

TEBIGY GAZDAN ÝOKARY OLEFINLERI WE WODORODY ALMAGYŇ INNOWASION TEHNOLOGIÝASY

Guwanç Welnazarowiç Agajanow,
«Türkmennebit» Döwlet konserniniň başlygy

Aman Ylýasowiç Hasiýetow,
«Türkmengaz» Döwlet konserniniň Ylmy-barlag
tebigy gaz institutynyň direktorynyň orunbasary

Annamyrat Aşyrow,
«Türkmengaz» Döwlet konserniniň
Ylmy-barlag tebigy gaz institutynyň bölüm başlygy,
tehniki ylmylaryň doktory, professor

Gysgaça beýan

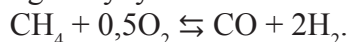
Teklip berilýän tehnologiýada tebigy gaz kömürturşy gazy (CO_2) bilen garylýar, garyndy konwersiýa sezewar edilýär we $H_2/CO = 1:1$ molýar gatnaşykly sintez gaz-1 alynýar. Sintez gaz-1 nanomembranalý separatorada $H_2/CO=1:2$ molýar gatnaşykly sintez gaz-2 we wodoroda bölünýär. Sintez gaz-2 ýokary olefinlere gaýtadan işlenilýär, artykmaç wodorod harytlyk önüm hökmünde aýrylýar, galan kömürturşy gazy CO_2 gazlaryň başlangyç garyndysyna gaýdyp berilýär. Tehnologiýa ekologiýa taýdan arassalygy bilen tapawutlanýar.

Esasy sözler: metan, olefinler, wodorod, sintez-gaz, karbondioksid, konwersiýa, adsorbsiýa.

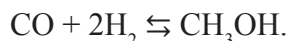
Ýokary olefinler wajyp organik önümlerdir. C_{10} – C_{18} olefinlerden dürli üst-işjeň maddalar, ýuwujy serişdeler (alkilbenzolsulfonat, olefinsulfonat, alkilsulfonat), ýokary spirtler, efirler öndürilýär. C_5 – C_8 olefinleri benziniň esasy komponentidir. C_9 – C_{18} olefinleri dizel ýangyjynyň esasy komponentidir (Aşyrow, Babayew, 2017). C_5 – C_{18} olefinleri adaty şertlerde suwda eremeýän suwuklyklardyr, C_{19} – C_{24} olefinleri gaty maddalardyr.

Tebigy gazdan ýokary olefinleri almagyň belli konwersiýa usuly üç tapgyrda amala aşyrylýar (Aşyrow, Babayew, 2017; Sapbayew, Aşyrow, Bebitow, 2019).

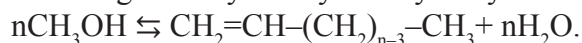
Birinji tapgyrda arassa tebigy gaz kislorodyň harç edilmegi bilen konwersiýa sezewar edilýär we $H_2/CO= 2:1$ molýar gatnaşykly sintez-gaz alynýar:



Ikinji tapgyrda sintez-gaz metanola katalitik konwertirlenýär:



Üçünji tapgyrda metanoldan degidratasiýa usuly bilen ýokary olefinler alynýar:



Jemlenen görnüşde:



Gapdallaýyn emele gelýän suw bugy kondensirlenýär, kondensat arassalaýjy desga ugradylýar.

Bu usulyň ýetmezçilikleri:

1. Usul köp tapgyrly, tehnologiýasy çylşyrymly, sebäbi metanoly almak üçin kislorodyň sarp edilmegi bilen $H_2/CO = 2:1$ molýar gatnaşykly sintez-gazy almaly bolýar, kislorody almak üçin uly maýa goýumlaryny we energiýany talap edýän howany bölüji çylşyrymly desgany gurmaly bolýar, sintez-gazy metanola konwersiýa etmeli bolýar we metanoldan olefinleri almaly bolýar.

2. Birinji tapgyrda uly mukdarda kislorod harç edilýär ($1m^3$ metana $0,5m^3 O_2$).

3. Üçünji tapgyrda tehnologiýanyň özünde ulanyp bolmaýan hapalanan suw bugy emele gelýär (1m^3 metana 1m^3 H_2O).

Metandan olefinleri we wodorody almagyň ekologiýa taýdan arassa innowasion tehnologiýasy işlenilip düzüldi.

Bu tehnologiýa laýyklykda, arassa metan $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$ göwrüm gatnaşygynda karbondioksid bilen garylýar, başlangyç garyndy konwersiýa sezewar edilýär we $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ molýar gatnaşykly sintez-gaz-1 alynýar. Sintez-gaz-1-iň düzümindäki wodorodyň 50%-i nanomembranly separatora haryt önüm hökmünde bölünip çykarylýar we $\text{H}_2/\text{CO} = 1:2$ molýar gatnaşykly sintez-gaz-2 alynýar, sintez-gaz-2 ýokary olefinlere gaýtadan işlenilýär, gapdallaýyn emele gelýän karbondioksid başlangyç garynda gaýtarylýar.

Olefinleriň sintezi pes gidrirleýji demir katalizatorynda $\text{H}_2/\text{CO} = 1:2$ molýar gatnaşykly sintez-gazdan amala aşyrylýar. Bu hadysada gapdal önüm hökmünde karbondioksid emele gelýär (CO -nyň 2 moluna 1 mol CO_2), ýagny:



Olefinleriň sinteziniň radikal mehanizmine laýyklykda, karbonmonooksid katalizatoryň üstünde karbon atomynyň üsti bilen adsorbirlenýär we aşakdaky görnüşde aňladylýar:



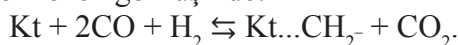
Birinji $\text{Kt}\dots\text{C}-\text{O}$ toparyň gowşan $\text{C}-\text{O}$ baglanyşygyna wodorod atomlary ornaşýar we $\text{Kt}\dots\text{CH}_2-\text{O}$. adsorbirlenen topar emele gelýär:



Ikinji $\text{Kt}\dots\text{C}-\text{O}$ toparyň we $\text{Kt}\dots\text{CH}_2-\text{O}$ toparyň özara baglaşmagy netijesinde katalizatorada metilen toparlary emele gelýärler we CO_2 bölünip çykýar:

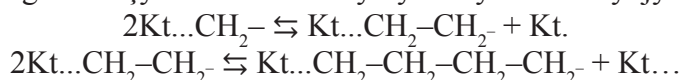


(1), (2) we (3) reaksiýalar jemlenen görnüşinde:

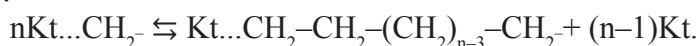


Bu deňlemeden görnüşi ýaly, katalizatorada metilen toparynyň emele gelmegine we karbondioksid-iň bölünip çykmagyna $\text{H}_2/\text{CO} = 1:2$ molýar gatnaşykly sintez-gaz gatnaşýar.

Metilen toparlary oligomerleşýärler we dürli uzynlykdaky metilen zynjyrlaryny emele getirýärler:

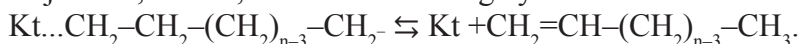


Umumy görnüşde:



bu ýerde $n = 5-19$ – metilen toparlarynyň sany.

Zynjyrlaryň üzülmeği we wodorod atomynyň ikinji karbon atomyndan zynjyryň ahyrky karbon atomyna göçmeği netijesinde, esasan, α -olefinler emele gelýär:



Usul şu aşakdaky görnüşde amala aşyrylýar:

Hadysanyň başynda tebigy gaz karbondioksid bilen $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$ göwrüm gatnaşygynda garylýar. Başlangyç garyndy konwersiýa reaktoryna berilýär we $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatoryň gatnaşmagynda $800-900^\circ\text{C}$ -de $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ molýar gatnaşykly sintez-gaz-1 alynýar:



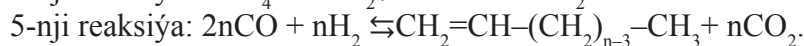
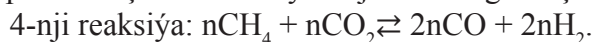
Gyzgyn sintez-gaz-1 bug gazanlarynda we suwly sowadyjyda sowadylýar we nanomembranly separasiýa desgasyna ugradylyar. Bu desgada sintez-gaz-1-iň düzümindäki wodorodyň 50%-i bölünip, haryt hökmünde çykarylýar we $\text{H}_2/\text{CO} = 1:2$ molýar gatnaşykly sintez-gaz-2 alynýar.

Sintez-gaz-2 olefinleriň reaktoryna berilýär hem-de $200-240^\circ\text{C}$ -da we $2,9-3,5$ MPa basyşda pes gidrirleýji demir katalizatorynda wodorodyň ýetmezçiliginde olefinler alynýar, gapdallaýyn karbondioksid emele gelýär:

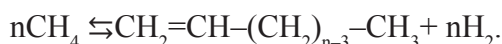


Reksion gazlar rekuperatiw ýylylyk çalşygyda, soňra suwly sowadygyda sowadylýar. Sowadylan we kondensirlenen önüm separatora karbondioksiden arassalanýar we olefinler alynýar. Karbondioksid başlangyç garynda gaýtarylýar.

(4) we (5) reaksiýalaryň aýratyn reaktorlarda geçýänligine garamazdan, usulyň madda balansyny hasaplamak üçin bu reaksiýalar jemlenen görnüşde görkezilýar:



Jemlenen görnüşde:



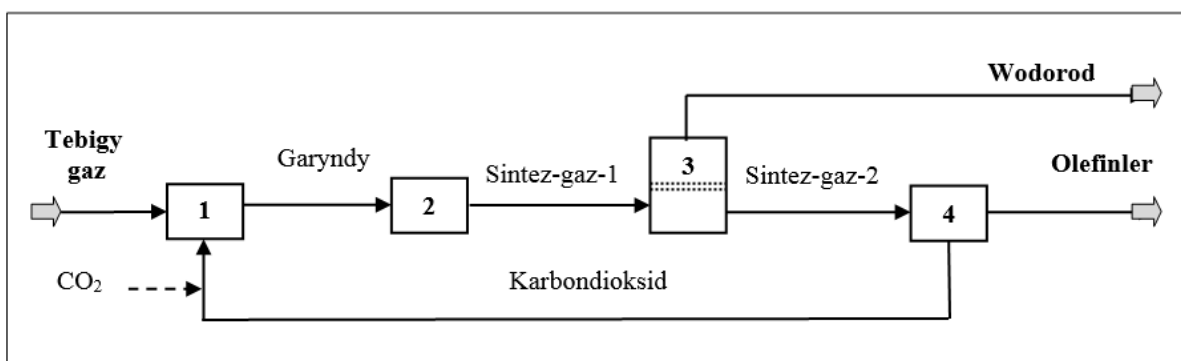
Görnüşü ýaly, n mol metandan 1 mol olefinleri alyp bolýar.

Bu usulyň wajyp aýratynlyklary:

1. Birinji tapgyrda metandan sintez-gaz-1-i almak üçin ikinji tapgyrda emele gelýän kömürturşy gazy oksidleyji madda hökmünde ulanylýar, kislorod gerek bolmaýar.

2. 1 mol metandan 1 mol ikinji önümi – wodorody alyp bolýar.

Olefinleri we wodorody almagyň konfigurasiýasy 1-nji suratda görkezilendir.



1-nji surat. Tebigy gazdan olefinleri we wodorody almagyň konfigurasiýasy:

1 – gaz garyndysyny taýýarlaýjy desga; 2 – tebigy gazyň sintez-gaz-1-e konwesiýa desgasy; 3 – sintez-gaz-1-i sintez-gaz-2-ä we wodoroda bölýän nanomembranly separasiýa desgasy; 4 – sintez-gaz-2-niň olefinlere konwesiýa desgasy

Konfigurasiýanyň beýany we madda akymlyry (mysal):

Konfigurasiýa 4 sany tehnologik desgadan durýar.

1-nji desgada 27500 m³/sagat (20 t/sagat) metan we 27500 m³/sagat (55 t/sagat) CO₂ garylýar, 55000 m³/sagat garyndy 300–450°C-ä çenli gyzdyrylýar we 2-nji desganyň reaktoryna berilýär.

2-nji desganyň reaktorynda 800–850°C-de 75 t/sagat H₂/CO = 2:1 molýar gatnaşykly sintez-gaz-1 alynýar, sintez-gaz-1 sowadylýar we 3-nji desga berilýär.

3-nji desgada sintez-gaz-1 H₂/CO = 1:2 molýar gatnaşykly sintez-gaz-2-ä we wodoroda bölünýär hem-de 72,5 t/sagat sintez-gaz-2 we 2,5 t/sagat wodorod alynýar. Wodorod haryt hökmünde çykarylýar. Sintez-gaz-2 dördünji desga berilýär.

4-nji desga olefinleriň sinteziniň reaktoryndan hem-de reksion gazlary sowadyjy we arassalaýjy enjamlardan durýar. Reaktora 3-nji desgadan 72,5 t/sagat sintez-gaz-2 gelýär hem-de olefinleriň we karbondioksidiň garyndysy alynýar, garyndy sowadylýar, CO₂-den arassalanýar hem-de 17,5 t/sagat olefinler alynýar. 55 t/sagat karbondioksid 1-nji desga gaýtarylýar. Olefinler haryt önüm hökmünde desgadan çykarylýar.

Şeýlelikde, ýylda 1,1 mlrd m³ metany konwersiýa etmek bilen, 700 müň t/ýyl ýokary olefinleri we 100 müň t/ýyl wodorody alyp bolar.

Ýokary olefinleriň dykzlygy 830 kg/m³; ýanyş ýylylygy 42 MJ/kg.

G.W. Agajanow, A.Y. Hasiýetow, A. Aşyrow Tebigy gazdan ýokary olefinleri we wodorody almagyň innowasion tehnologiýasy

Wodorodyň ýanyş ýylylygy 142,4 MJ/kg, ýagny olefinlerden 3,4 esse ýokary.

Teklip edilýän tehnologiýa ýönekeýligi we ekologiýa taýdan arassalygy bilen tapawutlanýar, sebäbi olefinler $H_2/CO = 1:2$ molýar gatnaşykly sintez-gaz-2-den alynýar, aralyk metanoly almak gerek bolmaýar, 4-nji desgada emele gelýän karbondioksid 1-nji desga doly gaýtarylýar hem-de tebigy gazy sintez-gaza konwersiýa etmek üçin oksidleýji madda hökmünde kislorodyň deregine ulanylýar, kislorody almak üçin howany bölüji desgany gurmak gerek bolmaýar.

EDEBIÝAT

1. Aşyrow A., Babayew M.M. Gazy we kondensaty gaýtadan işlemegiň himiýasy we tehnologiýasy. A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, – 2017, – 816 s.
2. Sapbayew D., Aşyrow A., Bebitow U. Tebigy gazdan suwuk gidrokarbonlary almagyň usuly. Çäklendirilen patent № 881. –2019.