

Литература

1. Гутман А. Е. “Банаховы расслоения в теории решеточно нормированных пространств”, Тр. Ин-та математики СО РАН, 29 (1995), – С. 63–211
2. Кусраев А.Г. Мажорируемые операторы. – М.: «Наука». 2003. –С. 619.
3. Ганиев И.Г., Чилин В.И. Измеримые расслоения C^* -алгебр. -Владикавказ. Мат. Жур. 2003. № 1(5). – С. 35–38.
4. Ганиев И.Г. Измеримые расслоения булевых алгебр. // Узб. Мат. Жур. – Ташкент: 1999. №.3. – С. 18-23.
5. Ганиев И.Г., Чилин В.И. Измеримые расслоения некоммутативных L_p -пространств, ассоциированных с центрозначным следом. // Матем. труды. 2001. Т. 4, № 2, – С. 27-41.
6. Appell J.M., Kalitvin A.S., Zabrejko P.P. Partial integral operators and integro–differential equations, Marcel Dekker, New York etc. (2000).
7. Appell J.M., Eletsikh I.A., Kalitvin A.S. A note on the Fredholm property of partial integral equations of Romanovskij type. J. Integral Equations Appl. 16 (2004), no. 1, 25–32.

РЕЗЮМЕ

Мазкур мақолада аралаш нормали фазолардаги қисман интеграл оператор спектрининг хоссалари Банах-Канторович алгебраси элементи спектри хоссалари асосида тадқиқ қилинган.

РЕЗЮМЕ

В данной статье исследованы свойства спектра частично интегральных операторов на пространстве со смешанными нормами на основе свойств спектра элементов алгебры Банаха-Канторовича.

SUMMARY

In this article, the properties of the spectrum of partially integral operators on the mixed norm space are investigated based on the properties of the spectrum of elements of the Banach-Kantorovich algebra.

УДК 665.5

БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРИНИНГ ИЗОМЕРИЗАЦИЯЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИ МЕХАНИЗМИ ВА ТЕРМОДИНАМИКАСИ

М.Ж.Махмудов – кимё фанлари доктори, доцент

Бухоро муҳандислик – технология институти

М.Т.Қаршиев – катта ўқитувчи

Қариш муҳандислик-иқтисодиёт институти

Таянч сўзлар: бензин, изомеризация, н-алканлар, изо-алканлар, ароматик углеводородлар, термодинамика.

Ключевые слова: бензин, изомеризация, н-алканы, изо-алканы, ароматические углеводороды, термодинамика.

Key words: gasoline, isomerization, n-alkanes, iso-alkanes, aromatic hydrocarbons, thermodynamics.

Кириш. Сўнгги йилларда юқори сифатли автомобил бензинларига бўлган талаб ортиб бормоқда. Бу бензинларга қўйилган Евро экологик талабларни жорий этилиши билан боғлиқ. Ушбу талабларда бир томондан, автомобил бензинлари таркибидаги айрим бензин компонентлари миқдорига чекловлар (ароматик углеводородлар миқдори 35%, бензол миқдори эса 1% дан ошмаслиги лозим) қўйилган бўлса, иккинчи томондан, бензинларнинг октан сонини сезиларли оширишга эътибор қаратилган. Европа Экологик талабларида автомобил бензинларининг октан сони тадқиқот усулида – 95 банддан паст бўлмаслиги лозим [1]. Бунда ушбу кўрсаткичларнинг бир-бирига боғлиқлиги, ушбу экологик талабларга мос бензин ишлаб чиқаришда катта муаммоларга сабаб бўлмоқда. Чунки ароматик углеводородлар автомобил бензинларининг юқори октанли компонентлари ҳисобланади.

Шу сабабли янги экологик талабларга мувофиқ бензинларни ишлаб чиқариш учун, юқори октанли таркибида ароматик углеводородлар сақламаган бензин компонентлари ишлаб чиқариш имконини берувчи жараёнлар кўламини ошириш керак. Ушбу жараёнлардан бири бу енгил бензин фракцияларини (пентан-гексан фракциялари) изомеризациялаш жараёни ҳисобланади [2].

Асосий бўлим. Нефтни қайта ишлаш заводларида хомашё заҳираларидан енгил бензин фракцияларининг мавжудлиги, уларда изомеризат – бензин ишлаб чиқариш учун замин яратади. Изомеризация жараёни паст октанли бензин фракцияларидан, уларнинг структуравий тузилишини ўзгартириш ёрдамида (узун занжирли тузилишга эга бўлган н-алканлардан тармоқланган тузилишга эга бўлган изо-алканларларга ўтказиш) юқори октанли бензин компонентлари ишлаб чиқаришга асосланган.

Изомеризация жараёнида катализати асосида олинган бензин паст қайнаш ҳароратига ва юқори буғланувчанликка эга. Бу паст ҳароратларда ҳам

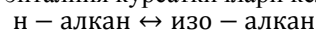
двигателни осон ўт олишига ёрдам беради. Шу билан биргаликда, бензиннинг юқори октан сони ва юқори буғланувчанлик хоссалари биргаликда бензиннинг бутун фракцион таркиби бўйича тарқалади.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган маълумотлар изомеризация жараёни катализати изомеризат замонавий экологик бензинларни ажратиб бўлмас компоненти ҳисобланади.

Бугунги кунда замонавий автомобил бензин компонентлари ишлаб чиқаришда изомеризация жараёни хомашёси сифатида тўғри ҳайдалган бензиннинг бошланғич қайнаш ҳароратидан 70°C гача ва таркибида C_5 - C_6 парафин ва нафтен углеводородларидан таркиб топган каталитик риформинг рафинатлари қўлланилади. Шу сабабли ушбу мақолада ушбу углеводородларнинг изомеризациялаш иссиқлиги хоссалари келтирилган.

н-парафинларнинг изомеризация иссиқлиги улардаги ёнаки занжирга бориб алмашинувчилар сони билан эмас, балки уларнинг ўзаро жойлашиши билан аниқланади. Ҳарорат ўзгариши билан уларни жойлашиши жуда кам ўзгаради [3].

Парафинларни изомеризациялаш жараёни қайтар ва ҳажм ўзгармасдан боради. Реакцияда унча катта бўлмаган экзотермик эффект (ўтказилган тадқиқотлар натижасида 2-20 кДж/моль) кузатилади [4]. 1 – жадвалда қуйида келтирилган схема бўйича изомеризация реакциялари, н-алканлар, изо-алканларнинг энталпия кўрсаткичлари келтирилган:



Изомеризация реакциялари энталпияси қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum v_i \Delta H_{i(\text{давомийлик})} - \sum v_j \Delta H_{j(\text{чиқиш})}$$

бу ерда: v_i ва v_j – реакция маҳсулотлари ва чикувчи маҳсулотларга мувофиқ моддаларнинг мольлардаги миқдори; $\Delta H_{i(\text{давомийлик})}$ ва $\Delta H_{j(\text{чиқиш})}$ – реакция маҳсулотлари ва чикувчи маҳсулотларга мувофиқ ккал/моль ёки кДж/мольдаги ҳосил бўлиш энталпияси.

<i>n</i>-алкан	$\Delta H_{\text{хос.бўл.}}$, кДж/моль	<i>изо</i>-алкан	$\Delta H_{\text{хос.бўл.}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак.,298}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{реак.,300}}$, кДж/моль
н-С ₄ H ₁₀ (г)	-124,7	2-метилпропан (г)	-131,6	-6,9	-8,4
н-С ₅ H ₁₂ (г)	-146,4	2-метилбутан (г)	-154,5	-8,1	-8,0
		2,2-диметилпропан (г)	-166,0	-19,6	-19,5
н-С ₆ H ₁₄ (г)	-167,19	2-метилпентан (г)	-	-	-7,1
		3-метилпентан (г)	-	-	-4,4
		2,2-диметилбутан (г)	-	-	-18,3
		2,3-диметилбутан (г)	-	-	-10,6

2 – жазық. $C_{10}H_{22}$ – парафин углеводороддар мұразаңат араданымаси тарісби

Углеводород	Таркиби, %				
	25°C	127°C	227°C	327°C	527°C
C ₄					
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изо-бутан	72,0	56,0	46,0	40,0	32,0
C ₅					
н-пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
изо-пентан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C ₆					
н-гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилциклопентанлар	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутанлар	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

Бундан ташқари изомеризация жараёнида

Үшбү жараён Люис фаол марказлари мавжуд

 μ^+ 

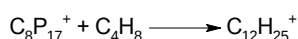
Алюминий хлорид катализаторида бутанни

Изомеризация жараёнида ёнаки махсудотлар ҳосил

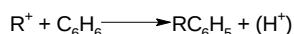
Ёнаки махсудотпарнинг ҳосил бўлиши ҳомашё

C

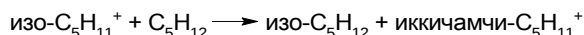
Парнадагын хисобига эцэсн мэхсүдотдэриниг



Бундай ёнаки реакцияларни кам миқдордаги бензол ёрдамида тўхтатиш, бензолни полимер иони билан юқори тезликда реакцияга киришиши билан тушунтирилади:



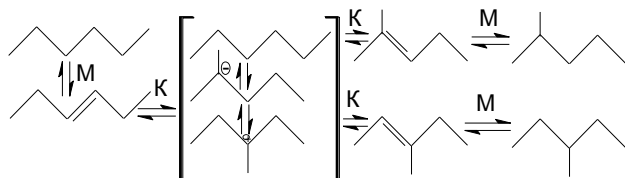
Бензолнинг кам миқдорда киритилиши қуйилаги реакцияни



бензолни изомертил ионлари билан алкилланиши тезроқ ва бензол асоси ўзгартирмаган ҳолда ёнаки реакцияларни ингибирлайди.

Бензол концентрациясини ошириш изопентил ионларини сезиларли даражада бензолни алкиллаш реакциясига киришади ва натижада ҳам ёнаки ҳам асосий реакцияларни ингибирлайди.

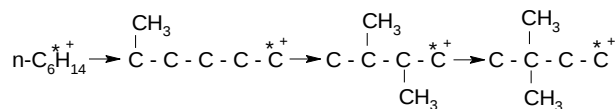
Дегидрирлаш ва кислотали фаолликга эга бифункционал катализаторларда изомеризация реакциялари метали (М) ва кислотали (К) марказларда боради. Ушбу жараён ҳақидаги классик қарашлар қуйидаги схемада келтирилган:



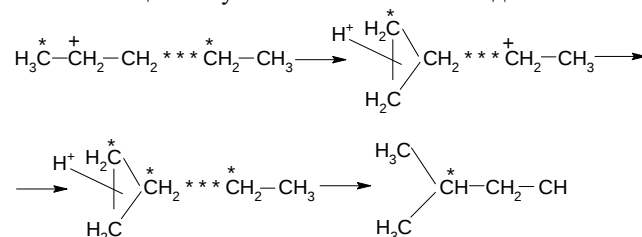
Бунда биринчи бўлиб катализаторларнинг металл марказларида н-парафинларнинг дегидрирланиши содир бўлади. Кислота марказларида ҳосил бўлган олефинлар осон изомеризацияланувчи карбен-ионларига ўтади. Карбен ионлари изомерлари катализаторнинг кислота марказларига протонни қайтариб, ўзига мос олефинга ўзгаради ва сўнгра изомеризация катализаторларининг металл марказларида гидрирланади.

Изомеризация реакцияларида кислота марказларида гидрирлаш ва дегидрирлаш реакциялари тез боровчи иккинчи босқич чекловчи босқич ҳисобланади.

Аввал ион реакция деб аталган реакциялар механизми сўнги йилларда қисман ўзгарди. Классик схемадаги қатор тушунмовчиликларни тушунтириш учун катион радикаллари (RH^+) ҳосил бўлиш механизми таклиф этилди [4-6]. Катион радикаллари мусбат зарядланганлиги сабабли, улар карбкатионларнинг аналоглари саналади ва улар учун ионларни қайта гуруҳланиши ҳосиласини намоён этади. Таклиф этилган схема, н-гексани изомеризацияланишида 2- ва 3-метилпентанлар ва 2,3-диметилбутанни ҳосил бўлишини тушунтиради:



Ушбу механизми н-пентани изомеризацияланишида радиоактив белгидан қайта тақсимланишида қўлланилганда, олимлар кировчи алканнинг этил орқали ҳаракатланиб этил радикални ва пропил катионини ҳосил бўлиши схемасини олишди:



Металли ва кислотали фаол марказлар водородсиз шароитда катализаторнинг тез коксланишига сабаб бўлади. Ёнаки крекинг реакцияларни олдини олиш мақсадида изомеризация жараёнлари водород сақлаган газнинг циркуляцияси босими остида ўтказилади.

Хулоса. Хулоса қилиб айтганда, ўтказилган тадқиқотлар натижасида олинган изомеризация жараёни термодинамикаси ва кимёвий реакцияларнинг механизми ушбу жараён самарадорлигини ошириш, жараёнда қўлланилувчи турли катализаторларни ишчи кўрсаткичларини тўғри ва аниқ бошқаришда асос бўлиб хизмат қилади.

Адабиётлар

1. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. Сравнительный анализ эффективности катализаторов изомеризации н-алканов C_4-C_6 . // Химическая технология. 2005. № 2. – С. 7-14.
2. Нгуен Ван Ты, Буй Чонг Хан, Ахметов А.Ф. Перспективные технологии производства моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами в условиях Вьетнама. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 5 – С. 31-34.
3. Махмудов М.Ж., Наубеев Т.Х., Сапашов И.Я., Артыкбаева А.Р. Гидроизомеризация бензолсодержащей фракции низкооктанового бензина на катализаторе $NiCu/Al_2O_3$ с целью соответствия его до норм Евростандарта-5. // «Инновационные развития нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы». Международная конференция. –Т.: 2020.
4. Махмудов М.Ж., Наубеев Т.Х., Сапашов И.Я., Бектурганова С.С. Испаряемость автомобильного бензина. // «Инновационные развития нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы». Международная конференция. –Ташкент: 2020. –С. 838-839.
5. Olah G., Lukas J. Stable Carbonium Ions. LIV. Protonation of and Hydride Ion Abstraction from Cycloalkanes and Polycycloalkanes in Fluorosulfonic Acid-Antimony Pentafluoride // Journal of the American Chemical Society. 1998. feb. Vol. 90, no. 4.
6. Santiesteban J.G., Calabro D.C., Chang C.D. et al. The role of platinum in Pelucchi, M. Improved kinetic model of the low-temperature oxidation of n-heptane / M. Pelucchi, M. Bissoli, C. Cavallotti et al. // Energy and Fuels. 2014. Vol. 28. № 11.

РЕЗЮМЕ

Ҳозирги кунда экологик талабларга мувофиқ бензинларни ишлаб чиқариш учун, юқори октанли таркибида ароматик углеводородлар сақламаган бензин компонентлари ишлаб чиқариш имконини берувчи жараёнлар қўламини ошириш керак. Ушбу жараёнлардан бири бу енгил бензин фракцияларини (пентан-гексан фракциялари) изомеризациялаш жараёни ҳисобланади. Ушбу мақолада пентан – гексан фракцияларининг изомеризацияланиш реакцияларини механизми ва термодинамикасини тадқиқ қилишнинг натижалари баён этилган.

РЕЗЮМЕ

В настоящее время для производства высокооктанового бензина в соответствии с новыми экологическими требованиями, необходимо увеличение масштаба процессов, позволяющих производить компоненты бензина, не содержащих ароматические углеводороды. Одним из таких процессов является процесс изомеризации легких бензиновых фракций (пентан-гексановые фракции). В данной работе приведены результаты исследования механизма и термодинамики реакций изомеризации пентан-гексановых фракций.

SUMMARY

Currently, for the production of high-octane gasoline in accordance with new environmental requirements, it is necessary to increase the scale of processes that allow the production of gasoline components that do not contain aromatic hydrocarbons. One of these processes is the process of isomerization of light gasoline fractions (pentane-hexane fractions). This paper presents the results of studying the mechanism and thermodynamics of isomerization reactions of pentane-hexane fractions.