

HİDROGEN SULFİDİN ELEMENTAR KÜKÜRDƏ KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏSİ

E.Ə.Məmmədov, S.S.Göyüşlü
E-mail: senan.goyuslu@mail.ru

Xülasə: Məqsədimiz hidrotəmizləmə texnologiyasının təkmilləşdirilməsinə, xammal bazasının genişlənməsinə, məhsulların keyfiyyətinə olan yüksək tələblərə baxmayaraq, bu gün üçün bir çox işlər yeni katalizatorların alınmasına və tədqiqinə yönəlmişdir. Bu sahədə sənaye miqyasında daha çox yayılan alyumokobaltmolibden (AKM) katalizatorları diqqəti cəlb edən katalizator olaraq qalır. Onlardan benzin, kerosin və dizel fraksiyaları, vakyym distillatları, neft qalıqları, yağlar və parafinlər kimi bir çox növ xammalların hidrokükürdsüzləşdirilməsində istifadə edilir.

Açar sözlər: Katalitik hidrosulfidləşmə, katalizator, kükürd.

Katalitik hidrosulfidləşmə prosesi 50 ildən artıqdır ki, məlumdur. Bu müddət ərzində prosesin texnologiyası əhəmiyyətli dərəcədə təkmilləşdirilmişdir. İstismara yeni kükürlü neft yataqlarının verilməsi və neft qalıqlarının ilkin emalının artması ilə əlaqədar olaraq daim yeni xammal emala cəlb edilir və bununla əlaqədar olaraq alınan məhsulların keyfiyyətinə və ətraf mühitin qorunmasına tələbat artırılmışdır. Buna görə də, tədqiqatların intensivliyi mövcud olanların təkmilləşdirilməsinə və xüsusi tələblərə cavab verən yeni katalizatorların yaradılmasına yönəlmişdir.

AKM katalizatorlarının geniş tətbiqi bir tərəfdən onların kifayət qədər yüksək effektivliyi ilə, digər tərəfdən isə hazırda hidrotəmizləmə prosesi üçün və ümumiyyətlə hidrogenləşmə prosesləri üçün katalitik sistemlərin yaradılması və seçilməsinin elmi əsaslarının yaradılmaması ilə bağlıdır. Hazırda aparılan tədqiqat əsasən baza sistemində (Al-Co-Mo-; Al-N-Mo) promotlaşdırıcı aşqarların əlavə edilməsi hesabına katalizator tərkibinin mürəkkəbləşməsinə yönəldilmişdir. AKM katalizatorunun hidrogenləşdirmə aktivliyinə onun tərkibinə bir qədər sezium və barium oksidlərini əlavə etməklə nail olmaq olar.

Aparılan qıssa analiz nəticəsində hidrotəmizləmə prosesində Al Co Mo və Al Ni Mo katalizatorlarından geniş istifadə edilməsi müşahidə edilir və həm də onlar yüksək stabil aktivliyə və uzun müddətli istifadəyə görə fərqlənirlər. Bu da göstərilən katalizatorun apardığımız tədqiqat işində seçilməsinə əsaslandırır.

Sellektiv həlledicilərlə yağ rafinatlarının ilk ənənəvi istehsal üsulu katalitik deparafinsizləşdirilmə ilə əvəz edilmişdir. Bu proses yanacaq fraksiyalarından və qazvari karbohidrogenlərdən alçaq temperaturlu xassələri ilə fərqlənən yağların alınması ilə n-parafin karbohidrogenlərinin selektiv hidrokrekinq reaksiyalarına əsaslanmışdır. Yüksək özlülüyə malik sürtkü yağlarının alınması üçün hidrotəmizləmə prosesini yüksək təzyiqdə (10-20 MPa) aparılması məsləhət görülür. Prosesin şəraitini (temperature, həcmi sürətini) və tətbiq edilən katalizatoru dəyişməklə istənilən neftdən yüksək özlülük indeksli yağ almaq olar.

Bir qayda olaraq sənaye qurğularında yağların təmizlənmə prosesləri, yağların deparafinləşdirilməsi ilə alınan hidrotəmizləmə prosesi ilə kombinə edilir. Bu cür hidrotəmizləmə nəticəsində parafinlərdə qətranlı maddələrin, kükürd üzvi birləşmələrin və alkenlərin miqdarı azalır, məhsulun rəngi və işıqın təsirinə dözümlüü yaxşılaşır.

Tərkibində kükürd olan üzvi maddələrin hidrogenoliz məhsulundan biri hidrogen sulfiddir. Ona görə də neft fraksiyalarının bütün hidrotəmizləmə prosesləri H_2S – in alınmasına gətirir ki, bu da hidrogen tərkibli qazda (HTQ) yığılaraq onun effektivliyini azaldır. Bu səbəbdən hydrogen sulfid fasiləsiz olaraq və ya fasilə ilə hydrogen tərkibli qazlardan kənarlaşdırılır ki, H_2S müəyyən edilmiş səviyyəni aşmasın.

Hidrogen tərkibli qazların H_2S -dən təmizlənməsi təcrübədə geniş istifadə edilir. Bu məqsədlə istifadə edilən sorbsiya üsulu HTK –in yüksək səviyyədə təmizlənməsinə imkan verir. Daha çətin problem isə ayrılmış H_2S -in utilizasiya edilməsidir. Çətinlik ondan ibarətdir ki, əvvəla H_2S yüksək dərəcədə toksikidir və həm də kükürdün alınması üçün o qiymətli xammaldır. Sənaye müəsisələrində kükürdlü birləşmələrin atmosferə tullanması təhlükəlidir və ona görə də hidrotəmizləmə prosesində hydrogen sulfidin elementar kükürdə çevrilməsi vacibdir. Hidrogen sulfide, onun parçalanması yaxud parsial oksidləşməsi nəticəsində kükürdə çevrilə bilər. Katalizator olmadıqda H_2S oksidləşməsi $400^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda baş verir. Katalizatorlardan istifadə etməklə oksidləşməni daha aşağı temperaturda həyata keçirməklə onu arzu edilən istiqamətə yönəltmək olar. Ümumiyyətlə ədəbiyyatda verilənlərin analizi göstərir ki, mövcud üsulla qazların tərkibində olan istənilən miqdarda hydrogen- sulfidin ayrılmasına imkan verir.

Hidrogen sulfidin elementar kükürdə katalitik oksidləşməsi.

Kükürd tərkibli xammalın hidrotəmizlənməsi prosesində əmələ gələn əsas məhsullardan biri hidrogen sulfiddir ki, bu da yüksək toksikliyinə görə ekoloji cəhətdən təmiz və iqtisadi cəhətdən faydalı maddəyə çevrilməlidir. Onun kükürdə oksidləşməsi daha məqsədə uyğundur ki, bu da xüsusi katalizatorların köməyi ilə həyata keçirilə bilər. Hidrogen sulfidin oksigenlə birbaşa kükürdə heterogen-katalitik oksidləşməsi üçün ədəbiyyatda nəzərə çarpan bir çox katalizatorlar təklif edilmişdir. Fransanın Rhone-Poulenc şirkəti tərəfindən düzəldilən titan-oksidi katalizatoru CRS-31 hidrogen sulfidin oksigenlə və kükürd dioksidlə oksidləşmə reaksiyalarında yüksək aktivliyə malikdir, yəni birbaşa oksidləşmə ilə yanaşı, Klaus reaksiyasında da yüksək aktivliyə malikdir (birbaşa və əksinə). Buna görə də, ondan yalnız su buxarı olmadığı halda istifadə edilə bilər. Dəmir xrom oksidi və dəmir oksidi katalizatorları Hollandiyanın Comprimo şirkəti tərəfindən istifadə olunur, lakin bu katalizatorların istehsalçıları haqqında ədəbiyyatda məlumat yoxdur və bu katalizatorun CRS-31 katalizatoru ilə müqayisədə aktivliyi nisbətən aşağıdır ki, bu da onun çatışmaya cəhətidir. KS katalizatorları (dəmir-sink-oksidi kütləsi) aktivliyinə görə yuxarıda göstərilən iki katalizatordan geri qalmırlar, ancaq bir sıra digər mühüm göstəricilərə görə onları üstələyirlər. CRS-dən fərqli olaraq KS katalizatorları su buxarının iştirakı ilə hidrogen sulfidin oksidləşmə prosesinin göstəricilərini praktiki olaraq pisləşdirmir.

KS katalizatorlarının əhəmiyyətli üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlar MDB-də (Başqırdıstan) istehsal olunur və onların qiyməti CRS-31-dən aşağıdır. KS katalizatorları ucuz və asanlıqla əldə edilən xammaldan qranul şəklində silindrik formada hazırlanır. Onların hazırlanması texnologiyası sadədir və bahalı avadanlıq tələb etmir.

Karbon qazı və doymuş karbohidrogenlər, hidrogen sulfidin KS-də oksidləşməsinə mane olmur, bu da ona əsaslanır ki, hidrogen də katalizatora təsir etməyəcək. Bu fərziyyənin doğruluğu xüsusi təcrübələrlə təsdiq edilmişdir ki, bunun da nəticələri aşağıda göstərilmişdir.

Yuxarıda göstərilənlərə əsaslanaraq, tədqiqatı aparmaq üçün biz KS (KS-3) katalizatorunu seçmişik. Hidrogen sulfidin hidrogen mühitində oksidləşməsinə temperaturun təsiri şəkil 1-də göstərilmişdir. Oksidləşmə dərəcəsi temperaturdan başqa həcmi sürətdən də çox asılıdır. Həcmi sürət 1000saat^{-1} olduqda, hidrogen sulfidin 97%-li konversiyasına 215°C temperaturda nail olunur və bu şəraitdə H_2S və SO_2 -nin

oksidləşmə dərəcəsi 1, 7% -ə bərabərdir. Həcmi sürət 3000 saat⁻¹ olduqda, H₂ S eyni ümumi çevrilməyə (yəni 97%) 200 ° C-də nail olur.

Hidrogen sulfidin qatılığının onun oksidləşməsinə təsiri bizim tərəfimizdən iki həcmi sürətdə öyrənilmişdir: 1000 və 5000 saat⁻¹. İlk qarışıqda hidrogen sulfidin qatılığını 0, 3-dən 2%-ə qədər (həcmə) dəyişmişik, uyğun olaraq həm də H₂S:O₂ nisbətini bütün təcrübələrdə vahidə bərabər olaraq qalması üçün O₂-nin qatılığını dəyişmişik. Cədvəldə 250⁰C temperaturda alınmış nəticələr göstərilmişdir. 220 və 300⁰C temperaturda da anoloji məlumat alınmışdır.

Hidrogen sulfidin qatılığının hidrogen mühitində (temperature 250⁰C, H₂S:O₂ nisbəti) katalitik oksidləşməsi nə təsiri göstərilən məlumatlardan görüldüyü kimi, H₂-in qatılığının dəyişməsi onun oksidləşmə dərəcəsinə təsir etmir, bu da bu reaksiyanın birinci kinetik qaydada olduğuna dəlalət edir.

Göstəricilər	H ₂ S-in ilkin qatılığı, % (həcm.)				
	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
Həcm sürəti - 1000 saat ⁻¹					
H ₂ S konversiyası (ümumi)	90.5	90.4	99.2	98.8	98.4
H ₂ S –in S konversiyası	96.5	96.1	96.1	96.0	95.5
H ₂ S-nin SO ₂ -yə konversiyası	3.0	3.2	3.1	2.8	2.8
Həcm sürəti-5000 saat ⁻¹					
H ₂ S konversiyası (ümumi)	90.5	89.0	88.5	88.4	88.1
H ₂ S –in S konversiyası	89.6	86.0	87.7	87.5	87.0
H ₂ S-nin SO ₂ -yə konversiyası	3.0	1.0	0.8	0.9	0.8

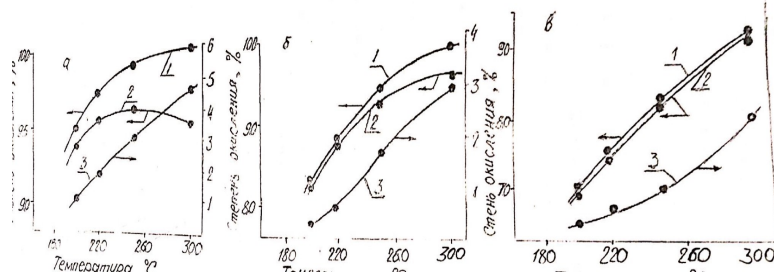
Oksigenin qatılığının təsirini, H₂S və müxtəlif miqdarda oksigen (hava) olan reaksiya qarışığında istifadə etməklə öyrənilmişdir.. Oksigen miqdarı 0, 7-4, 0% arasında dəyişir. Müvafiq olaraq, azot və hidrogenin tərkibi də 2, 8-dən 16-ya və 95-dən 79% -ə qədər dəyişir.

Oksigenin konsentrasiyasının artması H₂S-in oksidləşmə dərəcəsinə artırır. Oksigen hidrogen sulfidin dərin oksidləşməsinə xüsusilə güclü təsir göstərir: CO₂-nun məhsuldarlığı bir neçə dəfə artır. Bu məlumatlardan belə nəticə çıxır ki, hidrogen sulfidin oksigenə görə SO₂-yə qədər oksidləşməsi reaksiyasının kinetik qaydası elementar kükürdə qədər oksidləşmədən xeyli yüksəkdir. Temperaturun hidrogen sulfidin oksidləşməsinə təsiri

Həcmi sürətlər: 1000 (a), 3000(б) və 10000 saat⁻¹ (B)

Temperaturun hidrogen sulfidin oksidləşməsinə təsiri

Həcmi sürətlər: 1000 (a), 3000(б) və 10000 saat⁻¹ (B)



(1 – H₂S ümumi oksidləşmə dərəcəsi, 2, 3 – H₂S-in S_x-ə və SO₂-nin uyğun oksidləşmə dərəcəsi)

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 38: 840–846, 2015
2. Chemical Engineering of Oil & Gas / Shi You Yu Tian Ran Qi Hua Gong. Dec2017, Vol. 46 Issue 6, p14-18. 5p.
3. Hydrocarbon Processing. May 2008, Vol. 87 Issue 5, p69-72. 3p. 3 Color Photographs, 3 Diagrams, 1 Chart, 4 Graphs.
4. Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A. Nov2015, Vol. 103, p61-73. 13p
5. Safety & Health. Nov2003, Vol. 168 Issue 5, p14-14. 1/4p.
6. Hydrocarbon Processing. Sep2007, Vol. 86 Issue 9, p59-64. 4p.
7. Hydrocarbon Processing. Jan2009, Vol. 88 Issue 1, p25-29. 4p.
8. Petroleum Technology Quarterly. Jul-Aug-Sep2013, Vol. 18 Issue 4, p95-101. 6p.
9. H. Sabbaghan, R. Sotudeh-Gharebagh, and N. Mostoufi, “Modeling the acceleration zone in the riser of circulating fluidized beds,” Powder Technol., vol. 142, no. 2, pp. 125– 135, 2004.
10. H. C. Alvarez-Castro, E. M. Matos, M. Mori, W. Martignoni, and R. Ocone, “The influence of the fluidization velocities on products yield and catalyst residence time in industrial risers,” Adv. Powder Technol., vol. 26, no. 3, pp. 830–845, 2015.
11. J.C. Guibet, Fuels and Engines – “Technology-energy-Environment”, Vol-1, Print version Paris, 2013.