

UOT 541.15

NEFT EMALI PROSESLƏRİNİN TULLANTI QAZLARININ FOTOKİMYƏVİ ÜSULLA HİDROGEN-SULFİDDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ

İ.İ Mustafayev, H.M.Mahmudov, S.A.Hüseynova

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, B.Vahabzadə küç. 9 hokman@mail.ru

Mürəkkəb tərkibli karbohidrogen qaz qarışığında hidrogen-sulfidin fotokimyəvi təmizlənməsi prosesi təzyiqin 0,1÷2,7 kPa, şüalanma zamanının 0÷30 dəq, temperaturun 300÷675 K intervalında tədqiq olunmuşdur. Karbohidrogen qarışığında hidrogen-sulfidin parçalanması, habelə hidrogenin və kükürdün alınması proseslərinə nəzarət olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, ultrabənövşəyi şüalar yalnız hidrogen-sulfid tərəfindən udulur və yaranan "qızğın" hidrogen atomları qopma reaksiyasına girərək molekulyar hidrogen və kükürd əmələ gətirirlər. Baş verən proseslərin mexanizmi müzakirə olunur.

Açar sözlər: karbohidrogen qazlar, fotokimyəvi parçalanma, "qızğın atom", molekulyar hidrogen, kükürd, kvant çıxımı

21 oktyabr 2004-cü ildə Azərbaycan Respublikası Prezidentinin sərəncamı ilə «Azərbaycan Respublikasında alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrindən istifadə olunması üzrə Dövlət Proqramı» təsdiq edilmişdir və bu Proqramın əsas məqsədi ölkənin təbii potensialından istifadə etməklə bərpa olunan və ekoloji cəhətdən təmiz mənbələrdən enerji istehsalını genişləndirməkdən və karbohidrogen enerji resurslarından daha səmərəli istifadə edilməsini təmin etməkdən ibarətdir [1]. Bu baxımdan neft emalı sənayesində ayrılan və bir çox hallarda tullantı kimi atmosfərə atılan və ya səmərəsiz olaraq yandırılan qaz qarışıqlarından enerji mənbəyi və ya kimyəvi xammal kimi istifadə olunması xüsusi maraq kəsb edir. Lakin bu qazların istifadə olunmasında mühüm ekoloji məsələlərdən biri onların tərkibində olan hidrogen-sulfidlə bağlıdır. Həm hidrogen-sulfid, həm də onun yanmasından alınan SO_x qazlar atmosferdə ciddi problemlər yaradırlar.

Ona görə bu qazları istifadə etmədən öncə, hidrogen-sulfiddən təmizləmək lazımdır. Mövcud olan çoxsaylı klassik təmizləmə üsullarının [2-3] çoxmərhələli və enerjitutumlu olmasına baxmayaraq, bir çox hallarda bu üsullarla dərin təmizləməyə (<0.1%) nail olmaq mümkün olmur.

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutunda aparılmış tədqiqatlar [4-5] göstərmişdir ki, fotokimyəvi təsir vasitəsilə təbii qazları və kömürlərin yarıkoklaşdırma qazlarını selektiv olaraq hidrogen-sulfiddən təmizləmək mümkündür. Lakin qaz qarışığının tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələrindən asılı olaraq prosesin selektivliyi və enerji effektivliyi (kvant çıxımı) müxtəlif ola bilər və hər bir qaz qarışığı üçün bu proses ətraflı tədqiq olunmalıdır.

Bu məqalədə model karbohidrogen qarışığından hidrogen-sulfidin fotokimyəvi üsulla təmizlənməsinin qanunauyğunluqları tədqiq olunmuşdur.

TƏDQIQATIN METODİKASI

Tədqiq olunmuş model qaz qarışığı laboratoriya şəraitində vakuüm qurğusunda hazırlanmışdır. İlkin olaraq FeS₂-ə qatı HCl-la təsir edərək, H₂S alınmışdır. Alınmış qaz qarışığı vakuüm qurğusunda maye azotla bir

neçə dəfə dondurularaq havadan təmizlənməmişdir. Vakuüm qurğusunda manometrik nəzarət vasitəsilə müxtəlif ilkin tərkibə malik karbohidrogen qarışığı (CH₄÷C₄H₈) alınmış və qarışığa hidrogen-sulfid əlavə edilmişdir.

Tərkibi əvvəlcədən bəlli olan qaz qarışığı kvars pəncərəli silindrik formalı reaktora doldurularaq, ultrabənövşəyi şüaların təsirinə məruz tutulmuşdur. Reaktorda qazın təzyiqi təcrübi yolla müəyyən edilmiş və uyğun şüalanmanın tam udulmasını təmin edən $0.13 \div 1.33$ kPa seçilmişdir. $\lambda = 250 \div 365$ nm dalğa uzunluqlu şüa mənbəyi olaraq DRŞ və PRK lampalarından ($P = 0.03 - 0.3$ MPa, Hg-buxarı) istifadə olunmuşdur. Şüalanma

$\tau = 0 \div 0.5$ saat intervalında aparılmışdır. Reaktora daxil olan şüaların intensivliyi qaz aktinometri [6] ilə ölçülmüş və $\dot{I} = 1.5 \cdot 10^{15}$ kvant/san olduğu müəyyən edilmişdir.

Fotoliz nəticəsində alınan hidrogen qazının qatılığı xromatoqrafik üsulla "Qazoxrom-3101" cihazında təyin edilmişdir. Cihazın hidrogenə görə həssaslığı $K = 6.0 \cdot 10^{13}$ molekul/($\text{sm}^3 \cdot \text{mm}$)-ə bərabərdir.

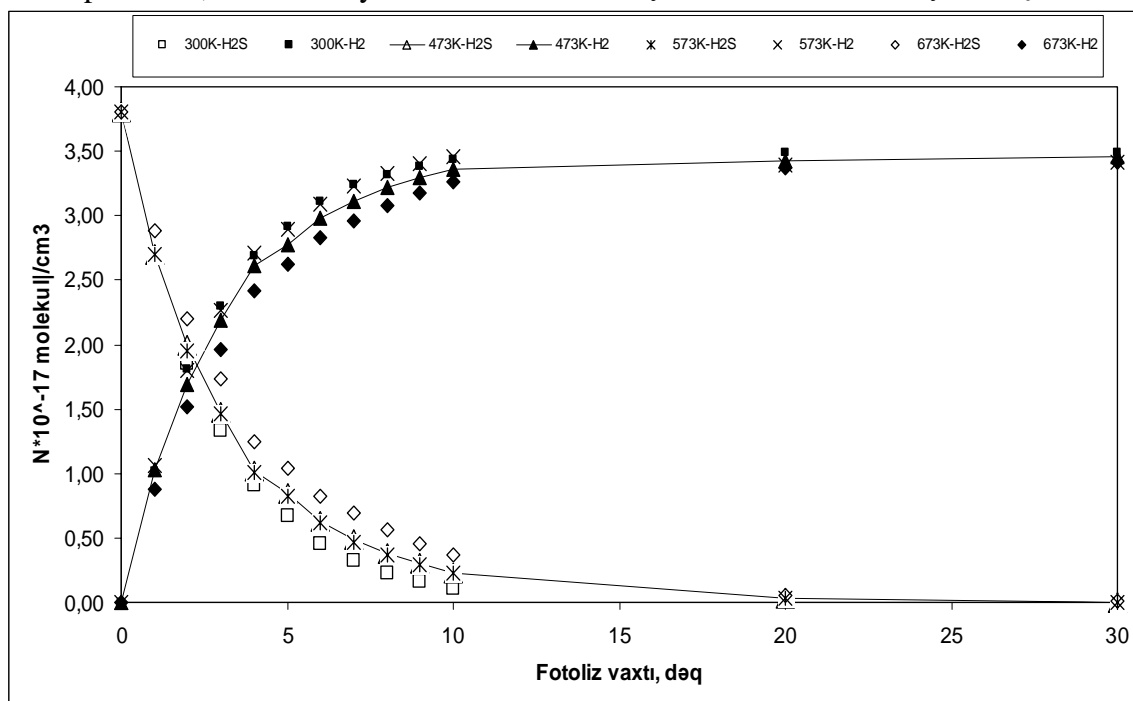
TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-də fotoliz nəticəsində müxtəlif temperaturlarda ($\Delta T = 300 \div 673$ K) qaz qarışığında hidrogen sulfidın parçalanması və molekulyar hidrogenin yaranmasının kinetik asılılıqları təsvir olunmuşdur. Kinetik əyrilərdən görüldüyü kimi 10 dəqiqədən sonra həm hidrogen-sulfidın parçalanması, həm də hidrogenin alınması proseslərində stasionar konsentrasiya qərarlaşır. Bizim apardığımız tədqiqatların nəticəsində məlum olur ki, əyrilərin kinetik sahəsini iki hissəyə bölmək olar:

1. $0 \div 5$ dəqiqə müddətində baş verən sürətli proseslər; reaksiya sürəti

$W(\text{H}_2) = 1.5 \cdot 10^{15}$ molekul/($\text{sm}^3 \cdot \text{san}$), kvant çıxımı $\varphi(\text{H}_2) = 1.2$ molek/kv, $W(-\text{H}_2\text{S}) = 1.63 \cdot 10^{15}$ molekul/($\text{sm}^3 \cdot \text{san}$), $\varphi(-\text{H}_2\text{S}) = 1.3$ molek/kv;

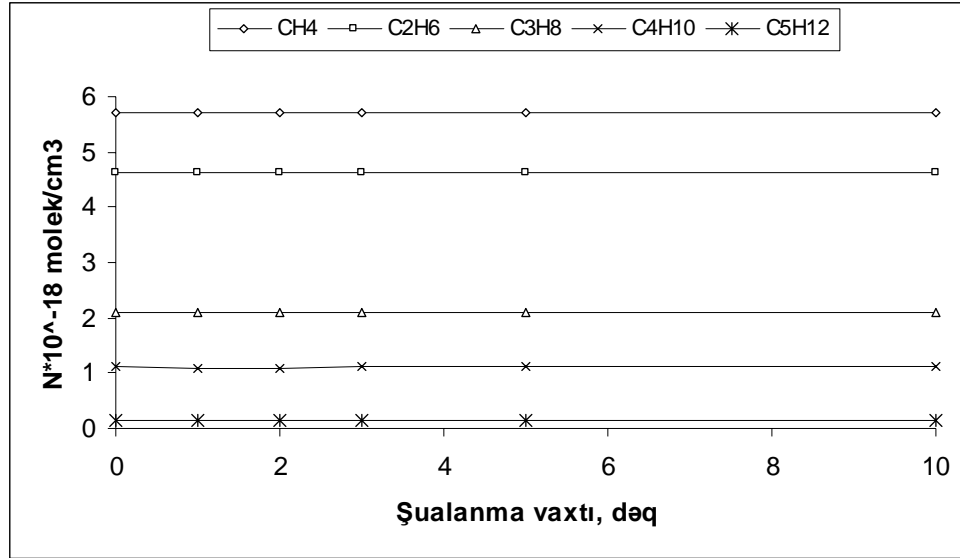
2. $5 \div 10$ dəqiqə müddətində baş verən nisbətən zəifləmiş proseslər; $W(\text{H}_2) = 0.69 \cdot 10^{15}$ molekul/($\text{sm}^3 \cdot \text{san}$), $\varphi(\text{H}_2) = 0.55$ molek/kv, $W(-\text{H}_2\text{S}) = 0.08 \cdot 10^{15}$ molekul/($\text{sm}^3 \cdot \text{san}$), $\varphi(-\text{H}_2\text{S}) = 0.06$ molek/kv bərabər olur. Daha böyük zaman fasilələrində parçalanma və yaranma prosesləri stasionar hala gəlirlər ki, hər iki halda düzünə və əksinə gedən proseslərin reaksiya sürətləri bir-birinə yaxınlaşır.



Şəkil 1. Fotokimyəvi yolla hidrogen sulfidın müxtəlif temperaturlarda parçalanması və molekulyar hidrogenin yaranmasının kinetik asılılığı (Δ -300, o-473, x-573, ж-673K, $\dot{I} = 1.5 \cdot 10^{15}$ kvant/san).

Şəkil 2-də karbohidrogen qazlarının (C_1 - C_4) fotokimyəvi parçalanmasının kinetik asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi bu dalğa uzunluğunda karbohidrogenlərdə fotokimyəvi çevrilmə baş vermir. Bu hadisə

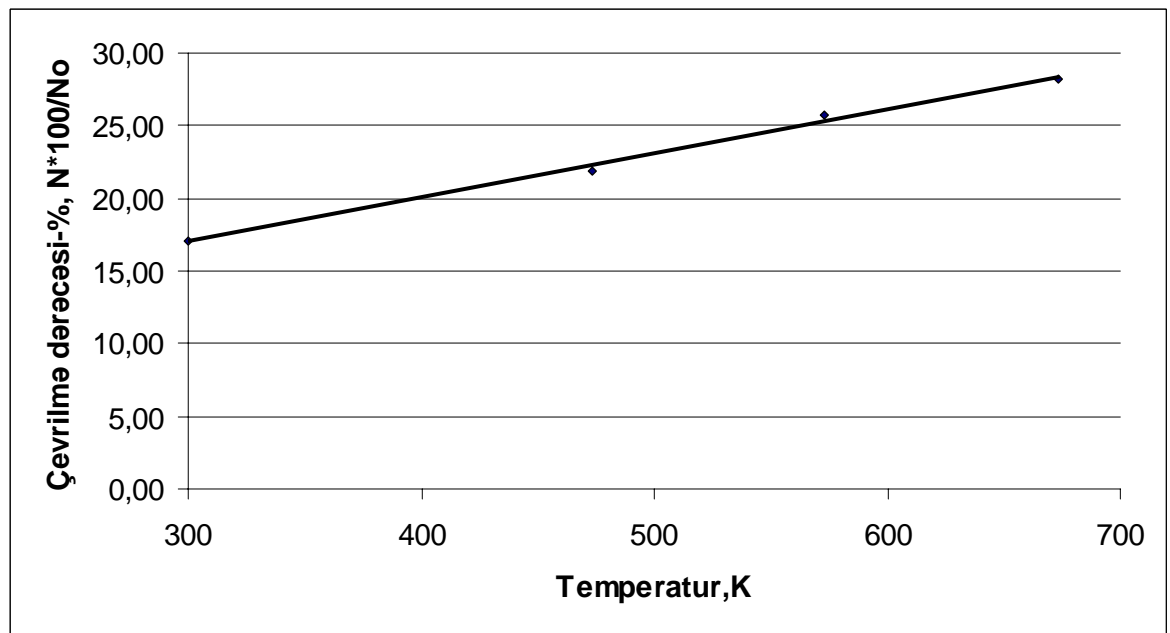
istifadə olunan şüaların karbohidrogen qazlar tərəfindən udulmaması ilə bağlıdır. Mövcud qaz qarışığında yalnız hidrogen-sulfid istifadə olunan dalğaları intensiv udur və kimyəvi parçalanmaya məruz qalır.



Şəkil 2. Karbohidrogen qazlarının fotokimyəvi parçalanmasının kinetikası

Tədqiq olunmuş temperatur intervalında ($\Delta T=300\div 673K$) H_2S -in fotokimyəvi çevrilmə sürəti temperaturdan zəif asılıdır,

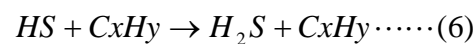
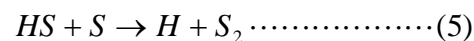
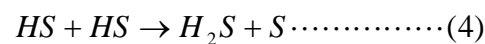
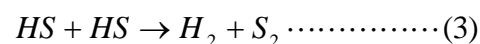
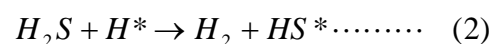
göstərilən intervalda artım 50-55% təşkil edir (şəkil 3).



Şəkil 3. Hidrogen sulfidin fotokimyəvi çevrilməsinin temperatur asılılığı ($\tau=300\div 673$ san).

Şəkil 3-də verilən məlumatlara əsasən Arrenius koordinatlarında qurulmuş əyriyə görə prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və göstərilmişdir ki, bu qiymət $\Delta E=1.7$ kkal/mol-a bərabərdir. Bu tərtibdə olan aktivləşmə enerjisi bir qayda olaraq diffuziya proseslərini xarakterizə edir, parçalanma və qopma reaksiyaları ilə bağlı olmur. Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanma prosesinin sürətinin temperaturdan zəif asılılığı da sübut edir ki, prosesin ilkin mərhələsində yaranan hidrogen atomu asanlıqla hidrogen-sulfidə daha bir hidrogen atomu qopararaq molekulyar hidrogen yarada bilir. UB şüaların təsiri ilə hidrogen-sulfid və etilen qarışığının fotolizi ətraflı tədqiq edilmiş [4,5] və müəyyən olunmuşdur ki, hidrogen-sulfidin fotolizi zamanı əsasən “qızğın” hidrogen atomları yaranır. Bu atomlar izafi kinetik enerjiyə malik olduğu üçün prosesin baş vermə temperaturundan asılı olmayaraq H_2S -dən hidrogen atomunu qopararaq molekulyar hidrogen əmələ gətirirlər. Bu proseslərdə hidrogenin kvant çıxımı $\varphi(H_2)=1-1.2$ molekul/kvant olur.

Bizim tədqiq etdiyimiz qaz qarışığında baş verən reaksiyaları qısa olaraq aşağıdakı şəkildə göstərmək olar:



Yaranan “qızğın” hidrogen atomlarının (kinetik enerjisi normal şəraitdə atom və molekulların kinetik enerjisindən çox böyük olan) zəifləməsinə və ya onların digər hissəciklərlə toqquşaraq öz enerjilərini ötürməsinə $\Delta E/E$ formulasından istifadə edərək hesablamaq olur. İlkin kinetik enerjiləri E və 0 , kütlələri M_1 və M_2 olan iki elastiki sferik kütlənin toqquşması zamanı itirilən enerjinin miqdarı (7) düsturu ilə hesablanır [6].

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2} \quad (7)$$

Bir toqquşmada ən böyük enerji itkisi o vaxt baş verir ki, toqquşan hissəciklərin kütlələri bərabər ($M_1 = M_2$) olsun.

Aparılmış tədqiqatlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, molekulyar hidrogenin yaranması böyük ehtimalla “qızğın” hidrogen atomunun hidrogen-sulfidə daha bir hidrogen atomunu qoparması nəticəsində baş verir.

NƏTİCƏ

1. Mürəkkəb tərkibli karbohidrogen qaz qarışığından hidrogen-sulfidin fotokimyəvi üsulla selektiv təmizlənməsi prosesi təzyiqin $\Delta P=1\div 15$ kPa və temperaturun $\Delta T=300\div 673$ K intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, qaz qarışığında bu dalğaları yalnız hidrogen-sulfid udaraq parçalanmaya məruz qalır. Digər qazların fotokimyəvi

parçalanması faktiki olaraq baş vermir.

2. Müəyyən edilmişdir ki, qaz qarışığında olan hidrogen-sulfid fotolizdə yaranan qızğın hidrogen atomlarının vasitəsilə 97%-ə qədər selektiv parçalanaraq molekulyar hidrogenə və kükürdə (S_8) çevrilir. Kinetik sahədə hər iki hal üçün kvant çıxımı $\varphi(H_2)=1.2$ və $\varphi(-H_2S)=1.3$ bərabər olur.

ƏDƏBİYYAT

1. «Azərbaycan Respublikasında alternativ və bərpə olunan enerji mənbələrinə istifadə olunması üzrə Dövlət Proqramı» 21 oktyabr 2004. 5.səh.
2. Очистка природного и попутного нефтяного газа от сероводорода методом «Sulfurex®» <http://www.h2s.su/index.php-p=ochist.htm>
3. Исмагилов Ф.Р. Экология и новые технологии очистки сероводород - содержащих газов. Уфа: изд-во «Экология». 2000. 214 с.
4. Курбанов М. А., Мамедов Х.Ф., Искендерова З.И., Мустафаев И.И. Способ очистки метана от сероводорода. А.С. СССР N1632475. 1990.
5. Мустафаев И.И., Махмудов О.М. Кинетика образования H₂ при фотолизе газовых продуктов полукоксования каустобиолитов. //Азерб. хим. журнал. 1988. № 1. С. 81-85.
6. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. Москва: «Мир» 1981.С. 243-245.

**ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ ОТ СЕРОВОДОРОДА**

И.И.Мустафаев, О.М.Махмудов, С.А.Гусейнова

Исследованы закономерности фотохимической очистки сложных углеводородных смесей от сероводорода при давлении газов 0.1÷2.7 кПа, времени облучения 0÷30 мин и температуре 300÷673К. В качестве показателей процесса определены скорости разложения сероводорода, а также образования водорода и серы. Показано, что ультрафиолетовое излучение поглощается только сероводородом и образовавшиеся при этом «горячие» атомы водорода, вступая в реакции отрыва, образуют молекулярный водород и серу. Обсуждается механизм протекающих процессов.

Ключевые слова: углеводородные газы, сероводород, фотохимическая очистка, «горячий» атом, молекулярный водород, сера, квантовый выход.

**PHOTOCHEMICAL PURIFICATION OF GAS EMISSIONS OF OIL REFINING
FROM HYDROGEN SULPHIDE**

I.I.Mustafaev, H.M.Mahmudov, S.A.Huseynova

Regularities of photochemical purification of complex hydrocarbonic mixes from hydrogen sulphide have been analysed under pressure of gases within the 0.1÷2.7 kPa, time of irradiation is 0÷30 min and at the temperature of 300÷673K. As process indicators there are measured rates of decomposition of hydrogen sulphide as well as hydrogen and sulphur formation. It revealed that, ultra-violet radiation is absorbed only by hydrogen sulphide while generated "hot" atoms of hydrogen in this process when entering detachment reactions formed molecular hydrogen and sulphur. The mechanism of proceeding processes is discussed.

Keywords: *hydrocarbon gases, hydrogen sulphide, photochemical purification, “hot” atom, molecular hydrogen, sulphur, quantum yield.*

Redaksiyaya daxil olub 04.05.2011.