

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

**БУХОРО МУХАНДИСЛИК ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

Қўлёзма ҳуқуқида

**УДК 665.65**

**СОДИКОВ ДИЛМУРОД ДЎСМУРОДОВИЧ**

**«ЭКСТРАКЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ АСОСИДА ОЛТИНГУГУРТЛИ  
УГЛЕВОДОРОД ХОМ-АШЁНИ ТАЙЁРЛАШ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ  
ТЕХНОЛОГИЯСИ»**

Мутахассислик: 5А-321401 «Кимёвий ва нефтгазкимёвий технологиялар»

Магистр академик даражасини олиш учун

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**Илмий раҳбар:  
доц. Жумаев З.И.**

**Бухоро-2016г.**

## МУНДАРИЖА

	стр
<b>КИРИШ</b>	4
<b>I-Боб. Олтингугуртли углеводород хомашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёнларининг таҳлили</b>	15
1.1. Олтингугуртли ва оғир углеводород хом-ашёси манбалари, таркиби ва хусусиятлари.	15
1.2. Олтингугуртли углеводород хом-ашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёни таҳлили	20
1.2.1. Углеводород газларини олтингугуртсизлантириш технологиялари	20
<b>II-Боб. Экспериментал қисми</b>	31
2.1. Лаборатория экспериментларини ўтказиш методикаси	
2.1.1. Паст молекуляр меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тадқиқотлар методикаси	31
2.1.2. Газлардан водород сульфид ютиб олиниши лаборатория қурилмаси ва жараёни ўрганиш методикаси тавсифи	37
2.2. Таҳлилларни ўтказиш методикаси	
2.2.1. Суюлтирилган газлар ва нефть маҳсулотларини меркаптансизлантириш универсал пилот қурилмаси тавсифи	43
<b>III-Боб. Паст молекуляр олтингугуртли бирикмаларни нефть ва газ хом-ашёсидан экстракцион йўқотиш ва жараёнлар технологиялари</b>	47
3.1. Паст молекуляр меркаптанларни Тенгиз нефтидан экстракцион йўқотиш бўйича лаборатория тадқиқотлари натижалари	47
3.2. Нефтни экстракцион меркаптансизлантириш ДМС-4 технологияси	57
3.2.2. Тенгиз нефтини меркаптансизлантириш қурилмаси ишлатилиши тажрибаси	
3.3.1. Тўғридан-тўғри ҳайдалган ва барқарор газ бензинларни меркаптансизлантириш пилот тажрибалар натижалари	66
3.3.2. Сиқилган газларни олтингугуртсизлантириш ва бензинни меркаптансизлантириш бўйича саноат синовларининг натижалари	72
3.4. Водород сульфидни углеводород газларидан суюқ фазали йўқотиш ва жараён технологияси	87
3.4.1. Газларни олтингугуртсизлантириш таклиф қилинаётган усули асоси	87
3.4.2. Газ муҳитдан карбонат ангидрид гази мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилиши	91
<b>Хулосалар</b>	104
<b>Фойдаланилган адабиётлар рўйхати</b>	105

## АННОТАЦИЯ

В данной диссертационной работе проведён анализ подготовки и переработки углеводородного сырья. Приведена методика исследований по экстракции низкомолекулярных меркаптанов, а также методика изучения поглощения сероводорода из газов. Определены состав индивидуальных меркаптанов, карбонилсульфида и сероуглерода в легких углеводородах.

Приведены результаты пилотных испытаний демеркаптанизации прямогонного и стабильного газового бензинов. Определены содержание солей натрия в водно-щелочном растворе. Проведён анализ экстракционного удаления низкомолекулярных сернистых соединений из нефтяного и газового сырья и технологии процессов.

## АННОТАЦИЯ

Ушбу диссертация ишида олтингугуртли углеводород хомашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёнини таҳлил қилинди. Паст молекуляр меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тадқиқотлар методикасини ҳамда газлардан водород сульфид ютиб олиниши лаборатория қурилмаси ва жараёнини ўрганилди. Енгил углеводородларда индивидуал меркаптанларни, карбонилсульфид ва углерод сульфид таркибини аниқланди. Тўғридан-тўғри хайдалган ва барқарор газ бензинларни меркаптансизлантириш жараёнини тадқиқ қилинди. Газ муҳитдан карбонат ангидрид ва мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилишини тадқиқ қилинди. Паст молекуляр олтингугуртли бирикмаларни нефть ва газ хом-ашёсидан экстракцион йўқотиш ва жараёнлар технологиялари таҳлили қилинди.

## SUMMARY

In this dissertation work the analysis of preparation and conversion of hydrocarbonic raw materials is carried out. The technique of researches on extraction of low-molecular merkaptan, and also a studying technique is given absorption of hydrogen sulfide from gases. The structure of individual merkaptan, a karbonilsulfid and carbon sulfur in light hydrocarbons are determined.

Results of pilot testing of a demerkaptanization straight-run and stable gas gasolines are given. Are determined content of salts of sodium in water and alkaline solution. The analysis of extraction removal of low-molecular sulphurous connections from oil and gas raw materials and technology of processes is carried out.

## КИРИШ

**Ишнинг долзарблиги.** Углеводород хом-ашёси истеъмоли сезиларли ошиши ҳолатида жаҳон нефть-газ соҳаси ривожланишининг замонавий босқичи таркибида олтингугурт сақламаган нефть ва газоконденсатлари запасининг камайиши билан тавсифланади. Шунинг учун бутун дунёда қазиб чиқарилиши ҳажми доимий ошиб бораётган юқори олтингугуртли ва оғир қовушқоқ нефтларни қайта ишлашга киритиш масаласи углеводород дефицити муаммосини ечиш учун муҳим бўлиб бормоқда. Хом-ашё таркиби ўзгариши углеводород хом-ашёсидан самарали ва комплекс фойдаланиш учун нефть ва газни қайта ишлашнинг янги технологияларини ишлаб чиқиш ва мавжуд технологияларни такомиллаштиришни талаб қилади.

Олтингугуртли органик бирикмалар юқори таркибий миқдорига эга нефть-газ хом-ашёси улуши ошиши дунёнинг бир қатор нефть қазиб олиш минтақаларида кузатилади. Машъалларда ёндириладиган йўлдош газлар ҳажми бўйича газ углеводород хом-ашёсидан оқилона фойдаланиш муаммоси ҳам ҳали ечимини топмаган. Шу вақтнинг ўзида йўлдош нефть ва газ углеводородларнинг қимматли манбаси ҳисобланиб, у қайта ишлатилиши лозим. Айниқса саноат шароитларида водород сульфид сақлаган йўлдош нефть газининг малакали утилизация қилиниши муаммоси жиддий бўлиб турибди.

Олтингугурт миқдори юқори бўлган нефть таркиби хусусиятлари умумий олтингугуртнинг, захарли ва коррозион-фаол олтингугурт сульфид ва меркаптаннинг юқори миқдори билан тавсифланади.

Газларда, нефтларда ва газоконденсатларда олтингугурт сульфид ва меркаптаннинг юқори миқдори мазкур хом-ашёнинг қазиб олинишида, транспортировкасида ва қайта ишланишида кўплаб муаммоларни келтириб чиқаради. Жиҳозларнинг коррозияси, қайта ишлаш маҳсулотларида олтингугурт бирикмаларининг таркиби бўйича замонавий талабларнинг

бажарилиши мураккаблиги, экологик муаммолар, захарли олтингугурт-органик чиқиндиларнинг юқори миқдори – барча бу факторлар олтингугурт юқори миқдорли углеводород хом-ашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш билан бирга кечади. Анъанавий технологик усуллар, одатда, олтингугурт юқори миқдорли ва юқори қовушқоқ нефтларни тайёрлаш ва қайта ишлаш учун кам самарали бўлади ёки тўғри келмайди; бу уларнинг Ўзбекистонда қазиб олинishiга тўсқинлик қиладиган асосий факторлардан бири бўлиб ҳисобланади.

Шу вақтнинг ўзида, олтингугуртли ва оғир нефть хом-ашёсини қайта ишлашга жорий этишда юзага келадиган бир қатор салбий жиҳатларга қарамай, мазкур хом-ашё қимматли органик бирикмаларнинг манбаси бўлиб ҳисобланади, ва нефтни қайта ишлаш ва нефть кимёси бир қатор йўналишлари ривожланиши учун асос бўлиб хизмат қилиши мумкин. Масалан, нефтларда умумий ва меркаптан олтингугурти юқори миқдори ҳозирги кунда кўп босқичли синтезлар йўли билан қимматбаҳо хом-ашёдан олинадиган олтингугурт-органик бирикмаларнинг олинishi ва қайта ишланиши эҳтимолли имкониятларини беради.

Олтингугуртли ва оғир нефть хом-ашёси мавжуд анъанавий жараёнларнинг мураккаб ва иқтисодий асосланмаган адаптацияси йўли билан эмас, балки муаммога ўзгача ёндашиб, юқори самарадорлик билан ҳал этилиши мумкин: масалан, хом-ашё таркиби хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда жараёнларни ишлаб чиқиш ва такомиллаштириш, ва ушбу хусусиятлардан қайта ишлаш ва қимматли маҳсулотнинг янги турларини ишлаб чиқариш потенциалини ошириш учун фойдаланиш.

Мазкур илмий ишда нефтни қайта ишлашда кенг тарқалган экстракция жараёни асосида олтингугуртли ва оғир углеводород хом-ашёсини тайёрлаш жараёнларини тадқиқ қилиш натижалари келтирилган. Мазкур жараённинг ўзига хослиги бўлиб термодеструкция ҳолатларининг мавжуд бўлмаганлиги ва системага водород киритиш зарурияти йўқлиги ҳисобланиб, бу юқори ҳароратли гидрогенизацион қайта ишлаш

усулларига нисбатан капитал ва эксплуатацион харажатларни сезиларли пасайтириш имконини беради. Экстракцион жараёнларнинг қўлланилиши хом-ашёни самаралироқ қайта ишлаш учун унинг хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда тайёрлаш имконини беради.

Нефть хом-ашёсидан ишқорнинг сувли эритмаси билан водород сульфидни ва паст молекуляр меркаптанларни йўқотиш экстракцион жараёни дезодорация тозалашни нефтнинг ҳаво билан таъсирсиз ўтказиш имконини беради.

Диссертация иши олтингугуртли углеводород хом-ашёси турли хилларини қайта ишлашга жалб этиш ва улардан оқилона фойдаланиш учун технологик жараёнларни ишлаб чиқиш билан бирга унинг асосида нефть-кимёвий маҳсулотларнинг ассортиментини кенгайтириш долзарб масаласини ҳал этишга қаратилган.

**Ишнинг мақсади:** олтингугурт-органик маҳсулотларини олиш учун экстракцион методларнинг қўлланилиши билан олтингугуртли углеводород хом-ашёсини (суюлтирилган ва йўлдош нефть газлари, олтингугуртли нефтларни) тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёнларининг илмий-технологик асосларини ишлаб чиқиш

**Тадқиқотнинг асосий масалалари:**

- Олтингугуртли углеводород хомашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёнини таҳлил қилиш;
- Паст молекуляр меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тадқиқотлар методикасини ҳамда газлардан водород сульфид ютиб олиниши лаборатория қурилмаси ва жараённи ўрганиш;
- Енгил углеводородларда индивидуал меркаптанларни, карбонилсульфид ва углерод сульфид таркибини аниқлаш;
- Тўғридан-тўғри ҳайдалган ва барқарор газ бензинларни меркаптансизлантириш жараёнини тадқиқ қилиш;

- Газ муҳитдан карбонат ангидрид гази мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилишини тадқиқ қилиш;
- Паст молекуляр олтингугуртли бирикмаларни нефть ва газ хом-ашёсидан экстракцион йўқотиш ва жараёнлар технологияларининг таҳлили;
- Сиқилган газларни олтингугуртсизлантириш ва бензинни меркаптансизлантиришни тадқиқ қилиш;
- Газ муҳитдан карбонат ангидрид гази мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилишини тадқиқ қилиш.

### **Қўйилган масалаларни ечиш усуллари.**

- Олтингугуртли углеводород хомашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёнларининг таҳлил қилинди;
- Паст молекуляр меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тадқиқотлар методикасини ҳамда газлардан водород сульфид ютиб олиниши лаборатория қурилмаси ва жараёни ўрганилди;
- Енгил углеводородларда индивидуал меркаптанларни, карбонилсульфид ва углерод сульфид таркибини лаборатория шароитида аниқланди;
- Тўғридан-тўғри ҳайдалган ва барқарор газ бензинларни меркаптансизлантириш жараёни тадқиқ қилинди;
- Газ муҳитдан карбонат ангидрид гази мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилишини тадқиқ қилинди;
- Паст молекуляр олтингугуртли бирикмаларни нефть ва газ хом-ашёсидан экстракцион йўқотиш ва жараёнлар технологияларини таҳлил қилинди;
- Сиқилган газларни олтингугуртсизлантириш ва бензинни меркаптансизлантириш бўйича саноат синовларининг натижалари олинди;
- Газ муҳитдан карбонат ангидрид гази мавжудлигида водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилишининг тадқиқот натижалари олинди.

### **Илмий янгилиги:**

1. Ишқорнинг сувли эритмаси билан юқори ҳароратда модель углеводород эритмаларидан ва нефтдан паст молекуляр меркаптанларнинг экстракцияси қонуниятлари аниқланган. Кўрсатилганки, нефтдан меркаптанларнинг чуқур тозаланиши 65 °С дан юқори бўлмаган ҳароратда икки босқичли экстракция йўли билан амалга оширилиши мумкин бўлиб, бунинг асосида нефтнинг экстракцион меркаптансизлантирилиши жараёни (ДМС-4 жараёни) қўлланиши тадқиқ қилинди.

2. Водород сульфиднинг ишқорнинг сувли эритмаси билан карбонат ангидрид иштирокида уларнинг газ аралашмасидаги турли нисбатларида ўзаро таъсири хусусиятлари аниқланган: эритмада натрий гидроксиди ва карбонати концентрацияларининг ўзгариши водород сульфиди ютилиши селективлиғни пасайишига олиб келиши аниқланди.

#### **Ишнинг амалий аҳамияти:**

1. Оксидловчи меркаптансизлантириш ДМС-1 жараёнини экстракцион жараёнга мослаштириб реконструкциялаш учун илмий-технологик асослар ўрганилди;

2. Пропан, бутан ва турғун газ бензинини водород сульфид, меркаптан, углерод сульфит ва углерод сульфидидан экстракцион тозалаш комплекс технологияси тадқиқ қилинди.

#### **Ҳимояга қўйидагилар чиқарилади:**

■ Енгил олтингугуртли нефтнинг экстракцион меркаптансизлантириш жараёни тадқиқоти ва уни ишлаб чиқаришга жорий этиш натижалари

■ Енгил углеводород хом-ашёси (бензин фракцияси, суюлтирилган ва йўлдош нефть газлари) суюқ фазали олтингугуртдан тозалаш жараёнларининг тажриба ва саноатга жорий этиш тадқиқоти натижалари.

■ Натрий сульфати ва карбонати иштирокида ишқорнинг сувли эритмаларида натрий сульфиди чуқур каталитик оксидланиши



конуниятлари ва олтингугурт-ишқорий тарновларнинг оксидловчи зарарсизлантириш жараёнининг бинар катализатори.

### **Чоп этилган ишлар.**

1. Содиков Д.Д., Мирзаев С.С. Экологическая инновация в нефтепромысле и в нефтехимии при процессах экстракции. Инноваци в строительстве глазами молодых специалистов. Курск-2014, 210-1-212 стр
2. Содиков Д.Д., Мирзаев С.С. Экстрактивная дистилляция ароматических углеводородов. Инноваци в строительстве глазами молодых специалистов. Курск-2014, 212-1-216 стр
3. Содиков Д.Д., Мирзаев С.С. Выбор и изучение эффективности экстракторов в производстве серы из нефтепродуктов. Журнал молодой учёный №4, 2015, 219-221 стр.
4. Содиков Д.Д., Мирзаев С.С. Виды экстракторов для получения серы из нефтепродуктов. Журнал молодой учёный №4, 2015, 217-219 стр
5. Содиков Д.Д., доц. Г.Р. Базаров. Применение экстракционных процессов в подготовке и переработки сернистого углеводородного сырья. «Фан, таълим ва ишлаб чиқариш инновацион ҳамкорлигини ривожлантириш муаммолари ва ечимлари» мавзусида профессор-ўқитувчилар, катта илмий ходим-изланувчилар, магистрлар ва талабалар илмий-амалий анжуман материаллари (2016 йил 26-30). стр 253-255.

**Ишнинг ҳажми.** Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, шу жумладан матн 105 саҳифадан, 10 та чизмадан ва 23 та жадвалдан ташкил топган.

**Ўзбекистон Республикаси Президенти Ислом Каримовнинг  
мамлакатимизни 2015-йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантириш  
йақунлари ва 2016-йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг энг  
муҳим устувор йўналишларига бағъишланган вазирлар  
маҳкамасининг кенгайтирилган мажлисидаги маърузаси[1]**

Мамлакатимиз иқтисодиётини таркибий ўзгартириш, тармоқларни модернизация қилиш, техник ва технологик янгилашга доир лойиҳаларни амалга ошириш учун инвестицияларни жалб қилиш дборасида бажарилаётган ишлар алоҳида эътиборга лойиқ.

Ана шундай муҳим объектлар ҳақида гапирганда, Жанубий Кореялик инвестор ва мутахассислар билан ҳамкорликда Сургъил кони негизида барпо этилган Устюрт газ-кимё мажмуасини алоҳида таъкидламоқчиман. Умумий қиймати 4 миллиард доллардан ошадиган ушбу мажмуа дунёдаги энг замонавий, юқори технологиялар асосида ишлайдиган, йирик корхоналардан бири бўлди. Мажмуанинг ишга туширилиши йилига 83 минг тонна ноёб полипропилен маҳсулотини ишлаб чиқариш имконини беради. Ҳолбуки, бу маҳсулот илгари мамлакатимизга четдан, катта валюта ҳисобига олиб келинар эди. Айни вақтда мазкур корхона полиэтилен ишлаб чиқариш ҳажмини 3,1 баробар кўпайтириш, мингдан зиёд юқори малакали мутахассисларни иш билан таъминлаш учун имконият яратиши билан улкан аҳамиятга эгадир.

Мамлакатимизнинг 2016-йилга белгилаб олинган марра ва мақсадлари, ижтимоий-иқтисодий ривожланишининг асосий устувор ёъналишларини аниқлаб олишда жаҳон миқёсидаги ҳали-бери давом этаётган глобал инқироз билан богълиқ юзага келаётган жиддий муаммоларни ҳисобга олмаслигимиз мумкин эмас, албатта.

Ана шу муаммолар туфайли бугунги кунда дунё бозорларида талабнинг кескин камайиб, ноаниқлик сақланиб қолаётгани, шафқациз рақобатнинг тобора кучайиб бораётгани, ишлаб чиқариш суръатларининг

пасайиши жаҳондаги кўпчилик давлатларга салбий таъсир кўрсатаётганининг гувоҳи бўлмоқдамиз.

Бундай ўта мураккаб вазият барчамиздан эртанги кунимизни кўришда, истиқболимизни белгилаб олишда, аввало, эскича қарашлар қолипидан воз кечишни, умрини ўтаб бўлган, айтиш мумкин, инерсион усуллардан тўлиқ воз кечишни талаб этади.

Биз учун асосий вазифа - ишлаб чиқаришни техник ва технологик жиҳатдан узлуксиз янгилаб бориш, доимий равишда ички имконият ва захираларни излаб топиш, иқтисодиётда чуқур таркибий ўзгаришларни амалга ошириш, саноатни модернизация ва диверсификация қилишни изчил давом эттиришдан иборат бўлиши зарур.

Айни шундай янгича қараш ва ҳаракатлар бутун фаолиятимизнинг негизини ташкил этиши шарт.

Шу борада ички имконият ва захираларимизни ишга солишнинг энг муҳим йўналиши бизнинг заминимиздаги бой минерал хомашё ва ўсимлик дунёси ресурсларини чуқур қайта ишлашни дбосқичма-босқич ошириб бориш, шунингдек, юқори қўшимча қийматга эга бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқаришнинг ҳажми ва турини кенгайтиришдан иборат бўлиши керак.

Бошқача айтганда, хомашёни жаҳон бозорида талаб катта бўлган маҳсулотга айлантириш учун қайта ишлашнинг 3-4 босқичли тизимига ўтишимиз зарур. Бу тизимнинг маъно-моҳияти шундан иборатки, убиринчи босқичда хомашёни дастлабки қайта ишлаш, яъни ярим фабрикатлар тайёрлаш, кейинги босқичда саноат асосида ишлаб чиқариш учун тайёр материалларга айлантириш, учинчи, якуний босқичда эса истеъмол учун тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни назарда тутди.

Бу борадаги дастурларни ишлаб чиқиш ва амалга оширишда ҳар бир турдаги бирламчи хомашё, яъни ярим фабрикатларни чуқур қайта ишлашдан тортиб, уни истеъмол учун тайёр маҳсулотга айлантиришгача

бўлган якуний босқичга қадар бутун ишлаб чиқариш жараёнини кузатиб бориш зарурати пайдо бўлмоқда.

Мухтасар айтганда, ишлаб чиқаришни ташкил этишнинг бутун жараёнини - хомашёни чуқур қайта ишлашдан токи уни тайёр маҳсулотга айлантиришгача бўлган ёълини - сиклини, сарфланган харажатларнинг мақсадга мувофиқлиги ва нечоғълик ўзини қоплашини асослаб берган ҳолда, прогноз қилишни таъминлаш даркор.

Ҳисоб-китоблар шуни кўрсатмоқдаки, юқори қўшимча қийматга эга бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш натижасида 2030-йилда, янги турдаги товарлар тайёрлашни ўзлаштириш асосида нефт-газ-кимё соҳасида маҳсулот ишлаб чиқариш ҳажми 3,2 баробар, рангли металл маҳсулотлари 2,2-марта, қора металлдан тайёрланадиган буюмлар 2,3 карра, кимё саноати маҳсулотлари, жумладан, минерал ўғъитлар 3,2 баробар кўпайиши мумкин.

Айни шу кўз билан қарайдиган бўлсак, яъни, жаҳон иқтисодиётининг ривожланиш жараёнларини чуқур таҳлил қилган, ўзимизнинг ресурс ва имкониятларимизни реал баҳолаган ҳолда, биз олдимизга аниқ мақсадни - яъни, 2030-йилга бориб мамлакатимизда ялпи ички маҳсулот ҳажмини камида 2 баробар ошириш вазифасини қўйишимиз учун бугун, ҳеч шубҳасиз, барча асосларимиз бор.

### **Ўзбекистон газ конларини ўзлаштиришнинг янги босқичи**

Нефт-газ саноати Ўзбекистон иқтисодиётининг йетакчи тармоқларидан бири. Ушбу соҳа тараққиёти мамлакатимиз иқтисодий барқарорлиги, саноатининг юксалиши ва халқимиз фаровонлиги янада ошишида муҳим омил бўлади.

Президентимиз Ислон Каримовнинг 2015-йил 4-мартдаги "2015-2019-йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чора-МдМтадбирлар дастури тўғърисида"ги фармонида нефт-газ саноатини ривожлантиришнинг янги истиқболлари белгилаб берилган. Ушбу ҳужжатга мувофиқ нефт-газ

саноатида табиий газ ва газ конденсатини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматга эга маҳсулот ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш ва турини кенгайтириш, экспортни кўпайтириш, мавжуд қувватларни модернизация қилиш ва янгиларини барпо этиш ишлари амалга оширилмоқда. Жорий йилда умумий қиймати 20,6 миллиард долларлик 38 инвестиция лойиҳасини бажариш режалаштирилган. Бухоро вилоятида жойлашган Қандим газконденсат конлари гуруҳини ўзлаштиришдаги асосий ишлаб чиқариш объекти ҳисобланган Қандим газни қайта ишлаш мажмуаси улардан биридир.

"Ўзбекнефтгаз" миллий холдинг компанияси Россиянинг "ЛУКОЙЛ" нефт компанияси билан ҳамкорликда "Қандим-Ҳавзак-Шоди-Қўнғирот" маҳсулотини тақсимлаш тўғрисидаги битим доирасида Қандим газконденсат конлари гуруҳини ўзлаштириш лойиҳасини амалга оширмоқда. Ушбу гуруҳга Қандим, Қувачи-Олот, Оққум, Парсанкўл, Хўжа ва Ғаарбий Хўжа каби олтига газконденсат кони киради.

Қандим газни қайта ишлаш мажмуаси таркибига йилига 8,1 миллиард куб метр табиий газни қайта ишлаш қувватига эга завод, шунингдек, 114 қазил қудугъи, 11 махсус майдон ва 4 йиғув пунктини ўз ичига олган табиий газни тўплаш тизими киради. Бундан ташқари, 370 километр газ қувури, 160 километр автомобил ёъли қуриш режалаштирилган. Мажмуа ва инфратузилма объектларини барпо этишга 7 мингга яқин киши жалб этилади.

- Бу компаниямизнинг Ўзбекистондаги энг йирик инвестиция лойиҳасидир, - деди "ЛУКОЙЛ" компанияси президенти Вагит Алекперов.

- Ускуналар етказиб бериш, газни қайта ишлаш мажмуасини қуриш ва Қандим конлар гуруҳини жихозлаш буйича шартнома қиймати 2,7 миллиард долларни ташкил этади. Дастлабки боскичда ушбу лойиҳага ёъналтириладиган жами инвестиция ҳажми 3,3 миллиард доллар миқдорида баҳоланмоқда. Бу йерга энг яхши мутахассислар ва замонавий

технологиялар жалб этилади, ишлаб чиқариш хавфсизлиги, меҳнат ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишга доир барча стандартларга риоя этилади.

Мухтасар айтганда, Қандим газни қайта ишлаш мажмуасининг барпо этилиши Ўзбекистон газ конларини ўзлаштиришни янги босқичга кўтаради. Марказий Осиёдаги йирик ишлаб чиқариш мажмуаларидан бири бўлган ушбу заводда 2 мингдан зиёд доимий иш ўрни яратилади.

## **I-БОБ. ОЛТИНГУГУРТЛИ УГЛЕВОДОРОД ХОМ-АШЁСИНИ ТАЙЁРЛАШ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ ЖАРАЁНЛАРИ ТАҲЛИЛИ**

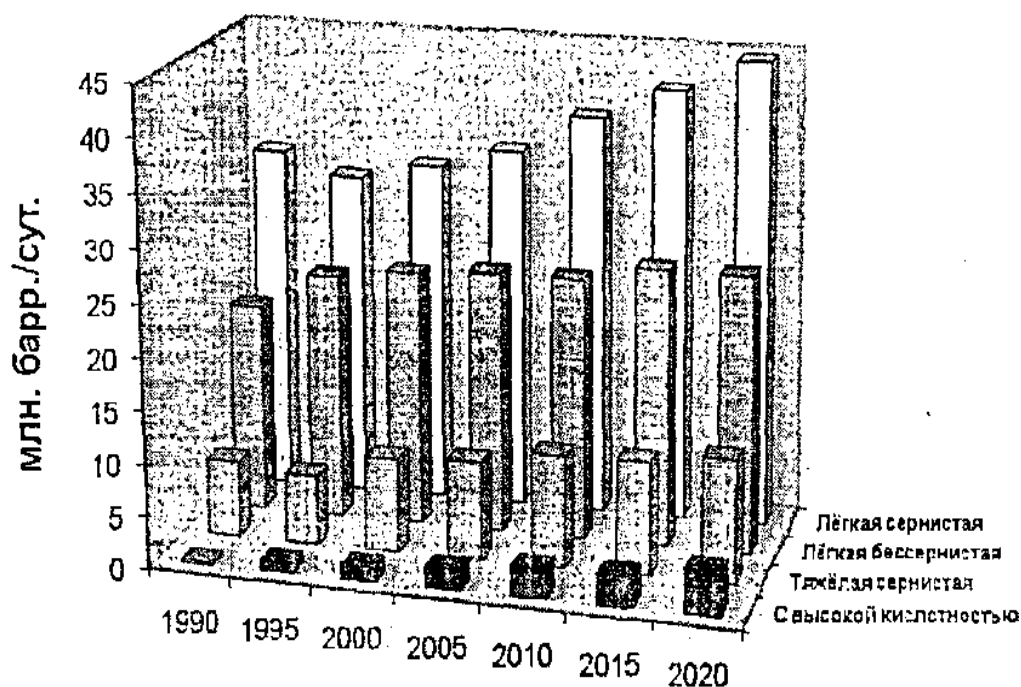
### **1.1. Олтингугуртли ва оғир углеводород хом-ашёси манбалари, таркиби ва хусусиятлари.**

Жаҳон нефть-газ саноати ривожланиши тарихи асосан яхши географик ва геологик жойланиш шароитларига эга конлардан енгил кам олтингугуртли нефтни қазиб олиш билан боғлиқ. Мазкур конларнинг ўзлаштирилиши минимал таннархда манбалардан углеводородларни қазиб олиш темплари билан бирга мотор ёқилғиларини максимал ишлаб чиқаришга қаратилган қайта ишлаш ривожланиши йўналишини ҳам белгилаган.

Нефть ва газга бўлган талабнинг ошиши охириги ўн йилликларда катта темпларда кузатилади, ва мазкур тенденция сақланиб қолмоқда. Шу вақтнинг ўзида ушбу энг катта талабга эга углеводород манбалари қайта тикланмайдиган манбаларга киради, ва нефть ва газ конларининг қазиб олиниши билан кескин камайиб бормоқда. Енгил ва осон олинадиган захираларнинг истеъмоли билан бирга олтингугурт-органик ва юқори молекуляр бирикмалар улуши ошиши ҳисобидан қазиб олинадиган нефть ва газнинг сифати пасайиши кузатилади. Углеводород хом-ашёси истеъмолининг бутунжаҳон ошиши углеводород манбалариданоқилона фойдаланиш муаммосида янги ёндашувларни ишлаб чиқишни талаб қилади.

Умуман олганда, нефть ва газ ҳали узоқ вақт мобайнида асосий энергия манбаи сифатида қолиши кутилиб [1, 2], турли прогнозларга кўра бирламчи энергия ташувчилари истеъмоли даражасининг 35-40% ва 23-28% ни ташкил қилади, ва кўмир, атом ва сув энергиясидан анча олдинда туради.

Углеводородлар таркиби ўзгариши билан боғлиқ бўлган улардан фойдаланиш потенциали пасайиши хом-ашё дефицити ошиши шароитида углеводород хом-ашёсидан самарали ва комплекс фойдаланиш масаласини ҳал этадиган, нефть-газни қайта ишлашда мавжуд жараёнларни такомиллаштириш ва янги жараёнларни ишлаб чиқиш заруриятини кўрсатади. Мазкур ёндашувда бутун дунёда қазиб олиниши узлуксиз ошиб бораётган юқори олтингугуртли ва оғир юқори қовушқоқ нефтларни қайта ишлашга жалб қилиш углеводород хом-ашёси дефицити муаммосини ҳал этишда асосий босқичлардан бири бўлиб турибди. Purvin & Gertz [1] компанияси аналитик гуруҳи баҳоларига кўра (1.1-расм) бутун дунёда оғир юқори олтингугуртли нефтнинг қазиб олиниши ҳажми ҳар ўн йилда ўртача 1% га ошиб бормоқда. Енгил олтингугуртли нефтнинг қазиб олиниши прогноз ҳажми билан бирга, қазиб олинаётган олтингугуртли нефть хом-ашёси умумий ҳажми яқин вақтларда барча қазиб олинаётган суяқ углеводород хом-ашёсининг 60% дан ортиғини ташқил қилади.



1.1-расм. Турли сифатли нефтни қазиб олиш бўйича амалдаги маълумотлар ва башорат



Олтингугурт-органик бирикмалар ва оғир қолдиқ фракцияларнинг юқори миқдорини сақлаган нефть хом-ашёсини қазиб олиш ҳажми ошиши дунёнинг турли минтақаларда кузатилмоқда, ва прогноз маълумотларига [1-3] кўра ушбу тенденция кейинги 5-10 йилда сезиларли кучаяди. Юқори сифатли паст олтингугуртли енгил нефть ва газоконденсатларнинг қазиб олиниши ҳажми пасайиши ҳам қийин қазиб олинадиган оғир юқори қовушқоқ нефтларни ва табиий битумлар конларини ўзлаштиришга мажбур қилади.

Нефть хом-ашёси бутунжаҳон истеъмоли темплари ҳозирги вақтда қазиб олиш ҳажмидан сезиларли ортиқ [4]. Масалан, маълумотларга [5] кўра йиллик талабнинг нефть истеъмоли ҳажмидан 1,8% га ошишини кутиш мумкин. Айниқса юқори ўсиш темпларига Хитой эга бўлиб, бу ерда нефть истеъмоли 2004-2005 йилларда 37% га ошган. Шу билан бирга бошқа Осиё мамлакатларида ҳам истеъмол ўсиши кузатилмоқда.

Углеводород хом-ашёси ўсиб бораётган дефицитини тиклаш учун “ноанъанавий” углеводород манбаларини ўзлаштириш лозим бўлади. Маълумотларга [6] кўра яқин ўн йилликда нефть қазиб олиш ҳажмида камида 10% лик ўсиш айнан мазкур углеводород хом-ашёси ҳисобидан таъминланиши кутилиб, уларга биринчи навбатда ўта қовушқоқ ва битум нефтлар киритилади.

Америкалик мутахассислар баҳоларига кўра нефтнинг бутунжаҳон қазиб олиниши 2030 йилгача режалаштирилаётган истеъмол даражасига етиши мумкин, ва шундай қилиб, фақат ноанъанавий хом-ашё қазиб олиниши улуши ошиши шарти билан талаб ва таклиф мувозанатига эришиб бўлади. Аналитикларнинг фикрига кўра, мазкур хом-ашёнинг ОПЕК мамлакатларида қазиб олиниши ошиши 12 млн. барр./кун ташкил қилади. Альтернатив нефть хом-ашёси ҳисобидан мазкур ошиш нефть нархидан кучли боғлиқ бўлади, аммо юқори қовушқоқ битум нефтнинг бутун жаҳон нефть қазиб олиниши ҳажмидаги ўртача улуши 2030 йилгача 7-11% ни ташкил қилади [2].

Олтингугурт миқдори бўйича нефтларнинг синфланиши шартли ҳисобланади, чунки у нефтни қайта ишлаш жараёнида олтингугурт таъсири, олинадиган маҳсулотларда олтингугурт тақсимоти ва унинг олинадиган маҳсулотлар сифатига таъсири тўғрисида тўлиқ маълумот бермайди. Кўп жиҳатлар нефть таркибида бўлган олтингугурт бирикмалари кимёвий таркиби, уларнинг термик чидамлилиги ва физик-кимёвий хусусиятларидан боғлиқ бўлади. Шу билан бирга олтингугурт миқдорининг нефтнинг бошқа сифат кўрсаткичларига: фракцион таркиби, зичлик, қовушқоқлик, қатронлар ва минерал қўшимчалар ва металллар миқдори ва бошқ. таъсири, шунингдек олтингугуртнинг дистиллятлар бўйича тарқалиши (нефтнинг технологик характеристикаси) муҳим ҳисобланади.

80-йилларда олтингугурт органик бирикмалари структура-гуруҳ таркибини батафсил ўрганиш натижалари асосида [16] янги синфланиш таклиф қилинган эди.

Дистиллятларда сақланган олтингугурт-органик бирикмалар структура-гуруҳ таркиби, ва умумий белгилари йиғиндисидан боғлиқ равишда нефтлар шартли равишда урта асосий гуруҳга ажратилган. Тиофен нефтлар (I тур) – унда асосан тиофен олтингугурти сақланади, сульфидлар кўпи билан 10%, қолган гуруҳлар эса мавжуд эмас. Сульфид нефтлар (II тур) – уларда асосан тиофенлар ва сульфидлар сақланади, меркаптанлар кўпи билан 5%. Меркаптан нефтлар (III тур) – уларда солиштирма миқдорларда сульфидлар, тиофенлар ва меркаптанлар сақланади, шунингдек дисульфидлар, водород сульфид ва элемент олтингугурт учраши мумкин. Нефтдаги водород сульфид миқдори доимий эмас, ва у танлаш, сақлаш ва транспортировка шароитларидан боғлиқ бўлганлиги сабабли, одатда унинг нефтдаги миқдори аниқланмайди. Биринчи ва учинчи турдаги нефтлар табиатда иккинчи турга нисбатан анча кам учрайди. Аммо сўнгги вақтларда меркаптан нефтларнинг қазиб олиниши ҳажми ошиб бормоқда.

Меркаптан нефтлар таркибида меркаптанлар, тиофенлар ва сульфидларни (баъзан эса дисульфидларни) сақлайди. Ўзига хослиги шундаки, мазкур нефтларнинг бензин дистиллятларида сульфид ва тиофен турдаги нефтлар дистиллятларига нисбатан 50-70 марта кўпроқ олтингугурт-органик компонентлар сақланади. Мазкур нефтларнинг бензин дистиллятларида алифатик сульфидлар ва меркаптанларнинг  $C_3$  до  $C_7$  гача барча изомерлари аниқланган. Мазкур нефтларнинг алифатик сульфидлари II турдаги нефтлар сульфидларига нисбатан структураларнинг катта хилма-хиллиги билан фарқланади. Олтингугурт атомида иккита иккиламчи радикалли сульфидлар, шунингдек  $C_4$  гача нормал тузилишли симметрик сульфидлар аниқланган. Бензин дистиллятларда алкилсульфидлар сақланиши тиациклоалканлар сақланиши билан солиштириш мумкин. Дизель дистиллятларда меркаптанлар сақланиши бензин дистиллятлардаги миқдордан анча паст.

Кўрсатиб ўтилган нефть турларининг ҳар бири нафақат таркибидаги олтингугурт-органик бирикмалар кимёвий таркибидаги фарқлари билан характерланади. Масалан, I турдаги нефтлардан III турдаги нефтларга ўтишда уларнинг термик чидамлилиги пасаяди. I ва II турдаги нефтлар учун кейинчалик қайнаб чиқадиган барча фракцияларидаги олтингугурт миқдори нефтнинг ўзидаги олтингугурт миқдorigа нисбатан каттароқ. III турдаги нефтларда енгил қайнайдиган дистиллятлардаги олтингугурт миқдори қийин қайнайдиган дистиллятлардаги олтингугурт миқдоридан юқори бўлиши мумкин, ва асосан олтингугуртнинг органик бирикмалари термик чидамлилигидан боғлиқ бўлади. Таъкидлаш лозимки, фаол олтингугуртли бирикмалар асосан паст қайнайдиган дистиллятларда жамланади.

## **1.2. Олтингугуртди углеводород хом-ашёсини тайёрлаш ва қайта ишлаш жараёни таҳлили**

Газларда, нефтларда ва газоконденсатларда водород сульфид ва меркаптанларнинг юқори миқдори мазкур хом-ашёни қазиб олиш, транспортировка ва қайта ишлашда кўплаб муаммоларни чиқариши мумкин. Жиҳозлар коррозиясининг юқори даражаси, маҳсулотлардаги олтингугурт бирикмаларининг миқдори бўйича мураккаблашиб бораётган талабларнинг бажарилмаслиги, экологик муаммолар, зарли олтингугурт-органик чиқиндиларнинг юқори миқдори – барча бу факторлар юқори олтингугуртли углеводород хом-ашёсини тайёрлаш ва қайта ишлашга олиб келмоқда. Барча санаб ўтилган салбий ҳолатларни пасайтириш учун биринчи навбатда углеводород хом-ашёсининг кейинчалик қайта ишланиши ва ишлатилишидан боғлиқ бўлмаган равишда энг фаол, захарли олтингугуртли қўшимчалар йўқотилиши лозим.

Углеводород хом-ашёсидан олтингугуртли бирикмаларни йўқотишга қаратилган жараёнлар турли хил бўлади, ва уларнинг ишлатилиши биринчи навбатда хом-ашё тури билан шартланади. Демак, углеводород газлардаги (табиий, йўлдош ва суюлтирилган) олтингугуртни тозалаш технологияларини ва нефтлар ва нефть маҳсулотларини олтингугуртсизлантириш технологияларини ажратиб кўрсатиш мумкин бўлиб, уларнинг таҳлили қўйида келтирилган.

### **1.2.1 Углеводород газларини олтингугуртсизлантириш технологиялари**

Дунёдаги автомобиль ёқилғиси истеъмоли ва ишлаб чиқарилиши орасидаги мувозанатсизлик углеводород газларидан ёқилғи олиш жараёнлари учун хом-ашё сифатида углеводород газларидан фойдаланиш заруриятини туғдиради.

Одатда йўлдош газлар ГҚИЗ ларда қуруқ ёқилғи газини, суюлтирилган газлар ва енгил углеводородлар кенг фракциялари олиниши билан қайта ишланади. Мазкур схема Россиянинг газини қайта ишлаш корхоналарида

“Газпромнефть”, “Лукойл”, “Сибур” ва бошқа компаниялар билан амалга оширилган [15].

Синтетик суяқ ёқилғи ишлаб чиқарилиши (хорижда мазкур технологиялар “GTL” — gas to liquid аббревиатураси остида маълум) газ қайта ишлаш йўналишининг энг истиқболли йўналишларидан бўлиб ҳисобланади. [18]. Албатта, табиий газдан шунингдек синтез-газнинг, ва кейинчалик метанол, оксигенатлар олиниши, шунингдек ароматик углеводородлар ишлаб чиқарилиши (“Циклар” жараёни) муҳим бўлиб ҳисобланади [18].

Газ хом-ашёсидан ананавий пиролиз ёрдамида, ёки полимерларнинг ва нефть-кимё саноатининг бошқа маҳсулотларини ишлаб чиқариш учун метанол олиниши орқали қуйи олефинларнинг ишлаб чиқарилиши углеводород газларининг энг катта миқдордаги истеъмолчиси ҳисобланади [15,18]. Газомотор ёқилғи сифатида табиий ёки йўлдош газлардан ажратиб олинган суялтирилган газлардан фойдаланиш ҳажми ошмоқда.

Барча санаб ўтилган газ хом-ашёсини қайта ишлаш жараёнлари олтингугуртли бирикмаларни, биринчи навбатда водород сульфиди ва меркаптанларнинг дастлаб йўқотилишини талаб қилади.

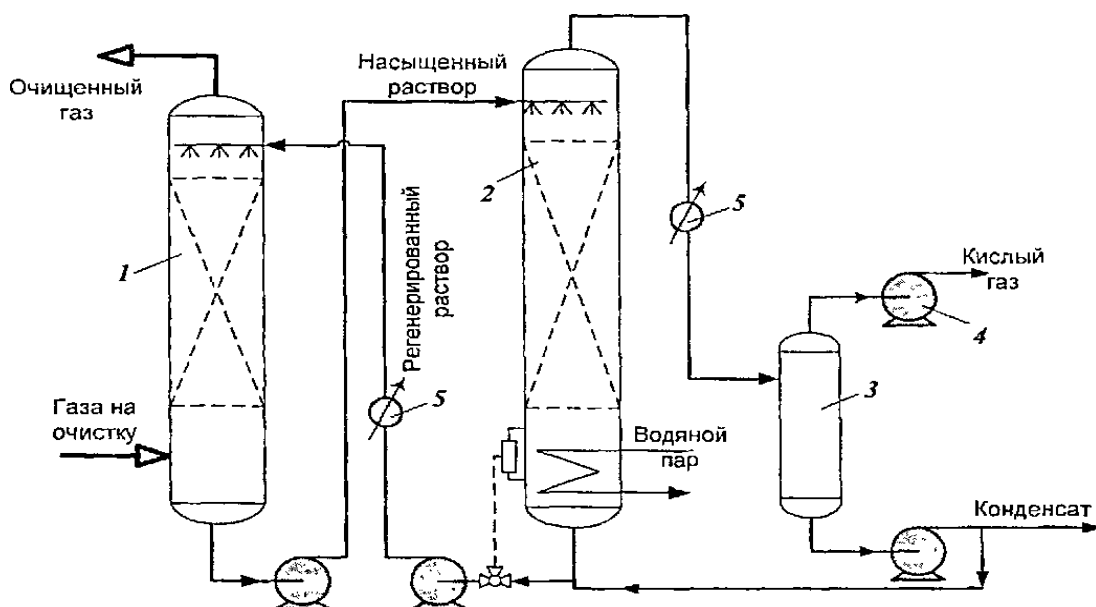
Сорбцион усулларни шартли равишда иккита гуруҳга – абсорбцион ва адсорбцион гуруҳларга ажратиш мумкин. Уларнинг ҳар бири ажратиб олинadиган компонентларнинг физик ютилиши, ҳам уларнинг кимёвий боғланиши усулларини ўз ичига олади. Анъанавий адсорбцион жараёнлар (цеолитларда, металлооксид хемосорбентларда ва фаол кўмирда тозалаш) охириги йилларда сезиларли ўзгаришларга учрамади. Бундан ташқари, мазкур жараёнлар тозаланадиган газнинг таркиби ва ҳажми бўйича катъийроқ чеклашларга эга (фақат катта унумдорликли йирик жихозлар, ёки аксинча, водород сульфиди бошланғич миқдори паст бўлган газ оқимининг катта бўлмаган ҳажмлари), шунинг учун мазкур таҳлилда катта қўлланиш кўламига эга газни олтингугуртдан тозалашнинг суяқ фаза жараёнлари кўриб чиқилган.

**Олтингугуртдан карбонатлар эритмалари билан тозалаш жараёнлари** натрий ва калий карбонатлари сувли эритмаларининг газнинг олтингугурт сақлаган асосий бирикмалари (меркаптанлардан ташқари)га нисбатан хемосорбцион фаоллигига асосланган. Жараён ютиб олувчига унинг ютиб олиш қобилятини оширадиган, ва унинг коррозион фаоллигини ва кўпик ҳосил қилиш қобилятини пасайтирадиган турли фаоллаштирувчи қўшимчаларни қўшиш йўли билан такомиллаштирилади [15].

Мазкур эритмаларнинг газнинг олтингугурт сақлаган бирикмалари ва углерод оксиди билан таъсирида регенерацияда осон парчаланадиган бирикмалар ҳосил бўлади:



Вакуум-карбонат жараёнда тозаланадиган газ насадка оқимга қарши абсорберда натрий карбонат суюлтирилган эритмаси билан таъсирлашади (1.2-расм). Тўйинган эритма буғлатиш колоннаси устки қисмига узатилиб, у ерда кислотали компонентлар вакуум ҳайдалиши билан регенерация қилинади. Регенерацияланган эритма буғлатиш колоннаси пастидан олинади, эритма совутгичидан ўтади ва абсорберга қайтиб келади. Буғлатиш колоннаси устки қисмидан чиқадиган газлар  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  ва сув буғларидан иборат [18]. Поташ-жараён энг кўп қўлланилади. Бу жараёнда ютиб олувчи сифатида газни  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  ва  $\text{CS}_2$  дан тозалаб олувчи  $\text{K}_2\text{CO}_3$ нинг 25-35% эритмаси қўлланилади. Сорбция 110-115 °С ҳароратда ва 2-8 МПа босимда амалга оширилади. Тўйинган эритма регенерацияси деярли ўша ҳароратларда (115-120 °С), аммо пастроқ босимда, атмосфера босимига яқин ёки вакуумда амалга оширилади.



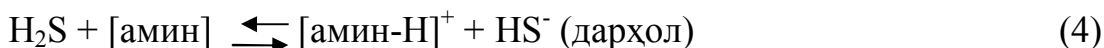
**1 - абсорбер, 2 - буғлатиш колоннаси, 3 - конденсат йиғиб олувчи, 4 - вакуум насос, 5 — совутгич**

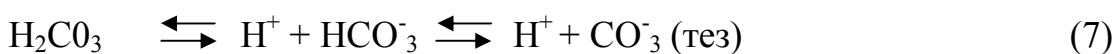
1.2-расм. Газни тозалаш вакуум-карбонат жараёни схемаси

Иссиқ поташ билан тозалаш жараёни  $\text{CO}_2$  умумий миқдори юқори бўлган, ва нордон газларнинг умумий концентрацияси 5-8% дан юқори бўлган газлар учун қўлланилади. Газларда мавжуд  $\text{CO}_2$  олтингугуртдан тозалашда салбий компонент бўлиб ҳиобланмайди, чунки у абсорбент регенерациясида жараён қайтарилишини яратиш учун зарур бўлиб ҳиобланади. Бошқа томондан жараён бошланғич газдаги карбонат кислотаси парциал босими бўйича чеклашга эга бўлиб, у тозаланган газдаги водород сульфид қолдиқ миқдорини белгилайди [28].

**Алколамин тозалаш** -  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  дан тозалашнинг ананавий усули ҳисобланади. Жараён  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  нинг этаноаминлар сувли эритмалари билан 10-60 °C ҳароратда ютилишида ва аминларнинг 110-130 °C гача иситилишида регенерациясидан иборат.

Алколаминлар  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  кислотали газлари билан осон реакцияга киришади, бунда қўйдаги реакциялар амалга ошади:





Барча аминлар  $\text{H}_2\text{S}$  билан бир тарзда, амин гидросульфиди ёки сульфиди ҳосил бўлиши билан таъсирлашади, бунда реакция дархол ўтадиган деб баҳоланади. бирламчи ва иккиламчи аминлар  $\text{CO}_2$  билан карбамат ҳосил бўлиши билан таъсирлашиши мумкин (реакция 5). Будан ташқари,  $\text{CO}_2$  билан аминлар карбонатлари ва бикарбонатлари ҳосил бўлади, аммо уларнинг ҳосил бўлишидан олдин секин реакция (6): карбамат ҳосил бўлиши билан  $\text{CO}_2$  нинг сувда эриши кузатилади. Аминлар карбаматлари нотурғун бирикмалар бўлиб, ишқорий муҳитда улар бикарбонатлар ҳосил бўлиши билан секин парчланади [18].

Газларнинг моноэтанолламин тозалаш жараёни энг эски тозалаш усули бўлиб, 1950-йилларнинг охиригача у газларнинг захарли кислотали кўшимчалардан тозалашнинг ягона жараёни бўлиб келган. 20-40 °C ҳароратда ва юқори босимда реакциялар мувозанати ўнгга сурилган (яъни кислотали газлар ютилиши боради), 105-130 °C ҳароратда ва атмосфера босимига яқин босимда ютиб олувчининг регенерацияси ва кислотали газларнинг ажралиши кузатилади. одатда моноэтанолламиннинг (МЭА) 20% ли эритмалари, шунингдек моно- ва диэтанолламин (ДЭА) аралашмалари қўлланилади.

$\text{COS}$  сақлаган газни тозалашда  $\text{H}_2\text{S}$  ва  $\text{CO}_2$  билан бирга абсорберда  $\text{COS}$  ютилиши ва гидролизи зонаси кўзда тутилган бўлиши мумкин бўлиб, у ерга 70-80° C ҳароратдаги аминнинг регенерацияланган эритмаси юборилади. газнинг амин тозаланиши ишлаб чиқариш схемаларида шунингдек эритма фильтрацияси системаси ва системага кўпикланишга қарши восита киритилиши кўзда тутилади.



Моноэтанолламин тозалашнинг ютуқлари бўлиб кислотали газларнинг ютилиши юқори тезлиги, реагентларнинг паст нархи, регенерация енгиллиги ва углеводородларнинг паст эрувчанлиги ҳисобланади. Барча ютуқларга қарамай МЭА-жараён бир қатор камчиликларга эга бўлиб, асосийлари қўйидагилар ҳисобланади: МЭАнинг COS, CS<sub>2</sub> ва юқори ҳароратда CO<sub>2</sub> билан қайтмас кимёвий бирикмалар ҳосил бўлиши.

Кислотали компонентлардан тозалашда хемосорбентлар сифатида МЭА дан ташқари бошқа аминлар ҳам кенг қўлланилади.

Водород сульфид учун селектив абсорбентлар бўлиб шунингдек диэтанолламин (ДЭА), метилдиэтанолламин (МДЭА), диизопропанолламин (ДИПА) ва Flexsorb жараёнида қўлланиладиган фазовий-мураккабланишган аминлар ишлатилади. Бу абсорбентлар COS, CS<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> таъсирига қисман ёки тўла чидамли бўлиб, ҳайдаб кетилишга кам учрайди. Камчиликлари бўлиб паст кимёвий фаоллик ва ютиб олиш қобилияти ҳисобланади [15].

SNPA француз фирмаси томонидан такомиллаштирилган ДЭА тозалаш усулида ютиб олувчи эритмада ДЭА масса улуши – 40% гача, ва аминнинг кислотали газлар билан тўйиниши даражаси – 1,1 моль/моль гача сезиларли ошган. Мазкур такомиллаштирилган усул ҳозирги вақтда олтингугуртли газларни тозалашда кенг ва муваффақиятли қўлланилади. Газни ДЭА SNPA-жараён билан тозалашнинг энг йирик қурилмаларидан бири (19% H<sub>2</sub>S ни сақлаган газ бўйича қуввати 2,7 млрд. м<sup>3</sup> /йил) Вайтни-Каньон (АҚШ) қонида қурилган.

Дигликольламин HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> асосан сувдаги 50-70% эритма сифатида қўлланилади. МЭА даги каби коррозия сабабли ДГА-жараён бир моль аминга 0,35 моль кислотали газдан ортиқ ҳажмни ютиб олиш имконига эга эмас. Кислотали газларнинг юқори парциал босимига эга газлар оқимини тозалаш баъзи ҳолларда абсорбер ҳароратининг 93° С дан ортиқ кўрсаткичига олиб келиши мумкин. Бунинг ҳисобидан эритма устидаги кислотали газлар босими ошади. ДГА H<sub>2</sub>S га нисбатан CO<sub>2</sub> билан

таъсирланиш афзаллиги тенденциясига эга. ДГА камчиликларидан бири бўлиб ҳам  $\text{CO}_2$  (1973 Дж/г), ҳам  $\text{H}_2\text{S}$  (1568 Дж/г) билан реакция юқори харорати ҳисобланади [16].

Охирги йилларда бутун дунёда учламчи метилдиэтанолламин билан тозалаш амин тозалаш усули кўп тарқалган. Жараёнда тоза МЭА эритмаси асосида олдин санаб ўтилган аминлар учун каби аниқ ўрнатилган қўллаш шартлари мавжуд эмас. Бу МДЭА мослашувчанлиги ва унинг қўлланилиши кенг диапазони натижасида рўй беради. МДЭА нинг сувдаги одатда қўлланиладиган эритмаси – 20-50%. Пастроқ концентрацияли эритмалар одатда жуда паст босимли ва талаб қилинадиган юқори селективлик ҳолатларида қўлланилади. Коррозия билан камроқ муаммо сабабли [16] ютиб олинган кислотали газнинг амин миқдорига нисбати углерод пўлатидан тайёрланган қурилма қўлланилганида 0,7-0,8 моль/моль гача бўлиши мумкин. Бошқа аминларга нисбатан МДЭА нинг ютуғи – бу  $\text{CO}_2$  бўлганида  $\text{H}_2\text{S}$  га яхши селективлик ҳисобланади.

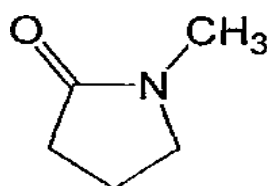
Диизопропаноламин асосидаги хемосорбция жараёни 40% гача ДИПА сақлаган сувли эритмадан фойдаланишни кўзда тутади. ДИПА қўлланилиши унда углеводородларнинг паст эрувчанлигида газнинг  $\text{H}_2\text{S}$  дан ( $1,5 \text{ мг/м}^3$  гача) ва  $\text{CO}_2$  дан (0,01% гача) майин тозаланишини таъминлайди. Бунда 50%  $\text{COS}$  и  $\text{RSR}$  олинади. ДИПА осон регенерацияланади, унинг регенерациясидаги йўқотишлари МЭА га нисбатан икки баробар паст, бунда буғ сарфи пастроқ, у аппаратурида коррозияламайди. ДИПА камчилиги – унинг юқори нархи, шунга қарамай, мазкур усул хорижда кенг қўлланилади [16].

«ExxonMobil» корпорацияси томонидан «Flexsorb» технологияси ишлаб чиқилган бўлиб, унда фазовий-мураккабланишган аминлар қўлланилади [15]. Мазкур аминлар иккиламчи бўлганига қарамай, улар  $\text{CO}_2$  билан карбаматлар ҳосил бўлиши билан таъсирлашмайди, чунки ўринбосарлар ҳосил бўладиган карбаматни дестабилизациялайди.

Аминлар аралашмалари билан тозалаш ҳам кенг тарқалган. Асосан бу  $\text{CO}_2$  нинг метилдиэтанолламин билан ютилишини яхшилаш учун қўлланиладиган МДЭА ва ДЭА ёки МЭА аралашмалари ҳисобланади [15]. Мазкур жараёнлар МДЭА га асосланган жараёнлар бўлиб, қўшимча аминлар бўлиб бу ерда ДЭА ёки МЭА ҳисобланади.

Қўшимча амин одатда 20 моль % ни ташкил қилади. МЭА ва ДЭА нинг кичикроқ улушларида махсус коррозияга чидамли жиҳозларни қўлламастан аминнинг умумий концентрацияси 55масса % ни ташкил қилиши мумкин [15].

**Газларни физик абсорбция билан тозалаш** водород сульфиднинг, ва абсорбентда сақланиши мумкин бўлган бошқа олтингугуртли бирикмаларнинг кучли молекулалараро ўзаро таъсирлар сабабли эришига асосланган. Десорбция юқори ҳароратда ва паст босимда ўтади, шунинг учун кам учувчан абсорбентлар қўлланилади. Физик абсорбция жараёнлари учун турли синфдаги бирикмаларнинг катта миқдори таклиф этилган: алифатик спиртлар, оддий ва мураккаб эфирлар, гетероциклик бирикмалар, масалан, N-метил-пирролидон (НМЛ). Бу юқори қутбли, апротон эритувчи, водород сульфидни,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{RSH}$ , углеводородларни яхши эритади.

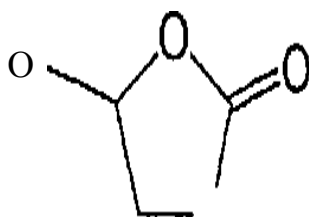


Метилпирролидон коррозияланмайди, кам захарли, оқова сувларини биологик тозалашда парчланади.  $\text{H}_2\text{S}$  нинг унда эриши иссиқлиги  $\text{CO}_2$  эриши иссиқлигидан юқорирок (мувофиқ равишда 23,86 ва 14,11 кДж/моль), бунинг ҳисобидан эритувчи  $\text{H}_2\text{S}$  нинг танлаб ютилишини таъминлайди. [18]. НМЛ мавжуд эритувчилар орасида энг селектив эритувчи ҳисобланади. Аниқ кўринадики, селективликка  $\text{H}_2\text{S}$  ва амид

фрагмент донор атомлари орасида водород боғларнинг ҳосил бўлиши ҳисобидан эришилади.

$H_2S$  ютилиши учун қўлланиладиган мазкур эритувчини ишлатадиган жараёнлардан бири Пуризол деб номланади. Ушбу жараён қўйидаги мақсадларда қўлланилади: 1) дросселлаш ҳисобидан абсорбент регенерацияси билан кислотали газлардан дағал тозалаш учун; 2) газни водород сульфидидан майин тозалаш учун; 3) газ оқимларидан меркаптанларни селектив тозалаш учун, масалан табиий газни меркаптанлардан цеолит тозалаш жараёнида цеолитлар регенерацияси босқичидан. НМЛ тўйинган буғлари босими нисбатан юқори бўлиб, унинг йўқотишлари сезиларли кўрсаткичга етиши мумкин; йўқотишларни камайтириш мақсадида тозаланган газни сув билан ювилади.

N-метил-пирролидон каби, пропиленкарбонат кутбли апротон эритувчи ҳисобланади:



Ушбу эритувчи жараён шароитларида инерт ва турғун ҳисобланади, НМЛ га нисбатан тўйинган газларнинг камроқ босимига эга. Пропиленкарбонат  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ , углеводородларни яхши эритади.  $H_2S$  ютилиши селективлиги  $CO_2$  га нисбатан камроқ:  $H_2S$  эриши иссиқлиги 15,49 кДж/моль,  $CO_2$  — 14,65 кДж/моль

Пропиленкарбонат билан тозалаш асосида Флюор (Fluor) жараёни ишлаб чиқилган. Мазкур жараён  $CO_2$  дан дағал тозалаш ва  $H_2S$  дан майин тозалаш учун мўлжалланган [15]. Бошланғич газ триэтиленгликоль билан куритилади, оғир углеводородларни йўқотиш учун тезда совитилади (чунки пропиленкарбонат иккаласини ҳам ютади), ва газ абсорберга узатилади. Бу ерда газ кислотали қўшимчаларни ютадиган

полипропиленкарбонат билан таъсирлашади. Кислотали газлар десорбцияси уч босқичли дросселлаш билан иссиқлик йўқотилишисиз амалга оширилади.

**Полиэтиленгликолнинг алкил эфирлари билан тозалаш.** Табиий газларни  $H_2S$ ,  $CO_2$  ва бошқа олтингугурт-органик бирикмалардан тозалаш учун энг самарали абсорбентлар бўлиб полиэтиленгликолнинг алкил эфирлари асосидаги абсорбентлар ҳисобланади. Мазкур бирикмалар турғун бўлиб, тўйинган газларнинг паст босимига эга, регенерацияда парчаланмайди. Қутбланадиган ва кам қутбли органик бирикмалар бўлиб, (поли)этиленгликолнинг эфирлари меркаптанларни, тиоэфирларни ва оғир этан углеводородларини яхши эритади. Углеводородларнинг ушбу яхши эритилиши унинг камчилиги ҳисобланади. Полиэтиленгликолнинг алкил эфирлари  $H_2S$  ютилиши селективлиги  $CO_2$  га нисбатан юқорироқ:  $H_2S$  нинг полиэтиленгликолнинг диметил эфирларида эриши иссиқлиги 442 кДж/кг,  $CO_2$  - 372 кДж/кг.

Селексол жараёнида ўртача молекуляр массаси 280-310 бўлган этиленгликолнинг диэтил эфирлар аралашмаси қўлланилади. Жараённинг бир нечта варианты мавжуд:  $H_2S$  тўлиқ олиниши,  $CO_2$  қисман олиниши,  $CO_2$  тўлиқ олиниши. Барча вариантларда бошланғич газ  $H_2S$  олиниши самарадорлигини ошириш учун  $CO_2$  билан тўйинган абсорбент билан тозаланади.

Аминлар ва органик эритувчилар аралашмалари билан газни тозалашда аминлар водород сульфидни мустаҳкам ва карбонат ангидридни қисман боғлайди, эритувчи эса физик ўзаро таъсир ҳисобидан бошқа олтингугуртли қўшимчаларни боғлайди. Шундай қилиб, кераксиз қўшимчаларнинг барчаси ёки бир қисмини олишнинг юқори даражасига эришиш мумкин.

**Темир комплекслари билан каталитик оксидлаш усуллари** газларни водород сульфиддан элементар олтингугурт чиқиши билан тозалашга мўлжалланган. Мазкур усуллар ёрдамида табиий газлар

тозаланиши, ахлатхоналардаги газларни тозалаш [41], Клаус жараёнида охириги газларни тозалаш амалга оширилади.  $\text{H}_2\text{S}$  эритувчиси бўлиб  $\text{Fe(III)}$  ҳисобланиб, у икки валентли ҳолатгача қайтарилади.

## 2-Боб. ТАЖРИБА ҚИСМИ

### 2.1.1. Паст молекулр меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тадқиқотлар методикаси

Қозоғистоннинг Тенгиз кони нефти хусусиятларидан бири бўлиб меркаптан сульфидининг юқори таркиби ҳисобланади (2.1-жадвалга қаранг). Меркаптанларнинг ярми юқори заҳарли ва коррозион-фаол олтингугуртли бирикмалар ҳисобланадиган метил- ва этилмеркаптанлардан иборат [18].

2.1-жадвал. Тенгиз кони нефти хусусиятлари

Номи	Ўлчов бирлиги	Таҳлил натижалари
Водород сульфид	Масса %	0,001
Метан	-“-	0,0
Этан	-“-	0,01
Пропан	-“-	0,32
Изобутан	-“-	0,98
Н-бутан	-“-	3,24
Изопентан	-“-	2,36
Н-пентан	-“-	2,66
C <sub>6</sub> + углеводоролари йиғиндиси	-“-	90,36
Меркаптан сульфид	-“-	0,08
Умумий олтингугурт	-“-	0,52
Ишчи шароитлардаги зичлик	Кг/м <sup>3</sup>	785
Хлорит тузлар	Мг/л	10 гача
Механик аралашмалар	Масса %	Йўқ
Парафинлар	-“-	7,5
Силикагель қатронлар	-“-	1,61
Асфальтенлар	-“-	0,007

Сув	-“-	Излар
Кислота сони	Мг КОН/г	0,05 дан кам
Фракцион таркиб:		
НК	°С	30
200°С гача чиқиш	Масса %	49,3
300°С гача чиқиш	-“-	72,5
350°С гача чиқиш	-“-	80,1

Ушбу нефть шунингдек шаффоф фракцияларнинг (80% гача) ва парафин углеводородларнинг юқори миқдори ва уларнинг кристалланиши бошланишининг юқори ҳарорати билан характерланади. Тенгиз нефтидан паст паст молекуляр водород сульфидни йўқотиш мақсадида ОАЖ "ВНИИУС" да ишлаб чиқилган нефтни оксидловчи меркаптансизлантириш технологияси асосида 1995 йилда ДМС-1 жараёни ишлаб чиқилган ва Қозоғистон-Америка "Тенгизшевройл" нефть компаниясида муваффақиятли жорий этилган. ДМС-1 қурилмасида сув-ишқорли муҳитда фталоцианин катализатор ИВКАЗ ёрдамида меркаптанларнинг ҳаво кислороди билан суяқ фаза каталитик оксидлаш жараёни амалга оширилади.

Каспий трубопровод консорциуми (КТК) ишга туширилиши сабабли «Тенгизшевройл» компанияси олдида магистраль трубопроводга барқарор меркаптансизлантирилган нефтни резервуарсиз етказиш вазифаси қўйилган эди. Тенгиз нефтини резервуарсиз транспортировкалаш тизимига ўтишда буғларнинг босимини камайтириш ва шу вақтнинг ўзида нефтни метил- ва этилмеркаптанлардан кўпи билан 5 ppm даражагача тозалаш ва қурилманинг унумдорлигини 45 000 т/сут гача ошириш муаммоси юзага келди. Қўйилган вазифани бажариш учун ВНИИУС да бир қатор лаборатория тажрибалари амалга оширилган бўлиб, уларнинг мақсади бўлиб нефтнинг ҳаво билан тўғридан-тўғри таъсирсиз паст



молекуляр меркаптанларнинг ишқорли эритма билан экстракцион йўқотиш жараёнини ишлаб чиқиш ҳисобланган.

ДМС-1 қурилмасининг саноат эксплуатацияси тажрибаси шуни кўрсатдики, нефтнинг 60°C дан паст ҳароратида қурилманинг ички юзасида парафинларнинг тушиши амалга ошади, бу эса аппаратларнинг нормал ишлаши ва меркаптансизлантириш жараёнини ўтказиш учун номақбул ҳисобланади. Шунинг учун парафин тушиши ҳодисасини олдини олиш мақсадида паст молекуляр меркаптанларнинг ишқорли эритма билан экстракцион йўқотиш жараёни меркаптанларнинг ютилиши учун нооптимал юқори ҳароратда амалга оширилиши билан мураккаблашган.

Меркаптанларнинг экстракциясини 60°C дан юқори ҳароратда амалга ошириш имкониятини таъминлаш учун углеводород-этилмеркаптан модель системада дастлабки лаборатория тажрибаси амалга оширилди. Модель сифатида этилмеркаптаннинг танланиши унинг Тенгиз нефтидаги юқори концентрацияси, ва меркаптанларнинг ишқорли эритмалар билан осонроқ экстракцияланишини кўрсатувчи илгари аниқланган маълумотларга асосланган.

Тажриба модель углеводород сифатида н-декан танланиши, модель меркаптан сифатида эса углеводород фазада бошланғич концентрацияси 100-370 ppm, яъни Тенгиз нефтидаги миқдорига баробар бўлган этилмеркаптан (ЭМ) танланиши билан амалга оширилди. Этилмеркаптан “ч.д.а.” маркали тайёр реактив, н-декан – “х.ч.” маркали реактив кўринишида ишлатилган. Газ-суюқлик хроматографияси усули билан аланга-фотометрик детекторли “Кристалл-2000” қурилмасида шу аниқландики, тажриба учун ишлатиладиган декан намунасида меркаптан ва бошқа аралашмалар бўлмаган.

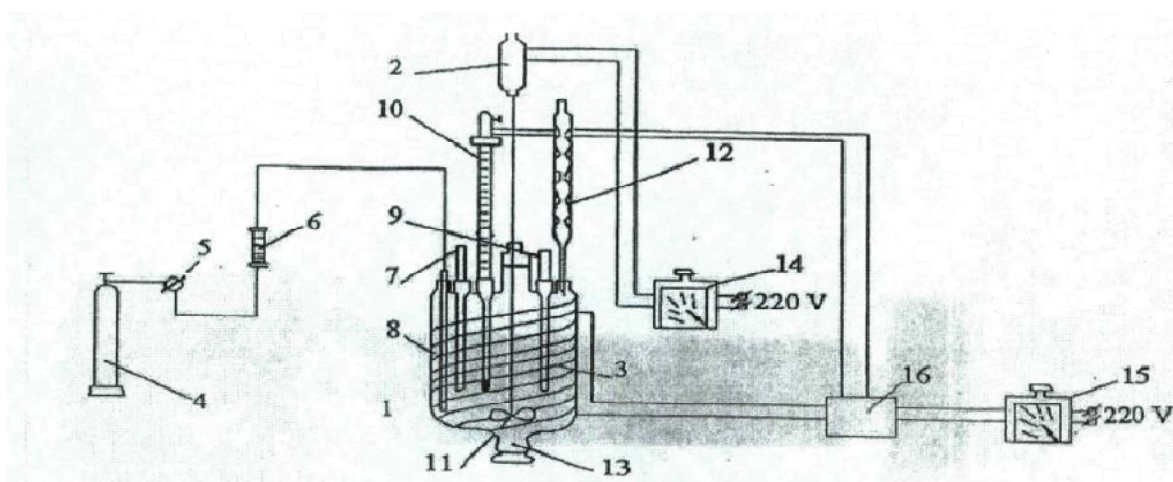
Миқдорий тажрибалар ва таҳлиллар н-деканнинг 5% NaOH нинг сувли эритмаси га 1:1 га баробар доимий ҳажмий нисбатда ўтказилган. Ишқорнинг танланган концентрацияси ДМС-1 саноат қурилмасида

қўлланиладиган ишқорий эритма концентрациясига тенг. Экстракция учун дистилланган сувдаги "ч.д.а" маркали натрий ишқорнинг эритмаси қўлланилган.

Модель аралашмалардан ва Тенгиз нефтидан меркаптанларни ишқорий эритмалар билан экстракциялаш бўйича лаборатория тажрибаларининг методикаси қўйидагидан иборат. Меркаптанлар экстракцияси 2.1-расмда схемаси келтирилган даврий ҳаракат қурилмасида амалга оширилди. Қурилма ҳажми 200 мл шиша цилиндр идиш – экстрактордан (1), аралаштиргич (2) ва термостатлаш ва ҳарорат назорати тизимидан иборат. Аралаштиргич углеводород ва меркаптан буғларини конденсациялаш учун ташқи қайтар музлатгич (12), шиша идиш ичида бир хил ҳароратни таъминловчи ички музлатгич (9) ва газ юбориш трубкаси (/) билан жиҳозланган.

Тажрибани ўтказиш учун экстракторга 50 мл ишқорнинг сувли эритмаси жойлаштирилган, ва унга меркаптаннинг ҳаво билан оксидланишини олдини олиш учун газ юбориш трубкаси орқали аргон юборилган ва магнит аралаштиргич билан 10 мин давомида аралаштирилган. Сўнгра ажратувчи воронка орқали экстракторга меркаптаннинг углеводороддаги 50 мл эритмаси юборилган ва аргон узатилиши тўхтатилган. Бу моментни экстракция бошланиши деб қабул қилинган. Экстракция берилган ҳароратда ҳавони киритмасдан 40 минут давомида давом эттирилган, бу фазаларнинг мувозанат ҳолатига келишига мувофиқ келади. Жараён тугашидан сўнг аралаштиргич ўчирилган, ўн минутлик тўла тиниш ва ажратишдан сўнг углеводород ва ишқор фазаларининг намуналари таҳлил учун олинди. Меркаптан сульфид миқдори [15] бўйича потенциометрик титрлаш усули билан аниқланган. Тенгиз нефти билан ўтказилган тажрибаларда C1-C4 енгил меркаптанлар миқдори хроматографик усулда [15] бўйича "Кристалл-2000" қурилмасида аниқланган. Ишқор фазаси меркаптан сульфид миқдори [15] бўйича таҳлил қилинди. Этилмеркаптан модель эритмаси билан 20-80 °С ҳарорат

диапазонда ўтказилган лаборатория тажриба натижалари 2.2-жадвалда келтирилган. Ҳар бир ҳароратда камида учтадан параллел тажриба ўтказилди, жадвалда статистик ишланган натижалар келтирилган. Тақсимот коэффициентларини аниқлаш бўйича материал баланслар меркаптан сульфиди бўйича 99,5+0,5% га келиб тушган. Дастлабки тажрибаларда аниқландики, аралаштиргичнинг 180 айл/мин айланиш тезлигида ва экстракция вақти 40 мин бўлганида жараён мувозанатда кечади [18].



1. реактор	6. ротаметр	11. турбинали аралаштиргич
2. электродвигатель	7. акс эттирувчи тўсиқ	12. шарикли музлатгич
3. нихром спираль	8. газ узатиш трубкаси	13. тўкиш тешиги
4. кислород баллон	9. бармоқли музлатгич	14-15. ЛАТР лар
5. редуктор	10. контакт термометр	16. электрон реле

2.1-расм. Меркаптанлар экстракцияси бўйича лаборатория қурилмаси схемаси

Углеводород ва сув фазалари орасида этилмеркаптан тақсимоми коэффициентини қўйидаги формула бўйича аниқланади:

$$K_p = \frac{[RSNa]}{[RSH]_{\text{сுவ}}}$$

Бу ерда  $[RSH]$ ,  $[RSNa]$  - углеводород ва ишқор-сув фазаларида мувофиқ равишда меркаптан ва меркапид олтингугурт концентрацияси, моль/л.

Экстракция коэффициенти қўйидагича ҳисобланган:

$$K_3 = \frac{[RSH]_{\text{исх}} - [RSH]_{\text{кон}}}{[RSH]_{\text{исх}}} \cdot 100\%$$

Сўнгра Тенгиз нефтидан паст молекуляр меркаптанларни бир нечта параметрларни вариациялаган ҳолда экстракцион йўқотиш бўйича бир қатор лаборатория тажрибалари ўтказилди. Тажрибалар учун 3, 5 и 10% масс. концентрацияли NaOH нинг сувли эритмалари ишлатилди. Меркаптан экстракцияси учун ишқорий эритманинг нефтга (ҳажмий) нисбати 1:10, 1:20, 1:30 ни ташкил қилди. Барча тажрибаларда экстрактордаги ҳарорат термостатлаш усули билан +65 °С да сақланди. Меркаптанларнинг олиниши ҳажмини ошириш учун шунингдек Тенгиз нефтидан кесишма ток ва қарама-қарши ток схемаси бўйича метил- ва этилмеркаптанларнинг икки босқичли экстракцияси бўйича бир қатор тажрибалар ўтказилди.

Тенгиз нефтидан +65 °С ҳароратда C1-C4 меркаптанларнинг экстракцияси бўйича тажрибалар натижалари 2.3-жадвалда келтирилган. Тажрибаларнинг ҳар бир серияси бўйича учта параллел тажрибалар асосида статистик ишланган натижалар келтирилган. Жадвалда Тенгиз нефтидан 824-945 ppm (потенциометрик титрлаш билан аниқланган) интервалда бошланғич миқдори бўлган меркаптан сульфиднинг экстракцияси бўйича турли тажрибалар натижалари келтирилган. 3-4 ва 5-6 тажрибалар кесишма ток схемаси (нефтга тоза ишқор эритмаси билан кетма-кет ишлов бериш) бўйича икки босқичли экстракцияга мувофиқ келади, 10 тажриба эса қарама-қарши ток экстракцияга (иккинчи босқич таъсирдаги ишқорий эритма биринчи босқичда экстрагент сифатида ишлатилган).

2.3-жадвал - Тенгиз нефтидан 65 °С ҳароратда меркаптан  
экстракцияси бўйича лаборатория тажриба натижалари

№	[NaOH] ] % масс.	Нисб ат	SRSH, ppm	C1-C4 меркаптанлар миқдори, ppm S.						
				Σ C1-C4	MM	Э М	i-C <sub>3</sub> n-C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> n-C <sub>4</sub>	Σ C1-C2 I босқич	Σ C1- C2 II босқич
1	Бошланғич нефть		824	733	195	189	125 41	137 45	384	
2	Бошланғич нефть		899	784	203	209	136 39	147 51	412	
3	5	1 : 30	824	288	4	34	75 13	120 42	38	
4	5	1 : 30	945	211	2	13	46 12	98 41	-	15
5	5	1 : 20	899	239	2	22	56 10	107 42	24	
6	5	1 : 20	899	161	0	5	29 4	82 40	-	5
7	10	1 : 30	945	246	5	27	58 17	104 35	32	
8		1 : 30	945	371	22	75	93 16	123 41	97	
9	5	1 : 10	899	190	0	14	46 6	91 33	14	-
10	5	1 : 20	899	160	0	6	25 7	80 42	25	6

**2.1.2. Газлардан водород сульфид ютиб олиниши лаборатория  
қурилмаси ва жараёни ўрганиш методикаси тавсифи**

Газ фазаларидан водород сульфиднинг сув-ишқор эритмалари билан ютиб олинишини ўрганиш бўйича тажриба ишлари турли таркибдаги модель аралашмаларда амалга оширилди. Барча модель аралашмалар ОАЖ “ВНИИУС” стандарт аралашмалар аккредитацияланган лабораториясида тайёрланган. Водород сульфид ва карбонат ангидрид ютилиши

кинетикасини ўрганиш учун таркиби 2.4-жадвалда келтирилган газ модель аралашмаларининг уч тури тайёрланди.

2.4-жадвал - водород сульфиднинг сув-ишқор эритмалари билан ютиб олинишини ўрганиш учун модель аралашмалар таркиби

Таркиби	Миқдори, % масс.		
	Модель аралашма №1	Модель аралашма №2	Модель аралашма №3
Водород сульфид	2,85	3,05	2,80
Карбонат ангидрид	-	2,9	5,95
Азот	97,15	94,05	91,25

Ютиб олувчи эритма сифатида NaOH - 10% масс. миқдордаги ўювчи ишқорнинг сувдаги эритмаси ишлатилди. 10% ли NaOH эритмасини тайёрлаш учун ГОСТ 4328 бўйича «ч.д.а» маркали натрий гидроксиди ва ГОСТ 6709 бўйича дистилланган сув ишлатилди.

Водород сульфид ва карбонат ангидрид ютилиши қонуниятларини аниқлаш учун схемаси 2.2-расмда келтирилган лаборатория қурилмаси ишлаб чиқилди ва тузилди.

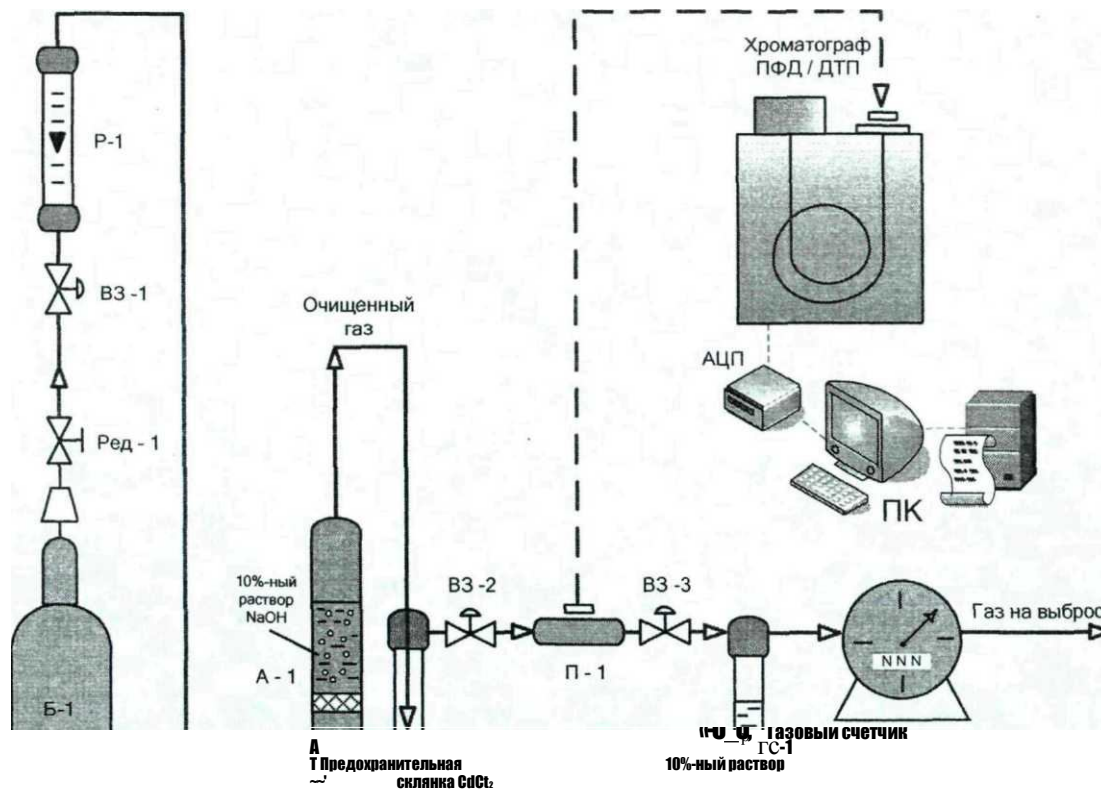
Лаборатория қурилмасининг асосий параметрлари:

- қурилма тури – оқова
- абсорбция режими – барботажд
- газ сарфи, л/соат 90-120
- ҳарорат, °C 25 °C
- босим, МПа 0,1

Тажриба қурилмаси қўйидаги асосий узелларни ўз ичига олади:

1. Модель газ аралашмасини ( $N_2 + H_2S + CO_2$ ) узатиш ва дозалаш узели; у ўз ичига газ баллон (Б-1) редуктор (Ред-1), запор вентиль (ВЗ-1), ротаметр Р-1 ни олади.

2. Шиша абсорбер А-1 турли хил ўлчамли Шотт фильтралари билан;
3. ДТП ва ПФД детекторли хроматограф, аналог рақамли сигнал ўзгартиргич АЦП дан иборат таҳлилий модуль.



Баллон с модельной смесью газа

## 2.2-расм. Водород сульфид ютилишини ўрганиш учун лаборатория қурилмаси схемаси

Микдорий тажрибалар ўтказилган газ ҳажми ўлчови ва бир вақтнинг ўзида ютиб олувчи эритманинг [116, 117] бўйича таркибини аниқлаш ва қурилмадан чиқишда газ фазасининг хроматографик таҳлили [118, 119] билан амалга оширилди. Ҳар бир тажриба циули сўнггида ишқорий эритманинг ўрганилишида аниқланган водород сульфид ва карбонат ангидрид ютилиш маҳсулотлари баланси қурилмадан ўтказилган газ миқдори ва таркиби билан корреляцияланган.

Газнинг бир маромда узатилишини таъминлаш учун Шотт фильтралари билан жиҳозланган абсорбер А-1 га 35 мл ютиб олувчи эритма (10 % ли NaOH сувли эритмаси) юкланган. Абсорбер А-1 дан чиқишда водород

сульфид “ўтиб кетишини” сақлаш учун 10% ли кадмий хлорид эритмаси индикатори билан тўлдирилган Дрексель идиши ўрнатилган. Абсорбер А-1 га баллон Б-1 дан модель газ аралашмаси ( $N_2 + H_2S + CO_2$ ) узатилган. Суюқлик олиб кетилмаслик барботаж режимига мос келувчи газ сарфи аниқ регулировка вентили ВЗ-1 ёрдамида ўрнатилган ва ротаметр Р-1 кўрсаткичлари бўйича назорат қилинган. Ўтказилган газ миқдори счетчик ГС-1 бўйича аниқланган. Даврий равишда маълум миқдордаги ўтказилган газдан сўнгютиб олувчи эритмани натрий сульфид ва ўювчи натрий миқдorigа ва абсорбциядан сўнг газдаги водород сульфид ва карбонат ангидрид миқдorigа таҳлил қилинган.

Абсорбциядан сўнг газдаги водород сульфиднинг миқдорини 150 ppm гача назорат қилиш учун хроматограф «Кристалл-2000» да аланга-фотометрик детектор билан хроматографик таҳлил учули қўйидаги шароитларда қўлланилган:

- капилляр колонка;
- газлар сарфи: водород -  $140 \text{ см}^3/\text{мин}$ , хаво -  $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ , гелий —  $2,4 \text{ см}^3/\text{мин}$ ;
- термошкаф ҳарорати -  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- детектор ҳарорати -  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- буғлатувчи ҳарорати -  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- ҳисоб методи - абсолют градуировка.

Абсорбциядан сўнг газдаги водород сульфид ва карбонат ангидриднинг миқдорини 150 ppm дан юқоригача назорат қилиш учун иссиқлик ўтказувчанлик бўйича детекторли модернизацияланган хроматограф ЛХМ-80 қўйидаги шароитларда қўлланилган:

- детектор - катарометр, детектор токи - 160 мА;
- буғлатувчи ҳарорати -  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- детектор ҳарорати -  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- колонка ҳарорати -  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;



- колонка 3000x3 мм, «Рогарас» сорбенти билан тўлдирилган;
- ташувчи газ - гелий, сарфи 40 см<sup>3</sup>/мин;
- NetChrom 2.1 қайта ишлаш дастури, АЦП E24 (L-Card);
- ҳисоб методи - абсолют градуировка.

2.5-2.7 жадвалда турли таркибли ўтказувчи газнинг модель тажрибаларини ўтказишда ютиб олувчи газларнинг таркиблари келтирилган. Саноат жараёнини ўрганишда ютиб олувчи эритманинг таркиби таҳлили [18] бўйича ўтказилган, тозаланаётган йўлдош газнинг компонент таркиби хроматографик усулда таҳлил қилинди [12].

2.5-жадвал – ютиб олувчи эритма таркибининг вақт бўйича ўзгариши  
(модель аралашма №1)

Вақт, сек	Олтингугурт сульфид, % масс.	Эркин NaOH, % масс.	NaOH тузлари, % масс.	NaOH гидротузлари, % масс.
0	0	10	0	0
210	1,37	-	-	-
1080	3,76	-	-	-
1620	4,21	отс.	7,56	2,11

2.6-жадвал - ютиб олувчи эритма таркибининг вақт бўйича ўзгариши  
(модель аралашма №2)

Вақт, сек	Олтингугурт сульфид, % масс.	Эркин NaOH, % масс.	NaOH тузлари, % масс.	NaOH гидротузлари, % масс.
0	0	10	0	0
600	1,15	4,16	5,48	отс.

1000	2,04	0,21	9,39	отс.
1400	2,95	отс.	5,84	3,57
1440	3,00	отс.	5,80	3,70

2.7-жадвал - ютиб олувчи эритма таркибининг вақт бўйича ўзгариши  
(модель аралашма №3)

Вақт, сек	Олтингугурт сульфид, % масс.	Эркин NaOH, % масс.	NaOH тузлари, % масс.	NaOH гидротузлари, % масс.
0	0	10	0	0
400	0,71	4,34	5,36	отс.
600	1,10	1,94	7,51	отс.
760	1,41	отс.	8,86	0,43
880	1,74	отс.	7,57	1,41
920	1,77	отс.	7,08	2,15

## 2.2. Таҳлилларни ўтказиш методикаси

### 2.2.1. Суюлтирилган газлар ва нефть маҳсулотларини меркаптансизлантириш универсал пилот қурилмаси тавсифи

Енгил нефть фракцияларини ва суюлтирилган газларни меркаптансизлантириш муаммоси Эронда хом-ашё таркибида олтингугуртли бирикмалар миқдори ўсиши, ва енгил углеводород хом-ашёси таркибида меркаптан ва умумий олтингугурт миқдори бўйича умумжаҳон талабларнинг ошиши сабабли юзага келди.

Енгил углеводород хом-ашёсини олтингугуртсизлантиришнинг ишлаб чиқилган жараёнларини жорий этиш ва уларни Эрон хом-ашёсида амалий қўллаш мақсадида 2002 йилда Эрон Несть саноати илмий-тадқиқот институти РИПИ (RIPi) да универсал пилот қурилмаси ишлаб чиқилди. Универсал пилот қурилмасини лойиҳалаштириш учун технологик регламентлар ВНИИУС да ишлаб чиқилди, лойиҳа РИПИ институти томонидан бажарилди.

Универсал пилот қурилмаси эксплуатацияси вазифаси бўлиб суюлтирилган газларни ДМД-2К экстракцион жараён асосида ва тўғридан-тўғри ҳайдалган бензинни (нафтани) ДМД-3 экстракцион-оксидлаш комбинацияланган жараёни асосида меркаптансизлантириш технологиясини ўзлаштириш бўлди. Мазкур қурилма технологик блоклар таркиби бўйича лойиҳалаштирилиши 2002 йилда бошланган “Харк Петрокемикл” енгил углеводород хом-ашёсини олтингугуртдан тозалаш саноат комплексини моделлаштиради. Пилот қурилма ҳисобланган унумдорлиги суюлтирилган газлар бўйича 80 л/соат, нафта бўйича 60 л/соат (максимал унумдорлик – 120 л/соатгача).

Пилот қурилма фототозалаш ва экстракция, ишқорли эритманинг оксидланиши ва тикланиши секцияларидан иборат. Пилот қурилма схемаси 2.7-расмда келтирилган. Схемада келтирилмаган ёрдамчи секция бўлиб ишқор, катализатор тайёрлаш ва ишқор оқовасини қабул қилиш

секцияси бўлиб, у ҳар бири 200 л ҳажмга эга бўлган тўртта вертикал идишлардан иборат бўлади.

Суюлтирилган газларни олтингугуртдан тозалаш ДМД-2К жараёни режимида қурилма эксплуатациясида V-1 идишдан хом-ашё олтингугуртдан тозалаш учун форотозалаш аппарати V-2 га тушади, ундан сўнг дастлаб электроиситгич E-1 да 40-60С ҳароратгача иситилиб, экстракцияга насадкали экстрактор V-2 га узатилади. Диаметри 200 мм ва баландлиги 2200 мм бўлган экстракторда углеводород ва ишқорий фазаларнинг (ўювчи натрийнинг 10-15% сувли эритмаси) оқимга қарши таъсири амалга ошади, натижада суюлтирилган газдан меркаптанлар, карбонилсульфид ва углерод сульфид йўқотилади. Ишқорли эритмадан сепарацияланган суюлтирилган газ C-2 совитгич орқали қабул қилиш идишига узатилади.

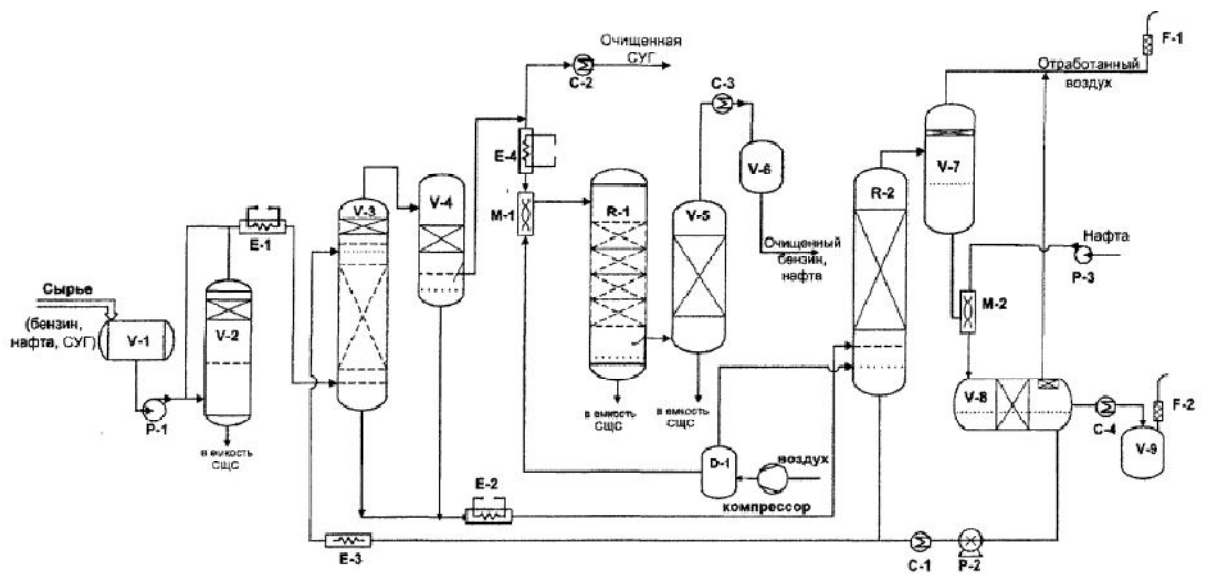
Пилот қурилмада хом-ашё сифатида тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин ёки энгил нафтадан фойдаланганда водород сульфид йўқотилиши ва паст молекуляр меркаптанлар C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> экстракциясидан сўнг хом-ашё иситги E-4 орқали меркаптанлар C<sub>4</sub>+ оксидланиши секциясининг статик аралаштиргичи M-1 га узатилади. Аралаштиргичга шунингдек ресивер D-1 дан технологик ҳавонинг ҳисобланган миқдори ва дозировкаловчи насос билан 2-5% ли ишқор эритмаининг кичик миқдори узатилади. M-1 дан ҳарорати 50-70°C бўлган аралашма кейинчалик гетероген катализатор билан тўлдирилган диаметри 250 мм ва баландлиги 2000 мм бўлган оксидлаш реактори R-1 га узатилади. Катализатор Рабица сеткасига маҳкамланган ва цилиндрга ўралган углерод-толали материал бўлиб, у ИВКАЗ кобальт-фталоцианин катализаторининг ишқорли сув эритмаси билан импергенланган. Реакторга тажрибадан олдин 25 г миқдорда катализатор УВКО юклатилади. Реактор атрофи аппарат ичида зарурий ҳароратни ушлаб туриш учун мўлжалланган иситиладиган ва термостатланадиган қобиқ билан ўралган. Реакторда юқори молекуляр меркаптанларнинг дисульфидларгача каталитик оксидланиши амалга

оширилади, ва меркаптанлардан тозаланган бензин фракция ишқорий эритманинг қолдиқларини тозалаш учун қум фильтр V-5 га узатилади. Тозаланган ва совитгич C-3 да совитилган бензин V-6 идишларга йиғилади.

Катализатор комплекснинг циркуляцияланадиган ишқорий эритмаси тикланиши секцияси диаметри 100 мм ва баландлиги 1800 мм бўлган регенератордан иборат. Регенератор реактор R-1 каби гетероген катализатор билан тўлдирилган: унда ҳаво узатилишида ва 50-60 °C ҳароратда ҳаво сепаратори V-7 ва дисульфидлар сепаратори V-8 билан ишқорнинг оксидловчи тикланиши амалга ошади. Сепаратор V-8 да тикланган ишқорий эритма ва идиш V-9 да жамланган диалкилдисульфидлар ажралиши амалга ошади. Дисульфидларни ишқорий эритмадан яхшироқ ажралиши учун V-8 га киришда у статик аралаштиргичда M-2 тозаланган бензиннинг бир оз миқдори билан аралаштирилади. Тикланган ишқорий эритма кейинчалик циркуляцион оқим кўринишида меркаптанлар экстракциясига V-3 га узатилади. Ишланган ишқорий эритма баланс миқдори қурилмадан утилизацияга юборилади, тоза ишқор эритмаси билан тўйинтириш ишқорий эритма тайёрлаш секциясидан қурилма иши тўхтатилмасдан амалга оширилади.

Бошланғич нефть маҳсулотларида, шунингдек ишқорий экстракция ва каталитик оксидлаш маҳсулотларидаги меркаптан сульфид миқдори потенциометрик титрлаш йўли билан [113] бўйича амалга оширилди.

Пилот қурилма эксплуатациясида енгил углеводород хом-ашёсининг ҳар хил турларини тозалаш натижалари 2-Иловада келтирилган.



2.7-расм. Енгил углеводород хом-ашёсини олтингугуртдан тозалаш универсал пилот курилмасининг принципиал технологик схемаси

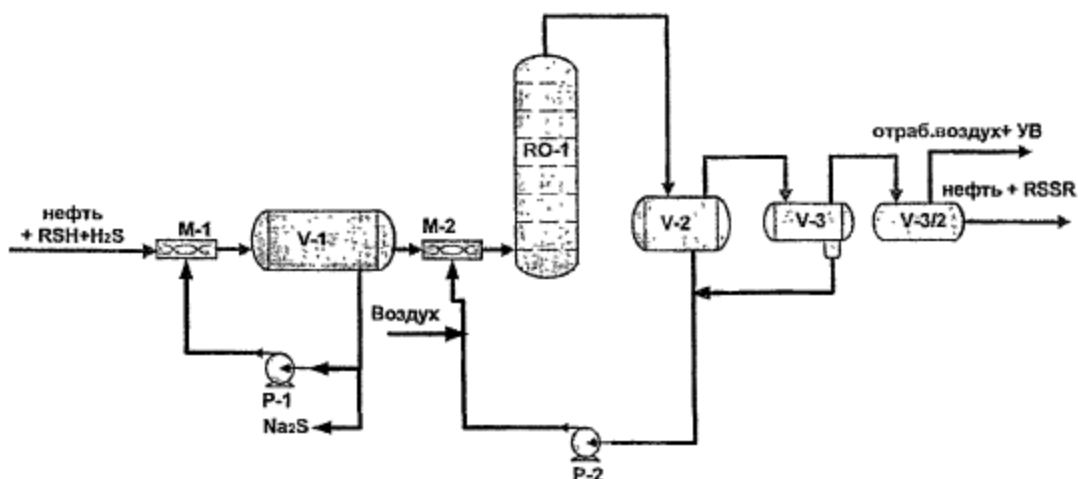
## **III-Боб. Паст молекуляр олтингугуртли бирикмаларни неть ва газ хом-ашёсидан экстракцион йўқотиш ва жараёнлар технологиялари**

### **3.1. Паст молекулярн меркаптанларни Тенгиз нефтидан экстракцион йўқотиш бўйича лаборатория тадқиқотлари натижалари**

Каспийбўйи конларида ва Форс кўрфази нефтли худудларда олтингугуртли нефтни қазиб олиш ва қайта ишлаш ҳажми ошганлиги уларни меркаптансизлантириш технологияларини мукаммаллаштириш заруриятини белгилайди. Шимолий-Каспий сув ҳавзасида меркаптанлар миқдори юқори бўлган нефтлар орасида Тенгиз конлари нефтини энг кўп ва фаол қазиб олинган нефть сифатида ажратиш мумкин [12, 15].

Меркаптанларни йўқотиш муаммоси истиқболли ва ўзлаштириш босқичида бўлган ўта йирик Кашаган Каспий бўйи конида ҳам долзарб ҳисобланади.

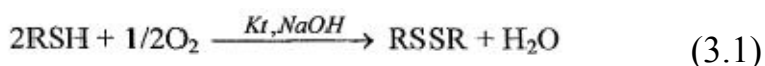
Тенгиз нефтини паст молекуляр меркаптанлардан ва водород сульфиддан тозалаш учун ВНИИУС да нефтни оксидловчи меркаптансизлантириш жараёни ДМС-1 ишлаб чиқилган ва 1995 йилда "Тенгизшевройл" Қозоғистон-Америка нефть компанияси (Тенгиз ГҚИЗ) да муваффақиятли жорий қилинган бўлиб, унинг схемаси 3.1-расмда келтирилган. Лойиха унумдорлиги 8 млн. т/йил бўлган ДМС-1 қурилмасида метил- ва этилмеркаптанлар деярли тўла йўқотилади, пропи́лмеркаптанлар 70% га, бутилмеркаптанлар 20% га йўқотилади; бу тозаланган Тенгиз конлари нефтини резервуарларда сақлаш ва уни темир йўллари бўйлаб экологик зарарсиз ташиш имконини беради. 2006 йилга келиб ДМС-1 қурилмасининг иккита линияси йилига 13 млн. тоннагача нефтни (асосий технологик қурилмаларни алмаштирмасдан) метил- ва этилмеркаптанлар миқдорининг кўпи билан 10 ppm (0,001% масс) гача барқарор тозалаш имконини берди, ва бу маҳсулотларни экологик хавфсиз сақлаш ва ташиш талабларига тўла жавоб беради.



3.1-расм. ДМС-1 оксидлаш жараёнининг принципиал схемаси

Каспий қувур консорциуми (КТК) қувур тизими ишга туширилиши муносабати билан “Тенгизшевройл” компанияси олдида магистрал қувурга барқарор меркаптаниз нефтни резервуарсиз топшириш вазифаси қўйилди.

ДМС-1 жараёнининг ўзига хослиги бўлиб меркаптанларни ҳаво кислороди билан бевосита нефтнинг ўзида сув-ишқор фазаси иштирокида ИВКАЗ гомоген кобальт-фталоцианин катализатори билан қўйидаги реакция асосида тўғридан-тўғри оксидлаш ҳисобланади:



Ишқорий эритма – углеводород икки фазали тизимда меркаптанларни каталитик оксидлаш кинетикаси ва механизмини фундаментал тадқиқ қилиш асосида ДМС-1 жараёнининг оптимал схемаси ва параметрлари аниқланди [12,14,15].

Хом-ашёни меркаптанлардан уларнинг турли концентрацияларида чуқур ва барқарор тозалаш ва нефть бўйича лойиҳадан юқори унумдорлиги каби ютуқларидан ташқари ушбу жараённинг камчиликлари ҳам мавжуд.

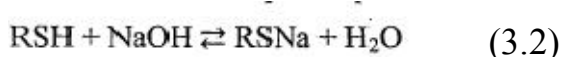
Оксидлаш реакторида нефтнинг ҳаво билан ўзаро таъсирлашуви тўйинган буғлар босимини пасайтириш мақсадида тозаланган нефтни ишланган ҳаводан кейинчалик чуқур сепарациялаш заруриятига олиб



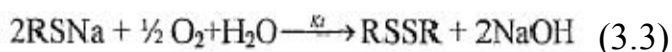
келади. Товар нефтнинг тўйинган буғлари босими даврий равишда нормадан ошиб кетарди, бу эса нефтни КТК тизимиغا топширишда муаммоларга олиб келарди. Ушбу кўрсаткичнинг ошиб кетиши сабабларидан бири бўлиб нефтда ҳатто яқуний сепараторда босимнинг сезиларли пасайишида қоладиган ишланган ҳаво (асосан азот) ҳисобланади. Ўз навбатида чуқур сепарация ишланган ҳаво билан машъалда қайтмас утилизация қилинадиган нефтнинг енгил компонентлари йўқолиши ошишига олиб келади.

Шундай қилиб, Тенгиз нефтини резервуарсиз ташиш тизимиغا ўтиш жараёнида буғлар босимини пасайтириш, машъалда ишланган технологик ҳаво билан бирга углеводородлар аралашмасини ёндиришни олдини олиш муаммолари билан бирга нефтни метил- ва этилмеркаптанлардан 5 ppm гача тозалаш талабларининг ошиши ва қурилманинг унумдорлигини 45 000 т/сут. (иккита смена 22500 т/сут. дан) каби масалалар турди.

Шу сабабли тозалаш схемасини ҳавонинг нефть билан аралашинини олдини олиш тарзида ўзгартириш вазифаси қўйилди. Қўйилган вазифани бажариш учун бир қатор тадқиқотлар ўтказилган бўлиб, уларнинг мақсади



реакция бўйича паст молекуляр меркаптанларни экстракцион йўқотиш жараёнини ишлаб чиқиш ва меркаптидлар билан тўйинган ишқорий эритмани кейинчалик алоҳида аппарат-регенераторда ҳаво кислороди билан



реакция бўйича каталитик тиклаш ҳисобланди. Бу ҳолда тозаланган нефтда эриган ишланган ҳаво бўлмайди, тўйинган буғларнинг босими ошмайди, ва енгил углеводородлар йўқотишлари кузатилмайди.

Нефтни меркаптанлардан экстракцион тозалаш вазифаси жараёни парафинларнинг ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида меркаптанларни

ютиб олиш учун оптимал бўлмаган 60 °C дан юқори ҳароратда амалга ошириш билан мураккаблашган.

Илгари паст молекуляр меркаптанларни ишқорнинг сувли эритмалари билан юқори ҳароратларда экстракциялаш жараёни деярли ўрганилмаган. Илгари [18, 14] илмий ишларда кўрсатилганидек, меркаптанларни углеводородлардан ишқорнинг сувли эритмалари билан ютиб олиниши юқори бўлмаган ҳароратларда амалга ошади, ва ҳароратнинг кўтарилиши реакция (3.2) мувозанатини бошланғич моддалар томон силжитади [15].

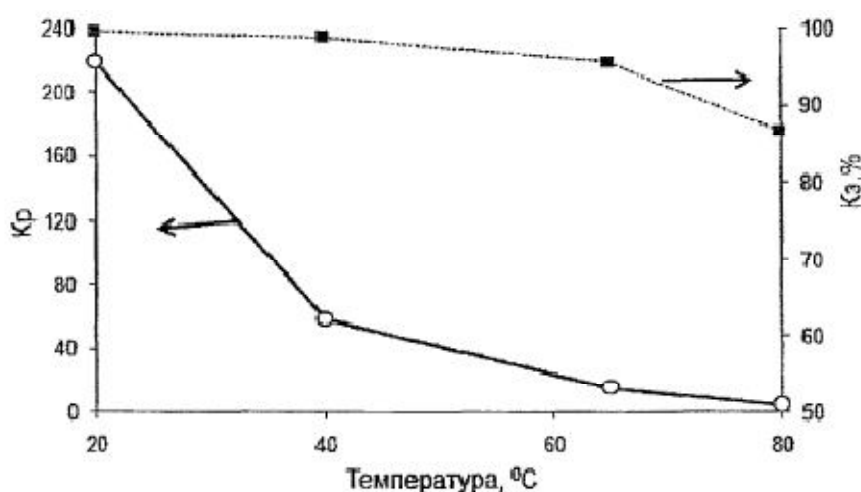
Адабиётларда газларни асосан паст меркаптанлардан (метил ва этилмеркаптан) тозалашда олинган меркаптид ишқорий эритмаларни гидролиз йўли билан термик тиклашни ўрганишга қаратилган бир қатор илмий ишлар [15] мавжуд. ВНИИУС да реакция (3.2) нинг кинетик қонуниятларини 90 °C ҳароратда ўрганиш бўйича ишлар олиб борилган бўлиб, натрийнинг метилмеркаптиддан бутилмеркаптидгача бўлган алифатик меркаптидларини ўювчи натрийнинг 20% ли сувли эритмасида гидролизлаш реакциясини фаоллаштириш энергиялари аниқланган [15, 24]. Аниқландики, метилмеркаптан гидролизи қайтар реакцияси энг паст таъсирлашиш тезлиги билан характерланади, бу эса метилмеркаптаннинг углеводород фазасидан ишқорий фазага деярли 100% ли ажратиб олинишида метилмеркаптиднинг юқори қаршилигини кўрсатади. Шу вақтнинг ўзида нефтдан паст молекуляр меркаптанларни юқори ҳароратларда экстракциялаш муаммоси ҳам ўрганилмаган.

Шундай қилиб, паст молекуляр меркаптанларнинг углеводород (нефть) фазасидан ишқорий фазага ажратиб олиш даражасини аниқлаш учун 20-80°C ҳарорат диапазонида ўтказиладиган тадқиқотлар илмий ва амалий жиҳатдан муҳим ҳисобланади.

Дастлаб этилмеркаптаннинг н-декандаги эритмасидан углеводород фазасидаги концентрацияси олтингурутга ҳисобланганида 370 ppm бўлганида (бу Тенгиз нефтидаги этилмеркаптаннинг максимал миқдорига тўғри келади) ўювчи натрийнинг сувли эритмаси билан экстракциялаш

жараёни ўрганилди. Этилмеркаптаннинг модель эритма деб танлаб олиниши унинг Тенгиз нефтидаги юқори концентрациясига ва меркаптанлар экстракцияси ўйича илгари аниқланган маълумотларга асосланган бўлиб, бундан келиб чиқадики, метилмеркаптан ишқорий эритмалар билан анча осонроқ экстракцияланади.

Микдорий тажрибалар ва таҳлиллар н-деканнинг 5% NaOH сувли эритмасига 1:1 га тенг бўлган доимий ҳажмий нисбати бўйича ўтказилди. Ишқорнинг танланган концентрацияси ДМС-1 саноат қурилмасида қўлланиладиган ишқорий эритмага мувофиқ келади.



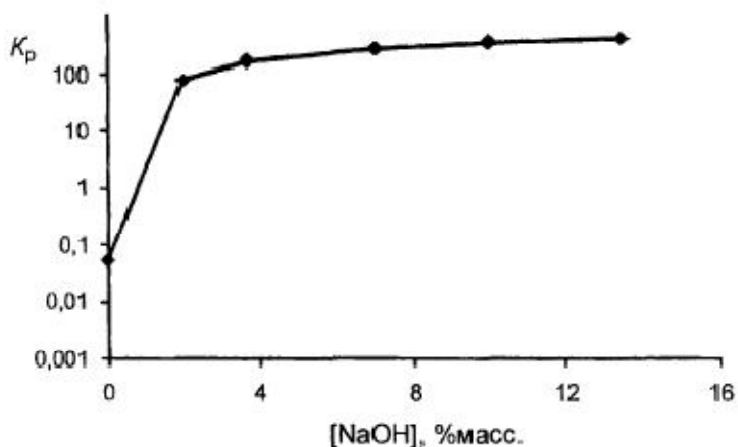
3.2-расм. Тақсимлаш коэффициенти  $K_p$  ва этилмеркаптаннинг н-декандан ажратиб олиниши даражаси  $K_{э}$  ўзаро боғлиқлиги ( $S_{RSH} = 370$  ppm, экстрагент - 5% NaOH сувли эритмаси, нисбати 1:1 ҳажм.)

3.2-расмдан кўриниб турибдики, этилмеркаптан ажратиб олиниши даражаси  $40^{\circ}\text{C}$  дан юқори ҳароратда сезиларли пасаяди, бу н-гексилмеркаптан учун илгари чоп этилган маълумотларга мувофиқ келади [18]. Аммо ҳатто  $65^{\circ}\text{C}$  ҳароратда модель аралашмада этилмеркаптан концентрацияси ишқор билан экстракциялашдан сўнг 20 ppm дан ошмайди, бу эса ушбу компонентнинг эритмадан етарлича чуқур тозаланишига мувофиқ келади.

Экстракция ҳароратининг янада оширилиши этилмеркаптаннинг ишқорий фазада тақимланиши коэффициенти икки мартаба

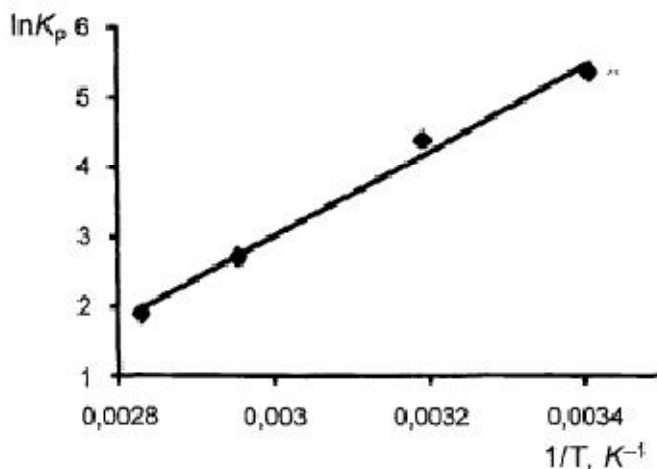
пасайишига, ва мос равишда, унинг ишланган декандаги қолдиқ концентрациясини 50 ppm гача ўсишига олиб келади.

Этилмеркаптаннинг декандаги модель эритмасидан ўювчи натрий билан ажратиб олиниши даражасини аниқлаш бўйича ўтказилган синовлар шуни кўрсатдики, NaOH нинг сувли эритмада концентрацияси 5% дан ортиқ бўлганида тақсимлаш коэффициенти экстрагентда ишқор миқдоридан кўп боғлиқ бўлмайди (3.3-расм).



3.3-расм. Этилмеркаптан тақсимлаш коэффициентининг NaOH концентрациясига боғлиқлиги ( $S_{RSH} = 370$  ppm н-деканда, ҳарорат  $20^\circ\text{C}$ ).

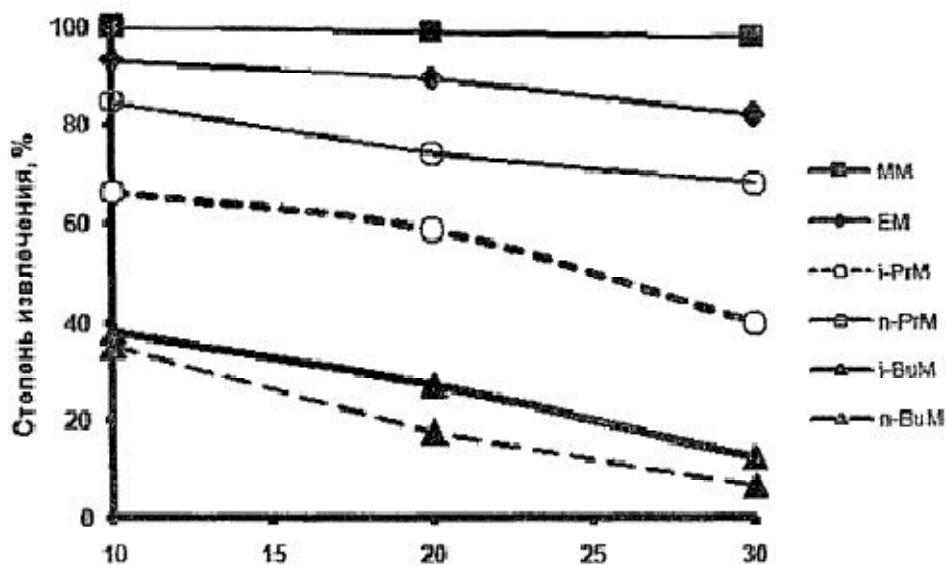
3.4-расмда Аррениус координаталарида “этилмеркаптан-декан” экстракцион тизим учун тажриба натижалари келтирилган.



3.4-расм. Н-декан ва 5% ли NaOH эритмаси орасида этилмеркаптан тақсимлаш коэффициентининг Аррениус координаталарида ҳароратга боғлиқлиги

Мазкур меркаптаннинг 5% NaOH сувли эритмаси билан экстракциясининг энг кичик квадратлари усули бўйича ҳисобланган энергияси  $AE = 50,37$  кДж/моль ни ташкил қилади. Модель аралашмадан ҳақиқий Тенгиз нефтига ўтишда барча юқоридаги қонуниятлар сақланиб қолади.

Экстракцион жараёнларнинг энг аҳамиятли факторларидан бири бўлиб карралик (ёки экстрагент/хом-ашё ортиқча миқдори коэффициенти) кўринишида ифодаланадиган экстрагент ва хом-ашё нисбати ҳисобланади. Шунинг учун оптимал карраликни аниқлаш учун каустик 5% масс. доимий концентрациясида нефть ва ишқорли эритма нисбатининг таъсирини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ўтказилди, ва уларнинг натижалари 3.5-рсмда график кўринишида келтирилган.



Нефть : Ишқорли эритма ҳажмий нисбати

3.5-расмдан кўришиб турибдики, метилмеркаптан экстракцияси чуқурлиги бутун ўрганилган карралик диапазонида 100% даражада

сақланиб қолади, ва шундай қилиб,  $C_1-C_2$  меркаптанлар йиғиндисидан тозалашнинг зарурий даражасига эришиш вазифаси кўп жиҳатдан этилмеркаптаннинг нефтдан ажратиб олинишига боғлиқ бўлади.

3.5-расмдан ва 2.3-жадвалдан келиб чиқадики,  $C_1-C_2$  меркаптанлар экстракцияси даражаси ҳам нефть : NaOH эритмаси нисбатидан, ҳам эритмадаги NaOH концентрациясидан боғлиқ бўлади. Масалан, бир босқичли экстракция вақтида меркаптанлар  $C_1-C_2$  қолдиқ миқдори нефть : NaOH эритмаси қарралиги = 30 бўлганида 38 ppm ни ташкил қилади, нефть : NaOH эритмаси қарралиги = 10 бўлганида эса экстракциядан сўнг меркаптанлар  $C_1-C_2$  қолдиқ миқдори 14 ppm ни ташкил қилади. Аммо 10:1 га тенг бўлган нисбат катта эксплуатацион харажатларни талаб қилади, ва шунинг учун хом-ашё бўйича юқори унумдорликка эга саноат жараёни учун тавсия қилинмайди.

Бошқа бир хил шароитларда ишқор концентрациясни 3 дан 5% масс. гача ошириш  $C_1-C_2$  меркаптанлар экстракциясини сезиларли оширади. Ўювчи натрийнинг 5 ва 10% ли эритмаларининг экстракциялаш қобилияти кичик (этилмеркаптан бўйича ажратиб олиш даражаси кўпи билан 18% га ошади), ва бу “н-декан - этилмеркаптан” тизимида модель тажрибалар натижалари билан мувофиқ келади, шунинг учун экстрагент сифатида 5% NaOH сувли эритмасидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Лаборатория маълумотлари асосида оптимал нисбат сифатида нефтнинг ишқорли эритмага нисбати = 20 қиймати қабул қилинади. Бу нисбатда метил-этилмеркаптанларнинг нефтдаги қолдиқ миқдорини 24-25 ppm қийматда сақлаб қолиш имконияти бўлди.

$C_1-C_2$  меркаптанлар миқдорини зарурий даражада йўқотишни амалга ошириш мақсадида тажрибаларнинг кейинги босқичида экстрагентни кесишма оқимли ва қарама-қарши оқимли узатиш схемаларидан фойдаланган ҳолда икки босқичли экстракция амалга оширилди. Илмий иш [15] дан маълумки, кесишма оқимли схема бўйича экстракция

экстрагентнинг юқори сарфи ҳисобидан мақсадли компонентларнинг юқори даражада ажратиб олинишига эришиш мумкин. Қарама-қарши оқимли экстракция схемаси ютуғи экстрагент сарфи ва энергия пасайишида ва тозалашнинг юқори чуқурлигига эришиш ҳисобланади, шунинг учун мазкур жараён саноатда энг кўп қўлланилади.

2.3-жадвалда келтирилган маълумотлар таҳлили шундай хулоса қилиш имконини берадики, қарама-қарши оқимли узатиш схемаси бўйича 65 °С ҳароратда ва нефть: NaOH эритмаси нисбати = 30:1 бўлганида 5% NaOH эритмаси билан икки босқичли экстракциялашда Тенгиз нефтини C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> меркаптанлардан уларнинг қолдиқ миқдори кўпи билан 20 ppm бўлганича барқарор тозалаб бўлади. Карралик 20 бўлганида нефтдан C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> меркаптанларни йўқотиш 5 ppm бўлганича амалга ошади, ва бу тажрибаларнинг асосий мақсади ҳисобланади. Бу карралик қийматида C<sub>3</sub> меркаптанларнинг (умумий 60-64%) ва C<sub>4</sub> меркаптанларнинг (умумий 20-30%) экстракцияси амалга ошади.

Биринчи босқич каустиги эритмасини иккинчи босқичда ишлатиш (қарама-қарши оқимли экстракция схемаси, №10 тажриба, 2.3-жадвал) каустик тоза эритмасидан фойдаланган ҳолда кесишма оқимли экстракцияга нисбатан C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> меркаптанлар экстракциясини фақат бир оз ёмонаштиради, ва метил-этилмеркаптанларнинг тозаланган нефтдаги қолдиқ концентрацияси бу ҳолда 6 ppm ни ташкил қилди.

Албатта, иқтисодий ва технологик жиҳатдан қарама-қарши оқимли экстракция схемаси мақбулроқдир. Аммо, тозалаш чуқурлигининг қаттиқ талабларини ва қарама-қарши оқим учун таъсирлашувлар босқичлари сонини ошириш имкони бўлмаганини (мавжуд саноат қурилмаси фақат иккита таъсирлашув босқичига эга) ҳисобга олсак, жараённи лаборатория ишлаб чиқиш асосида саноатда қўллаш учун кесишма оқимли схема бўйича 5% NaOH сувли эритмаси билан нефть : ишқор нисбати 20 : 1 бўлганида икки босқичли экстракция қилиш усулидан фойдаланиш лозим.

Шундай қилиб, 60 °С дан юқори ҳароратда "углеводород-этилмеркаптан" модель тизимда ва хом Тенгиз нефтида паст молекуляр меркаптанларнинг ишқорли сув эритмаси билан экстракцияси жараёнини лаборатория ишлаб чиқиш чуқур меркаптансизлантириш имкониятини тасдиқлади.

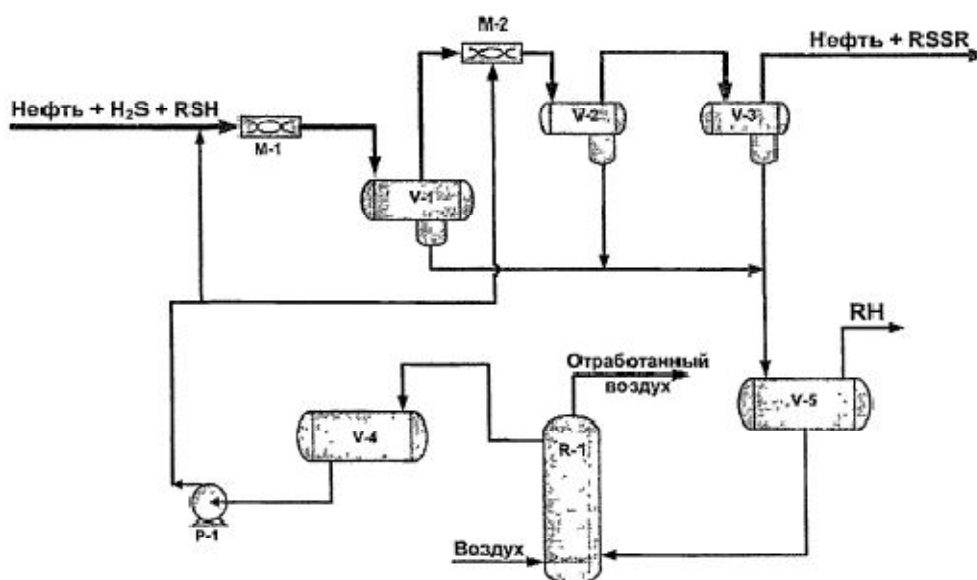
Ўтказилган тадқиқотлар натижасида олинган бошланғич маълумотлар “Тенгизшевройл” ҚК мавжуд қурилмаси реконструкцияси лойиҳаси учун технологик регламент асосига, ва Тенгиз нефтини ДМС-1 жараёнини ишлаб чиқилган ДМС-4 икки босқичли экстракцион меркаптансизлантириш жараёни билан алмаштириш асосига хизмат қилди. Мазкур жараён саноат ишлатилиши натижалари кейинги бўлимда келтирилган.



## 3.2. Нефтни экстракцион меркаптансизлантириш ДМС-4 технологияси

### 3.2.2. Тенгиз нефтини меркаптансизлантириш қурилмаси ишлатилиши тажрибаси

Ўтказилган тадқиқотлар натижасида олинган бошланғич маълумотлар ВНИИУС томонидан ишлаб чиқилган мавжуд оксидлаб меркаптансизлантириш қурилмаси реконструкцияси лойиҳаси учун технологик регламент асосига ётди. 2006-2008 йй. да “Тенгизшевройл” компаниясида ДМС-1 қурилмасининг иккита линиясининг ДМС-4 экстракцион технологиясига ўтиш билан реконструкцияси амалга оширилди. Реконструкция жараёнида ОАЖ “ВНИИУС” билан ҳамкорликда “Chevron” (АҚШ), “Genesis oil and gas company” (Буюк Британия) компаниялари мутахассислари иштирок этди. ДМС-4 қурилмасининг ҳар бир технологик линияси лойиҳа унумдорлиги барқарор нефть бўйича 22500 т/суткани ташкил қилди. ДМС-4 жараёнининг принципиал технологик схемаси 3.7-расмда келтирилган.



3.7-расм. ДМС-4 экстракцион жараённинг принципиал схемаси

Нефтни меркаптансизлантириш қурилмалари реконструкциясидан сўнг 2008 йилда қурилмалар бирин-кетин ишга туширилди. Реконструкция пайтида асосий вазифа бўлиб унумдорликни оширган ҳолда мавжуд жиҳоздан максимал фойдаланиш бўлди, натижада қурилишнинг янги объекти бўлиб фақат ишқорни тиклаш блоки (V-4, R-1, V-5 аппаратлар) бўлди. Таъсирнинг биринчи ва иккинчи босқичи V-1 и V-2 сепараторларида, шунингдек V-3 сепаратора-коалесцерда ички мосламалар реконструкцияланди, уларнинг ДМС-1 дан ДМС-4 схемасига қайта ўралиши амалга оширилди. ДМС-4 экстракция жараёнининг биринчи босқичи мавжуд фотозалаш (барқарорлаштирилган нефтдан водород сульфидни йўқотиш учун мўлжалланган) ва меркаптанларни оксидлаш блокини қайта ўралиши орқали амалга оширилди. Бунда схемадан оксидлаш сепаратори, газ сепаратор ва нефтни газсизлаш узели, яъни таъсирни ва нефтдан кейинчалик ҳавони йўқотишни таъминловчи аппаратлар олиб ташланди.

ДМС-4 экстракция жараёнининг биринчи босқичида 60-65 °С ҳароратда водород сульфид ва C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> паст молекуляр меркаптанларнинг асосий миқдори циркуляцияланадиган ишқорий эритма билан нефть : ишқор = 20 : 1 нисбатида реакция (3.2) бўйича экстракцияси, иккинчи босқичда эса нефтни C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> меркаптанлардан экстракцион ишқорий кўшимча тозалаш амалга оширилади. Циркуляцияланадиган эритмада фаол ишқорнинг миқдори 4-5% масс да сақланади. Метил- ва этилмеркаптанлар меркаптидларга, водород сульфид эса натрий сульфидга айланиб, улар ишқорий эритмада қолади. Меркаптидлар оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган диалкилдисульфидлар тозаланмаган нефть билан таъсирда хом-ашёда эрийди.

Экстракция жараёнининг иккинчи босқичидан сўнг тозаланган нефть ишқордан сепаратор V-2 да ажратиб олинади, ва кейинчалик коалесцер V-3 га келиб тушади. Тозаланган ва 40-45 °С гача совитилган нефть қисқа муддатли сақлаш ва КТК қувур тизими билан ташиш учун резервуар

паркка узатилади. Лойихага мувофиқ ДМС-4 технологияси нефтни метил-этилмеркаптанлардан уларнинг умумий миқдори кўпи билан 5 ppm гача тозалаши лозим.

Биринчи ва иккинчи тозалаш босқичларидан олинган ишқор сепаратор V-5 орқали ишқорни тиклаш тизимига узатилиб, у ерда олиб кетилган нефтдан ажратилади. Бу сепаратордан ишқор совитгич орқали колонна-регенератор R-1 га келиб тушади. Регенераторда меркаптидлар билан тўйинган ишқор дозировкаловчи насос билан доимий узатиладиган катализатор ИВКАЗ эритмаси ва технологик ҳаво билан аралаштирилади, натижада нефтдан меркаптанларни экстракциялаш жараёнида ҳосил бўладиган меркаптидлар реакция (3.3) бўйича мувофиқ диалкилдисульфидларгача оксидланади. Тиклаш идишидан ишқор унда эриган дисульфидлар билан бирга тикланган ишқор мувозанатлаш идиши V-4 га ва кейинчалик насос P-1 билан циркуляцияга узатилади.

Ишланган ҳаво ишқорни тиклаш ва рециркуляция тизимларидан ДМС иккита қурилмаси учун умумий бўлган ишланган ҳаво утилизацияси тизимига узатилади. Турли участкалардан ишқорни тозалаш учун меркаптидлар ва дисульфидларни тўла йўқотиш мақсадида ДМС-4 қурилмаси таркибида рециркуляцияланадиган ишқорни тозалаш тизими кўзда тутилган бўлиб, у ишқорнинг уқийнчалик ишлатиш ёки утилизациясида ҳидни йўқотиш учун мўлжалланган. Рециркуляцияланадиган ишқорни тозалаш тизимидан сўнг ишқор мавжуд очик резервуарларда атроф-муҳитга зарар етказмасдан сақланиши мумкин.

Реконструкцияланган ДМС-4 қурилмаси ишга туширилгандан бошлаб ВНИИУС мутахассислари томонидан лойихани муҳандислик қўллаб-қувватлаш гуруҳи иштирокида қурилма ишлатилиши мониторинги амалга оширилади. Жараённинг асосий технологик параметрлари ва оксидламасдан меркаптансизлантириш режимида тозаланган нефтни таҳлил қилиш натижалари бўйича жамланган ахборот ва статистик

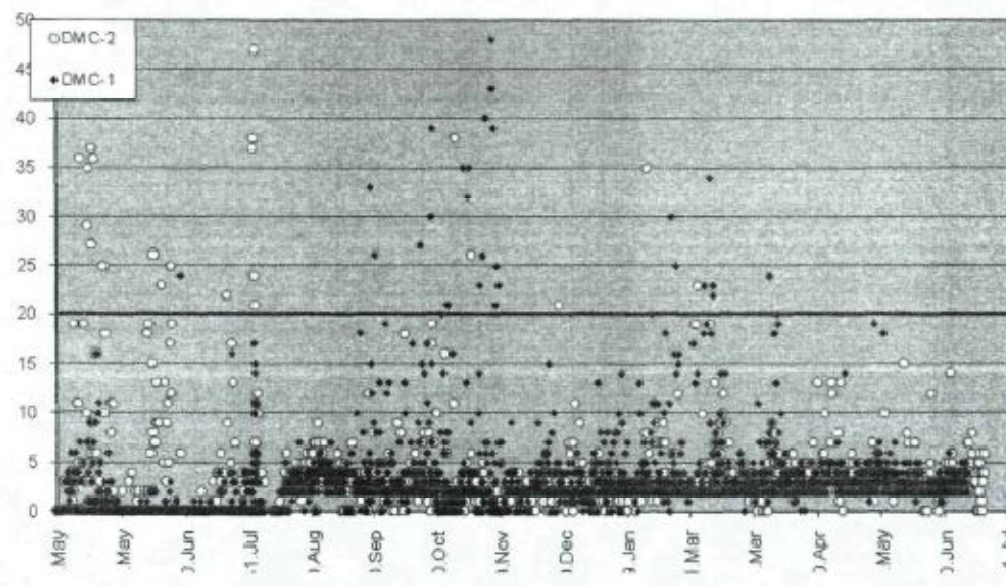
маълумотлар реконструкцияланган қурилма иш қобилияти ва самарадорлиги тўғрисида хулоса қилиш имконини беради.

Икки босқичли экстракцион тизимга ўтиш циркуляцияланадиган тизимда ишқор ҳажми оширилгани (30 дан 120 м<sup>3</sup>/соат гача) ҳисобидан икки босқичли экстракцион тизимнинг бошланғич лойиҳага нисбатан ҳар бир қурилманинг нефть бўйича унумдорлиги икки мартаба ошиши (500 дан 1150 м<sup>3</sup>/ч гача) орқали метил- ва этилмеркаптанлардан ишқорий экстракция йўли билан чуқур тозалаш имкониятини кўрсатди. Жараёни регламент режимда барқарор олиб бориш ва экстракциянинг ҳар бир босқичида 60 м<sup>3</sup>/соат миқдорида чуқур тикланган ишқорнинг узатилишида тозаланган Тенгиз нефтида С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub> меркаптанларнинг умумий концентрацияси кўпи билан 5 ppm га етказилади, бу эса лойиҳа кўрсаткичига етказилади. Қурилманинг сентябрь 2008 дан июнь 2009 гача давр оралиғида ўртача умумий унумдорлиги 2200 м<sup>3</sup>/соат ёки 45000 т/суткадан камроқ бўлди. Лойиҳаларнинг ҳарорат иш режими лойиҳага тўғри келди, ва кўрсатилган давр учун тозалашга келиб тушадиган нефтнинг ўртача ҳарорат кўрсаткичи 60-62 °С ни ташкил қилди. Қурилмадан резервуар паркка чиқадиган нефтнинг ҳарорати 43-46 °С ни ташкил қилди. Яқин вақтда меркаптанлардан тозаланган Тенгиз нефтини Каспий қувур тизимига резервуарсиз узатишга ўтиш вазифаси бажарилади.

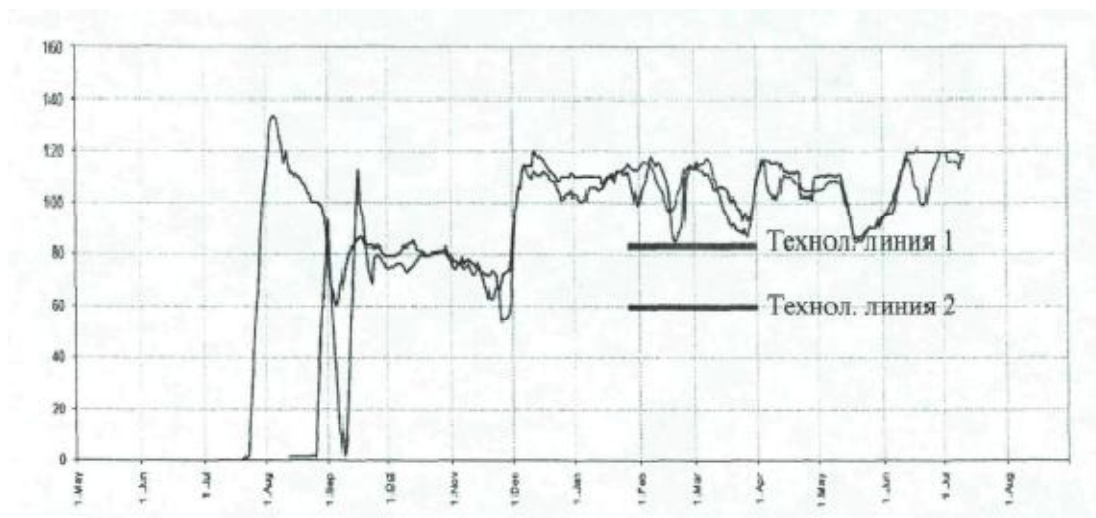
Товар нефтдаги ДМС-4 қурилмаси иккита линияларида тозалашдан сўнг метил-этилмеркаптанлар миқдори бўйича ишлатиш даври учун кунлик хроматографик таҳлилнинг статистик маълумотлари 3.8-расмда келтирилган.

Тенгиз ГҚИЗ завод лабораторияси томонидан берилган график маълумотларга (3.8 - 3.9 расм) кўра, қурилмаларни ишлатишнинг биринчи даврида экстракцияга узатиладиган ишқорнинг паст (ўртача 80 м<sup>3</sup>/соат) ҳажми сабабли меркаптанлардан тозалашнинг талаб қилинган даражасига эришиб бўлмади, ва ишқор ҳажмини экстракциянинг иккала босқичига 120

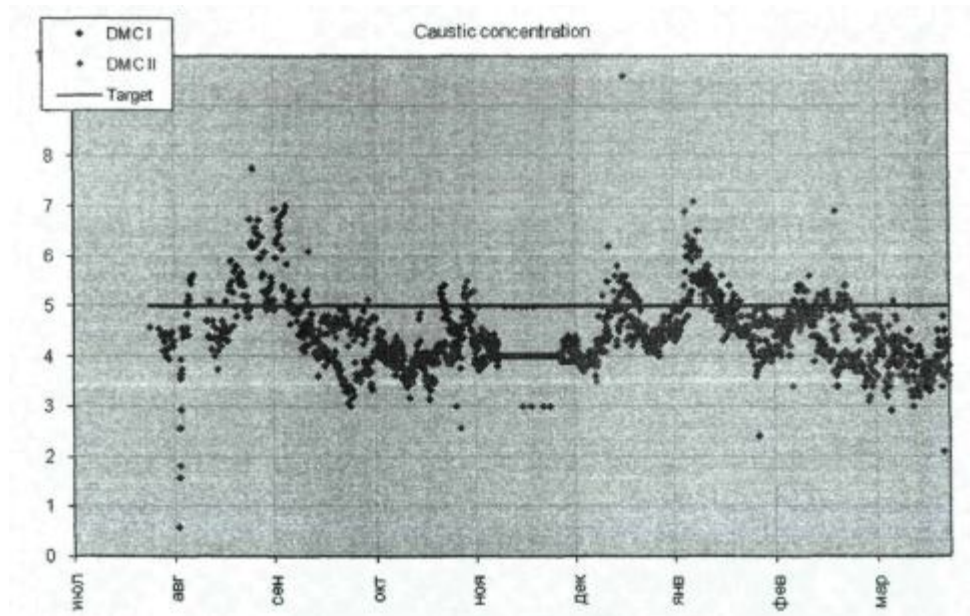
м<sup>3</sup>/соат гача ошириб узатишда тозалашни барқарорлаштиришга ва лойиха режимига чиқишга эришилди.



3.8-расм. 2008- 2009 йй. давр учун ДМС-4 қурилмасини (1 ва 2 линиялар) ўрнатгандан сўнг товар нефтидаги С1-С2 меркаптанлар миқдори (ppm) таҳлили натижалари.



3.9-расм. 2008- 2009 йй. давр учун ДМС-4 қурилмаси (1 ва 2 линиялар) иккала босқичида циркуляцияланадиган ишқор умумий сарфи (м<sup>3</sup>/соат)



3.10-расм. 2008- 2009 йй. давр учун циркуляцияланадиган ишқор эритмасида ишқор концентрацияси таҳлили натижалари (% масс)

3.8-3.10-расмлар маълумотларини таққослаш кўрсатдики, нефть ва ишқор нисбатини ошириш (яъни ишқорий экстрагент циркуляцияси ҳажмини пасайтириш) ва ишқорий эритмада NaOH концентрациясини пасайтириш ва тозаланган нефтда  $C_1-C_2$  меркаптанлар бўйича талаб қилинадиган 5 ppm кўрсаткичининг ошишига олиб келади. Шундай қилиб, қурилмани саноатда ишлатишнинг давомий тажрибаси дастлаб олинган лаборатория натижалари ишончлигини тасдиқлади.

Қурилмани ишлатиш давомида жамланган маълумотлар кўрсатадики, тозаланган нефть асосан таҳлил натижалари бўйича  $C_1-C_2$  меркаптанларнинг кўпи билан 5 ppm регламент талабига мос келади. Ушбу кўрсаткичдан ошиб кетиш фақат қурилманинг лойиҳа режимига ўзлаштириш ва чиқишида, шунингдек юкланманинг оширилишида ва жараённинг нормал ишлашидан бошқа оғишларда кузатилади.

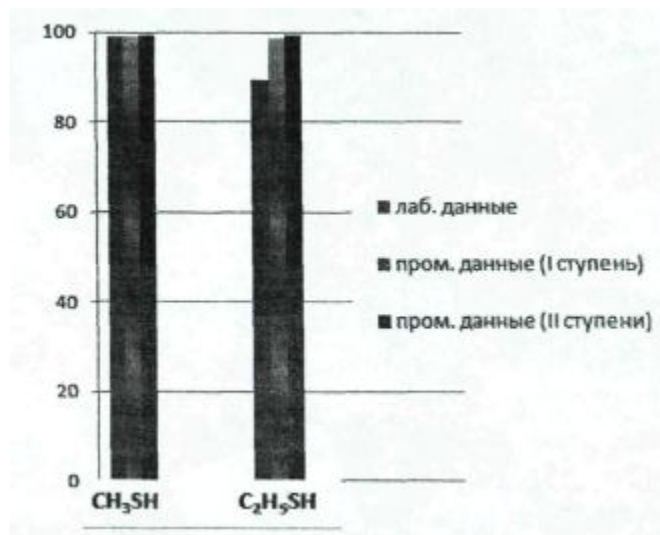
Тенгиз ГҚИЗ лабораториясида ДМС-4 қурилмасининг лойиҳа режимида ишлашида биринчи ва иккинчи тозалаш босқичларидан сўнг нефть намуналари таҳлил қилинган эди.

Метил- ва этилмеркаптанлар мавжудлигига хроматографик таҳлил ASTM D 5623-24 усулида Agilent 6890N ускунасида ўтказилди. Бир нечта таҳлилларнинг ўртача натижалари 3.5-жадвалда келтирилган.

3.5-жадвал. ДМС-4 жараёни босқичлари бўйича нефтни тозалаш натижалари

Компоне нт	Таҳлил натижалари, ppm			RSH ажратилиш даражаси, %	
	Тозалашгач а нефть	I босқичдан сўнг нефть	Тозаланган нефть	I босқич	II босқич
H <sub>2</sub> S	5	1	0	-	-
CH <sub>3</sub> SH	175	2	1	98,86	99,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	161	2	1	98,76	99,38

3.5-жадвалда ва 3.11-расмда келтирилган маълумотлар кўрсатадики, нефтни меркаптансизлантиришнинг янги жараёнининг саноатда ишлатилишида паст молекуляр меркаптанлар экстракциясида олинган натижалар модель аралашмалар учун (жараённинг бир хил параметрларида) лаборатория шароитларида тажрибавий аниқланган қийматлар билан бир хил бўлади. Аниқки, экстракция босқичларининг оширилиши меркаптаннинг молекуляр массаси ошиши билан унинг ажратиб олинishi сезиларли оширади.



- лаборатория маълумотлари
- саноат маълумотлари (I босқич)
- саноат маълумотлари (II босқич)

3.11-расм. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> меркаптанларнинг лаборатория ва саноат шароитларида экстракцияси (%) даражаси бўйича таққослаш маълумотлари.



Экстракцион меркаптанизантириш жараёнини жорий қилиш паст молекуляр меркаптанлардан тозалашнинг юқори даражасини сақлаган ҳолда нефтнинг енгил углеводородлари йўқолиши муаммосини ҳал қилиш имконини берди.

Тенгиз ГҚИЗ марказий оператор хонаси маълумотларига кўра, ДМС-1 жараёни режимида қурилмани ишлатишда меркаптанларни оксидлантириш реакторига ўртача 450 кг/соат технологик ҳаво узатилган, тозаланган нефть сепаратор-дегазаторидан эса машъалга ёндиришга ишланган ҳаво ва нефтнинг углеводородлари аралашмаларининг 7500 кг/соат миқдори узатилди, бу эса ҳар бир технологик линиядан ўртача 60 минг тонна нефть йўқотилишини билдиради.

ДМС-4 реконструкцияланган қурилмаси ишга туширилиши билан ушбу машъал ишдан чиқарилган, ва паст молекуляр углеводородлар товар нефтда қолади. Бу сезиларли иқтисодий самара (1 млрд. рубль/йил) ва янги жараён эксплуатациясига экологик юкланманинг пасайишини берди. Бу билан бирга реконструкцияланган қурилма тикланган ишқорни тозалаш тизимида ишқордан тўла фойдаланиш ва уни чуқур қайта ишлаш ҳисобидан оқоваларнинг миқдорини минималлаштиришни, шунингдек алангасиз термик оксидланиш йўли билан регенератордан ишланган ҳаво утилизациясини кўзда тутди.

Шундай қилиб, лаборатория тадқиқотлари, саноат тажрибаси, илмий ва лойиҳа ишланмалар нефть хом-ашёсини экстракцион меркаптанизантириш янги замонавий жараёнини ишлаб чиқиш, ва уни Тенгиз нефтини тозалаш учун мавжуд оксидлаш қурилмасини реконструкциялаш йўли билан ишлаб чиқаришга жорий этиш имконини беради. Ишлаб чиқилган жараён замонавий жаҳон технологик ва экологик талабларнинг бажарилиши билан бирга юқори ишончлилик, водород сульфиддан ва паст молекуляр меркаптанлардан барқарор тозалаш даражасига эришиш билан ажралиб туради.

Нефтни паст молекуляр меркаптанлардан экстракцион тозалаш бир қатор ҳолларда умумий олтингугурт миқдорини пасайтириш, ва диалкилдисульфидлар (“дисульфид мой” деб номланган) аралашмасини ажратиб олиш ва кейинчалик қайта ишлаш ҳисобидан олтингугурт-органик бирикмаларни ишлаб чиқариш хом-ашё базасини яратиш муаммосини ҳал қилиш имконини беради.

Бу олтингугурт сақлаган меркаптансизлантириш қўшимча маҳсулоти диметилдисульфид, яъни газ хом-ашёси, тиофен ва бошқа қимматбаҳо маҳсулотларнинг пиролизида кокс ҳосил қилиш ингибиторини олиш имконини беради.

Ишлаб чиқилган технология Тенгиз нефти каби Каспий бўйи ҳудуди хом-ашёсидан паст молекуляр меркаптанларни йўқотиш, шунингдек Эрондаги Жанубий Парс супергигант қонида газ конденсатини тайёрлаш учун ишлатилиши мумкин.

### **3.3.1. Тўғридан-тўғри ҳайдалган ва барқарор газ бензинларни меркаптансизлантириш пилот тажрибалар натижалари**

Енгил углеводород хом-ашёсини (ЛУВС) паст молекуляр олтингугуртли бирикмалардан тозалашнинг самарали жараёнларидан бири бўлиб уларни катализаторловчи комплекснинг тикланадиган ишқорий эритмаси билан экстракцион олинishi ҳисобланади. Катализаторловчи комплекс эритмасининг тикланиши экстракция пайтида ҳосил бўладиган меркапидлар ва натрий сульфиднинг ҳаво кислороди билан мувофиқ дисульфид ва сульфатларгача каталитик оксидланиши йўли билан амалга ошади.

Водород сульфид ва меркаптанлардан ташқари сўнгги йилларда енгил углеводородлар кенг фракциясида (ШФЛУ) дунёнинг бир қатор минтақаларида карбонилсульфид (COS) ва углерод сульфид (CS<sub>2</sub>) аралашмалари ҳам аниқланган бўлиб, улар жиҳозларнинг коррозияси,

нефть-кимё синтези жараёнларида катализаторларнинг захарланиши сабаби бўлади. Шунинг учун сиқилган газларда хорижда меркаптан ва водород сульфиддан ташқари барча олтингугуртли аралашмалар миқдори “умумий олтингугурт” кўрсаткичи бўйича, шунингдек коррозион-фаол  $\text{COS}$  ва  $\text{CS}_2$  миқдори “мис пластинкага коррозия” кўрсаткичи бўйича чегараланади. Бу талаб шу жиҳат билан боғланганки, пропан-бутан фракциясини сақлаш ва ташишда намлик мавжудлигида карбонилсульфид ва углерод сульфид водород сульфид чиқиши билан гидролизланади. Газ ва нефтни қайта ишлаш заводларида ШФЛУ ўювчи натрий ёки аланоламиннинг сувли эритмаларида 60-70 °C ҳароратда гидролиз йўли билан карбонилсульфиддан махсус тозалашдан ўтказилади.  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  фракцияларини карбонилсульфиддан алканоламин тозалаш усули «Тенгизшевройл» компаниясининг Тенгиз ГҚИЗ (Қазақстан) да амалга оширилган. Бу шароитларда углерод сульфид жуда секин гидролизланади, ва ҳам-ашёни углерод сульфиддан кўшимча тозалаш алоҳида адсорбцион қурилмада амалга оширилади. Саноатда энг кўп қўлланиладиган жараёнлар «Lurgi» (Германия) фирмасининг фаоллаштирилган кўмир, шунингдек цеолит ва хемосорбентларда тозалаш ҳисобланади.

Мамлакатимизда сиқилган газларда ГОСТ Р 52087-2003 фақат углерод сульфид ва меркаптаг олтингугурти миқдорини чегаралайди (кўпи билан 0,01-0,013%). Аммо хорижда стандарт EN 589:2000 га мувофиқ сиқилган газларда шунингдек умумий олтингугурт миқдори (кўпи билан 100 ppm) ва олтингугуртнинг коррозион-фаол бирикмалари (водород сульфид, карбонилсульфид ва углерод сульфид) ҳам чегараланади. Охириги стандарт EN 589:2008 да умумий олтингугурт миқдори 50 ppm гача пасайтирилган, бу эса олтингугуртли аралашмалардан тозалаш чуқурлиги бўйича талабларнинг ошганлигини кўрсатади.

Тоторстон Республикаси учун мазкур муаммо ОАЖ «ТАИФ-НК» бензин заводи ишга туширилганидан сўнг жуда долзарб бўлди, чунки бу ерда пропан-пропилен ва бутан-бутилен фракцияларининг бутун ҳажми

ундаги олтингугурт бирикмаларининг юқори миқдори (норма 20 ppm да 0,2% масс. гача) сабабли машъалларда ёндирилди. Бунинг натижасида синтетик каучук ишлаб чиқариш учун қимматли хом-ашё йўқотилган, ва Нижнекамск шаҳри экологиясига катта зарар етказилган. Худди шундай муаммо «Нефтохим-Бургас» НКИЗ (Болгария) да ҳам мавжуд бўлган.

Муаммонинг долзарблигига қарамай, жаҳон тажрибасида яқин вақтларгача енгил углеводород хом-ашёсини юқорида кўрсатилган олтингугуртли бирикмалардан битта босқичда суюқ фазали тозалаш технологияси мавжуд бўлмаган, балки катта капитал ва эксплуатацион харажатларни талаб қиладиган кўп босқичли жараёнлар мавжуд бўлган. Шунинг учун енгил углеводород хом-ашёсини водород сульфид, меркаптанлар, карбонилсульфид ва углеводород сульфиддан самарали, кам чиқиндиларни тозалаш жараёнларини ишлаб чиқиш ва жорий этиш долзарб муаммо бўлиб турибди.

Сиқилган газларни экстракцион ишқорий тозалаш технологияларини ишлаб чиқиш учун юқорида кўрсатилган олтингугуртли бирикмаларнинг сув-ишқорий эритмаларда конверсия реакцияларининг асосий кинетик қонуниятларини ўрганиш бўйича фундаментал тадқиқотлар ўтказилди [22].

Юқори сифатли сиқилган газларни ишлаб чиқариш муаммоси дунёдаги энг йирик нефть-газ қазиб олувчи ноҳияда – Форс кўрфазида айниқса долзарб бўлиб турибди [12]. Жуда йирик нефть ва газ хом-ашёси захираларига эга бўлган Эрон Ислом Республикаси хорижга сиқилган газни экспорт қилади, ва ундаги олтингугурт миқдори бўйича қаттиқ талабларга риоя қилиши керак. Эрон дунё нефть бозорида энг катта экспортёрлардан ҳисобланади; бу фаол ривожланиб бораётган саноат мамлакатининг иқтисодий ўсиши асосини нефть-газ манбалари ташкил қилади.

Эроннинг энг йирик нефть ва газ конлари Форс кўрфазида жойлашган. Энг фаол ишлаб чиқиладиган конлардан бири бўлиб Харг ороли яқинида

жойлашган офшор кон ҳисобланади [15]. Газ қайта ишланиши Харг оролида «Харг Петрокемикл» компанияси томонидан амалга оширилади. Эроннинг ушбу ва бошқа нефть-газ конлари хом-ашёлари таркибида олтингугуртли аралашмаларнинг барча тўртта тури – водород сульфид, меркаптанлар, COS ва CS<sub>2</sub> мавжуд.

Товар сиқилган газлар ва нафтларни тозалаш муаммосини ҳал қилиш учун Эрон нефть саноати илмий-тадқиқот институти (RIPI) ва ОАЖ «ВНИИУС» ўртасида 2000 йилда Эрон хом-ашёсида ДМД-2М жараёнини пилот синовлари ўтказиш, ва кейинчалик мазкур жараённи Эронда саноат миқёсида жорий этиш бўйича шартнома имзоланди.

Ушбу шартномага мувофиқ биринчи босқичда енгил углеводород хом-ашёсини (сиқилган нефть газларини, барқарор газ бензинини, тўғридан-тўғри ҳайдалган бензинни) экстракцион жараён асосида олтингугуртли аралашмалардан тозалашнинг универсал пилот қурилмасини лойиҳалаш учун технологик регламент ишлаб чиқилди.

Пилот қурилма намоёниш ва тадқиқот учун, яъни давомий ишлатиш шароитида сиқилган нефть газларни меркаптансизлантириш жараёнининг самарадорлигини тасдиқлаш, ва турли режимларда хом-ашё ва ишлаш турларини таққослаш учун мўлжалланган.

RIPI институти билан биргаликда ишлаб чиқилган жараёнлар асосида 2002 йилда лойиҳа бажарилди ва енгил углеводород хом-ашёсини олтингугуртли аралашмалардан тозалашнинг универсал пилот қурилмаси ишга туширилди. Қурилма унумдорлиги 120 л/соат гача бўлиб, у ўз ичига сиқилган газларни водород сульфид, меркаптанлар, COS ва CS<sub>2</sub> дан тозалаш блоки, ва нафтанинг оксидловчи меркаптансизлантириш блокидан иборат бўлган.

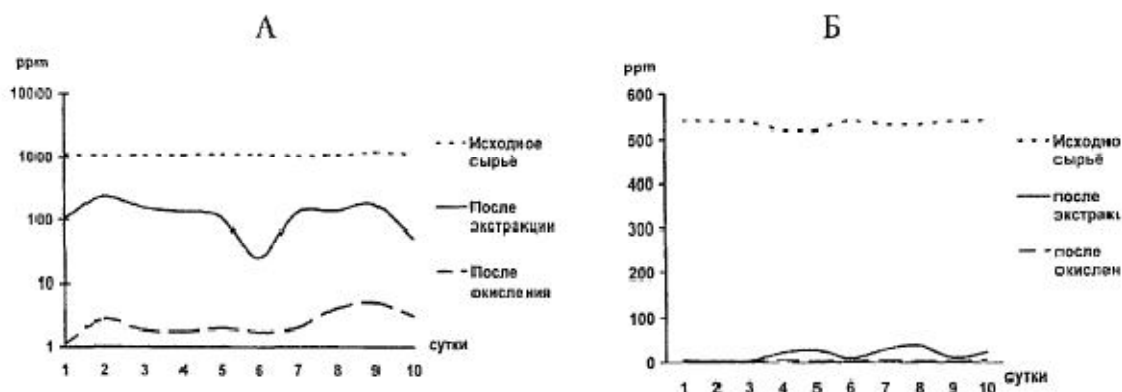
2002 йилда ВНИИУС мутахассислари раҳбарлигида Широқ НҚИЗ тўғридан-тўғри ҳайдалган бензинини меркаптансизлантириш учун пилот қурилма ишга туширилган бўлиб, унинг ҳаракетристикалари 3.6-жадвалда келтирилган. Лойиҳага мувофиқ пилот тажрибаларни ўтказишда

тозаланган маҳсулотга қўйидаги талаблар қўйилди:  $H_2S < 2 \text{ ppm S}$ ,  $\Sigma RSH < 5 \text{ ppm S}$

3.6-жадвал – Широқ тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин  
характеристикалари

Кўрсаткич	Ўлчови	Қиймати
Фракцион таркиб	°C	40-180
$H_2S$ миқдори	ppm S	200
RSH йиғиндиси миқдори	ppm S	1100
Шу жумладан $\Sigma C_1C_3SH$		900
Кислота сони	мгКОН/г	<0,05

2003 йилда пилот қурилмада «Харг Петрокемикл» компаниясидан олинган сиқилган газлар, бензин ва енгил нафтанинг (фр.С5+ дан юқори) олтингугурт аралашмаларидан тозалаш бўйича синовлар ўтказилди. Пилот қурилмада бензин ва нафтани тозалаш натижалари 2-Иловада ва 3.12-расмда келтирилган.



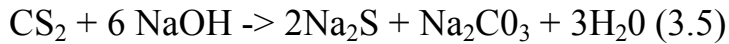
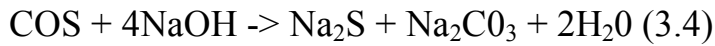
3.12-расм. RPI да пилот қурилмада тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин (А) ва газ бензини (Б) меркаптансизлантиришда меркаптан сульфид миқдори

3.12-расмдан кўришиб турибдики, экстракция босқичида 40 °С атрофида ҳароратда тозаланадиган хом-ашёдан C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> меркаптанлар йўқотилиши ҳисобидан меркаптан сульфиднинг асосий қисми олинади, ва қолдиқ меркаптан миқдори ўртача 100 ppm дан ошмайди. Оксидловчи меркаптансизлантириш босқичида катта молекуляр массали меркаптанлардан деярли уларнинг изли миқдорларигача чуқур тозаланиши амалга ошади.

Пилот тажрибалар асосида аниқландики, тўғридан-тўғри ҳайдалган бензин ва нафтанинг (3.2) реакция бўйича экстракцион меркаптансизлантирилишида ва (3.1) реакция бўйича юқори молекуляр меркаптанларнинг кейинги оксидланишида талаб қилинадиган халқаро нормативларгача (ЕВРО мотор ёқилғилари компонентлари учун меркаптан

сульфиднинг 5 ppm гача миқдори) барқарор тозалаш таъминланади

Пилот тажрибаларда шунингдек сиқилган газлардан ишқорий катализатор комплекс билан экстракциялашда қўйидаги реакциялар асосида олтингугурт аралашмаларининг йўқотилиши тасдиқланди:



Бунда умумий олтингугурт миқдори товар сиқилган газлар учун EN 589:2000 нормаларига мувофиқ 100 ppm дан ошмади.

### **3.3.2. Сиқилган газларни олтингугуртсизлантириш ва бензинни меркаптансизлантириш бўйича саноат синовларининг натижалари**

Пилот миқёсда ишлаб чиқилган жараёнлар синовларининг муваффақиятли натижалари асосида Эронда RPI институти билан ҳамкорликда 2003 йилда пропан, бутан фракцияларини ва барқарор газ бензинини (енгил нафта) олтингугуртли бирикмалардан тозалаш саноат комплекси лойиҳаси бажарилди.

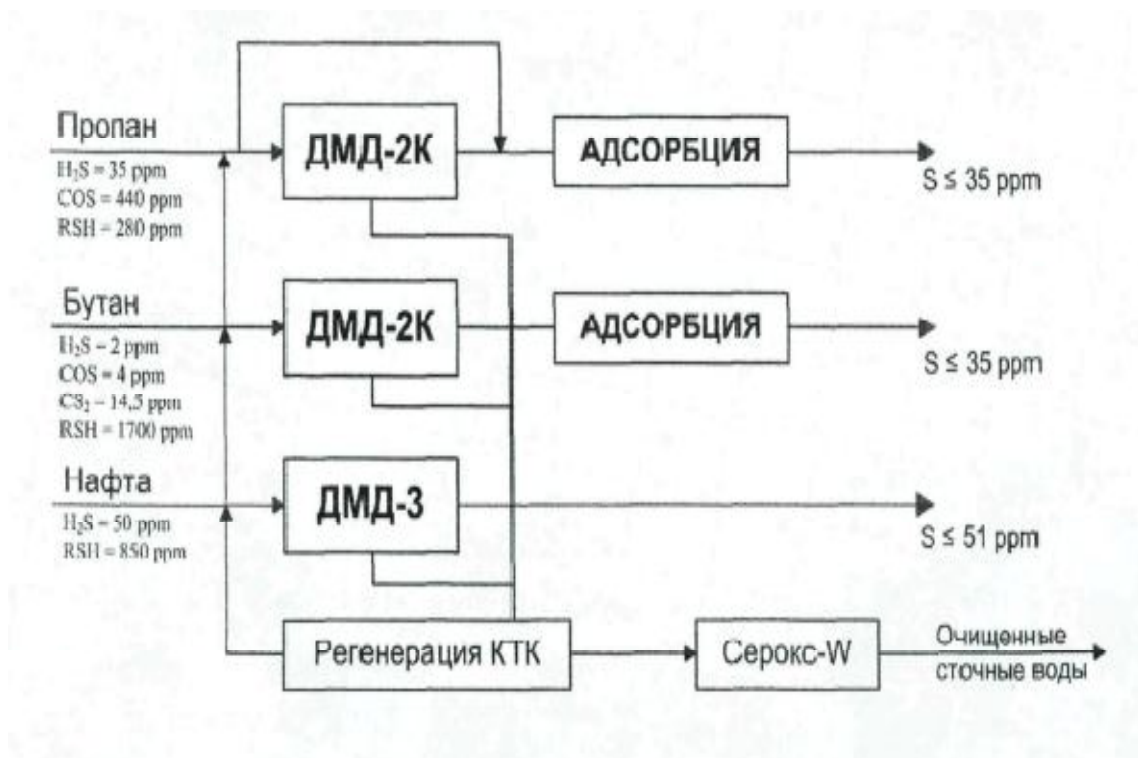
Сиқилган газлар ва нафтани тозалаш комплекси нефть ва сиқилган газларни юклаб олиш бўйича дунёдаги энг йирик терминалларида бирига эга бўлган Харг (Форс кўрфази, Эрон) оролидаги «Харг Петрокемикл» (Kharg Petrochemical Company) нефть-кимё корхонаси ҳудудида қурилди ва ишга туширилди. Қурилмани муаллиф иштирокида ВНИИУС мутахассислари томонидан ишга туширилиши 2009 йил май ойида амалга ошди.

Учта технологик қурилма ва ёрдамчи блоклардан иборат бўлган комплекс унумдорлиги ҳар бир хом-ашё тури бўйича 500 т/суткани ташкил қилади. Комплекс блок-схемаси 3.13 расмда келтирилган (хом-ашё ва маҳсулотлардаги олтингугуртли аралашмалар лойиҳа бўйича кўрсатилган); уч ўлчамли чизма кўринишида комплекс 3.14-расмда келтирилган. Хом-

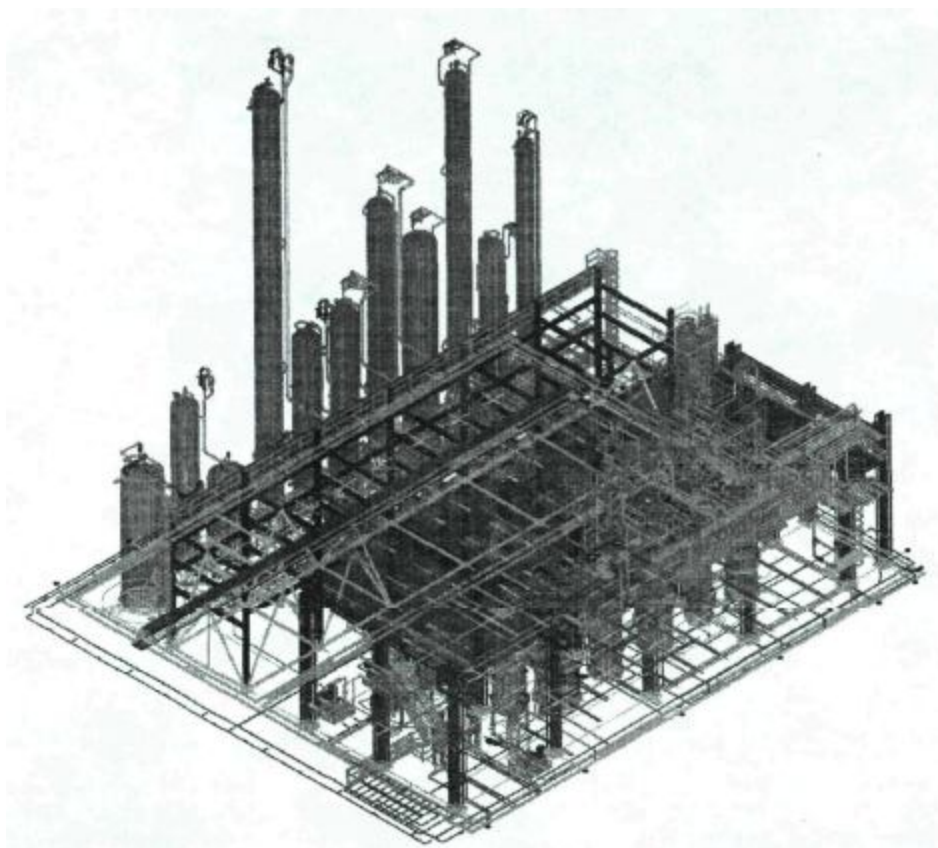


ашё характеристикалари 2-Иловада келтирилган.

Комплекс технологик схемаси пропан ва бутанни олтингугуртдан экстракцион тозалаш қурилмасидан, нафтани экстракцион-оксидловчи меркаптансизлантириш қурилмаси, катализатор комплекс тикланиши қурилмасидан (пропан, бутан ва нафтани тозалаш системаси учун умумий ҳисобланади), катализатор ишқорий эритмаларини тайёрлаш ва сақлаш блокдан ва олтингугурт-ишқорий оқоваларни зарарсизлантириш блокдан иборат. Пропан ва бутан нозик қўшимча тозаланиши цеолитлар ёрдамида мавжуд адсорбцион қурилмада амалга ошади.



3.13-расм. «Харг Петрокемикл» заводида олтингугуртдан тозалаш комплекси блок-схемаси



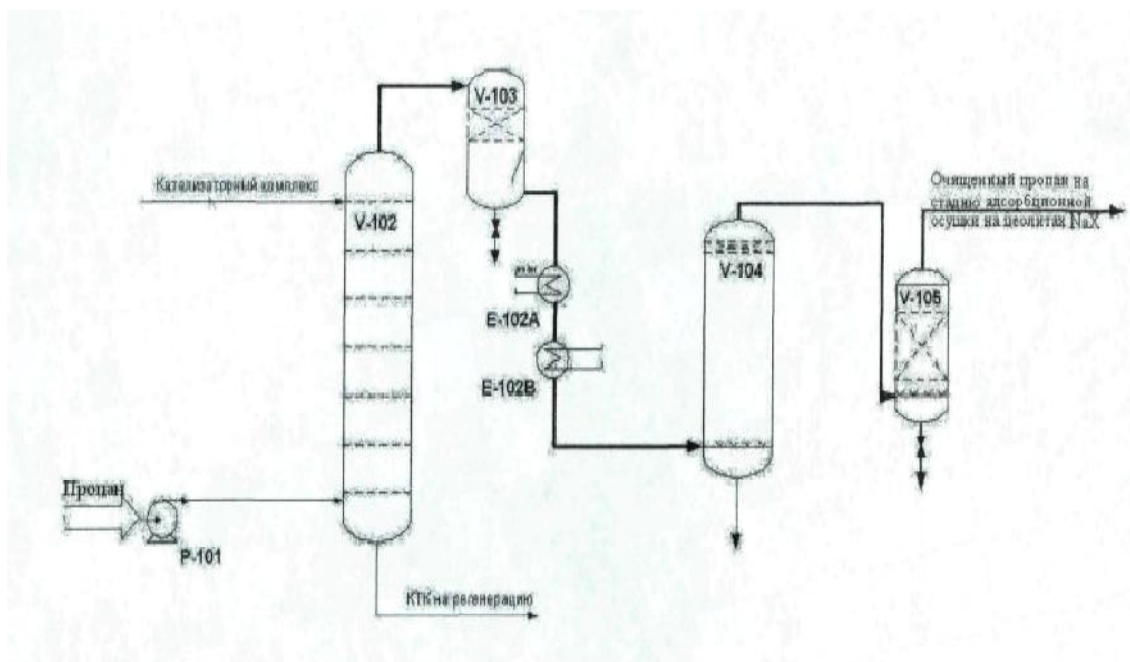
3.14-расм. «Харг Петрокемикл» заводида олтингугуртдан тозалаш комплекси уч ўлчамли чизмаси

Пропанни олтингугуртдан тозалаш қурилмасининг принципиал технологик схемаси 3.15-расмда келтирилган. Газ ажратиш қурилмасидан пропан  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  ҳарорат ва  $2,0\text{-}2,2\text{ МПа}$  босим билан экстракцион колонна V-102 кубига келади. Водород сульфид мавжудлигида у фототозалаш аппаратида (схемада кўрсатилмаган) йўқотилади.

Колонна V-102 – бу диаметри  $1,4\text{ м}$  ва баландлиги  $28\text{ м}$  бўлган тарелкасимон экстрактор. Аппаратнинг юқори қисмига насос P-402 билан катализаторловчи комплекс узатилади. Экстракторда меркаптанлар ва водород сульфиднинг реакция (3.4.) бўйича йўқотилиши амалга ошади. Тозаланган пропан V-102 юқори қисмидан коалесциловчи насадкали сепаратор-каплеотбойник V-103 га тушади, ва бу ерда катализаторловчи комплекс эритмасининг олиб кетилган томчиларидан тозаланади. Кейин пропан музлатгич E-101A да сув билан ва музлатгич E-101B да пропан билан  $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$  гача совитилади, ва сув билан ювиш идишига узатилади.

Пропаннинг каустика изларидан сув билан юқилиши аппарат V-104 да пропан барботажни йўли билан амалга оширилади. Пропан V-104 юқори қисмидан олиб кетилган сув томчиларини ушлаб қолиш учун тузли фильтр V-105 га узатилади, ва мавжуд адсорбцион блокка йўналтирилади. Меркапидлар, натрий сульфид, натрий карбонат ва натрий ксантогенат сақлаган каустик эритмаси экстрактора кубини V-102 дан каустик тикланиши блоккига V-601 идишига узатилади.

Бутан фракциясини олтингугурт бирикмаларидан экстракцияси босқичининг принципиал технологик схемаси 3.16-расмда келтирилган. Бутан насос P-201 билан 0,9-1,0 МПа босимда ва 50 °С ҳароратда трубкали диспергатор орқали диаметри 1,4 м ва баландлиги 16 м меркаптанлар ғалвирли экстрактори кубига V-201 тушади. Экстракторнинг юқори қисми V-201 га насос P-402 ёрдамида дисульфидлар сепараторидан V-403 катализаторловчи комплекснинг тикланган ишқорли эритмаси узатилади. Экстракторда реакция (3.2) бўйича меркаптанларнинг ишқор билан олиниши, шунингдек углерод сульфид мавжудлигида реакция (3.5) бўйича унинг гидролизи амалга ошади.



3.15-расм. Пропанни олтингугурт бирикмаларидан тозалаш қурилмасининг принципиал технологик схемаси

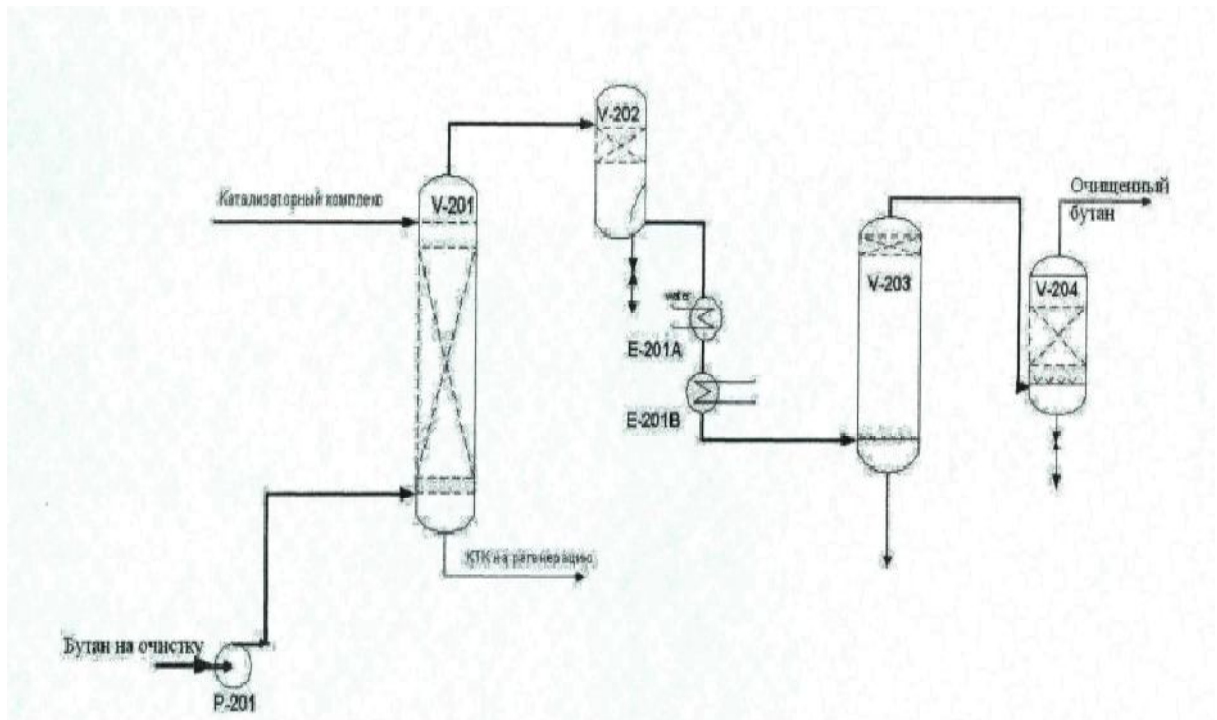
Меркаптанлар ва углерод сульфиддан тозаланган бутан экстрактор юқори қисмидан V-201 олиб кетилган ишқорий эритма томчиларини ажратиб олиш учун сепаратор-каплеотбойник V-202 га узатилади, кетмакет E-201A ва E-201B музлатгичларида сув ва пропан билан совитилади, кейин сув билан ювиш аппарати V-203 ва кейин тузли фильтр V-204 га узатилади.

Тозаланган бутан қурилмадан кейинчалик адсорбцион қўшимча қуритишга ва қўшимча тозалашга узатилади. Меркапидлар, натрий сульфид ва натрий ксантогенат билан тўйинган катализатор комплекс экстрактор кубидан V-201 катализатор комплекс тиклаш блокига V-601 идишга узатилади.

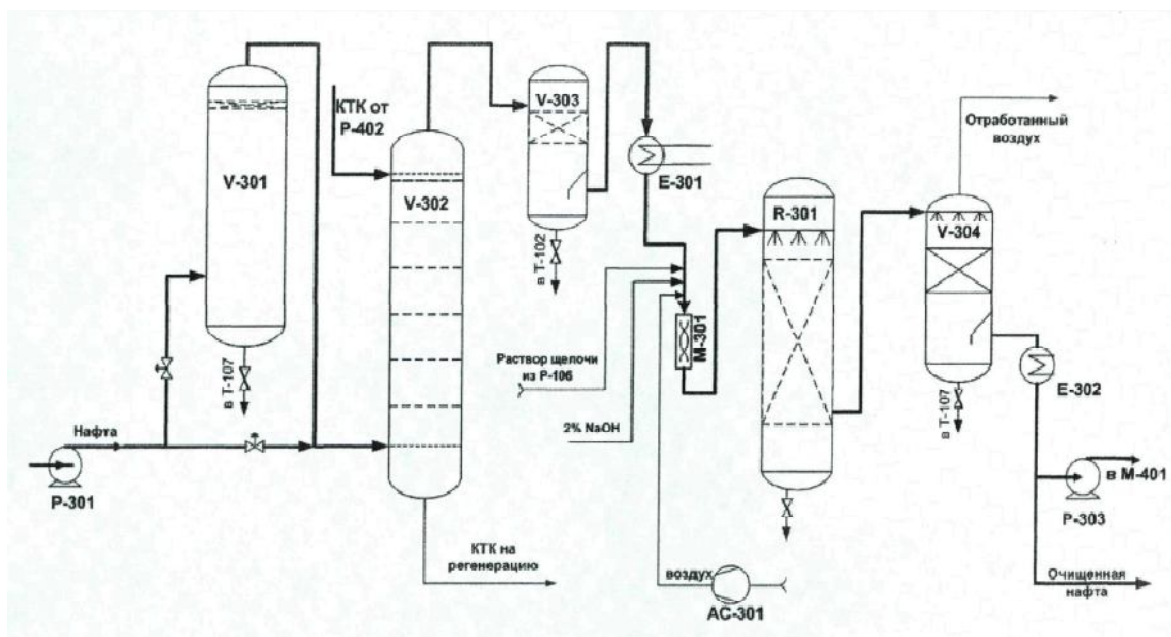
Енгил нафтани тозалаш икки босқичли экстракцион-оксидловчи технология ДМД-3 бўйича амалга оширилади, нафтани тозалаш қурилмаси принципиал схемаси 3.17-расмда келтирилган. Схемага мувофиқ нафта насос P-301 ёрдамида 40-50 °C ҳароратда ва 0,8 МПа гача босим остида водород сульфидни 2% ли каустикнинг сувли эритмаси билан тозалаш учун V-301 форотозалаш аппаратига узатилади, водород сульфид йўқлигида эса тўғридан-тўғри тарелкасимон экстрактор V-302 кубига узатилади. Экстрактор юқори қисмига циркуляцион насос P-402 ёрдамида сарф регулятори орқали катализаторловчи комплекс эритмаси юборилади. Экстракторда V-302 нафтадан паст молекуляр меркаптанлар C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> реакция (3.2) бўйича экстракцияланади. V-302 юқори қисмидан енгил меркаптанлардан тозаланган нафта олиб кетилган каустик эритмаси томчиларини ажрати олиш учун сепаратор V-303 га тушади, ва кейинчалик оксидловчи меркаптансизлантириш босқичига юборилади.

Экстрактор кубидан V-302 натрий меркапидлари билан тўйинган каустик V-401 идишга каустик тикланиши учун юборилади, ва бу ерда экстракторлар V-102 ва V-201 дан каустик эритмалари билан аралаштирилади ва регенератор R-401 да тикланади. Меркаптанлардан

тозаланган нафта иссиқликни алмаштириб берувчи қурилма E-301 га тушиб, бу ерда 60 °С гача иситилади, ва кейин R-301 меркаптансизлантириш реактори юқори қисмига узатилади. Реакторга киришдан олдин статик аралаштиргич M-301 да нафта билан ҳаво компрессоридан келадиган ҳавонинг ҳисобланган миқдори ва 2% ли ишқорий эритма аралаштирилади.



3.16-расм. Бутан фракциясини олтингурут бирикмаларидан тозалаш  
принципиал технологик схемаси



3.18-расм. Нафтани тозалаш қурилмаси принципиал технологик  
схемаси

Реакторда фаоллаштирилган кўмир бўлган, ва фталоцианин катализатор эритмаси ИВКАЗ билан импергенланган гетероген катализаторда  $C_{3+}$  меркаптанларнинг дисульфидларгача реакция (3.1) бўйича оксидланиши амалга ошади. Реактордан чиқишдан сўнг реакцион аралашма қумли филтрдан ўтади, бу ерда нафта олиб кетилган намлик изларидан тозаланади, иссиқлик алмаштириш қурилмасида E-302 товар кондициягача совитилади ва насос P-303 билан истеъмолчига жўнатилади ёки товар резервуарларига узатилади. Тозаланган нафтанинг бир қисми ишқорий эритма тикланиши қурилмасининг дисульфидлар сепараторида фойдаланилади.

Меркапидлар билан тўйинган экстрагент – ишқорий катализатор комплекс тиклаш қурилмасига олтингугурт тозалашнинг барча учта қурилаларидан келиб тушади. Катализатор комплекс тикланиш қурилмаси принципиал схемаси 3.18-расмда келтирилган.

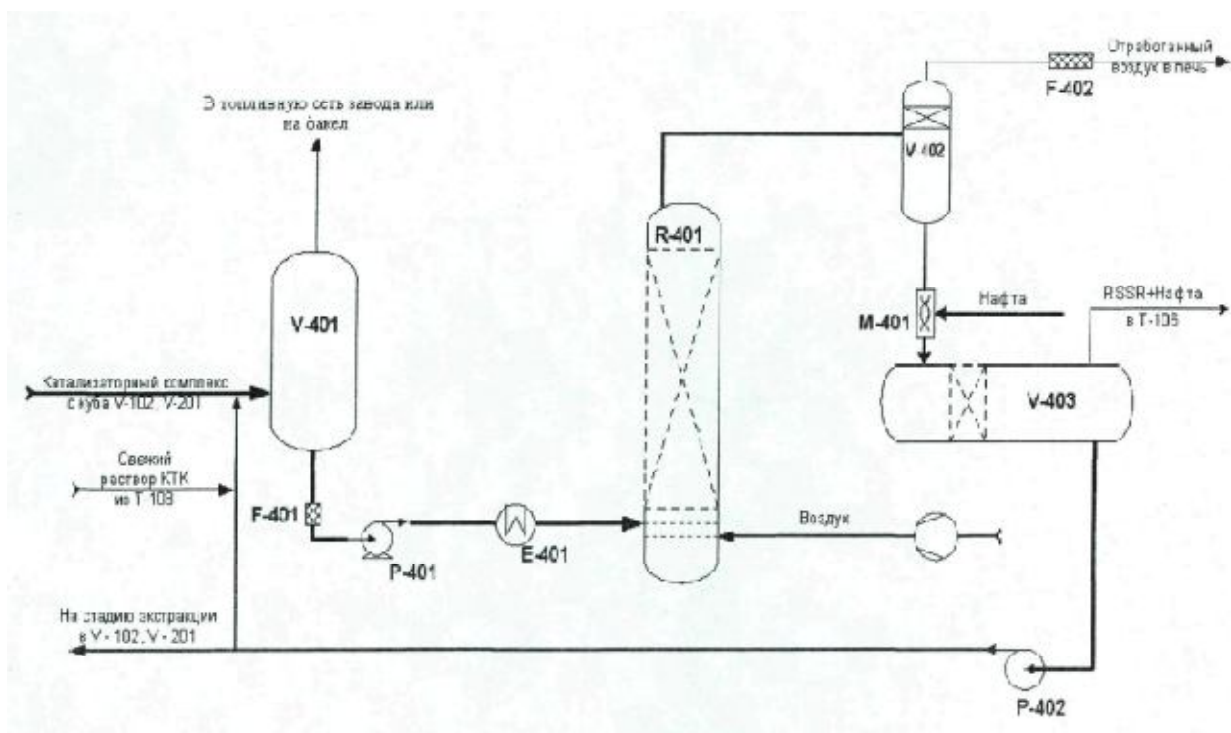
Меркапидлар ва натрий сульфид билан тўйинган катализатор комплекс V-102 (пропанни тозалаш), V-201 (бутанни тозалаш) ва V-302

(нафтани тозалаш) экстракторлардан каустик эритмаси идиши-дегазатор V-401 га келиб тушади, бу ерда пасайтирилган босимда эритилган углеводородлар ажралиши содир бўлиб, улар завод ёнилғи тармоғига ёки машъалга узатилади. Дегазланган катализатор комплекс эритмаси насос P-401 ёрдамида иссиқлик алмаштириш қурилмаси E-401 орқали диаметри 1 м ва баландлиги 15 м бўлган тикланиш колоннаси кубига R – 401 юборилади. Колонна реакцион зонаси нерегуляр насадка билан тўлдирилган (Палль халқаси).

Регенератор кубига трубкали диспергатор орқали технологик ҳаво узатилади. Регенераторда ҳарорат 60-70 °С, босим 0,5 МПа ва гомоген катализатор ИВКАЗ иштирокида реакция (3.5) бўйича натрий меркаптидлари оксидланиши амалга ошади. Регенератор юқори қисмидан катализатор комплекс эритмасининг ҳаво билан аралашмаси ҳаво сепаратори V-402 га тушади. Ишланган ҳаво печга ёнишга узатилади, пастки қисмдан эса катализатор комплекс дисульфидлар билан бирга дисульфидлар сепаратори V-403 га узатилади.

Дисульфидларнинг катализатор комплексидан яхшироқ ажратиш учун сепараторга киришдан олдин у тозаланган нафта билан аралаштиргич M-401 да аралаштирилади.





3.18-расм. Катализатор комплекси тикланиш курилмасининг  
принципиал схемаси

Нафтадаги дисульфидлар эритмаси V-403 юқори қисмидан йиғиб олувчига ўтади, катализатор комплекснинг тикланган эритмаси эса пастки қисмдан V-403 насос P-402 ёрдамида экстракторлар V-102, V-201 ва V-302 юқори қисмига юборилади. Катализатор комплекснинг эритмасининг реакцион сув ва тузлар билан 12-45 дан 8-40%масс. гача суюлтирилиши билан эритманинг баланс миқдори циркуляция системасидан чиқарилади ва олтингугурт-ишқор оқоваларни тозалаш блокига юборилади. Системанинг катализатор комплекс тоза эритмаси билан янгилиниши реагентлар тайёрлаш блоки катализатор комплекс идишидан V-401 идишга узатилиши билан амалга ошади.

Форотозалаш аппаратидан (пропан ва нафтадан водород сульфид бошланғич йўқотилиши) ва каустик циркуляцияси системасидан йўқотиладиган олтингугурт-ишқор оқовалар зарарсизлантирилиши хаво кислороди билан қўйидаги каталитик оксидланиш реакция бўйича амалга оширилади:





Пропан, бутан ва нафтада олтингугуртли бирикмаларнинг ўртача концентрацияси олдин ўтказилган пилот синовлар учун хом-ашё таркибига мос келади, ва 3.7 - 3.9 жадвалларда келтирилган.

3.7-жадвал. Пропанни тозалаш қурилмасида олтингугурт аралашмалари миқдори

Компонент	Таҳлил методи	Олтингугуртли аралашмалар миқдори, ppm S (олтингугурт бўйича)					
		хом-ашё		форотозалашдан сўнг		экстракциядан сўнг	
		май	июнь	май	июнь	май	Июнь
COS	ASTM D 5504	114	79	59	35	50	15
CH <sub>3</sub> SH	ASTM D 5504	310	191	161	152	1	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	ASTM D 5504	1	излар и	1	излари	излари	Излари
Умумий олтингугурт	ASTM D 5504	429	281	226	189	53	17

3.7-жадвал. Бутанни тозалаш қурилмасида олтингугурт аралашмалари миқдори

Компонент	Таҳлил методи	Олтингугуртли аралашмалар миқдори, ppm S (олтингугурт бўйича)			
		хом-ашё		экстракциядан сўнг	
		май	июнь	май	Июнь
CH <sub>3</sub> SH	ASTM D 5504	264	304	3	3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	ASTM D 5504	294	288	6	7
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	ASTM D 5504	5	5	1	3

Умумий олтингургурт	ASTM D 5504	583	610	56	47
---------------------	-------------	-----	-----	----	----

Таблица 3.9 - Содержание сернистых примесей на установке очистки нефти

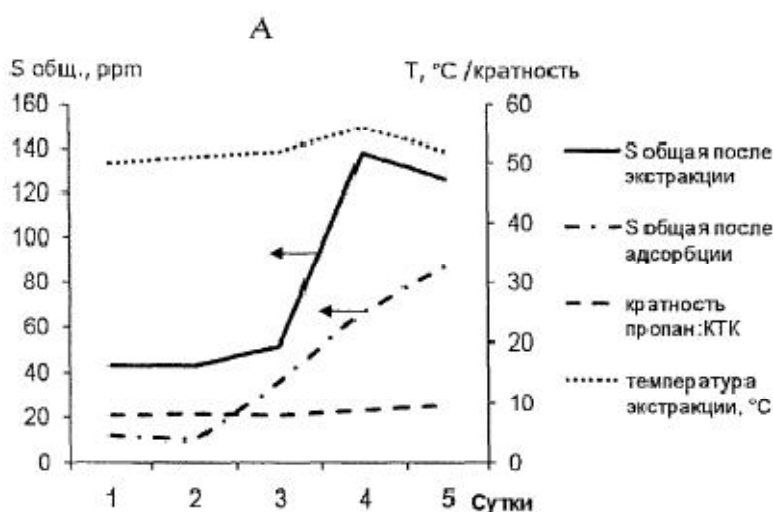
Компонент	Таҳлил методи	Олтингургуртли аралашмалар миқдори, ppm S (олтингургурт бўйича)					
		хом-ашё		экстракциядан сўнг		оксидланишдан сўнг	
		май	июнь	май	июнь	май	Июнь
$C_2H_5SH$	ASTM D 5504	106	164	3	3,5	излар	Излар
<i>i</i> - $C_3H_7SH$	ASTM D 5504 •	167	204	8	17	2	3
<i>n</i> - $C_3H_7SH$	ASTM D 5504	96	129	1	3	1	1
<i>i</i> - $C_4H_9SH$	ASTMD 5504	3	5	2	2	2	2
<i>i</i> - $OiHgSH$	ASTMD 5504	19	22	8,5	И	2	2
<i>n</i> - $C_4H_9SH$	ASTMD 5504	3	4	2	3	1	2
Умумий олтингургурт	ASTMD 5504	503	682,5	143	121	145	117

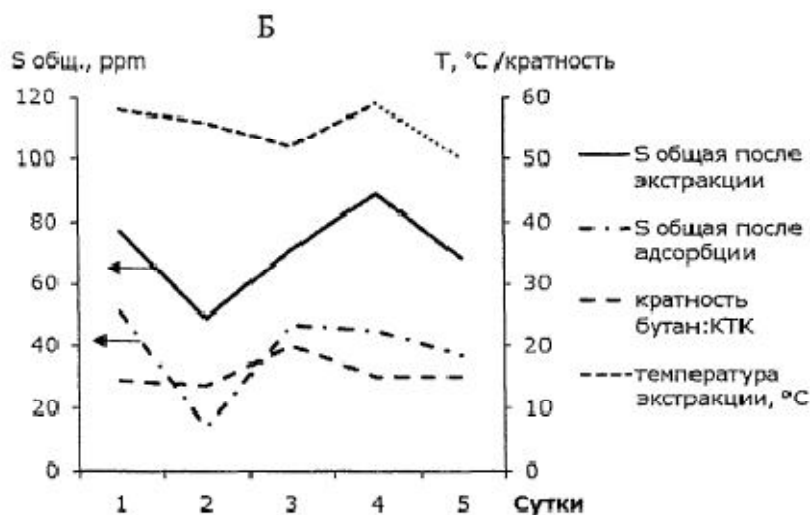
Енгил углеводород хом-ашёсини олтингургуртдан тозалаш саноат комплексини ишлатишда олинган натижалар шуни кўрсатдики, водород йўқлигида ва ҳарорат  $60^{\circ}C$  дан ошмаганида хом-ашёнинг термодеструкциясиз шароитида қурилмаларда пропан 88-94% га, бутан 87-90% га ва енгил нефта на 71-82% га олтингургуртсизлантирилади.

Бунда сиқилган газларни адсорбцион қўшимча тозалашдан сўнг EN 589:2008 га мувофиқ умумий олтингургурт миқдори 50 ppm гача бўлишини

кўрсатувчи норма ва талаблар бажарилади. Тозаланган нафта умумий олтингугурт миқдorigа кўра ЕВРО-3 автомобиль бензини компонентига жавоб беради, меркаптан сульфид миқдори эса 10 ppm дан ошмайди.

3.19-расмда кўрсатилган маълумотларга асосан аниқланганки, сиқилган газлардан олтингугурт бирикмаларни олиш даражаси нефтдан меркаптанларни экстракциялашдан фарқли ўлароқ (3.1-бўлимга қаранг) хом-ашёнинг ишқорий эритмага ҳажмий нисбатига кўра кўпроқ экстракция ҳароратига боғлиқ бўлади. Бу тозаланадиган барча оқимлар (пропан, бутан ва нафта) учун хос бўлиб, бу экстракцион колоннадаги ҳарорат ўзгариши ва экстракциядан сўнг енгил углеводородлар бирикмаларида умумий олтингугурт миқдори эгри чизиқларининг симбат кўриниши билан яққол намоён бўлади. Пропан учун ҳароратнинг оширилиши COS гидролизи реакциясининг (3.4) реакция бўйича тезланишига олиб келишига қарамай, ҳароратнинг 3-5° С га кўтарилиши тозалаш чуқурлигининг уч маротаба пасайишига олиб келади. Эҳтимол, бу тезланиш метилмеркаптаннинг юқори ҳароратда экстракцияси езиларли ёмонлашуви ўрнини боса олмайди.





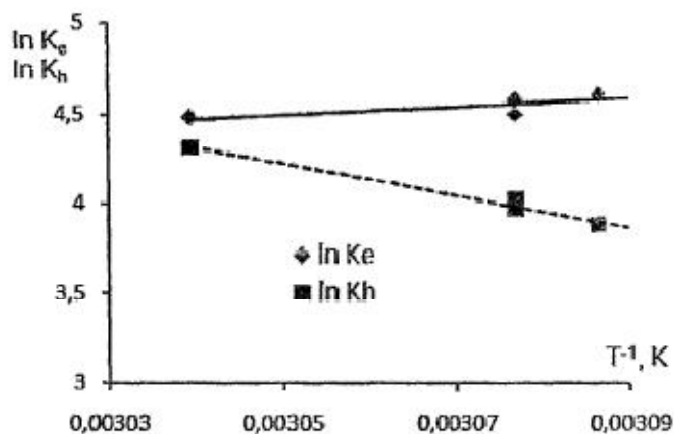
3.19-расм. Пропан (А) ва бутан (Б) учун умумий олтингугурт миқдори, ҳарорат ва экстрагент карралиги ўзгариши

Саноат тажрибаси билан шу нарса аниқландики, пропаннинг экстракцион олтингугуртдан тозалашда метилмеркаптан олиниши коэффициентини  $K_c$  ва углерод сульфит гидролизи константаларини  $K_h$  орасидаги ҳарорат боғлиқликлари қўйидаги тенгламалар билан ифодаланиши мумкин:

$$\ln K_c = A/T + B, \quad \ln K_h = A'/T + B',$$

Бу ерда где  $A = 2210, B = -2,248$ ;  $A' = -8716, B' = 30,80$ .

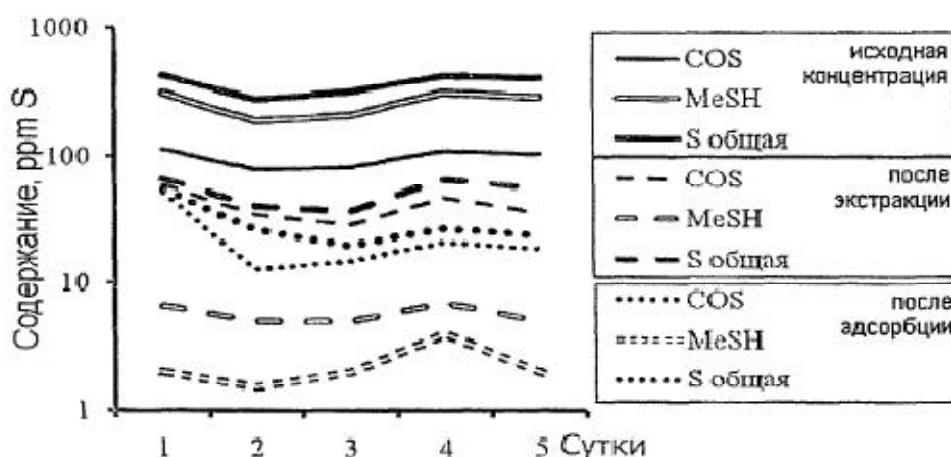
Ушбу боғлиқликлар аррениус координаталарда график тарзда 3.20-расмда кўрсатилган.



3.20-расм. Пропанда MeSH экстракция коэффициенти ва COS гидролиз константаларининг ҳароратга боғлиқлиги (10% NaOH).

Расмдан кўриниб турибдики, ҳарорат режими (3.2) ва (3.4-3.5) реакциялар боришига турлича таъсир кўрсатади. Экстракциянинг оптимал ҳарорат режимини назорат қилиш ва ушлаб туришда, ишқорий эритманинг барқарор узатилишида экстракцион жараён бир босқичнинг ўзида пропан ва бутандан олтингугуртли аралашмаларни уларнинг қолдиқ миқдори 50 ppm дан кам миқдоргача йўқотиш имконини беради (3.21-расмга қаранг).

Олтингугуртдан тозалашнинг чуқурроқ самарасини таъминлаш учун адсорбцион қўшимча тозалаш босқичида цеолитлар ёки алюминий оксид асосидаги замонавий хемосорбентлар ёрдамида пропандан қолдиқ карбонилсульфид ва бутандан углерод сульфид йўқотилиши лозим. COS юқори миқдори бўлганида ва меркаптанларнинг паст концентрациясида пропан тозаланиши 3.13-расмда кўрсатилган блок-схемадаги каби битта адсорбцион босқичда амалга оширилиши мумкин.



3.21-расм. Тозалаш жараёнида пропандаги олтингугуртли аралашмаларнинг миқдори ўзгариши

Енгил углеводород хом-ашёсини олтингугуртдан тозалаш саноат комплексини ишлатишда олинган натижалар шуни кўрсатдики, водород йўқлигида ва  $60^{\circ}\text{C}$  дан юқори бўлмаган ҳароратда хом-ашёнинг курилмаларда термодеструкцияси бўлмаганида пропаннинг 88-94%, бутаннинг 87-90% ва енгил нафтанинг 71-82% га олтингугуртсизлантирилиши содир бўлади. Бунда сиқилган газларнинг адсорбцион қўшимча тозаланишидан сўнг EN 589:2008га мувофиқ умумий

олингурут миқдори 50 ppm дан ошмайдиган норма ва талаблар бажарилади. Тозаланган СГБ умумий олтингурут миқдори бўйича ЕВРО-3 маркали автобензин компонентиға мос келади, меркаптан сульфид миқдори эса 5 ppm дан ошмайди.

Саноат миқёсида енгил углеводород хом-ашёсини олтингурутдан тозалаш ишлаб чиқилган технологияси бўйича амалга оширилган тажриба аниқладикки, танлаб олинган оптимал шароитларда экстракция билан тозаланадиган оқимлардан олтингурут аралашмаларини чуқур йўқотишга эришиб бўлади.

Олтингурутдан тозалаш комплексини жорий этиш «Харг Петрокемикл» компаниясига сиқилган газларни ва барқарор бензин газини Европа ва Осиё истеъмолчилари сифат стандартларига мувофиқ ишлаб чиқариш имконини берди.

### **3.4. Водород сульфидни углеводород газларидан суюқ фазали йўқотиш ва жараён технологияси**

#### **3.4.1. Газларни олтингугуртсизлантириш таклиф қилинаётган усули асоси**

Қазиб олинаётганг нефтнинг йўлдош газини оқилона утилизациялаш бугунги кунда энергия ва ресурсларни тежаш соҳасининг асосий муаммоларидан бири бўлиб ҳисобланади. Атмосфера хавосини йўлдош нефть газини ёндириш натижасида зарарли моддаларнинг чиқарилиши ва парник газларнинг эмиссиясисини қисқартириш мақсадида РФ Ҳукумати нефтнинг йўлдош газини машъал қурилмаларида ёндиришга бўлган талабларни кучайтирди, шунингдек ушбу кўрсаткичлар оширилганида жарималарнинг миқдорини йириклаштирди.

Россия ва МДХ мамлакатларининг бир қатор конларида нефтнинг йўлдош гази олтингугуртли нефтнинг сепарациясида унинг катта ўлмаган ҳажмларида ишлаб чиқарилиши (100-1000 нм<sup>3</sup>/соат), сепарациянинг паст ортиқча босими ва водород сульфиднинг юқори миқдори (6-7% масс гача) билан характерланади. Бу барча факторлар газотранспортнинг етарлича ривожланмаган тизими ва қайта ишлаш кучлари етишмаслиги билан биргаликда бу қимматли углеводород ресурсидан газни қайта ишлаш ва нефть кимёси хом-ашёси сифатида фойдаланишга тўсқинлик қилади. Ҳозирги вақтда нефтнинг йўлдош газини олтингугуртдан тозалаш саноат ишончли технологияси йўқлиги сабабли Волга-Урал нефть-газ худуди (Тоторстон, Башқиртистон, Удмуртия, Коми Республикалари, шунингдек Самара, Оренбург, Пермь вилоятлари) бир қатор конлари чегараланган ишлаб чиқаришга эга, консервацияланган ёки газни машъалларда ёндириш орқали утилизациялаб, катта экологик зарар етказди.

Суюлтирилган газларни ва суюқ мотор ёқилғиларини ишлаб чиқаришга қаратилган табиий ва йўлдош газларни қайта ишлашнинг кўплаб

технологиялари газ хом-ашёси етарли бўлгандагина фойдали бўлади, ва олтингугурт аралашмалардан дастлабки йўқотишни талаб қилади.

Катта бўлмаган олтингугуртли нефть конларида нефтнинг йўлдош газини саноат утилизациясининг энг истиқболли вариантларидан бири бўлиб ундан газ поршень ёки газ турбина станцияларида электр ва иссиқлик энергиясини ишлаб чиқиш ва олинган энергиядан маҳаллий фойдаланиш ҳисобланади. Аммо нефтнинг йўлдош газини таркибида водород сульфид мавжудлиги ундан кўплаб энергия қурилмаларида ёнилғи газини сифатида фойдаланишга йўл қўймайди, ва саноатда нефтни иситиш печлари ва буғ қозонлари хизмат муддатини сезиларли пасайтиради.

Табиий газни олтингугуртдан тозалашнинг ишлаб чиқилган ва бутун дунёда самарали жорий этилаётган технологиялари хом-ашё бўйича юқори унумдорликка ҳисобланган, ва доимо ҳам нефтнинг йўлдош газини тайёрлаш учун мослаштирилган бўлмайди. Нисбатан катта бўлмаган ҳажмлар ва таркиб хусусиятлари (оғир углеводородлар C5+ юқори миқдори, водород сульфиднинг карбонат ангидридга нисбати) нефтнинг йўлдош газидан водород сульфидни йўқотишнинг анъанавий алканоламин тозалаш қурилмаларидан фойдаланишга йўл қўймайди.

Газни олтингугуртдан тозалашнинг аминли технологиясининг ажралмас босқичи бўлиб абсорбентни 110-130 °C гача иситишда ҳамда тикланган аминли эритма ва асосан водород сульфид ва карбонат ангидрид сақлаган “кислотали газ” ҳосил бўлиши билан унинг тикланиши ҳисобланади [15].

Кислотали газни қайта ишлаш Клаус қурилмасида юқори ҳароратли каталитик оксидлаш жараёнида водород сульфидни элементар олтингугуртга айлантириш орқали утилизациянинг қўшимча технологиясини талаб қилиб, ушбу Клаус қурилмаси юқори капитал маблағларни ва эергия сарфини талаб қилиши боис фақат йирик газ қайта ишлаш комплексларида фаолият кўрсатади, ва йилига камида 5000 тонна олтингугурт ишлаб чиқариш унумдорлигига эга бўлади.

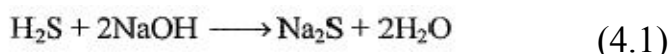


Клаус курилмасисиз алканоламин тозалаш жараёнлари углеводород газини олтингугуртдан тозалаш масаласини ҳал қилади, аммо бунда олтингугурт ақлаган “кислотали газ” утилизацияси муаммоси сақланади. H<sub>2</sub>S юқори концентрациясига эга амин тикланиши газини машъалда ёндириш олтингугуртнинг захарли моддаларининг чиқишига олиб келади.

Адсорбцион жараёнлар унумдорлик, аралашмалар концентрацияси бўйича чеклашларга эга, ва амин жараёнлар каби тиклашнинг кислотали газлар утилизациясини талаб қилади. ПДК жорий меъёрларига мувофиқ кислотали газ машъали ёндирилганида ҳосил бўладиган олтингугурт диоксид миқдори ишчи зонада 10 мг/м га тенг, бу эса водород сульфид билан углеводородлар аралашмаси ПДК га тўғри келади. Бу шуни билдирадики, кислотали газ ёндирилиши маҳсулотлари чиқарилиши захарлилиги водород сульфиднинг тўғридан-тўғри чиқарилиши захарлилигидан кам эмас.

Таъкидлаб ўтиш лозимки, нефтнинг йўлдош газида водород сульфиднинг миқдори битта коннинг ўзида турли казиб олиш участкаларида фарқланиши мумкин. Бу барча хусусиятлар турли компонент таркибли нефтнинг йўлдош газини утилизациялашга тайёрлаш учун олтингугуртдан тозалашнинг оддий, ишончли ва самарали технологиясини жараённинг юқори бўлмаган босимида қўллашни талаб қилади.

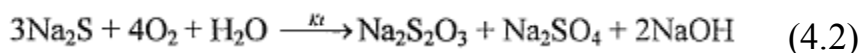
Суюқ фазали хемосорбцион жараёнлар юқорида кўрсатилган критерияларга тўла жавоб бериб, унда водород сульфиднинг йўқотилиши углеводородларга нисбатан инерт бўлган ютиб олувчи билан кимёвий реакция ўтишига асосланган бўлади.



реакция бўйича водород сульфид билан дарҳол ва қайтмас таъсирлашадиган энг оммабоп хемосорбент бўлиб ўювчи ишқорнинг сувдаги эритмаси ҳисобланади. Бу саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган

реагент нефть-газ саноатида нефтни қайта ишлаш қурилмалари коррозияси ингибитори сифатида кенг қўлланилади. Ўювчи натрийнинг сувли эритмалари захарли эмас, учувчан эмас, ва газ билан таъсирлашганда улардан осон сепарацияланади.

Ишқорнинг водород сульфид билан ўзаро таъсиридан (4.1) реакция бўйича ҳосил бўладиган натрий сульфид сувда эрувчан захарли туз бўлиб,



умумий каталитик реакция бўйича натрийнинг захарсиз тузларига айлантирилиши мумкин. Оксидловчи сифатида ушбу реакцияда ҳаво кислороди ишлатилади, самарали катализаторлар бўлиб эса кобальт-фталоцианин комплекслар ҳисобланади [15]. Юқорида келтирилган реакция бўйича натрий сульфид оксидланишида ўювчи ишқорнинг маълум қисми яна ҳосил бўлади, бу эса ушбу реакцияни тикладиган деб ҳисоблашга асос бўлади.

Шундай қилиб, водород сульфидни углеводород газларидан йўқотиш жараёнида ўювчи ишқорнинг сувли эритмасидан ютиб олувчи сифатида фойдаланиш ҳам технологик, ҳам иқтисодий жиҳатдан асосланган ҳисобланади.

### **3.4.2. Газ муҳитдан карбонат ангидрид ва водород сульфиднинг сув-ишқор эритмаси билан ютилиши**

Нефть саноати шароитларида жорий этиш учун қулай бўлган водород сульфидни йўлдош газлардан йўқотишнинг оддий ва ишончли технологиясини ишлаб чиқиш мақсадида водород сульфиднинг карбонат ангидрид билан модель аралашмаларидан сув-ишқор эритмаси билан ютилиши бўйича тадқиқотлар ўтказилди.

Газ муҳитдан карбонат ангидрид ва водород сульфиднинг ўювчи ишқор эритмаси билан ютилиши хемосорбцион жараёнларга мансуб.

Адабиётлардан маълумки, водород сульфиднинг сувдаги эрувчанлиги ва ишқорий эритмалар билан таъсирлашганида кимёвий фаоллиги карбонат ангидридга нисбатан анча юқори бўлади. Аммо ушбу газларнинг биргаликда ютилиши бўйича аниқ миқдорий маълумотлар мавжуд эмас.

Суюқ фазада кимёвий реакция билан бирга борадиган абсорбцияни ўрганиш кўплаб тадқиқотларнинг мавзуси бўлди. Улардан энг катта ишлар бўлиб Кишиневский [15] ва Данквертс [20] илмий ишлари бўлди.

Ушбу жараёнларни ўрганишнинг қийинчилиги шунда бўлдики, абсорбция жараёнида кимёвий реакция ўтиши ҳам фазалар орасидаги мувозанатга, ҳам абсорбция кинетикасига сезиларли таъсир кўрсатади. Бу ҳолатда ютилиш кинетикаси нафақат масса алмашинуви тезлиги, балки реакциянинг кинетик қонуниятлари билан аниқланади.

Суюқ фазада эриган газсимон компонент ва ютиб олувчи орасида реакция боришида компонентнинг бир қисми боғланган ҳолатга ўтади, ва суюқликдаги эркин компонент концентрацияси пасаяди. Ушбу турдаги пасайиш суюқ фазадаги концентрацион градиент ошиши ва абсорбция тезлашишига олиб келади. Кимёвий реакция тезлиги ошиши билан тезланиш ҳам катта бўлади.

Суюқ фазада кимёвий реакция боришида абсорбция тезлашиши қўйидагилар билан ҳисобга олиниши мумкин: ҳаракатлантирувчи кучни физик абсорбциядаги каби деб қабул қилсак, суюқ фазадаги масса берилиши коэффиценти ошиши билан; масса берилиши коэффицентини физик абсорбциядаги каби деб қабул қилсак, суюқ фазадаги ҳаракатлантирувчи куч ошиши билан.

Биринчи усул масса берилиши коэффицентини тариба усулида аниқлаш шароитларига мувофиқ келади, чунки бунда ҳаракатлантирувчи кучни физик абсорбциядаги каби деб қабул қилинади.

Иккала усул орасида қўйидаги боғлиқлик мавжуд:

$$W_A = \beta'_j \cdot F \cdot \Delta_j = \beta_j \cdot F \cdot (\Delta_j + \delta) \quad (1)$$

Бундан

$$\chi = \frac{\beta_{ж}'}{\beta_{ж}} = 1 + \frac{\delta}{\Delta_{ж}}, \quad (2)$$

Бу ерда  $W_A$  – ютиб олинган модда миқдори (бизнинг ҳолатимизда  $H_2S$  ва  $CO_2$ ) кмоль/с;

$\beta_{ж}$  - физик абсорбцияда суюқ фазадаги масса берилиши коэффициентини, кмоль-м<sup>2</sup>/с;

$\beta_{ж}'$  - физик абсорбцияда суюқ фазадаги ҳаракатлантирувчи кучга ҳисобланган реакция боришида масса берилиши коэффициентини ( $\Delta_{ж} = C_p - C$ );

$F$  - таъсирланиш юзаси, м<sup>2</sup>.

Катталиқ  $\delta$  суюқ фазада унда реакция боришида ҳаракатлантирувчи куч ошишини кўрсатади. Коэффициент  $\chi$  суюқ фазада унда реакция боришида (бизнинг ҳолатимизда  $H_2S + CO_2 + NaOH$ ) абсорбция тезлашишиш коэффициентини ифодалайди.

Суюқ фазада унда реакция боришида ютилиш таҳлилининг иккита усулига мувофиқ кўйидаги тенглама билан аниқланадиган масса узатиш коэффициентидан  $K_p$  фойдаланиш мумкин:

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_{ж}} \quad (3)$$

$\beta_{ж}$  катталиги бўйича (бу ҳолатда суюқ фазадаги ҳаракатлантирувчи куч ( $\Delta_{ж} + \delta$ ), ёки  $\beta_{ж}'$  катталиқдан аниқланадиган масса узатилиши коэффициентини  $K_p'$  бўйича ушбу тенгламадан:

$$\frac{1}{K_p'} = \frac{1}{\beta_p} + \frac{m_{pc}}{\beta_{ж}'} \quad (4)$$

Шундай қилиб, водород сульфид ва карбонат ангидриднинг ўювчи ишқор эритмаси билан ютилишида масса узатилиши тенграмасини кўйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$W_A = K_p \cdot F \cdot [p - m_{pc}(C - \delta)], \quad (5)$$

Бу ерда  $W_A$  – ютиб олинган модда миқдори (бизнинг ҳолатимизда

$H_2S$  ва  $CO_2$ ) кмоль/с;

$\delta$  - сууқ фазада ( $NaOH$  эритмасида) унда ( $H_2S + CO_2 + NaOH$ ) боришида ҳаракатлантирувчи куч ошиши

$p$  – парциал босим, бар;

$m_{pc}$ - фаза мувозанати константаси, м<sup>3</sup> • бар/кмоль.

Хемосорбция таҳлили ютиб олинадиган компонент А ( $H_2S$  ва  $CO_2$ ) ва ютиб олувчининг фаол қисми В ( $NaOH$ ) диффузияси тенгламаларини реакциянинг кинетик тенграмаси билан бирга кўриб чиқиш орқали амалга оширилиб, уни умумий кўринишда кўйидаги ифода билан кўрсатиш мумкин.

$$N = f[A (H_2S \text{ и } CO_2), B (NaOH)]. \quad (6)$$

Карбонат ангидриднинг ўювчи ишқор эритмаси билан ютилиш кинетикасини тадқиқ қилиш [14] илмий ишларда батафсил кўриб чиқилган. Аммо алоҳида тадқиқотларнинг натижалари бир-биридан кескин фарқ қилади, ва уларнинг кўпчилиги фақат жараённинг сифат характеристикаси учун ишлатилиши мумкин.

Умумлаштирилган маълумотлардан келиб чиқадики,  $CO_2$  нинг  $NaOH$  эритмасида эришида мувозанат босим  $p^*CO_2$  нолга қараб барча ишқор тўла  $Na_2CO_3$  га ўтишигача интилади. Муаллифлар [21] маълумотларига кўра абсорбция тезлашиши коэффиценти тахминан  $\chi = 94$  ни ташкил қилади. Шундай қилиб,  $NaOH$  эритмаси билан ютилишида масса узатилиши тезлиги физик абсорбцияга нисбатан кескин ортади.

Водород сульфиднинг  $NaOH$  эритмаси билан ютилиши жараёнини тадқиқ қилиш бўйича маълумотлар илмий-техникавий адабиётларда кам учрайди. Бундан ташқари, биринчи ҳолатдаги каби, тадқиқотлар натижалари сезиларли фарқланади.

Водород сульфиднинг  $NaOH$  эритмаси билан ютилиши кинетикаси тўғрисидаги кам сонли тадқиқотлар натижаларидан кўйидаги хулоса қилиш мумкинки, водород сульфиднинг абсорбциясида борадиган реакция

тезкор (дарҳол) реакцияларга, баъзи ҳолларда иккинчи тартибдаги қайтмас реакцияларга киритилади. Тезкор реакция билан бирга борадиган абсорбция таҳлилида масса берилиши тенгламаси (1) дан фойдаланиш қулай бўлади. Ифода (2) дан фойдаланиб, суюқ фазада ҳаракатлантирувчи куч ошишини аниқлаймиз фазе ( $A_{ж}$  да ютиб олинадиган компонент  $H_2S$  нинг фазалар ажралиши чегарасидаги  $A_p$  тенг концентрацияси):

$$\delta = (\chi - 1) \cdot \Delta_{ж} = \frac{V_{ж} \cdot D_{п}}{n \cdot D_{а}} \quad (7)$$

Ушбу ифодадан кўриниб турибдики, ютиб олувчи эритмада  $V_{ж}$  (бизнинг ҳолатимизда  $NaOH$ ) фаол компонент ошишида  $\delta$  катталик ошади, ютиб олинадиган компонент  $H_2S$  нинг фазалар ажралиши чегарасидаги  $A_p$  концентрацияси эса камаяди. Етарлича юқори концентрацияда  $V_{ж}$  ( $NaOH$ ) катталик нолга тенг бўлиши мумкин. Бунга критик қиймат  $\delta_{кр}$ , ва критик концентрация  $V_{кр}$  мувофиқ келади.

$V_{ж}$  ( $NaOH$ ) =  $V_{кр}$  да реакцион юза фазалар ажралиши чегараси билан бирга тушади, ва абсорбция тезланиши коэффиценти  $\chi$  чексизликка тушади. Бу суюқ фазанинг ноль қаршилигига мос келади, яъни абсорбция фақат газ фазаси қаршилиги билан аниқланади.

Бир вақтнинг ўзида иккита газнинг абсорбцияси бўйича тадқиқотлар маълумотлари илмий-техникавий адабиётларда деярли учрамайди. Ушбу тадқиқотга мос равишда муаллифлар [23] эмпирик тадқиқотларини алоҳида белгилаб ўтиш лозим. Тахмин қилинадики,  $CO_2$  ва  $H_2S$  нинг ишқор эритмалари билан бир вақтдаги абсорбциясида суюқ фазада тезкор реакция схемаси билан тавсифланади. У ҳолда  $CO_2$  газ учун коэффицент  $\chi$  кўйидаги яқинлаштирилган формула бўйича аниқланиши мумкин:

$$\chi_{CO_2} = \sqrt{\psi_{CO_2}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\psi_{CO_2} T_{CO_2} + \psi_{H_2S} T_{H_2S}}\right) \quad (8)$$

$H_2S$  газ учун коэффицент  $\chi$  эса кўйидаги яқинлаштирилган формула бўйича аниқланиши мумкин:

$$X_{H_2S} = \sqrt{\psi_{H_2S}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\psi_{CO_2} T_{CO_2} + \psi_{H_2S} T_{H_2S}}\right) \quad (9)$$

Бу ерда  $\psi_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{D_{NaOH}}$ ;  $\psi_{H_2S} = \frac{D_{H_2S}}{D_{NaOH}}$ ;  $T_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \cdot C_{CO_2 p}}{C_{NaOH ж}}$ ;  $T_{H_2S} = \frac{n_{H_2S} \cdot C_{H_2S p}}{C_{NaOH ж}}$ ;

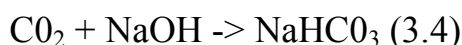
$n_{CO_2}$  ва  $n_{H_2S}$  – мувофиқ равишда  $CO_2$  ва  $H_2S$  билан таъсирлашадиган  $NaOH$  киломоляр сони.

Аммо мазкур ифодалардан фойдаланиш қийинчилик туғдиради, чунки компонентлар диффузияси коэффициентлари газлар ютилиши жараёнида ўзгаради, ва шунинг учун улар жараёни ютиб олинadиган компонентлар ўзаро таъсирини ҳисобга олмаган ҳолда фақат сифат жиҳатдан тавсифлаб бериши мумкин.

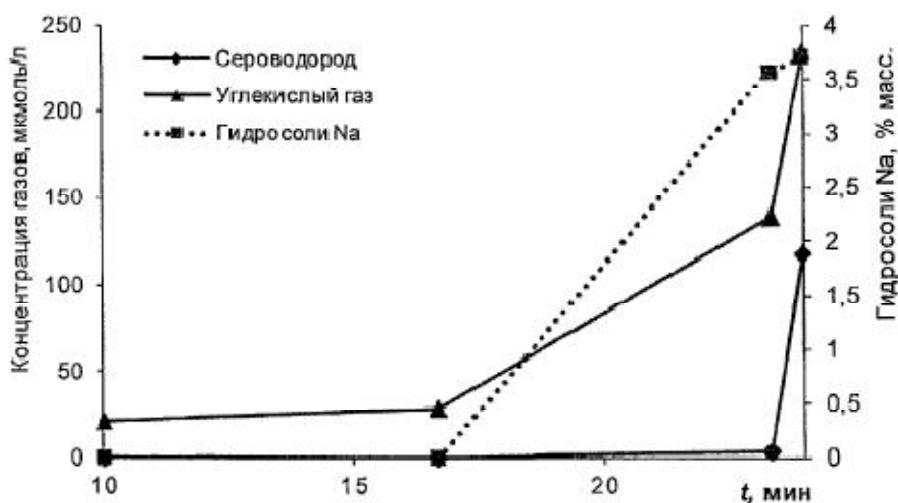
Илмий ишда [21] кўрсатилганки, иккита газнинг бир вақтнинг ўзида абсорбцияланишида ҳар бир газнинг абсорбцияси тезлиги пасаяди.

Ўтказилган тадқиқотнинг асосий мақсади бўлиб водород сульфид ва карбонат ангидриднинг ўувчи натрий эритмаси билан бир вақтнинг ўзида ютилиши хусусиятларини аниқлаш, ва кейинчалик олинган маълумотлар асосида таҳлил ўтказиш ва водород сульфиднинг чуқур олиниши жараёнини олиб бориш асосий параметрларини танлаш ҳисобланади.

Ютиб олувчи эритманинг хемосорбцион хусусияти пасайишига таъсир кўрсатувчи факторлардан бири бўлиб унинг қовушқоқлигининг ўзгариши бўлиши мумкин, ва бу ўз навбатида ютиб олинadиган компонентнинг ютиб олувчи фаол компонентига ( $NaOH$ ) ўтишига қўшимча диффузион қаршилиқ кўрсатади. Таркиби (% масс):  $N_2$  - 94,05;  $H_2S$  - 3,05;  $CO_2$  - 2,9 (3.22-3.23 расмга қаранг) бўлган газ аралашмасидан водород сульфид ютилишини ўрганишда шу нарса аниқландики, (3.1, 3.3) реакциялар билан бир вақтда карбонат ангидриднинг ўувчи натрий эритмасининг:

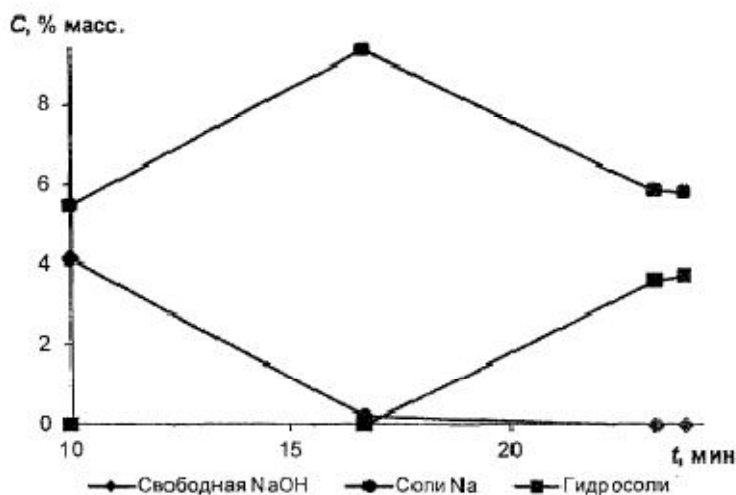


реакциялар бўйича секинроқ реакциялар амалга ошади



3.22-расм. №2 модель газ аралашмасида  $\text{CO}_2$  ва  $\text{H}_2\text{S}$  концентрациялари ва ютиб олувчи эритмада вақт бўйича  $\text{NaHS}$  ва  $\text{NaHCO}_3$  қиймати ўзгариши.

Ўтказилган тажрибаларнинг энг муҳим натижаси бўлиб иккита газ аралашмаларининг суюқ фазавий хемосорбцион ютилиши натижаларига таъсирини, шунингдек водород сульфиднинг эритмада эркин ишқор йўқлигида ютилиши имкониятларини аниқлаш бўлди.



3.23-расм. Ютиб олувчи эритма таркибининг вақт бўйича ўзгариши (№2 модель газ аралашмаси)

Водород сульфид ва карбонат ангидриднинг бир вақтдаги



абсорбциясида ютиб олувчи эритманинг кимёвий хажми водород сульфидга нисбатан пасаяди: бу (3.4, 3.5) реакцияларнинг бориши билан боғлиқ бўлади.

Агар водород сульфид ютилиши бошланғич даврда нолинчи тартибдаги дарҳол реакция бўйича ўтишини тахмин қилсак, у ҳолда тозаланган газда концентрация ўсиши тезлиги константаси (компонент хемосорбцияси константасига қарама-қарши катталик) кўйидаги формула бўйича аниқланади:

$$k = \frac{1}{t}(C_{\text{H}_2\text{S}}^0 - C_{\text{H}_2\text{S}}), \frac{\text{МКМОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{СЕК}} \quad (10)$$

Ва тозаланган газдаги водород сульфид концентрацияси кўйидаги ифода билан аниқланади:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = C_{\text{H}_2\text{S}}^0 - k_{\text{H}_2\text{S}} \cdot t \quad (11)$$

Худди шундай тарзда карбонат ангидрид ютилишида тезлик ва концентрация константалари ҳисоби амалга оширилади. Тозаланган газда вақт бўйича водород сульфид ва карбонат ангидрид концентрациялари ўзгаришини таҳлил қилиб (3.22-расм) учта асосий майдонни ажратиб кўрсатиш мумкин бўлиб, улар ютиб олувчи эритма таркиби ўзгариши графигида ўз аксини топган (3.23-расм).

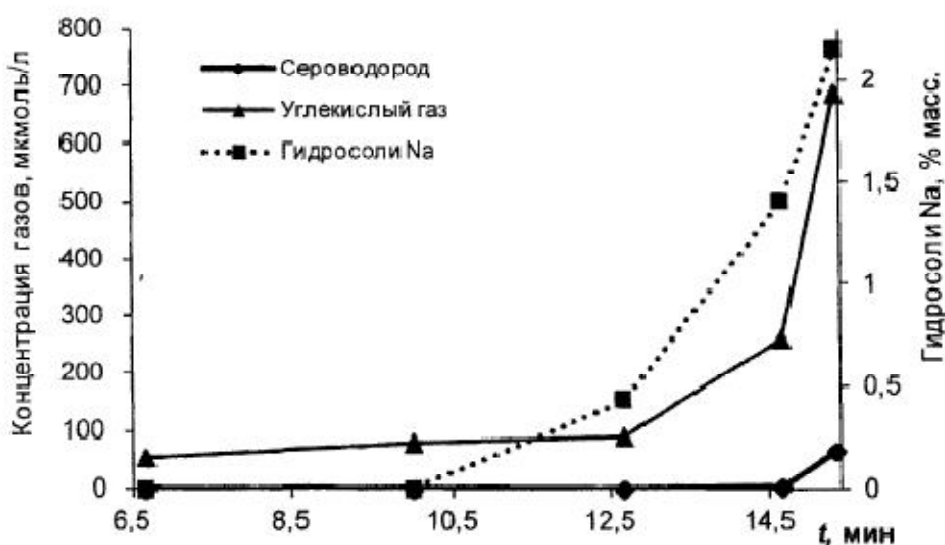
I майдонда эритмада фаол ишқор концентрацияси пасайиши ва олтингугурт сульфид ва натрий карбонат миқдори ўсиши билан,  $\text{CO}_2$  хемосорбциясига нисбатан кўпроқ селектив бўлган водород сульфиднинг тўлиқ ютилиши кузатилади. II майдон водород сульфиднинг ютилиш даражасининг бир оз пасайиши билан характерланади, бунда карбонат ангидрид миқдори сезиларлироқ ўсади, бир вақтнинг ўзида ютиб олувчи эритмада кислотали тузлар  $\text{NaHS}$  и  $\text{NaHCO}_3$  аниқланади. Бунинг характерли жиҳати шундаки, II майдон охирида эритмада фаол ишқор қолмайди, бунда водород сульфиднинг ютилиши давом этади, ва “сақраб ўтиш”, яъни тозаланган газда  $\text{H}_2\text{S}$  концентрациясининг кескин ошиши

кузатилмайди. Ушбу жиҳат I майдонка мувофиқ келувчи вақт оралиғида водород сульфиднинг (3.5) реакция бўйича ҳосил бўлган натрий карбонат билан кимёвий боғланиши билан изоҳланади. Назарий асослардан келиб чиқсак, унинг водород сульфид билан таъсир қўйидагича амалга ошади:

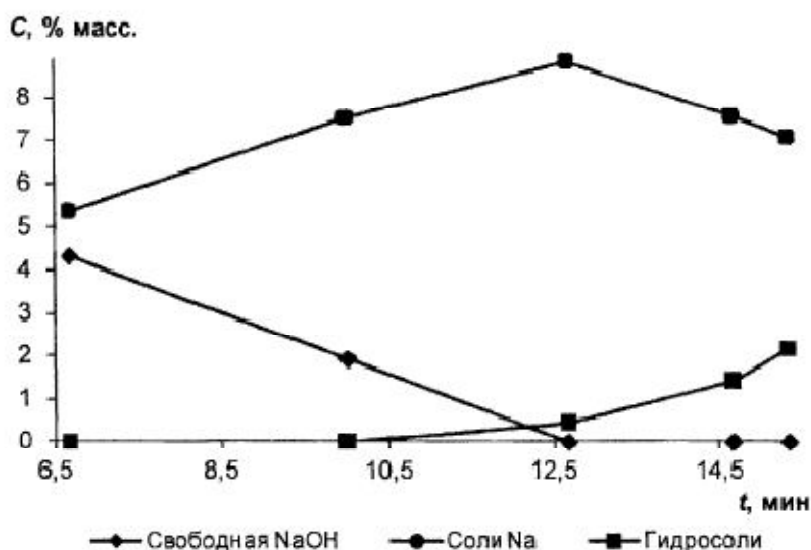


Эритмада III майдонда гидротузлар миқдорининг кейинги, аммо унча сезиларли бўлмаган ошишида кислотали компонентларнинг ютилиши сезиларли тўхтатилиши амалга ошади, ва водород сульфид ва карбонат ангидрид концентрацияларининг абсорбернинг чиқиш жойида деярли бир хил тезликда кескин ошади, водород сульфиднинг “сақраб ўтиши” кузатилади.

Лаборатория тадқиқотининг охириги босқичида (3-тажриба) модель аралашмада таркибнинг ютиб олиндиған компонентлари ўзгарган нисбати (% масс):  $\text{N}_2$  - 91,25;  $\text{H}_2\text{S}$  - 2,8;  $\text{CO}_2$  - 5,95 билан водород сульфид ва карбонат ангидрид ютилиши кинетикаси ўрганилди. 3.24-расмдан кўриниб турибдики, газда карбонат ангидрид миқдорининг 2,9 дан 5,95 % масс. гача оширилиши 10% NaOH эритмасининг кимёвий ҳажми водород сульфидга нисбатан пропорционал пасаяди. Бунда барча юқорида санаб ўтилган, водород сульфид ва карбонат ангидрид ютилиши қонуниятлари ўзгаришларини характерловчи майдонлар сақланиб қолади.



3.24-расм. №3 модель газ аралашмасида  $\text{CO}_2$  ва  $\text{H}_2\text{S}$  концентрациялари ва ютиб олувчи эритмада вақт бўйича  $\text{NaHS}$  ва  $\text{NaHCO}_3$  қиймати ўзгариши



3.25-расм. Ютиб олувчи эритма таркибининг вақт бўйича ўзгариши (№3 модель газ аралашмаси)

Абсорбердан чиқиш жойида кислотали газларнинг пайдо бўлишини характерловчи  $k_{\text{H}_2\text{S}}$   $k_{\text{CO}_2}$  хисобларидан кўриниб турибдики, водород сульфиднинг  $\text{NaOH}$  сувли эритмаси билан ютилиши тезлиги карбонат ангидрид ютилиши тезлигидан сезиларли юқорироқ бўлади (4.1-жадвалга қаранг).

3.1-жадвал. Боғланмаган  $\text{H}_2\text{S}$  ва  $\text{CO}_2$  концентрациялари ўсиши тезлиги константалари ва уларнинг нисбати.

Вақт, сек	Тажриба 2			Вақт, сек	Тажриба 3		
	$k_{\text{H}_2\text{S}}$	$k_{\text{CO}_2}$	$k_{\text{H}_2\text{S}} / k_{\text{CO}_2}$		$k_{\text{H}_2\text{S}}$	$k_{\text{CO}_2}$	$k_{\text{H}_2\text{S}} / k_{\text{CO}_2}$
	мкмоль/(л-сек)			мкмоль/(л-сек)			
600				400			

1000	$3,53 \times 10^{''\circ}$	0,0168	$2,1 * 10$	600	$1,009 \times 10^{''\circ}$	0,111	$9,067 \times 10^{-3}$
1400	$8,41 \times 1(T^J$	0,277	0,0304	760	$1,099 \times 10^{''-}$ *	0,0815	0,0135
1440	2,873	2,404	1,194	880	0,0283	1,415	0,0198
				920	1,576	10,63	0,148

Бошланғи газда  $CO_2$  концентрацияси ошиши  $H_2S$  ютилиши тезлигига сезилари таъсир кўрсатмайди, аммо бунда  $CO_2$  боғланиш тезлиги фазалар ажралиш чегарасида  $CO_2$  концентрацияси ортиши ҳисобидан ошади. Бу  $CO_2$  нинг ютиб олувчи фаол компонентига олиб борилиши учун белгиловчи фактор бўлади. Олдинги тажрибалардаги каби, ютиб олувчи эритманинг кимёвий ҳажми  $NaOH$  фаол компоненти тўлиқ ишлаб чиқарилишича сақланади.

$H_2S$  ва  $CO_2$  нинг ишқорнинг сувли эритмаси билан биргаликда ютилиши қонуниятларини кўриб чиқишда олинган натижаларни хемосорбцион жараён селективлиги нуқтаи назаридан водород сульфид ва карбонат ангидриднинг  $NaOH$  билан ўзаро таъсири реакциялари тезлиги орасида сезиларли фарқликлар ҳисобидан изоҳлашга ҳаракат қилинди. Хемосорбция жараёнининг селективлиги  $S$  физик моҳияти сув-ишқор фазаси таркиби ўзгариши ҳисобидан ютилиш реакциялари тўхташи пайтида ютиб олинган компонентлар концентрацияларининг вақт бўйича нисбатидан иборат бўлади, ва бу қўйидаги ифода билан тавсифланиши мумкин:

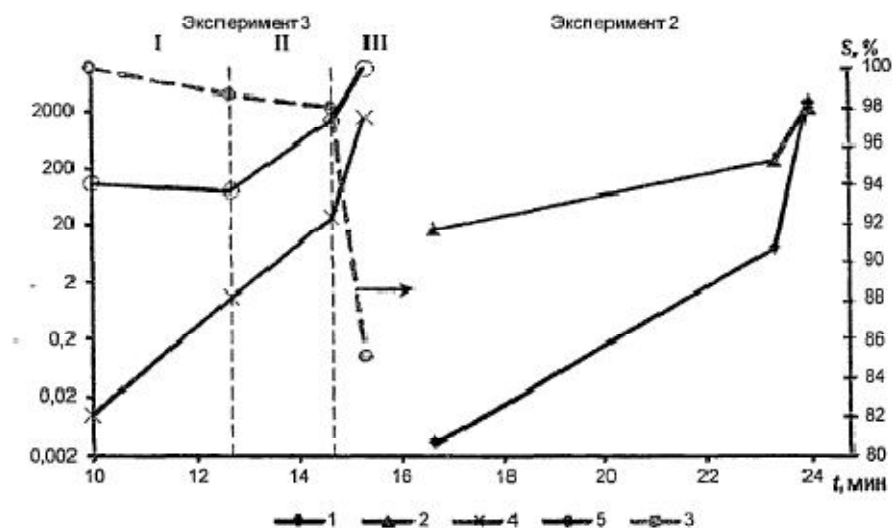
$$S = (1 - k_{H_2S} / k_{CO_2}) \times 100\%.$$

3.26-расмдан кўриниб турибдики (3-тажриба), водород сульфид бўйича селективлик ютиб олиш жараёнида юқорида кўрсатиб ўтилган турли майдонларда турли тезликларда пасаяди. 3-тажрибада модель аралашмада карбонат ангидрид концентрацияси водород сульфид концентрациясидан

тахминан икки мартаба юқори бўлади. Ютиб олишнинг бошланғич босқичида (I майдон) происходит NaOH миқдори камаяши ва натрий тузлари тўпланиши содир бўлади (шунингдек 3.24 – 3.25 расмларга қаранг). Водород сульфид концентрацион градиенти ва ютиб олиш селективлиги бу ерда максимал қийматга эга. II майдон кислотали тузлар ҳосил бўлиши билан характерланади (3.25-расм), бунда хемосорбция селективлиги бир оз пасаяди – бу  $H_2S$  нинг  $CO_2$  ютиб олиниши маҳсулоти натрий карбонати билан иккиламчи реакцияси туфайли амалга ошади. Шундай қилиб, жараённинг мазкур босқичида водород сульфид ютиб олиниши даражаси ютиб олувчи эритма устидан карбонат ангидрид концентрацияси билан бевосита боғлиқ бўлади.

III майдон натрий карбонатнинг (3.6) реакция бўйича сарфланиши ҳисобидан гидросульфид ва гидрокарбонат ҳосил бўлишининг кескин ошишини акс эттиради. Бу даврда  $H_2S$  ютилиш селективлиги кескин пасаяди, ва тозаланадиган газдаги водород сульфид концентрацияси “сакраб ўтиш” қийматига етади.

Эксперимент 2: 1 –  $k_{H_2S}$ , 2 –  $k_{CO_2}$ , . Эксперимент 3: 4 –  $k_{H_2S}$ , 5 –  $k_{CO_2}$ , 3 – S.



3.25-расм. Боғланмаган  $H_2S$  нинг  $CO_2$  концентрациялари ошиши тезликлари константалари ўзгариши ва уларнинг вақт бўйича нисбати

2- ва 3-тажрибалар маълумотлари таққосланиши шуни кўрсатадики,

константалар нисбати ўзгариши характери модель газ аралашмаларининг ютиб олинадиган кислотали компонентлари концентрациялари бошланғич нисбатидан кам боғланган бўлади

Ўтказилган тажрибалар модель газ аралашмаларидан водород сульфид ва карбонат ангидриднинг сув-ишқор эритмаси билан биргаликда ютилишининг мураккаб кўп босқичли характери кўрсатди, ва асосий компонент – водород сульфид бўйича хемосорбцион жараён ва селективлик даражасига нисбатан чегара шароитларини аниқлаш имконини берди.

Водород сульфид ва карбонат ангидриднинг сув-ишқор эритмаси билан кимёвий ютилиши натижасида натрий сульфид ва натрий карбонат тузларини сақлаган эритма ҳосил бўлади.

Ишқорнинг қисман тикланиши ва захарли натрий сульфид ва натрий гидросульфид тузларини зарарсизлантириш мақсадида ушбу эритма (4.2) реакция бўйича ҳаво кислороди билан каталитик суюқ фазада оксидланиши лозим.

Шундай қилиб, водород сульфид ва карбонат ангидриднинг 10% ли NaOH эритмаси билан ютилиши кинетикасини ўрганиш бўйича ўтказилган тадқиқотлар натижасида шу нарса аниқландики, ютиб олувчи эритма водород сульфидга нисбатан юқори кимёвий ҳажм ва селективликка эга бўлиб, у NaOH фаол компонентининг  $H_2S$  билан тўлиқ боғланишигача сақланиб қолади.

Аниқланган қонуниятлар таркибида водород сульфиддан ташқари карбонат ангидрид сақлаган йўлдош ва бошқа углеводород газларни тозалаш учун ушбу методдан фойдаланишни тавсия қилиш имконини беради.

## ХУЛОСАЛАР

Мазкур диссертацияни бажаришда куйидаги ечимлар бажарилди:

1. Паст молекуляр меркаптанларни нефтдан сув-ишқорий эритма билан ажратиб олиш ва тақсимлаш коэффициентларининг кенг ҳарорат диапазонидаги боғлиқлиги ўрнатилди. Кўрсатилганки, меркаптанларни нефтдан чуқур экстракцион йўқотишни амалга ошириш қесишма токнинг икки босқичли схемаси бўйича  $65^{\circ}\text{C}$  дан паст ҳароратда имкони мавжудлиги аниқланди.

2. Енгил углеводород хом-ашёсидан турли олтингугурт бирикмаларини экстракцион йўқотиш усули таклиф қилинди; пилот ва саноат синовлари асосида бир вақтда борадиган меркаптанлар ютилиши ва углерод сульфитнинг сув-ишқор эритмаси билан гидролизланиши реакциялари ҳисобидан суюлтирилган газларнинг чуқур олтингугуртсизлантирилиши имконияти тадқиқ қилинди. Эрон хом-ашёси мисолида суюлтирилган газлар ва енгил бензинни олтингугуртсизлантириш технологик жараёни параметрлари аниқланди.

3. Водород сульфид ва карбонат ангидриднинг биргаликда ишқорий сув эритмаси билан ютилишида уларнинг ўзаро таъсири аниқланди. Эритмада натрий гидрокарбонат концентрацияси ошиши ва эркин ишқор концентрацияси пасайиши билан водород сульфид бўйича ютиб олиш селективлиги пасайиши аниқланди.

## Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Ўзбекистон Республикаси Президенти Ислом Каримовнинг мамлакатимизни 2015-йилда ижтимоий-иқтисодий ривожлантириш йақунлари ва 2016-йилга мўлжалланган иқтисодий дастурнинг енг муҳим устувор йўналишларига бағъишланган вазирлар маҳкамасининг кенгайтирилган мажлисидаги маърузаси. Тошкент.2016й 16 январ.
2. Annual Energy Outlook 2006 with Projections to 2030 / Energy information administration, USA - Report #:DOE/EIA-0383(2006) - [электронный ресурс  
<http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/aeo06/issues.html>].
3. Oil and Gas Journal Russia. - 2008. - N. 5. - pp. 9-11.
4. Мировая энергетика, №04(63) - 2009. - [электронный ресурс  
[http://www.worldenergy.ru/doc\\_20\\_59\\_3\\_079.html](http://www.worldenergy.ru/doc_20_59_3_079.html)].
5. Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - № 2.
6. Язев, В. А. Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации / В. А. Язев. - М.: Кворум, 2008. - 320 с.
7. Булкатов, А. Н. Углубленная переработка газового углеводородного сырья. / А. Н. Булкатов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 9. -С. 28-34.
8. Хаджиев, С. Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные / С. Н. Хаджиев, Н. В. Колесниченко, Н. Н.Ежова // Нефтехимия 2008. - Т. 48. - №5. - С. 323-333.
9. Технология переработки природного газа и газоконденсата: Справочник:В 2 ч. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», - 2002. - Ч. 1. - 517 с.
10. John Polasek, Jerry A. Bullin Selecting amines for sweetening units [электронный ресурс  
<http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Selecting20Units.pdf>].
11. FLEXSORBR SE, Plus environmental technology [электронный ресурс  
[http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/fuels/mn\\_flexorb.html](http://www.exxonmobil.com/apps/refiningtechnologies/fuels/mn_flexorb.html)].
12. Mandal B. Simultaneous Absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine / Mandal B., Bandyopadhyaya S. S.// Environ. Sci. Technol. - 2006. - Vol. 40. - № 19. P. 6076-6084.



13. Mak J. D. Consider physical solvents to treat natural gas / Mak J. D., Wiereng D., Nielsen D, Graham C. // Hydrocarbon processing. June. 2002. P. 87-92.
14. Doug Heguy; Jean Bogner Cost-Effective Hydrogen Sulfide Treatment Strategies for Commercial Landfill Gas Recovery: Role of Increasing C&D (Construction and Demolition) [электронный ресурс <http://waste.environmentalexpert.com/resultEachArticle.aspx?cid=:8737&codi=7348&level=4>].
15. Сигачева И. Г. Сероочистка кислых и природных газов и производство серы по технологии LO-CAT. [Электронный ресурс [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1273](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1273)].
16. Материалы компании Meridiem: FAQ's About Sulfur Removal and Recovery using the LO-CATR Hydrogen Sulfide Removal System. [Электронный ресурс <http://www.gtp-merichem.com/support/faq.php>].
17. Smit C. J. Present status of SulFerox process / C J. Smit, E. C. Heyman // Proc.GRI Sulfur recovery conf. 9-th meeting. 1999.
18. Chapter 4: Desulfurization Process chemistry for clean fuel. [Электронный ресурс <http://knol.google.com/k/chapter-4-desulfurization-process-chemistryfor-clean-fuel#>].
19. van den Bosch P. L. F. Effects of Methanethiol on the Biological Oxidation of Sulfide at Natron-Alkaline Conditions / van den Bosch P. L. F., Fortuny-Picornell M., Janssen A. J. H. // Environ. Sci. Technol. - 2009. - Vol.43.- №2. - ,P.453-459.
20. Cline C Biological Process for H<sub>2</sub>S Removal from Gas Streams: The Shell-Paques/THIOPAQ™ Gas Desulfurization Process / Cline C, Hoksberg A., AbryR., Janssen A. // Paper for the Laurance Reid Gas Conditioning Conference.Norman (Oklahoma) USA. 23-26 February 2003.
21. Salma T. Effect of Carbon Dioxide on Hydrogen Sulfide Scavenging / Salma T. // SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference. Midland, Texas. SPE 59765. Mar. 21-23, - 2000. - P. 1-5.
22. Patent 6,663,841. U.S. Removal of H<sub>2</sub>S and/or mercaptans form supercritical and / or liquid CO<sub>2</sub> / Salma T., Elledge D., Kolb P. Haines S. // 2003.
23. Le Procede Sulferox [Электронный ресурс <http://www.gazintegral.com/french/sulferox>].