UOT 665.664.2.665.633.7

QUDRONUN HİDROKREKİNQİNDƏN ALINAN BENZİN FRAKSİYASININ HİDROADSORBSİYA ÜSULU İLƏ KÜKÜRDDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ PROSESİNİN TƏDQİQİ

G.S.Muxtarova, H.C.İbrahimov, V.M.Abbasov, M.İ.Rüstəmov

AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025, Azərbaycan, Bakı, Xocalı prospekti, 30.
Fax: (+99412) 490-24-76 E-mail: gulermuxtarova,@yahoo.com

Məqalədə qudronun hidrokrekinqindən alınan benzinin Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinin nəticələri verilmişdir. Hidrotəmizləmə prosesi üçün optimal rejim parametrləri (temperatur - 270 ^oC, təzyiq – 2.5 MPa, həcmi sürət 1.0 s^{-1}) müəyyən edilmişdir. Göstərilir ki, adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizləmə nəticəsində benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 450 ppm-dən 32-40 ppm-ə qədər azalır, benzinin keyfiyyəti yaxşılaşmaqla oktan ədədi 1punkta qədər artır.

Açar sözlər: *hidrotəmizləmə, hidroadsorbsiya, bentonit, oktan ədədi, kükürdün miqdarı.*

GİRİŞ

Dünya neft emalı sənayesinin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri yeni yüksək effektli və ekoloji təmiz proses və texnologiyalar işləyib hazırlamaqla neftin emal dərinliyini artırmaqdan ibarətdir. Neftin emal dərinliyinin artırılması və müasir standartlara cavab verən əmtəə məhsullarının alınması məsələlərinini katalitik krekinq, hidrokrekinq, visbkrekinq, kokslaşma kimi təkrar emal proseslərindən alınan fraksiyaların yeni emal metodlarının işlənib hazırlanması və istifadəsi vasitəsilə həll etmək olar [1]. Buna misal olaraq benzinin müxtəlif üsullarla kükürdsüzləşdirilməsi prosesini göstərmək olar.

Benzin fraksiyalarının ənənəvi üsullarla hidrotəmizlənməsi nəticəsində onun tərkibində olan kükürdün miqdarı azalmaqla bərabər doymamış və aromatik karbohidrogenlər də hidrogenləşir, bununla da oktan ədədi 5-6 p. azalır. Bu problemi aradan qaldırmaq məqsədilə Exxon Mobil firmasının SCANLininq, Axens firmasının Prime-G+, Fuels Technology firmasının Szorb texnologiyaları kimi selektiv hidrotəmizlənmə və yaxud adsorbsiya prosesləri yaradılmış və həyata keçirilmişdir. Belə ki, Prime-G+ texnologiyası benzinin oktan ədədinin minimal (-1) azalması ilə katalitik krekinq benzininin dərin təmizlənməsini (kükürdün miqdarının 0.21% kütlədən 0.005% kütləyə qədər azalması ilə) təmin edir. [2].

Son illərdə adsorbsiya üsülu ilə kükürddən təmizlənmə prosesləri işlənib hazırlanmışdır. Tərkibində kükürd olan molekullar yeni bərk sorbentlə görüşdükdə kükürd atomları sorbent tərəfindən tutulur, molekulun karbohidrogen hissəsi isə məhsulda qalır. Sərbəst H_2S əmələ gəlməsinə səbəb olmayan qeyri adi reaksiya ABŞ-da iki Neft emalı zavodunda (NEZ) həyata keçirilən prosesdə nümayiş etdirilmişdir [3].

Benzinin adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsinin ilk sənaye qurğusu 2001-ci ildə Texas ştatının Borger şəhərində Conoco Phillips NEZ-də tikilmişdir. Bu texnologiya üzrə ikinci sənaye qurğusu 2003-cü ildən Vaşinqton ştatının Ferndale şəhərində fəaliyyət göstərir. Daha sonra 2005-ci ildə Luiziana ştatının Leyk-Çarlz şəhərində Conoco Phillips NEZ-də adsorbsiya üsulu ilə təmizlənmə qurğusu işə buraxılmışdır. Bundan əlavə bu texnologiya əsasında işləyən iki sənaye qurğusu Pasadena Refinig Sistem NEZ-i

Texas ştatının Pasadena şəhərində və Pekinin ərazisində Yanshanda Sinopec Beifing Yanshan Co. NEZ-də istifadəyə verilmişdir [3].

RTİ (Research Triangle İnstitute) məlumatlarına görə benzinin kükürdsüz-ləşdirilməsi üçün hidrogen atmosferində 400^0C temperaturda metal oksidi üzərində kükürdün adsorbsiyasına əsaslanan TREND prosesi işlənib hazırlanmışdır.

Tereza Dg. Bandosc və Çin elmlər akademiyasının Dalian Kimyəvi Fiziki İnstitutu karbon tərkibli materiallar vasitəsi ilə benzinin adsorbsiya üsulu ilə kükürdsüzləşməsi haqqında məlumat verir [4].

Təqdim olunan işdə qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksi- yasının keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədilə onun Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya prosesi vasitəsilə kükürddən təmizlənməsi işlənib hazırlanmışdır.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Təbii bentonitin sorbsiya həcminin artırılması üçün, modifikasiyaya uğradılır. Bentonitlərin xlorid turşusunun sulu məhlullarıyla işlənməsi ilə adsorbentlərin alınması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin fiziki analiz üsullarının tətbiqi ilə tədqiqinə müxtəlif işlər həsr olunmuşdur [5].

Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının hidroadsorbsiya üsulu vasitəsilə kükürddən təmizlənməsi prosesi axar tipli Macar qurğusunda 240-300 ^{o}C temperaturda, 2,5 MPa təzyiqdə, hidrogenin xammala nisbəti 1500/500 l/l olaraq, 0,5-1,5 s^{-1} həcmi sürətdə aparılmış, prosesin gedişinə temperaturun və həcmi sürətin təsiri tədqiq edilərək optimal rejim parametrləri müəyyənləşdirilmişdir.

Prosesin göstəriciləri, ilkin xammalın və prosesdən alınan fraksiyaların tərkibi və keyfiyyət göstəriciləri uyğun analizlərin nəticələrinə əsasən təyin edilmişdir. Bunlara əlavə olaraq hidrotəmizləmədən əvvəl və sonra alınan fraksiyaların individual və qrup şəklində karbohidrogen tərkibi xromatoqrafiya (Piona) üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

Hidrotəmizləmə prosesi üçün ilkin xammal olaraq qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyası istifadə edilmişdir, onun göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

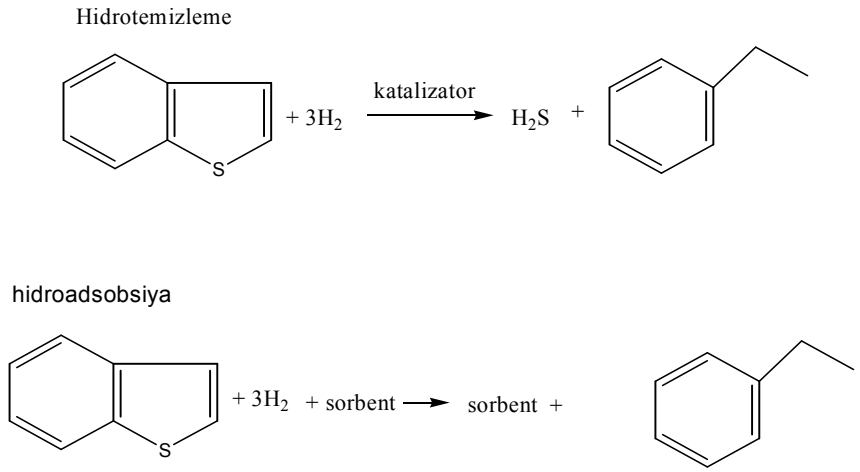
Cədvəl 1. Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	Benzin fraksiyası
Sıxlığı 20 ^{o}C-də, kq/m^3	724
Fr. tərkibi, ^{o}C	
q.b.	60
10 %	98
50 %	125
90 %	187
q.s.	201
Karbohidrogen tərkibi, % küt.	
olefinlər	3.5
parafinlər	36.62
i-parafinlər	35.60
aromatik	10.75
naftenlər	13.53
Oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə	71.0
Kükürdün miqdarı, % küt.	0,045
Yod ədədi, q J_2/100 q	11

Katalizator-adsorbent kimi bentonitdən istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə bentonitin 10%-li NH_4Cl ilə beş qat mubadiləsi aparılmış və 3%-li nikel duzu ilə modifikasiya edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Hidroadsorbsiya prosesində təmizləmə H_2-nin iştirakı ilə gedir, ancaq sərbəst H_2S əmələ gəlmir, kükürd sorbentə hopur (çökür). Ənənəvi hidrotəmizləmə ilə yeni hidroadsorbsiya üsulu vasitəsilə təmizlənmənin müqayisəsi aşağıda göstərilmişdir. C-H rabitələrinin qırılmasını nəzərə almasaq molekulun karbohidrogen hissəsi praktiki olaraq toxunuımaz qalır. Eyni zamanda doymamış karbohidrogenlər parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Aromatik karbohidrogenlər isə demək olar ki, hidrogenləşmir. Bu üsulla oktan ədədini dəyişmədən ya da çox az dəyişməsiylə alınan məhsulda kükürdün miqdarını 30-40 ppm-ə qədər (30-40 mq/kq) azaldılması mümkündür. Hidrotəmizləmə prosesində kükürdü tamamilə azaltmaq üçün prosesi sərt rejimdə aparmaq lazım gəlir. Bu da olefinlər və aromatik karbohidrogenlərin çevrilmələrinin (hidrogenləşmələrinin) sürətlənməsinə səbəb olur. Nəticədə oktan ədədi azalır. Bu mexanizm yeni təklif etdiyimiz prosesdən başqa bütün proseslər üçün keçərlidir [3].



Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının hidrotəmizlənməsinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinin nəticələri (P=25 atm, H_2=150 ml/s, V=1s[1])

	Bentonit + NH_4Cl + Ni		
	240 ºC	270 ºC	300 ºC
Sıxlığı 20 ºC-də, kq/м^3	0.722	0.720	0.718
Fr. tərkibi, ºC:			
q.b.	58	60	59
10 %	96	98	97
50 %	124	127	121
90 %	185	195	193
q.s.	198	200	201
Yod ədədi, q J_2/100 q məhsul	8	7	6

Karbohidrogen tərkibi:			
parafinlər	36.62	36.60	35.5
i-parafinlər	36.6	37.0	39.0
olefinlər	1.5	1.2	1.0
naftenlər	14.53	14.5	13.0
aromatika	10.74	10.73	10.72
Oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə	71	71	71
Kükürdün miqdarı, ppm	36	32	34

Cədvəl 2–dən göründüyü kimi Ni-lə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu ilə təmizləmədə temperaturun 240^0C-dən 270 ^{o}C-yə yüksəlməsi ilə benzin fraksiyasının tərkibində kükürdün miqdarı 36 ppm-dən 32 ppm-ə qədər azalır. Yəni kükürdsüzləşmə əvvəl artır. Temperaturun sonrakı 300^0 C-yə yüksəlməsində kükürdün miqdarı 32 ppm-dən 34 ppm-ə qədər artır. Bu onunla əlaqədardır ki, temperaturun yüksəlməsi mayenin molekullarının adsorbentin mikroməsamələrinə keçməsinə müsbət təsir edir (sürətləndirir). Lakin, temperaturun sonrakı artımı desorbsiya prosesinə səbəb olur.

Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidrotəmizlənmədən sonra benzin fraksiyasının karbohidrogen tərkibinə nəzər saldıqda aydın olur ki, temperatur artdıqda doymamış karbohidrogenlər azalır. Izo-quruluşlu karbohidrogenlərin miqdarı artır. Yəni doymamış karbohidrogenlər parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Aromatik karbohidrogenlər isə demək olar ki, hidrogenləşmir.

Hidroadsorbsiya prosesi vasitəsi ilə qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının hidrotəmizlənməsinə həcmi sürətin təsiri Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində, 270 ^{o}C temperaturda, 0.5-1.5 s^{-1} həcmi sürətdə tədqiq edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinə həcmi sürətin təsiri (P=25 atm,T= 270^0 C, H_2=150 ml/s)

Göstəricilər	Bentonit + Ni		
	0.5 s^{-1}	1.0 s^{-1}	1.5 s^{-1}
Sıxlığı 20 ^{o}C-də, kq/м^3	0. 720	0.720	0.719
Fr. tərkibi, ^{o}C:			
q.b.	61	60	59
10 %	97	98	97
50 %	123	127	126
90 %	194	195	193
q.s.	199	200	198
Yod ədədi, q J_2/100 q məhsul	9	7	5
Oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə	71	71	71
Kükürd, ppm	40	32	36

Müəyyən edilmişdir ki, həcmi sürət 0.5 s^{-1}-dən 1 s^{-1}-ə qədər artdıqda qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının kükürdün miqdarı 40 ppm-dən 32 ppm-ə qədər azalır. Həcmi sürətin sonrakı 1.5 s^{-1} artımında isə kükürdün miqdarı 32 ppm-dən 36 ppm-ə qədər artır. Bu onunla izah olunur ki, həcmi sürətin artırılması maye axını və daxili diffuziyanı artırır, bu da adsorbsiya prosesinə müsbət təsir göstərir. Ancaq eyni zamanda

kükürdlü birləşmələrin adsorbentin aktiv səthi ilə təması azalır. Buna görə də həcmi sürətin artırılması kükürdsüzləşməni azaldır.

Beləliklə, qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsülu vasitəsilə hidrotəmizləmə prosesini 270 ^{o}C temperaturda, 1 s^{-1} həcmi sürətdə aparılması məqsədəuyğundur. Bu zaman normal quruluşlu doymamış karbohidrogenlər parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Aromatik karbohidrogenlər çox az hidrogenləşir. Benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 450 ppm-dən 32-40 ppm-ə qədər azalır. Benzinin keyfiyyəti yaxşılaşmaqla oktan ədədi 1punkta qədər artır.

ƏDƏBİYYAT

1. Рустамов М.И. Каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив. – Баку: Элм, 2006. – 475 с.
2. Hernandez-Maldonado A.J., Gongshin Qi, Ralph T. Yang. Desulfurization of Commercial Fuels by π-Complexation: Monolayer CuCl/γ-Al_2O_3. Applied Catalysis B: Environmental 61 (2005) ; 236-242.
3. Двинин В.А. Возможные сценарии модернизации НПЗ с получением высококачественных топлив. // Нефтепереработка и Нефтехимия, 2007, № 3, с.12-22.
4. Ван Лионьсюе, Ли Чуньху, Инь Хайянь, Фэн Лицзюань, Юй Инминь, Хоу Инфэй. Удаление серы из бензина каталитического крекинга-флюид при помощи адсорбции полукоксом. //Химия и технология топлив и масел, 2009, № 2, с.20-23.
5. Аннагиев М.Х., Алиджанова С.А., Рустамова Дж.Т., Кулиев Т.М. Сорбенты на основе бентонита Апшеронского месторождения для очистки отработавших компрессорных масел. // Химия и технология топлив и масел , 2009, № 5, с.34-36.

REFERENCES

1. Rustamov M.I. *Kataliticheskie processy poluchenija vysokokachestvennyh motornyh topliv.* [-Catalytic processes of obtaining highly qualitative gasoline]. Baku: Elm Publ. 2006. 475 p.
2. Hernandez-Maldonado A.J., Gongshin Qi, Ralph T. Yang. Desulfurization of Commercial Fuels by π-Complexation: Monolayer CuCl/γ-Al_2O_3. *Applied Catalysis B: Environmental 61 (2005)* ; 236-242.
3.Dvinin V.A. Probable scenarios of refinery' modernization together with obtaining highly qualitative fuels. *Neftepererabotka i Neftehimija – [Refining and PetroChemistry],* 2007, no. 3, pp.12-22. (In.Russian).
4. Van Lionsjue, Li Chunhu, In Hajjan, Fjen Liczjuan, Juj Inmin, Hou Infjej. Removal of sulphur from petrol of catalytic cracking-fluid with the help of semi-coke adsorption. *Ximija i tehnologija topliv i masel – [Chemystry and Technology of Fuels and Oils],* 2009, no. 2, pp.20-23. (In.Russian).
5. Annagiev M.H., Alidzhanova S.A., Rustamova Dzh.T., Kuliev T.M. Sorbents on the basis of bentonite from Apsheron deposit for purification of compressor oils exhaust. *Himija i tehnologija topliv i masel – [Chemystry and Technology of Fuels and Oils]*, 2009, no. 5, pp.34-36. (In.Russian).

RESEARCH INTO PURIFICATION OF GASOLINE HYDROCRACKING OF TAR FROM SULFUR BY HYDROADSORPTION METHOD

G.S.Mukhtarova, H.J.Ibrahimov, V.M.Abbasov, M.I.Rustamov

Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic
Fax: (+99412) 490-24-76 E-mail: gulermuxtarova,@yahoo.com

The paper presents main results of thydrothreament process of hydrocracking gasoline of tar from sulfur by hydroadsorption method over Ni-modified bentonite. Optimal regime parameters for the hydrotreatment (temperature- 270^{0}C, pressure- 2,5 MPa, velocity space- 1 h^{-1}) were revealed. In these conditions unsaturated hydrocarbons of normal structure are exposed to reactions of decomposition, izomerization and hydrogenation. Aromatic hydrocarbons are insignificantly hydrated. It found that due to the hydroadsorption process the amount of sulfur drops from 450 ppm to 32-40 ppm in the hydrocracking gasoline of tar while the octane number rose by 1 point together with improvement of gazoline quality.
Keywords: *gasoline, hydrocracking, hydro-purification, bentonite, modification, hydroadsorption, octane number, sulphur content, isomerization*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ОТ СЕРЫ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ, ПОЛУЧЕННОЙ ГИДРОКРЕКИНГОМ ГУДРОНА, МЕТОДОМ ГИДРОАДСОРБЦИИ

Г.С.Мухтарова, Х.Дж.Ибрагимов, В.М.Аббасов, М.И.Рустамов

Институт нефтехимических процессов им.Ю.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30 ;Fax: (+99412) 490-24-76 E-mail: gulermuxtarova,@yahoo.com

Рассмотрены основные результаты гидроочистки бензина, полученного гидрокрекингом гудрона, методом гидроадсорбции на бентоните, модифицированным никелем. Были выявлены оптимальные режимные параметры для процесса: температура - 270^{0}С, давление – 2.5 МПА, обьемная скорость - 1 ч$^{-1}$. В этих условиях ненасыщенные углеводороды нормального строения подвергаются реакциям разложения, изомеризации и гидрирования. Ароматические углеводороды незначительно гидрируются. Показано, что в результате гидроочистки содержание серы в составе бензина уменьшается от 450 ppm до 32-40 ppm и с улучшением качества бензина гидрокрекинга гудрона октановое число увеличивается на 1 пункт.
Ключевые слова: *бензин, гидрокрекинг, гудрон, гидроочистка, бентонит, модификация, гидроадсорбция, октановой число, содержание серы, изомеризация.*

Redaksiyaya daxil olub 12.07.2017.