

Djurayeva G.X. t.f.n.
dotsent
“Neft va gaz ishi” kafedrası
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti
Yusupova S.K.
magistratura studenti
“Neft va gaz ishi” kafedrası
Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti

GIDROGENIZATSIYA JARAYONLARI KINETIKASIGA TA’SIR ETUVCHI OMILLAR

Annotatsiya. Neftni qayta ishlash sanoatida katalitik jarayonlar: yoqilg'i fraktsiyalarini gidrotozalash, so'ngra gidrokreking deb ataladigan yuqori haroratda qaynaydigan distillyatlar va neft qoldiqlarini destruktiv gidrogenlash jarayonlari qo'llaniladi. Gidrogenizatsiyada amalga oshiriladigan jarayonlarda vodorodning roli to'yinmagan, naften, aromatik, shuningdek, geteroatomli birikmalarni gidrirlashning asosiy reaksiyalarida muhim ahamiyat kasb etadi.

Gidrotozalash jarayonlarida geteroorganik birikmalarning gidrogenolizi C–S, C–N, C–O bog'larning parchalanishi va hosil bo'lgan geteroatomlarning to'yinishi va neft xomashyosi molekularining uglevodorod qismining vodorod bilan qo'sh bog'lanishi natijasida sodir bo'ladi. Gidrogenoliz reaksiyalarining kinetikasiga geteroorganik birikmalarning turi va tuzilishi kuchli ta'sir ko'rsatadi. Organosulfur birikmasi molekulasida aromatik va sikloparafin halqalari sonining ko'payishi bilan uning gidrogenolizga nisbatan reaksion qobiliyati pasayadi. Tiofen, benzotiofen va dibenzotiofen uchun bir xil sharoitda gidrogenolizning nisbiy tezligi mos ravishda 2,9; 2,8 va 1,0 tashkil etadi. Vodorodning partial bosimi (P_{H_2}) gaz fazali gidroselektivlik n_2 jarayonlarida katalizator yuzasida vodorodning to'yinganlik darajasiga qarab 1 dan 0 gacha, P_{H_2} intervalida 0,1 dan 3,5 MPa gacha o'zgaradi.

Kalit so'zlar: destruktiv, parafin uglevodorodlar, polisiklik aromatik, gidrotozalash, gidrokreking, gidrogenoliz, kinetik tartib.

Djuraeva G.X. Candidate of Technical Sciences
Associate professor of "Oil and Gas" Department
at Karshi Engineering and Economics Institute
Yusupova S.K.
master student of "Oil and Gas" Department
at Karshi Engineering and Economics Institute

FACTORS INFLUENCING THE KINETICS OF HYDROGENIZATION PROCESSES

Annotation. In the oil refining industry, catalytic processes are used: hydrotreating of fuel fractions, followed by destructive hydrogenation of high-boiling distillates and petroleum residues, known as hydrocracking. The role of hydrogen in hydrogenation processes is crucial in the main reactions of hydrogenating unsaturated, naphthenic, aromatic, as well as heteroatomic compounds.

Hydrogenolysis of heteroorganic compounds during hydrotreating processes occurs as a result of the breakdown of C-S, C-N, C-O bonds, the saturation of the formed heteroatoms, and the hydrogenation of double bonds in the hydrocarbon portion of oil raw material molecules. The type and structure of heteroorganic compounds strongly influence the kinetics of hydrogenolysis reactions. As the number of aromatic and cycloparaffin rings in the molecule of the organosulfur compound increases, its reactivity to hydrogenolysis decreases. For thiophene, benzothiophene, and dibenzothiophene, the relative hydrogenolysis rate under the same conditions is 2.9, 2.8, and 1.0, respectively. The partial pressure of hydrogen ($p_{(H_2)}$) in gas-phase hydrodesulfurization processes n_2 varies from 1 to 0 depending on the degree of hydrogen saturation on the catalyst surface, and in the $p_{(H_2)}$ range from 0.1 to 3.5 MPa. The partial hydrogen pressure ($p_{(H_2)}$) in gas-phase hydroelectric processes n_2 varies from 1 to 0 depending on the degree of hydrogen saturation on the catalyst surface, and in the $p_{(H_2)}$ range from 0.1 to 3.5 MPa.

Keywords: *destructive, paraffin hydrocarbons, polycyclic aromatic, hydrotreating, hydrocracking, hydrogenolysis, kinetic order.*

Neft-kimyo sintezi neft xom ashyosi va neft fraksiyalarining tarkibiy qismlari asosida mahsulot ishlab chiqarishning texnologik jarayonlariga asoslanadi.

Neft-kimyo sintez sanoatida uglevodorod xomashyosini tayyorlash, uni birlamchi qayta ishlash - ajratish, termik va katalitik o'zgarishlar va kimyoviy jarayonlar - degidriqlash, gidriqlash, alkilash, galogenlash, polimerlanish, kondensatsiya, oksidlanish kabilar amalga oshiriladi. Neft-kimyoviy jarayonlar natijasida boshqa mahsulotlarni sintez qilish uchun ishlatiladigan beshta asosiy birikmalar guruhi olinadi

-parafinlar (CH_4 dan $C_{15}H_{32}$ ÷ $C_{40}H_{82}$ gacha bo'lgan aralashmalar);

- olefinlar (asosan C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8);

- atsetilen;

- uglerod oksidi va sintez-gaz;

- aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, ksilollar va boshqalar).

1927 yilda neft resurslariga ega bo'lmagan va qattiq yonuvchan qazilmalarga asoslanib o'zining yoqilg'i sanoatini rivojlantirgan Germaniyada qatronlar va ko'mirlarni destruktiv gidrogenlash uchun dunyodagi birinchi qurilmani joriy etildi va gidrogenlash jarayonlari ishlab chiqildi. Keyinchalik Angliyada neft xom

ashyosidan sun'iy suyuq yoqilg'i ishlab chiqarish uchun shunga o'xshash qurilmalar joriy etildi.

Qattiq yoqilg'ining katalitik va nokatalitik gidrogenizatsiyasi bo'yicha birinchi tadqiqotlar XIX asr boshida Frantsiyada P.Sabatier, Rossiyada V.N.Ipatiev va Germaniyada F. Bergius tomonidan amalga oshirildi [1].

Ko'mirni destruktiv gidrogenizatsiyalash qurilmalari dastlab yuqori 30...70 MPa bosim va 420...500 °C haroratda, past faollikdagi va arzon bo'lmagan qurilmalarda, qayta tiklanmaydigan temir katalizatori ishtirokida amalga oshirilgan ko'p bosqichli murakkab jarayon edi. Keyinchalik qimmat, past unumdorlikka ega bo'lgan, temir-bug' usulida ishlab chiqarilgan vodorod yordamida volfram sulfidiga asoslangan faol katalizatorlar qo'llanildi.

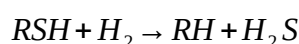
Gidrogenizatsiyada amalga oshiriladigan jarayonlarni benzin riformingi va yengil uglevodorodlar izomerizatsiyasi bilan taqqoslaganda vodorodning ahamiyati muhim hisoblanadi. Agar riforming va izomerlanish jarayonida vodorodning roli katalizatorida koks hosil bo'lishini kamaytirish uchun berilsa, gidrogenlash jarayonlarida vodorod to'yinmagan, naften, aromatik, shuningdek, geteroatomli birikmalarni gidrirlashning asosiy reaksiyalarida ishtirok etadi [2].

So'nggi yillarda yirik neft konlarining topilishi va uni qazib olishning jahonda jadal o'sishi tufayli ko'mirdan motor yoqilg'isi olish jarayonlari neft yoqilg'ilariga nisbatan raqobatbardoshligini yo'qotganligi sababli sanoat ahamiyatini yo'qotdi.

Jadal rivojlangan neftni qayta ishlash sanoatida katalitik jarayonlar, birinchi navbatda, yoqilg'i fraktsiyalarini gidrotozalash, so'ngra gidrokreking deb ataladigan yuqori haroratda qaynaydigan distillyatlar va neft qoldiqlarini destruktiv gidrogenlash keng qo'llanila boshlandi.

Gidrotozalash jarayonlarida geteroorganik birikmalarning gidrogenolizi C–S, C–N, C–O bog'larning parchalanishi va hosil bo'lgan geteroatomlarning to'yinishi va neft xomashyosi molekularining uglevodorod qismining vodorod bilan qo'sh bog'lanishi natijasida sodir bo'ladi. Bunda H_2S , NH_3 va H_2O holida oltingugurt, azot va kislorod ajralib chiqadi. Xom ashyo tarkibidagi to'yinmagan uglevodorodlar to'yingan parafin uglevodorodlarga gidrirlanadi. Jarayon sharoitlariga qarab, polisiklik aromatik va smolali-asfaltlenli uglevodorodlarni qisman gidrirlash va gidrokrekinglash mumkin. Xom ashyoning metallorganik birikmalari yo'q qilinadi va chiqarilgan metallar katalizatorida to'planadi [3].

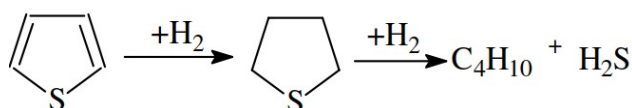
Merkaptanlar vodorod sulfidiga va tegishli uglevodorodga gidrirlanadi:



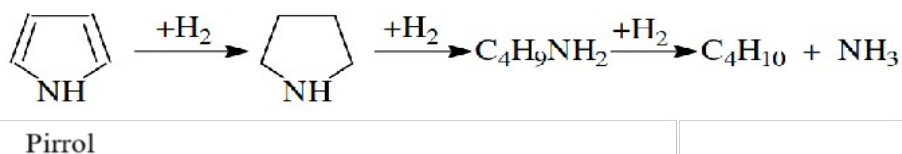
Sulfidlar merkaptanlar hosil bo'lishi orqali gidrirlanadi:



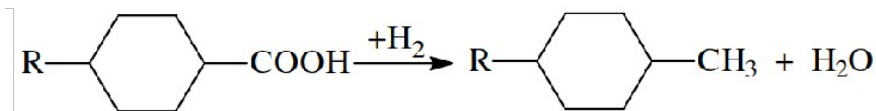
Tiofan va tiofen kabi siklik sulfidlar tegishli alifatik uglevodorodlarni hosil bo'lishi bilan gidrirlanadi:



Neft xomashyosidagi azot asosan geterosikllarda pirrol va piridin hosilalari shaklida uchraydi. Ularning gidrirlanishi odatda sulfidlarning gidrirlanishiga o'xshaydi:



Yoqilg'i fraksiyalaridagi kislorod spirtlar, efirlar, fenollar va naften kislotalar kabi birikmalar bilan ifodalanishi mumkin. Gaz neft fraksiyalari va neft qoldiqlarida kislorod asosan ko'prik bog'larida va neftning polisiklik aromatik va smola-asfaltan birikmalarida joylashgan. Kislorod birikmalari gidrirlanganda tegishli glevodorodlar va suv hosil bo'ladi:



Gidrogenoliz reaksiyalarining kinetikasiga geteroorganik birikmalarning turi va tuzilishi kuchli ta'sir ko'rsatadi. Hidrogenoliz tezligi odatda tiofenlar < tiofanlar < sulfidlar < disulfidlar < merkaptanlar qatorida ortadi. Organosulfur birikmasi molekulasida aromatik va sikloparafin halqalari sonining ko'payishi bilan uning gidrogenolizga nisbatan reaksion qobiliyati pasayadi. Tiofen, benzotiofen va dibenzotiofen uchun bir xil sharoitda gidrogenolizning nisbiy tezligi mos ravishda 2,9; 2,8 va 1,0 tashkil etadi.

Xuddi shu tuzilishga ega bo'lgan holda, gidrogenolizga nisbatan geteroorganik birikmalarning reaksion qobiliyati oltingugurtorganik < kislorodorganik < azotorganik qatorida kamayadi.

Neft fraksiyalarining oltingugurtsizlantirish reaksiyalarining tezligi ushbu turdagi kinetik tenglama bilan tavsiflanadi:

$$W = K p_S^{n_1} \cdot p_{\text{H}_2}^{n_2},$$

p_S, p_{H_2} - oltingugurt birikmalari va vodorodning parsial bosimi.

Alohida oltingugurtorganik birikmalarining gidrogenolizi va qisqa neft fraksiyalarini oltingugurtsizlantirish tartibi oltingugurt bo'yicha odatda $n_1=1$ tashkil etadi. Tarkibidagi oltingugurt birikmalarining reaksion qobiliyati bo'yicha juda katta farq bo'lgan keng reaksion tarkibibli xom ashyoni gidrooltingugurtsizlantirishda, oltingugurtning kinetik tartibi 1 dan 2 gacha yoki undan ko'p o'zgarishi mumkin.

Vodorodni oltingugurtsizlantirish reaksiyalarining tartibi (n_2) ham xom ashyoning xususiyatlariga va jarayon sharoitlariga qarab har xil bo'lishi mumkin. Vodorodning parsial bosimi (p_{H_2}) gaz fazali gidroselektivlik n_2 jarayonlarida

katalizator yuzasida vodorodning to'yinganlik darajasiga qarab 1 dan 0 gacha, P_{H_2} intervalida 0,1 dan 3,5 MPa gacha o'zgarishi mumkin.

Gidrooltingugurtsizlantirishning cheklovchi bosqichi vodorodni suyuqlikning yupqa plyonka qatlami orqali katalizator yuzasiga o'tkazish bo'lgan jarayonlarda vodorodga nisbatan ≈ 10 MPa bosimgacha gidrogenoliz birinchi tartibda davom etadi [1].

Katalizator sifatida oltingugurtning toksik ta'siriga chidamli moddalar ishlatiladi. Bular o'zgaruvchan valentli metallarning oksidlari va sulfidlari - Ni, Co, Mo, W dan iborat. Metall katalizatorlar (Ni, Pt, Pd), yuqori katalitik faolligiga qaramay, gidrotozalashda ishlatilmaydi, chunki ular tez zaharlanadi. Hidrotozalash katalizatorlari kreking jarayoni paydo bo'lishiga yo'l qo'ymaslik uchun yuqori kislota faolligiga ega bo'lmasligi kerak [4].

Kinetik tadqiqotlarga ko'ra, 340...425 °C harorat oralig'ida alyuminiy-kobalt-molibden katalizatorida neft xom ashyosini gidrooltingugurtsizlantirish uchun faollashuv energiyasi 46...88 kJ/mol (11...21 kkal/mol) ni tashkil etishi joriy etildi.

Adabiyotlar

1. Ахметов С.А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под.ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.; ил.
2. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. – М.: Химия, 2013.- 496 с.: ил.
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
4. Djurayeva G.X., Toshqobilov J.Sh. “Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии”. 1-международная научно-техническая конференция. 10 -11.10. г. Ташкент.