6,5	1987
Bintulu	Royal	Bintulu, Malayziya	GTL	1,7	1993
	Dutch/ Shell				
Oryx	Sasol, QP	Qatar	GTL	5	2006

GTL texnologiyasi quyidagi afzalliklarga ega:

1. Olingan har xil turdagi eng so'nggi mahsulotlarga o'tishda yuqori egiluvchanlik va samaradorlikka (vodorod, metanol, DME, DMM, polietilen, polipropilen, sintetik yoqilg'i, benzin) erishiladi.

2. Asosiy texnologiya uchun tabiiy gaz kam sarflanadi.

3. Asosiy jihozlarga sarflanadigan metall hajmining kamligi.

4. Katalizatorlarni almashtirish va orqaga qaytishining sodaligi uning samaradorligini ta'minlaydi.

5. Ishlab chiqarishda kislorodga bo'lgan talabning mavjud emasligi.

6. Ikkilamchi resurslarni ichki utilizatsiya qilish darajasining yuqoriligi.

Texnologiya afzalliklari quyidagilar sanaladi:

GTL texnologiyasi bo'yicha olingan motor yoqilg'ilari an'anaviy yoqilg'lardan anchayin ekologik sanaladi.

Qurilmaning mobilligi va ularning transportirovkasi osonlashishi va arzonlashishi barpo etish xarajatlarini kamaytirib, uzoq va yetish qiyin konlarda ham foydalanish imkonini beradi;

Loyihalanadigan qurilma elektr energiyasini o'zi ishlab chiqarishi bois, konga qadar elektr tarmog'ini o'tkazish zaruriyati chetga suriladi;

Mahsulotni diversifikatsiyalash imkoniyati tez-tez o'zgaruvchan motor yoqilg'isi narxining texnologik qamrashga sezgirligi bilan bog'liq tavakkalni kamaytiradi va shu kabilar.

Atrof-muhitga kam salbiy ta'sir ko'rsatuvchi, yuqori sifatli yoqilg'i ishlab chiqarish hamda yurtimizda transport sohasi uchun toza ekologik kelajak ta'minlash maqsadida barpo etilayotgan ekologik toza energoresurslar ishlatiladigan kelajak sari "OLTIN YO'L GTL" loyihasi – jonajon diyorimiz iqtisodiyotining o'sishi va rivojlanishiga o'z hissasini qo'shuvchi GTL yo'nalishida faoliyat yuritayotgan dunyodagi eng ilg'or korxonalardan biri bo'lishi shubhasiz.

GTL texnologiyasi bo'yicha sintetik suyuq yoqilg'ilar ishlab chiqarish

Yoqilg'i sanoatida so'nggi yillarda tiklanadigan xom ashyo turlaridan spirtli qo'shimchalar ishlab chiqarish katta qiziqish uyg'otadi. Tarkibida spirt va efirlar saqllovchi oksigenatli yoqilg'ilar – spirt-benzinli yoqilg'i kompozitsiyalari ishlab chiqarilishi, yoqilg'ilarning ekspluatatsion va ekologik xususiyatlarini yaxshilash bilan birga tovar yoqilg'ilar ishlab chiqarishda xom ashyo resurslarining tejalishiga olib keladi. AQShda va Kaliforniya shtatida benzinning maxsus turi, 5–15% metil-uchlamchi butil efiri (MUBE) qo'shimchasidan iborat bo'lgan yoqilg'ilar ishlab chiqarila boshlandi. MUBeli benzin ishlab chiqarila boshlangach neftni qayta ishlash zavodlarining infrastrukturasi asta-sekin ixchamlasha boshladi. Bu esa muqobil yoqilg'ilar ishlab chiqarish sanoatining vujudga kelishiga asos bo'ldi.

“Muqobil yoqilg'i” tushunchasi neftdan olinmagan yoqilg'ilarga xosdir. Suyuq yoqilg'ini ishlab chiqarish ikkita yo'nalish bo'yicha sinflanadi:

- 1) muqobil benzin;
- 2) muqobil dizel yoqilg'i.

Muqobil benzin ishlab chiqarish sanoatini uchta yo'nalishga ajratish mumkin:

1. Ko'mirdan benzin (CTL – coal to liquid).
2. Gazdan sintetik yoqilg'i (GTL – gas to liquid);
3. Etanol.

Ko'mirdan olingan benzinning sifati yuqori emas, u past oktan soniga ega. Dizel fratsiyalarni ham olish mumkin. Keyinchalik olingan mahsulotlar gidrokrekinga uchratiladi.

Etanol benzinli dvigatellar uchun bevosita yoqilg'i bo'lishi mumkin hamda avtomobil benzinining komponentiga qo'shimcha sifatida ishlatilishi mumkin. Etanolni motor yoqilg'isi sifatida birinchilardan bo'lib, G. Ford qo'llashni boshlagan, u 1880-yilda etanolida ishlaydigan avtomobil (Model T)ni ixtiro qilgan. Uzoq vaqt davomida qimmatligi hamda yuqori gidroskopikligi va ye-

tarli quvvatga ega emasligi tufayli etil spirti yoqilg'i komponenti sifatida qo'llanilmadi.

Gazdan benzin olish jarayoni (GTL) asosida sintez – gazni olish bilan metanni oksidlash reaksiyasi va sintez – gazni suyuq yoqilg'iga qayta ishlash yotadi. GTL texnologiyasini qo'llash u yoki bu sabablarga ko'ra bozorga chiqarib bo'lmaydigan gaz resurslarini foydali ishlatish uchun maqsadga muvofiqdir. Odatda, bu jarayon yirik gaz konlarida va yuqori gaz olish neft konlarida yo'ldosh neft gazlarini foydali ishlatishda qo'llaniladi.

Hozirgi davrda resurs va energiya tejamkor texnologiyalarni qo'llab, avtomobil yoqilg'ilarini ishlab chiqarishning eng zamonaviy va istiqbolli texnologiyalardan biri bu – "GTL" (Gas to Liquids-gazdan suyuqlikka) hisoblanadi. Metanni suyuq uglevodorodlarga aylantirish jarayonida manba sifatida metan gazi va qattiq yoqilg'i (ko'mir), tabiiy gazdan va yo'ldosh neft gazlaridan erkin holatda foydalanish mumkin.

O'zbekistonda loyiha qiymati deyarli 4 milliard dollarni tashkil etadigan, yiliga 3,5 milliard kub metr tozalangan metan gazidan "Sasol" texnologiyasi asosida sintetik suyuq yoqilg'i olish korxonasida jahon sifat me'yorlariga javob beruvchi transport, aviatsiya va qishloq xo'jaligi uchun yuqori sifatli yoqilg'i kuniga 37 ming barrel mahsulot – (GTL dizeli, kerosini, naftasi va suyultirilgan uglevodorod gazi) ishlab chiqariladi.

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

Mazkur siyosatning huquqiy asoslari ijtimoiy-iqtisodiy rivojlanishni jadallashtirish, xalqning turmush darajasi va daromadlarini oshirish uchun har bir hududning tabiiy, mineral xom ashyo, sanoat, qishloq xo'jaligi, turistik va mehnat salohiyatidan kompleks va samarali foydalanishni ta'minlash kabi vazifalar

O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustuvor yo'nalishi bo'yicha Harakatlar strategiyasining III bo'lim «Iqtisodiyotni rivojlantirish va liberallashtirishning ustuvor yo'nalishlari»da o'z aksini topgan.

Neft mahsulotlari bozori talabi ehtiyojlari va sifat ko'rsatkichlari asosida keng ko'lamda ishlab chiqariladigan tovar mahsulotlari – benzin, dizel va qozonxona yoqilg'isi, surkov moylarining ancha qismi neftni qayta ishlash zavodlarining turli qurilmalarida ishlab chiqariladigan komponentlarni aralashtirib (kompaundirlab) tayyorlanadi. Shunga ko'ra, tovar benzin neftni qayta ishlashning turli jarayonlaridagi benzin fraksiyalarini aralashtirib, unga tayyor mahsulot xossalarini yaxshilovchi qo'shilma va qo'ndirmalar kiritish orqali tayyorlanadi. Komponentlar, qo'shilma va qo'ndirmalarni aralashtirib kerakli sifatdagi tovar mahsulot tayyorlanadi. Tovar avtomobil benzini tayyorlashda ishlatiladigan komponentlarning miqdori va sifati bir-biridan keskin farq qiladi. Ular: butan, katalitik kreking benzini, riformat, alkilat, izomerizat, qo'ndirma, kislorod saqlovchi birikmalar, gaz benzini, gidrojarayonlar benzini, to'g'ri haydalgan benzin, kokslash hamda termik kreng benzini va shu kabilar. Tovar yoqilg'ini tayyorlashda foydalaniladigan bazaviy komponentlar va qo'shilmalarning tanlovi, avvalo, ichki imkoniyatlarga asoslanadi.

Respublikamizda neft va gaz sanoatida yangi turdagi yoqilg'i mahsulotlarini olish borasida ilmiy va amaliy natijalarga erishilib, neft mahsulotlarini ishlab chiqarish va qayta ishlash jarayonlarini jadallashtirishning noan'anaviy usullarini ishlab chiqarish jarayonlariga tatbiq qilish, benzin yoqilg'isining fizik-kimyoviy, ekologik va ekspluatatsion xossalarini yaxshilash, uning tarkibidagi aromatik uglevodorodlar, xususan, benzol miqdorini kamaytirish borasida anchayin tadqiqotlar amalga oshirilgan.

Olib borilgan tadqiqotlar nafaqat yoqilg'ining ekspluatatsion va ekologik xususiyatlarini yaxshilashga, balki ishlab chiqarish jarayonlari chiqindilarini ikkilamchi xom ashyo sifatida qo'l-

lab, bazaviy komponent va ekspluatatsion xususiyatlariga ta'sir etuvchi qo'shilma va qo'ndirma olishga ham yo'naltirilgan.

GTL texnologiyasi bo'yicha sintetik yoqilg'i ishlab chiqarish qurilmasi to'rtta blok: xom ashyoni tozalash bloki, konversiya bloki, sintez bloki va rektifikatsiyalash bloklaridan iborat.

Sintetik yoqilg'i olish jarayoni sxemadagi ketma-ketlik asosida gazli xom ashyo keraksiz qo'shimchalardan tozalangach, metan suv bug'i ishtirokida konversiyalanadi. Sintez gazlari tozalab, siqilgan holda Fisher-Tropsch sintez blokiga sintetik neft sintez qilish uchun uzatiladi. Qurilmaning sintez blokida olingan sintetik neft gidrokrekinglanadi. Rektifikatsiyalash blokida sintetik neft suyultirilgan gazlar, nafta, avia kerosin va dizelga ajratiladi.

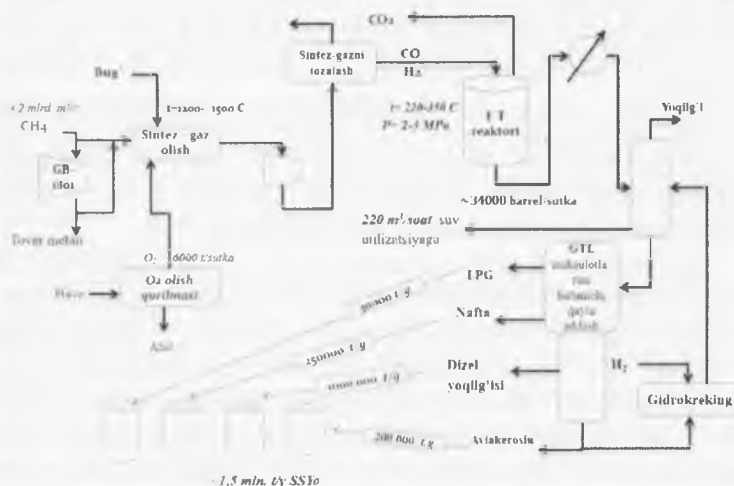
Ishlangan texnologiya asosida sintez-gazni ishlab chiqarish uchun asosiy tugun sifatida yuqori energiya kuchlanishiga ega bo'lgan termik konversiya agregati xizmat qiladi, issiqlik almashtiruvchi jihozlarning samarali zamonaviy texnik yechimlarini yaratish va birinchi navbatda mikrokanalli texnologiyani ta'minlaydi.

Sintez gaz asosida kechuvchi jarayonni takomillashtirishni yana davom ettirish mumkin, lekin muhandislik jihozlashda yangi muammolar kelib chiqadi, ya'ni issiqlikni samarali chiqarib yuborish sxemasini ishlab chiqish zarur bo'ladi.

Tadqiqotchilar kutilmaganda reaksiya mexanizmini nazariy jihatdan tadqiqotlash asosida texnologik yechimini topishgan.

Bunday holatda metanol tizimdan to'xtovsiz ravishda chiqarib turiladi, ya'ni termodinamik holat birinchi reaksiyani chegaralashdan to'xtadi. Demak, metanoldan benzinni sintez qilishdan ko'ra dimetilefirini olish yanada soddaroq va uni sintez qilib benzin olish osonroq. Bundan ko'rinib turibdiki, amaldagi jarayonlar asosida sintez-gazni qayta ishlagandan ko'ra minimum ikki bosqichda muqobil usulda sintez-gazni qayta ishlash osonroq. DME ni ekologik toza dizel yoqilg'isi, maishiy gaz yoqilg'isi va raqobatli suyultirilgan neft gazi ekanligi olimlar tomonidan kashf qilingan.

“GTL” texnologiyasidan tijoratda foydalanish ikkita asosiy omillarga bog‘liq: gazni qayta ishlash zavodi qurilishi uchun kerakli neftga qo‘yilgan baho va investitsiyaning hajmi.



17.2-rasm. GTL texnologiyasining texnologik sxemasi.

So'nggi yillarda "xom" mahsulotlarni qayta ishlash texnologiyasida o'zgarishlar sodir bo'lgan. Buning asosiy sababi, jahon-

dagi iqtisodiy krizisga bog'liq bo'lib, neft qazib olishning Yaqin Sharq davlatlarida qisqarishi, uning bahosi yuqoriligi, iqtisodiy depressiya va yoqilg'i neftga bo'lgan talabning kamayganligi va transport yoqilg'isiga bo'lgan talabning oshganligi. Hozirgi davrga kelib "yengil neftga" bo'lgan talabning oshganligi sababli, distillyatorlarning chiqishini kuchaytirish orqali yengil fraksiyalar olish va yoqilg'i neftga bo'lgan ishlab chiqarishni kamaytirish va uning o'rniga sintetik suyuqlik yoqilg'isini ishlab chiqarishni oshirish masalasi o'rtaga qo'yilgan. Suyultirilgan gazni olish jihatidan yengil kreking jarayonida yengil gazlar (propan va butan) chiqishini kuchaytiradi, kam to'yingan mahsulot hisoblanaadi, tarkibida katta miqdordagi propilen va butilenlar bo'ladi.

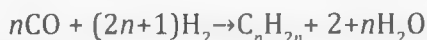
CO va H₂ (sintez gazdan)dan uglevodorodlar hosil bo'lishi ko'p sonli ketma-ket va parallel o'zgarishlarni o'z ichiga olgan murakkab katalitik jarayon. Jarayon normal va yuqori bosimda VIII guruh metallari (asosan Fe, Co, Ru) asosidagi katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi.

Fisher-tropsh sinteziga uglerod oksidining qaytaruvchi oligomerizatsiyasi deb qarash mumkin:



Umumiy holatda oxirgi mahsulotlar alkanlar, alkenlar va kislorod saqlagan birikmalardir. Bunda oligomerizatsiyadagi kabi har xil molekular massaga ega mahsulotlarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi.

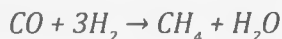
CO va H₂ sintezida mahsulot tarkibi katalizatorlar tabiati bilan aniqlanadi. Shunday qilib temir katalizatorlarda 25-30 atm. bosim va 230-240 °S temperaturada asosan olefinlar hosil bo'ladi. Ruteniy katalizatorlarida 100-1000 atm bosim va 120-130 °S temperaturada molekular massasi 100000 gacha bo'lgan polimetilen hosil bo'ladi. CO va H₂ dan uglevodorodlar sintezidagi eng perspektivali katalizatorlar kobalt sistemalaridir. Ular 1-30 atm bosim va 120-130 °S temperaturada chiziqli alkanlarni selektiv olish imkonini beradi:



Suyuq uglevodorodlarning maksimal unumi $1 \text{ nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ aralashmasidan 208,5 gr ni tashkil etadi.

CO va H_2 dan uglevodorodlar sintezining yo'ldosh reaksiyasi quyidagilar:

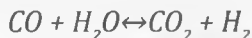
a) uglerod oksidining metangacha gidrogenlanishi:



b) CO ning disproporsiya reaksiyasi (Bell-Buduar reaksiyasi):



v) suv gazining muvozanati:



CO va H_2 dan parafinlar sintezlanishidagi haroratlar intervalida ikkilamchi jarayonlar kechishi mumkin: quyi alkanlar va spirtlar hosil bo'lishi, alkenlar gidrogenlanishi, spirtlarning degidrogenlanishi, birlamchi alkanlarning qisman gidrokreking jarayoni, vodorodning qayta taqsimlanishi va boshqalar.

CO va H_2 dan atsetilendan tashqari har qanday turdagi va tuzilishdagi, molekular massadagi, uglevodorodlar termodinamik nuqtai nazardan hosil bo'lishi mumkin. 50-350 °S temperatura oralig'ida ko'proq metan hosil bo'ladi. Normal alkanlar hosil bo'lish ehtimoli kamayadi, normal alkenlar hosil bo'lish ehtimoli esa zanjir uzayishi bilan ortadi. Sistemadagi umumiy bosim ortishi og'ir mahsulotlar hosil bo'lishiga sabab bo'ladi, sintez gazdagi vodorodning parsial bosimi ortishi esa alkanlar hosil bo'lishiga olib keladi. n -alkanlar/izo-alkanlar muvozanat nisbati hosil bo'lgan mahsulotlar zanjirining uzayishi bilan 1:1 dan (butanlar uchun) 19:3 gacha (nonanlar uchun) ortadi.

Aytish joizki, CO va H_2 dan uglevodorodlar sintezidagi mahsulotlarning haqiqiy tarkibi muvozanat holatidagi tarkibdan ancha farq qiladi. Fisher-Tropsch sintezi kinetik (borish tezligi) boshqarish mumkin bo'lgan jarayondir va mahsulotlarning qayta taqsimlanishiga katalizator tabiati va sintez muhiti ta'sir ko'rsatadi.

CO va H_2 dan uglevodorodlar sintezi haqidagi birinchi ishlar XX asr boshida paydo bo'lganiga qaramay CO va H_2 dan uglevodorodlar hosil bo'lish mexanizmi haqidagi bahslar hozirgi kungacha to'xtamagan. Bu masala bo'yicha umumiy qarorning yo'qligi CO va H_2 dan uglevodorodlar sintezining ko'p sonli ketma-ket va parallel o'zgarishlarni o'z ichiga olgan murakkab katalitik jarayonli ekanligidandir.

CO va H_2 aralashmasining katalizator ishtirokidagi har xil gomologik qatorlardan iborat birikmalarning keng doirasiga olib keladigan kimyoviy o'zgarishlari katalitik va polimerizatsiya bosqichlarini o'z ichiga olgan mexanizm orqali amalga oshiriladi. Asosiy bosqichlar:

- 1) katalizator yuzasida reagentlar adsorbiyasi;
- 2) aktiv zarrachalar hosil bo'lishi;
- 3) uglevodorod zanjirining o'sishi;
- 4) zanjirning uzilishi;
- 5) katalizator yuzasidan mahsulotlar desorbsiyasi;
- 6) katalizator yuzasida mahsulotlarning ikkilamchi adsorbsiyasi;
- 7) ikkilamchi reaksiyalar.

Ayniqsa, qattiq talablar oltingugurtning tarkibiga qo'yilmoqda, chunki yoqilg'ining to'liq yonishiga yordam beradigan va yoqilgan gazlardagi zararli aralashmalarni neytrallashtirishda, azot oksidini neytrallashtirishga yordam beruvchi katalizatorlarni zaharlaydi.

Sintetik neftda azot va oltingugurtning tarkibi ikki martaga kam va ko'rsatilgan neftdan dizel fraksiyasi bo'yicha 5-10 % ga

yuqori turadi. O'zining xossasi va tarkibi bo'yicha sintetik neft barqaror gaz kondensatiga yaqin turadi.

"GTL" jarayonlarini istiqbolli rivojlantirish va ishlab chiqarishga tatbiq qilish bo'yicha quyidagi xulosalarni berish mumkin:

- 2012-2020 yillar davrida neft qazib olish ko'rsatgichi pasayishi hamda bir vaqtda motor yoqilg'isiga bo'lgan talabning oshishi;

- ekologik muammo masalalarining yechimini topish uchun motor yoqilg'isiga nisbatan talabning qattiq qo'yilishi;

- uzoqda joylashgan qiyin boriladigan tabiiy gaz konlarida, transport infratuzilmasidan holi bo'lgan va iste'mol tumanidan uzoqdagi joylarda ishlatish;

- "GTL" texnologiyadan foydalanish mumkin bo'lgan kam debitli va past bosimli tabiiy gaz konlarida kichik tonnajli korxonalarni joylashtirish;

- o'zi orqali xom neftni katta miqdorda olib chiqib ketadigan konlarda yo'ldosh neft gazini utilizatsiya qilish iste'moli sifatida foydalanish mumkin.

Adabiyotlar ro'yxati

1. Нурмухамедов Ҳ.С. таҳр. ост. Газларни қайта ишлаш технологияси, жараён ва қурилмалари. – Т.: FAN VA TECHNOLOGIYA, 2016. 856 б.

2. В.И. Мурин и др. Переработки природного газа и конденсата: Справочник: В2 ч. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. Ч.1.– 517с.

3. В.М. Мишин. Переработка природного газа и конденсата: учебник.-М.: Академия, 1999. 448с.

4. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жағфаров Ф.Г. Газохимия часть I. Первичная переработка углеводородных газов. Москва, 2004. 243 с.

5. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата-М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. – 596 с.

6. Fundamentals of natural gas processing / A. J. Kidnay, W. R. Parrish, D. G. McCartney. - 2nd ed. - Boca Raton [et al.]: CRC/ Taylor & Francis, 2011. - XVI,552 p. : ill.

7. S.M. Turobjonov va boshq. Neft-gaz kimyosi va fizikasi. Darslik. T.: Ilm Ziyo, 2014. – 160 b.

8. Ҳамидов Б.Н., Фозилов С.Ф. ва б. Нефт ва газ кимёси: ўқув қўлланма. - Т.: Муҳаррир, 2014. 582 б.

9. Jumayev va boshq. Neft va gazni qayta ishlash korxonalari jihoz va qurilmalari (o'quv qo'llanma) T.: Muharrir, 2018. 224 b.

10. А.К. Мановян. Технология переработки природных энергоносителей. –М.: Химия, КолосС, 2004.-456с.:ил.

11. Håvard Devold. Oil and gas production handbook. An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry Edition 3.0 Oslo, August 2013. P.154

12. Поникаров И.И., Поникаров С.И., Рачковский С.В. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки (примеры и задачи): Учебное пособие. – М.: Альфа-М, 2008 с.: ил.

13. Dr. A.H. Younger, P. Eng. Natural gas processing principles and technology. Part-1, 2. April 2004. P.364

14. Salomov Yu.J. va boshq. Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi. O'quv qo'llanma. T.: Cho'lpon, 2006-y.

15. G.A.Lanchakov, A.N.Kul'kov, G.K.Zibert. Engineering processes of natural gas preparation and methods for the design of equipment. Moscow NEDRA 2000. P.280

16. T.B.To'rayev. Kompozitsion absorbentlar olish texnologiyasi va ularni tabiiy gazlarni tozalashda qo'llash. //Texnika fanlari nomzodi olish uchun yozilgan dissertatsiyasi.-Toshkent, 2009.-117 b.

MUNDARIJA

Kirish.....	3
1-§. Uglevodorodli gazlarning tarkibi, fizik-kimyoviy xossalari.....	6
2-§. Uglevodorodli gazlarni ajratish	32
3-§. Uglevodorodli gazlarni fraksiyalash.....	54
4-§. Uglevodorodli gazlardan vodorod sulfidini ajratib olish va undan elementar oltingugurt ishlab chiqarish	79
5-§. Tabiiy gazlardan geliy ajratib olish.....	168
6-§. Metanni konversiyalab vodorod ishlab chiqarish.....	175
7-§. Etan pirolizi va etilen ishlab chiqarish.....	190
8-§. Propan va butanni degidrlash	228
9-§. Etilenni polimerlab polietilen ishlab chiqarish.....	242
10-§. Polipropilen ishlab chiqarish	279
11-§. Polimerlar asosida tovar-buyumlar ishlab chiqarish	311
12-§. Etilen oksidini olish hamda glikollar va aminospiirtlar ishlab chiqarish.....	328
13-§. Propilen va izobutilenni oksidlash	342
14-§. Alkilbenzin ishlab chiqarish	346
15-§. Polimerbenzin ishlab chiqarish.....	375
16-§. Metanol ishlab chiqarish.....	380
17-§. Gazlardan sintetik suyuq yoqilg'ilar ishlab chiqarish...	388
Adabiyotlar ro'yxati.....	403

S.A.G'aybullayev, S.F.Fozilov, T.B.To'rayev,
B.N.Hamidov, R.N.Rajabov, N.Sh.Muxtorov

UGLEVODORODLI GAZLARNI KIMYOVIIY QAYTA ISHLASH TEXNOLOGIYASI

Darslik

Muharrir:

G'.Murodov

Texnik muharir:

G.Samiyeva

Musahhih:

M.Raximov

Sahifalochi:

M.Arslonov

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original –
maketdan bosishga ruxsat etildi: 09.09.2021. Bichimi 60x84.
Kegli 16 shponli. «Palatino Linotype» garn. Ofset bosma
usulida. Ofset bosma qog'oz. Bosma tabog'i 7. Adadi 100.
Buyurtma № 99.

«Sharq-Buxoro» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahar O'zbekiton Mustaqilligi ko'chasi, 70/2 uy.
Tel: 0(365) 222-46-46



G'aybullayev Saidjon Abdusalimovich - 1981 yilda Buxoro viloyati Shofrikon tumanida ziyoli oilasida tug'ilgan. 2001 yil Buxoro oziq ovqat va yengil sanoat texnologiya institutini bitirgan. Buxoro muhandislik-texnologiya institutining Hozirgi kunda Buxoro muhandislik-texnologiya instituti «Gazni kimyoviy qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida dotsenti. S.G'aybullayevning 100 dan ortiq ilmiy ishlari hamda 10 ga yaqin darslik va o'quv qo'llanmalari nashr qilingan.



Fozilov Sadridin Fayzullayevich - texnika fanlari doktori, professor, 1966 yilda Buxoro viloyati Shofirkon tumani Denov qishlog'ida ziyoli oilasida tug'ilgan. 1990 yilda Samarqand Davlat universiteti kimyo fakultetini tugatgan. Hozirgi kunda Buxoro muhandislik-texnologiya instituti «Gazni kimyoviy qayta ishlash texnologiyasi» kafedrasida mudiri lavozimida ishlab kelmoqda. Hozirgi kunga qadar 400 tadan ortiq ilmiy maqolalar hamda 10 tadan ortiq darslik va o'quv qo'llanmalar muallifidir.



To'rayev Tolib Bozorovich - Texnika fanlari nomzodi, dosent. 1971 yilda Qashqadaryo viloyati Kasbi tumani Fayizli qishlog'ida ziyoli oilasida tug'ilgan. 2001 yilda Toshkent kimyo texnologiya institutini Yoqilg'i va organik birikmalar kimyoviy texnologiyasi fakultetini bitirgan. Hozirda Toshkent kimyo-texnologiya instituti Ta'lim sifatini nazorat qilish bo'limi boshlig'i, "Neft va gazni qayta ishlash kimyoviy texnologiyasi" kafedrasida dosenti. T.B. To'rayev 150 dan ortiq ilmiy ishlar hamda 1 darslik va 5 dan ortiq o'quv-uslubiy qo'llanmalar muallifi.



Hamidov Bosit Nabiyeovich -Texnika fanlari doktori, professor 1936 yilda Toshkent shahrida ziyoli oilasida tug'ilgan. 1960 yilda Toshkent Davlat pedagogika institutini tugatgan. Hozirgi kunda O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti «Neft kimyosi»laboratoriya mudiri. B.Hamidov 150 dan ortiq ilmiy ishlar hamda 8 ta darslik va o'quv qo'llanmalar muallifidir.



Rajabov Rustam Nusratovich - 1995 yilda Buxoro viloyati Vobkent tumanida ziyoli oilasida tug'ilgan. 2019 yilda Toshkent kimyo texnologiya institutini Yoqilg'i va organik birikmalar kimyoviy texnologiyasi fakultetini bitirgan. Hozirda Toshkent kimyo-texnologiya instituti "Neft va gazni qayta ishlash kimyoviy texnologiyasi" kafedrasida assistenti. 30 dan ortiq ilmiy ishlar hamda 1 darslik va 1 monografiya muallifi.



Muxtorov Nuriddin Shamshidinovich – texnika fanlari doktori. 1987 yil Farg'ona viloyatida ziyoli oilasida tug'ilgan. 2010 yilda I.M.Gubkin nomidagi Rossiya davlat neft va gaz universitetini tamomlagan. Hozirgi kunda "O'zbekneftgaz" aksiyadorlik jamiyati neftni qayta ishlash, neftkimyo, neft maxsulotlarini saqlash va transportirovka qilish departamenti boshlig'i o'rinbosari lavozimida ishlab kelmoqda. 30 dan ortiq ilmiy maqolalar, 1 ta darslik va 5 ta patent muallifi



ISBN 978-9943-7098-5-0

