



UDK:547.3

Jahongir BERDIYOROV,

O'zbekiston Milliy universiteti, Neft va gaz kimyosi yo'nalishi talabasi

E-mail: berdiyovjahongir477@mail.com

Jasurbek MAMAJONOV,

O'zbekiston Milliy universiteti, Umumiy va neft-gaz kimyo kafedrasi katta o'qituvchisi

Ibragimjan ABDUGAFUROV,

O'zbekiston Milliy universiteti Umumiy va neft-gaz kimyo kafedrasi dotsenti

O'zMU dotsenti G'.Abduraxmonov taqrizi asosida

GAZDAN SUYUQ YOQILG'LAR OLISH TEXNOLOGIYALARI

Аннотация

Mazkur maqolada sintez gazi ishlab chiqarish va Fisher-Tropsh sintezining nazariy asosi yoritilgan. Shuningdek, bugungi kunda mamlakatimizda ishlab turgan GTL zavodi, GTL mahsulotlari va ba'zi jarayonlarning texnologiyasi keltirilgan.

Kalit so'zlar: GTL, sun'iy sintetik yoqilg'ilar, Fisher-Tropsh sintezi, singaz, texnologik sxema, distilyat.

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ГАЗА

Аннотация

В данной статье описаны теоретические основы производства синтез-газа и синтеза Фишера-Тропша. Также представлен завод GTL, действующий сегодня в нашей стране, продукция GTL и технология некоторых процессов.

Ключевые слова: GTL, искусственные синтетические топлива, синтез Фишера-Тропша, сингаз, технологическая схема, дистиллят.

TECHNOLOGIES FOR OBTAINING LIQUID FUEL FROM GAS

Annotation

This article describes the theoretical foundations of synthesis gas production and Fischer-Tropsch synthesis. It also presents a GTL plant operating today in our country, GTL products, and the technology of some processes.

Key words: GTL, artificial synthetic fuels, Fischer-Tropsch synthesis, syngas, process flow diagram, distillate.

Kirish. O'tgan asrlar davomida neft motor yoqilg'isi va asosiy organik sintez mahsulotlarini ishlab chiqarish uchun asosiy xom ashyo manbai bo'lib kelgan. Biroq, hozirgi paytda vaziyat o'zgara boshladi. Tasdiqlangan neft zaxiralariga nisbatan neft istemoli bir necha barobar ortgan. Brent markali neft narxi 1999-yilda bir barrel uchun 20–25 dollar, 2008 yilda 70–120 dollargacha ko'tarildi va bu o'sish bugungi kungacha davom etib kelmoqda. "Neft davri" ning tugashi allaqachon muqarrar va biz bunga hozirdan tayyorlanishimiz kerak.

Yaqin kelajakda tabiiy gaz motor yoqilg'ilari ishlab chiqarish uchun iqtisodiy jihatdan eng qulay va atrof-muhitni muhofaza qilish nuqtai nazaridan ham samarador bo'lishi mumkin. Ekspertlarning hisob-kitoblariga ko'ra, 2015 yilda jahon energetika bozorida neftning ulushi 36-38 foizgacha qisqaradi, gaz va ko'mirning ulushi 24-26 foizga, ko'mir 25-27 foizgacha, gidro- va atom energiyasining ulushi esa 5-6% ni tashkil qilgan edi.

Tabiiy gazni yuqori uglevodorodlar, yoqilg'i va kimyoviy mahsulotlarga aylantirish bilan shug'ullanadigan kimyo sanoati guruhiga "Gazdan suyuqlikka" texnologiyalar (Gas To Liquid (GTL)) nomi berildi. Rus adabiyotlarida "Sintetik suyuq yoqilg'i" atamasi qo'llaniladi. GTL texnologiyasi tabiiy gazni qayta ishlab, turli xil mahsulotlarga aylantirish imkonini beradi: masalan, etilen va α -olefinlardan tortib parafin mumigacha. Eng qimmatli mahsulot sintetik dizel fraksiyasi bo'lib, u ekspluatatsiya va ekologik xususiyatlar bo'yicha neft dizel yoqilg'isidan ustundir. GTL texnologiyasi sayyoramizning gaz resurslarini o'zlashtirish, qayta ishlaash uchun ochadigan imkoniyatlar tufayli u hozirda sanoatning jadal rivojlanayotgan tarmog'idir. Har yili yuzlab maqolalar va sharhlar va bir qator ixtisoslashtirilgan konferentsiyalar ushbu masalaga qaratilgan. GTL texnologiyasining turli jihatlarini bo'yicha patentlar soni hozirda 8000 dan oshdi [1]. ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Marathon, Statoil, Syntro-leum va boshqalar kabi yirik neft qazib olish va neftni qayta ishlash kompaniyalari tajriba zavodlaridan tortib to ishlayotgan korxonalarigacha bo'lgan turli bosqichlarda o'zlarining GTL loyihalariga ega. Yaqin kelajakda tabiiy gazning katta qismi sintetik uglevodorodlarga qayta ishlashiga shubha yo'q.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Tabiiy gazning asosiy komponenti hisoblangan metan termodinamik jihatdan ancha barqaror va ko'proq reagentlarga nisbatan inertdir. CH_4 dagi C-H bog'lanish energiyasi 439 kJ mol^{-1} ni tashkil qiladi. Metan asosidagi to'g'ridan-to'g'ri sintezni amalga oshirish qiyin, chunki ularning mahsulotlari metanning o'ziga qaraganda ancha beqaror va keyinchalik to'liq oksidlanishga moyildir [2].

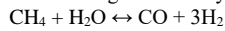
Shunday qilib, metanning metanolga aylanishi juda selektiv tarzda sodir bo'ladi (taxminan 80%), lekin konversiya 7% dan oshmaydi [3]. Metan VIII guruh metallari va bug' ishtirokida yuqori haroratda faollashadi va bu sharoitda u uglerod oksidi va vodorod aralashmasiga (sintez gazi yoki singaz) aylanishi mumkin [4]. Ikkinchi yo'nalishda, metanni katalizatsiyasiz, kam kislorodli sharoitda qisman oksidlanishi sodir bo'ladi. Bu reaksiyada metanga qaraganda reaksiyon qobiliyati ancha yuqori bo'lgan va tegishli katalizatorlar ishtirokida turli xil birikmalarga aylanishi mumkin bo'lgan uglerod (II) oksidi hosil bo'ladi. Xususan, singaz hosil bo'lishini ta'minlaydigan, selektiv metall katalizatorlardan foydalanish GTL texnologiyasining maqsadli mahsuloti bo'lgan yuqori uglevodorodlarni olishga imkon beradi [5,6].

Termokimyoviy nuqtai nazardan, $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{CO}+\text{H}_2] \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ oksidlanish-qaytarilish ketma-ketligi muqarrar yo'qotishlarni o'z ichiga oladi. Metanning yonish issiqligi 213 kkal mol , yuqori alkanlarniki esa uglerod uchun taxminan 163 kkal mol [12]. Binobarin, metanni yuqori alkanlarga aylantirishning nazariy energiya samaradorligi $(163/213) = 77\%$ ni tashkil qiladi. Mavjud GTL zavodlarining real samaradorligi bundan ham past (taxminan 63%) [8,9]. Shunga qaramasdan bu suyuq uglevodorodlarni gazga nisbatan qulayroq tashish va saqlashda iqtisodiy jihatdan samarador. Shunday qilib, tabiiy gazni yuqori uglevodorodlarga tijorat asosida qayta ishlash uch bosqichda amalga oshiriladi va har bir bosqich mohiyatan sanoatning alohida tarmog'idir.

1. Metandan singaz ishlab chiqarish.
2. Singazni yuqori uglevodorodlarga aylantirish.
3. Mahsulotlarni ajratish va yakuniy qayta ishlash.

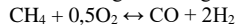
Sintez gazi organik sintezning qimmatli oraliq mahsuloti hisoblanadi: u sof vodorod va CO ning manbai bo'lib, spirtlar, atseton, karbon kislotalar va dimetil efir ishlab chiqarishda, oksosintezda shu bilan birga, boshqa yirik sanoat tarmoqlarida qo'llaniladi. Tabiiy gazdan singaz ishlab chiqarish juda yaxshi o'rganilgan soxadir [10].

Tabiiy gazni sintez gaziga konversiyalash. Sintez - gaz ($\text{CO} + \text{H}_2$) ishlab chiqarishda eng ko'p ishlatilgan texnologiya metanni bug'li konversiyalash (MBK), parsial oksidlash (PO) va avtomatik riforming (ATR) hisoblanadi. Bunda olinadigan sintez - gazi turli tarkibga ega bo'ladi. Metanni bug'li konversiyalash usuli bo'yicha sintez - gaz olishning asosiy reaksiyasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



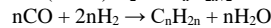
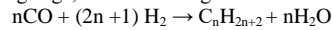
MBK reaksiyasi eng keng tarqalgan usul hisoblanadi va o'choqdan ma'lum miqdorda issiqlik berilib, katalizator bilan to'ldirilgan quvurli reaktorda olib boriladi. Jarayonning bosimi - taxminan 1,0 MPa, harorat - 750 - 850°C. Nikel katalizatorning asosi hisoblanadi (GIAP-18 (12 % Ni) va GIAP-3-6N (6 % Ni) markali mahalliy katalizatorlarda).

Parsial oksidlanish (PO) suv bug'i mavjud bo'lmaganida yoki juda kam miqdorda bo'lganida kisloroddan foydalangan holda metanni to'liqsiz oksidlanishiga asoslangan:



Avtomatik riforming MBK va PO usullarini bir reaktordagi kombinatsiyasi hisoblanadi. Metan kichik miqdordagi suv bug'i bilan aralashadi va kislorod bilan qisman yoqiladi va keyin bug'li konversiyalanadi. Yonish issiqligi MBK ning endotermik reaksiyasini olib borish uchun foydalaniladi, shunday ekan jarayon tashqi issiqlik berilishini talab etmaydi.

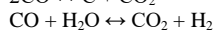
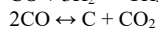
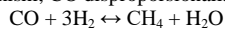
Fisher-Tropsh sintezi. Singazning temir va kobalt katalizatorlarida yuqori uglevodorodlarga aylanish jarayoni F.Fisher va X.Tropshlar tomonidan Myulxaymdagi (Germaniya) Kayzer Vilgelm nomidagi ko'mirmi o'rganish institutining yoqilg'i tadqiqot laboratoriyasida kashf etilgan [5,6] va Fisher-Tropsh sintezi nomi berilgan. Reaksiya oqim reaktorlarida 180-360°C haroratda va 45 atmgacha bo'lgan bosimda amalga oshiriladi [5,6]. Mahsulotlar asosan chiziqli, keng fraksion tarkibga ega, C1 dan C100 gacha ba'zan undan yuqori α -olefinlar va parafinlardir.



Tadqiqot metodologiyasi. Yuqorida aytilganidek GTL texnologiyasi bo'yicha dunyoda har yili bir necha yuzlab maqolalar chop etiladi, bir nechta ilmiy-amaliy anjumanlar tashkil etiladi. Ushbu maqola GTL texnologiyasining barcha qirralarini qamrab olmaydi. Biz bu erda faqat ushbu sohada jarayonlarning kimyoviy asosini, sanoatning holatini tavsiflaymiz.

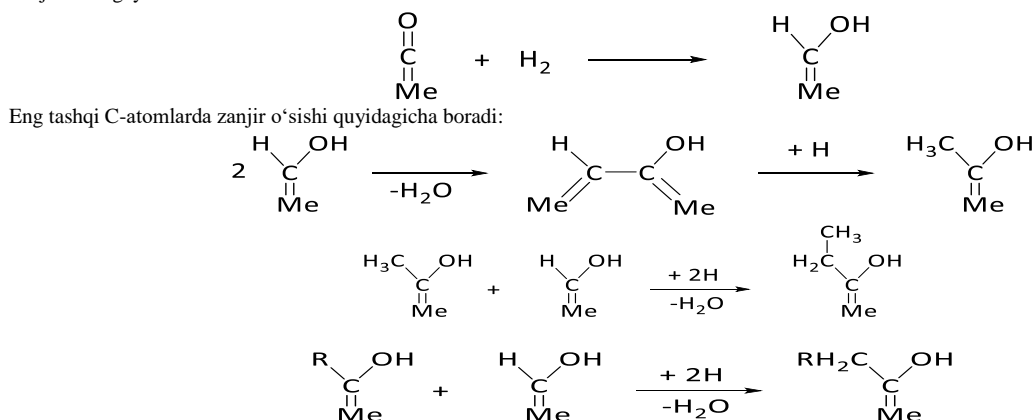
Tahlil va natijalar. Fisher-Tropsh sintezi CO ning gidropolimerizatsiyasi sifatida ko'rib chiqilib, keng doiradagi uglevodorodlar hosil bo'ladi [5]. Katalizator yuzasida ikki turdagi reaksiyalar sodir bo'ladi: katalizatorda hosil bo'lgan oraliq mahsulotga monomer birikishi bilan zanjir davom etishi va mahsulot hosil qilish bilan zanjirning uzilishi.

Temir katalizatorlari ishtirokida ma'lum miqdorda oksigenatlar ham: spirtlar, aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil bo'ladi. Yuqori haroratlarda seolitli katalizatorlar mavjudligida aromatik birikmalar hosil bo'ladi. Qo'shimcha reaksiyalar - CO ni metanga to'g'ridan-to'g'ri gidirilanishi, CO disproporsionallashishi (Bell-Buduar reaksiyasi) va ko'mir katalizatorlarda jadal kechuvchi suv gazi reaksiyasi sodir bo'ladi:



Fisher-Tropsh jarayoning reaksiya mexanizmidagi uglerod oksidning gidrogenlanishi murakkab, parallel va ketma-ket reaksiyalar majmuasidir. Birinchi bosqich - uglerod oksidi va vodorodning katalizatorida bir vaqtning o'zida xemisorbsiyasi. Bunday holda, uglerod oksidi uglerod atomi bilan metall bilan birlashadi, buning natijasida C-O bog'i zaiflashadi hamda CO va vodorodning o'zaro ta'siri birlamchi kompleks hosil bo'lishi bilan osonlashadi. Uglevodorod zanjirining o'sishi ("zanjirning boshlanishi") shu kompleksdan boshlanadi.

Bir uglerod atomiga ega bo'lgan sirt birikmasining keyingi bosqichma-bosqich qo'shilishi natijasida uglerod zanjiri uzayadi ("zanjir o'sishi"). Zanjirning o'sishi desorbsiya, gidrogenatsiya yoki o'sayotgan zanjirning sintez mahsulotlari bilan o'zaro ta'siri ("zanjimi tugatish") natijasida tugaydi.



Fisher-Tropsh sintezi kinetik nazorat etiladigan va kuchli ekzotermik jarayon hisoblanadi. Reaksiya katalizator VIII guruh metallari hisoblanadi. Ru, Fe, Co, Ni lar katta katalitik faollik ko'rsatadi. Sanoatda faqatgina temirli va kobaltli katalitik sistemalardan foydalaniladi.

GTL mahsulotlari. Umuman olganda, Fisher-Tropsh sintezi asosan chiziqli uglevodorodlarning keng qismi olinadi. To'yinmagan uglevodorodlardan asosan α -olefinlar hosil bo'ladi, aromatik uglevodorodlar esa kam miqdorda hosil bo'ladi. Biroq, fraksion tarkib juda keng diapazonda o'zgarishi mumkin. Bu yerda asosiy nazorat qiluvchi parametr sintezning haroratidir. Past haroratli jarayonda parafin mumi ulushi 50% va undan ko'p bo'lishi mumkin, yuqori haroratli sintez esa asosan benzinli uglevodorodlarni, shu jumladan 70% olefinlarni olish imkonini beradi. An'anaga ko'ra, sintetik uglevodorod zavodlari asosan yoqilg'i ishlab chiqarishga qaratilgan edi [5,6].

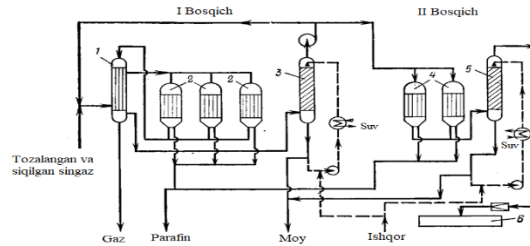
1-Jadval.

Har xil turdagi Fisher-tropsh sintezi reaktorlaridagi mahsulotlar tarkibi

Mahsulot	Reaktorning turi		
	Qaynovchi Qavat	Quvurli	Ko'pikli
CH_4	7.0	2.0	3.3
C_2H_6	4.0	0.2	1.9
C_2H_4	3.0	0.6	1.2
C_3H_8	10.7	0.9	3.2
C_3H_6	1.7	0.9	0.8
C_4H_{10}	9.4	1.0	2.4
C_4H_8	1.1	1.4	1.9
$\text{C}_5 + \text{C}_6$	16.5	4.8	6.1
$\text{C}_7 - 160^\circ\text{C}$	20.0	6.2	7.6
$160-350^\circ\text{C}$	15.5	18.3	17.0

> 350°C	6.0	62.3	49.5
O-saqlovchi	5.1	1.4	4.4

Shuni alohida ta'kidlash kerakki, sintez mahsulotlari oltingugurtli birikmalarga ega emas va gidrotozalash va gidrooltingugurtsizlantirish jarayonlarini o'tkazishni talab etmaydi.



1-Rasm. Temir katalizatorida o'rtacha bosimda FT sintezi sxemasi: 1-issiqlik almashtirgich; 2, 4 - reaktorlar; 3, 5 - kondensatorlar; 6- gazni faollashtirilgan uglerod bilan tozalash uchun qurilma.

Xulosa. Shunday qilib, GTL texnologiyalari tabiiy gazni motor yoqilg'isi va asosiy organik sintez mahsulotlariga aylantirish imkonini beradi, shu bilan neft bozoriga qaramlikni kamaytiradi. Bu yondashuv energiya va kimyo sanoatida xom ashyo manbalarini diversifikatsiya qilish imkoniyatini yaratadi va sayyoramizning uglerodga boy resurslaridan samarali foydalanishga xizmat qiladi.

ADABIYOTLAR

1. Arutyunov V.S., Krylov O.V. Oxidative conversion of methane. // Usp. Khim. –2005. –V. 74. –P. 1216–1245.
2. Crabtree, R.H. Current Ideas and Future Prospects in Metal-Catalyzed Methane Conversion. // Stud. Surf. Sci. Catal. –1994. –V. 81.– P. 85–92.
3. Yarlagadda O.S., Morton L.A., Hunter N.R., Gessar H.D. Temperature oscillations during the high-pressure partial oxidation of methane in a tubular flow reactor. // Combust. Flame. –1990. -V.79. -P. 216-218.
4. Rostrup-Nielsen J.R. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. // Advances in Catalysis. –2002.-V. 47.-P. 65-139.
5. Steen van E., Claeys M., Möller K.P., Nabaho D. Comparing a cobalt-based catalyst with iron-based catalysts for the Fischer-Tropsch XTL-process operating at high conversion. // Applied Catalysis A, General. –2018 -V. 549. -P. 51–59.
6. Storch H.H., Golumbic N., Anderson R. The Fischer-Tropsch and Related Syntheses. // New York: Wiley, 1951.-V. 26. -P. 71–89.
7. Spravochnik khimika (Chemist's Handbook), Moscow: Inostrannaya Literatura, 1962.-V.1. -P. 463.
8. Eilers J., Posthuma S.A., Sie S. The shell middle distillate synthesis process (SMDS) // Catal. Lett. –1990. -V.7. -P. 253–270.
9. Dry M.E. Gas to liquid Technologiyes. // Appl. Catal. A: General, 1996.-V. 138. -P. 319-344.
10. Krylov, O.V. Carbon-dioxide conversion of methane into synthesis gas. // Ross. Khim. Zh. –2000.-V. 44.-P. 19–33.