

UOT 665.777.4.66.094.173.

MAZUTUN SUZPENZLƏŞDİRİLMİŞ YERLİ ALÜMOSİLİKATIN İŞTİRAKI İLƏ HİDROKREKİNG PROSESİNİN TƏDQIQI

G.S.Muxtarova, A.B.Həsənova, X.T.Eyyubova, H.C.İbrahimov, V.M.Abbasov

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

Məqalədə mazutun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli alümosilikat katalizatorunun və onun keçid metalları ilə (Ni, Mo) modifikasiyasının iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin nəticələri göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, optimal şəraitdə (430°C, 1 MPa) mazutun hidrokrekinq prosesini katalizatorsuz apardıqda 46.6 % (kütlə) açıq rəngli neft məhsulları alınır. Sistemə 2.5% Az-4 katalizatoru əlavəsiylə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 7 %-ə qədər artaraq 53.0 %, prosesi Ni, Mo-lə modifikasiya edilmiş Az-4-lə apardıqda isə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı artaraq 60.0 % təşkil edir.

Açar sözlər: hidrokrekinq, mazut, alümosilikat, keçid metalları, benzin fraksiyası, dizel fraksiyası.

GİRİŞ

Dünya müasir neft emalı sənayesinin qarşısında duran ən aktual və mürəkkəb problemlərdən biri ağır neft qalıqlarının – mazutun, qudrunun kvalifikasiyalı emala cəlb etməklə neftin emalının dərinləşdirilməsi problemi. İnkişaf etmiş Avropa ölkələrində, ABŞ-da neftin emal dərinliyi 85-98% olduğu halda, böyük neft potensialına malik olan bir sıra MDB ölkələrində neftin emal dərinliyi 70-72 %-ə yaxındır [1].

Dünyanın aparıcı şirkətləri ağır neft qalıqlarının kompleks emal texnologiyasına – termiki (fleksikokinq, asfaltsızlaşdırma, koklaşma) və katalitik (FCU katalitik krekinq, yüksək təzyiqlə hidrokrekinq H-Oil, LC-Fining, T-Star, Isocracking) proseslərə böyük investisiyalar qoyurlar [2-6]. Məsələn, Chevron Lummus Global kompaniyasının resirkulyasiya ilə aparılan ikipilləli hidrokrekinq prosesi [7] (TSR) xammalın 100% konversiyasına, tələb olunan ən yüksək keyfiyyətdə məhsulların alınmasına, hidrogenin sərfinin minimuma endirilməsinə, daha mürəkkəb xammalların emalının həyata keçirilməsinə imkan yaradır.

Ağır neft qalıqlarının emal edilməsində termiki və termooksidləşdirici metodlar yetərli imkanlara malik deyildirlər. Belə ki, bu proseslər nəticəsində alınan məhsulların keyfiyyəti müasir tələblərə cavab vermir. Yüksək keyfiyyətli motor yanacaqları almaq üçün ənənəvi hidrokrekinq prosesləri ən effektiv olmaqla, yüksək təzyiqlə (20-30 MPa) aparılır. Hal-hazırda dünya miqyasında neftin qalıq fraksiyalarının hidrokonversiyasının 50-yə yaxın texnologiyası mövcuddur. Lakin onların hamısı yüksək təzyiqlə (20-30 MPa) aparıldığından geniş tətbiq oluna bilmirlər (yüksək kapital qoyuluşuna görə) [2].

Görülən işin məqsədi neftin emalını dərinləşdirmək məqsədilə əlavə açıq rəngli neft məhsulları almaq üçün Bakı neftlərindən alınan mazutun suspenzləşdirilmiş yüksək dispersli yerli alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə aşağı təzyiqlə (0.5-6 MPa) hidrokrekinqindən yanacaq komponentlərinin alınması prosesinin tədqiq edilməsidir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

İlkin xammal kimi Bakı neftlərindən alınan mazutdan istifadə olunmuşdur (cə. 1).

Hidrokrekinq prosesi üçün katalizator kimi yerli alümosilikat Az-4 istifadə edilmişdir.

Cədvəl 1. Mazutun fiziki-kimyəvi xassələri

Adları	Göstəricilər
Sıxlıq 20 °C-də, kq/m ³	939.4
Fraksiya tərkibi, % küt.:	
q.b., °C	346
< 350	2
350-400	4
400-450	16
450-500	19
> 500	59
koks, % küt.	5.7
Külün miqdarı, % küt.	0.0658
Metalların miqdarı, %	
V	8·10 ⁻⁴
Ni	13.2·10 ⁻⁴
Fe	4.0·10 ⁻⁴
Cu	0.54·10 ⁻⁴
Na	3.2·10 ⁻⁴
Donma temperaturu, °C	+22
Kinematik özlülük, 100 °C, mm ² /s	17.9
Asfaltenlərin miqdarı, % küt.	2.8
Molekul çəkisi	475
Qatranın miqdarı, % küt.	10.28
Kükürdün miqdarı, %küt.	0.8

Reaksiya mühitinə suspenzlaşdırılmış yüksəkdispersli katalizator əlavələrinin daxil edilməsinin termiki proseslə kombinasiyası onların səthində koksun çökməsi ilə koks çöküntülərini çıxarır və koks reaksiya aparatının divarında çökmür. Mazutun hidrokrekinqindən alınan nəticələrin analizi prosesin radikal karbonium-ion mexanizmi üzrə getdiyini göstərir. Mazutun emalında katalitik sistem karbohidrogenləri heterogen mexanizm üzrə parçalayır və reaksiya homogen fazada davam edir. Bu prosesdə mazutun tərkibində olan metal kationları da öz təsirini göstərir. Mazutun hidrokrekinq prosesində tərkibində çoxlu miqdarda doymuş karbohidrogenlər alınır ki, bu da parçalanma və hidrogenin yenidən paylanmasının intensiv getdiyini göstərir. Əvvəlcədən aparılmış

tədqiqatlardan məlum olduğu kimi, koksun əmələgəlməsi ən intensiv reaksiyanın başladığı ilk anlarda gedir. Əmələ gəlmiş koks çöküntülərinin morfolojiyası dəyişir və onlar poliaromatik strukturlara çevrilir. Polien strukturunda olan koks poliaromatik strukturunda olan koksa çevrildikdə reaksiya zonasına aktiv hidrogen verilir. Beləliklə, əmələ gəlmiş koks mazutun emalı prosesində ümumi prosesin getməsinə katalizator kimi təsir edir [8].

Təcrübələr 400-450⁰C temperaturda, 0.5-6 MPa təzyiqdə, həcmi 1 l olan fırlanan avtoklavda reaksiya müddəti 0.5 saat olmaqla aparılmışdır. Mazutun suspenzlaşdırılmış yerli alümosilikat Az-4 iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin gedişinə katalizatorun təsiri tədqiq edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Alınan nəticələrin analizi göstərir ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı katalizatorundan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, mazutun katalizatorsuz hidrokrekinqindən 46.6 % kütlə açıq rəngli neft məhsulları alınır. Sistemə 2.5% Az-4 katalizatoru əlavəsiylə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 7 %-ə qədər artaraq 53.04 % təşkil edir ki, bu zaman qazın, koksun və qalıq fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq 13-dən 10-a, 6.3-dən 5-ə və 34.1-dən 31.96 %-ə qədər azalır, benzinin çıxımı 16.2-dən 25.4%-ə qədər artır. Katalizator olaraq Ni

və Mo-lə modifikasiya edilmiş Az-4 istifadə edildikdə müəyyən edilmişdir ki, bu metalların ayrı-ayrılıqda Az-4 ilə modifikasiyaları ilə mazutun hidrokrekinqindən alınan açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı uyğun olaraq 56.9 və 57.9 % kütlə təşkil etmişdir. Bu metalların birgə modifikasiyasından alınan katalizatorun istifadəsi ilə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 60.0% kütlə təşkil edir. Bu zaman benzin fraksiyasının çıxımı katalizatorsuz aparılan təcrübə ilə müqayisədə 2 dəfə artaraq 32 % kütlə təşkil edir (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Mazutun hidrokrekinq prosesinə katalizatorun təsiri və prosesin material balansı

Göstəricilər	P-1.0MPa t-430°C katalizator- suz	P-1.0MPa t -430°C 2.5% Az-4	P-1.0 MPa t-430°C 2.5% Az-4 +Ni	P-1.0MPa t-430°C 2.5% Az-4 +Mo	P-1.0MPa t-430°C 2.5% Az-4 +Ni,Mo
Məhsulların çixımı, % küt:					
qaz C ₁ -C ₄	13	10	9	8	7
benzin q.b.-200 °C	16.2	25.74	23.5	22.6	32
fraksiya 200-360 °C	30.4	27.3	33.4	35.3	28
Σfraksiya <360 °C: % küt.	46.6	53.04	56.9	57.9	60.0
qalıq >360°C	34.1	31.96	29.6	29.8	29.0
koks	6.3	5.5	5.0	4.8	4.5

Cədvəl 3. Mazutun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan fraksiyaların keyfiyyət göstəriciləri

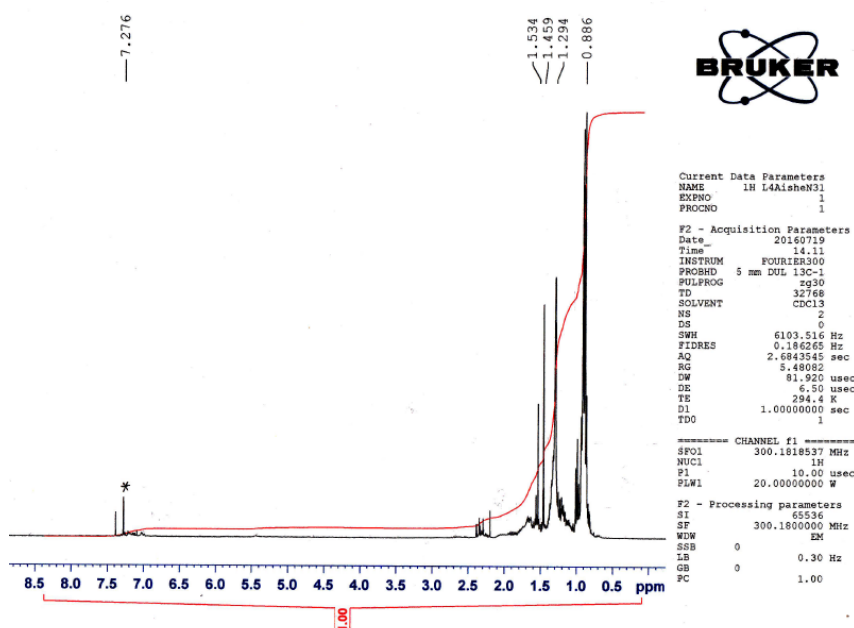
Göstəricilər	P-1.0 MPa t-430°C katalizatorsuz	P-1.0 MPa t-430°C 2.5 % Az-4	P-1.0 MPa t-430°C 2.5% Az-4 +Ni,Mo
Benzin fr.			
Sıxlığı 20°C, kq/m ³	725	712.8	708.2
Karbohidrogen tərkibi:			
Parafin	42.98	25.95	30.3
i-parafin	29.71	37.88	45.08
Olefin	12	10	6.4
Naften	6.51	19.1	12.02

Aromatik	8.8	7.07	6.3
Oktan ədədi (təd.üs.)	64	69	71.0
Kükürd, % küt.	0.1	0.0797	0.0512
Yod ədədi, q J ₂ /100 q	24.2	19.3	12.1
Donma temperaturu, °C	-60	-60	-60
Dizel fr.			
Sıxlığı 20°C, kq/m ³	856.2	0.8380	0.8367
Kinematik özlülüü, mm ² /s, 40 °C	3.3	2.5599	2.6087
Faktiki qatran, mq/100 ml	16	12	10
Kükürd, % küt.	0.3	0.18	0.12
Donma temperaturu, °C	-20	-25	-30

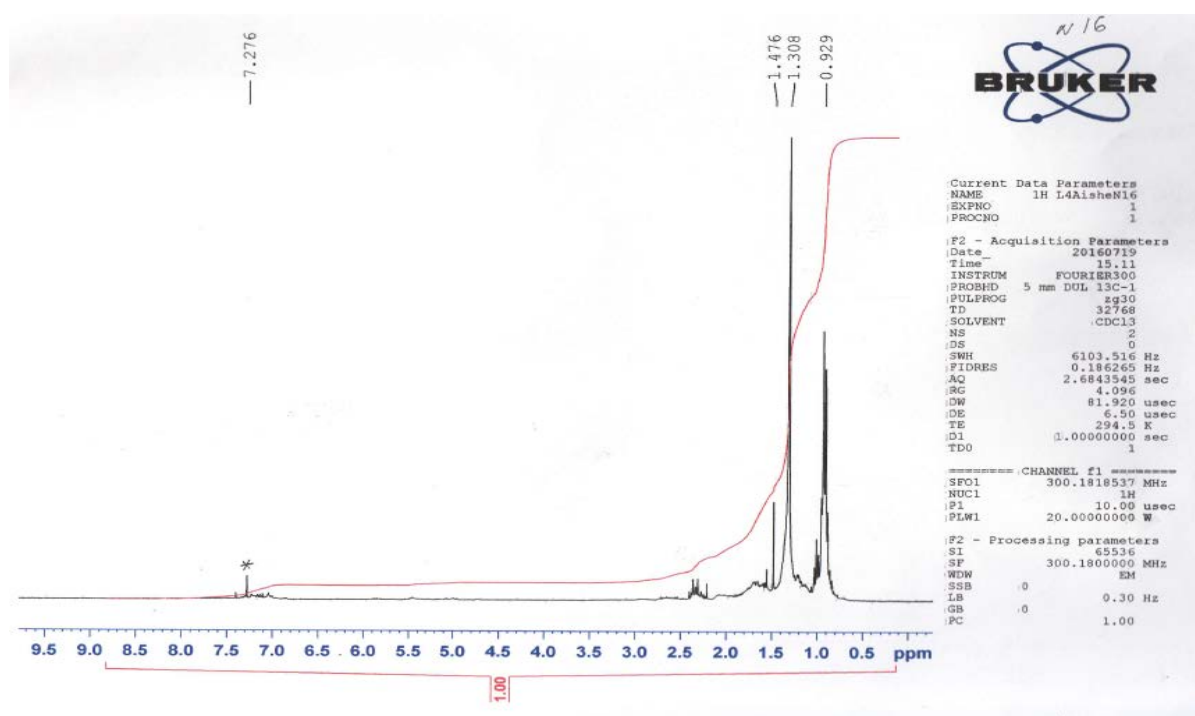
Cədvəl 3-dən görüldüyü kimi mazutun katalizatorsuz hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının karbohidrogen tərkibində n-parfinlərin miqdarı 42.98, izo-parafinlər 29.71, doymamış karbohidrogenlər 12% təşkil edir. Sistemə 2.5% Az-4 katalizatoru əlavə etdikdə hidrokrekinq prosesindən alınan benzinin tərkibində n-parfinlərin miqdarı 42.98 –dən 25.95%-ə qədər azalır, izo-parafinlərin miqdarı 29.71 %-dən 37.88-ə qədər artır. Hidrokrekinq prosesini Ni, Mo-lə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatoru ilə apardıqda isə izo-parafinlərin miqdarı 45.08 %-ə qədər artır, olefinlərin miqdarı 12%-dən 6%-ə qədər azalır, oktan ədədi 71 p təşkil edir. Benzin fraksiyasının tərkibində kükürdün miqdarı 0.1%-dən 0.05%-ə

qədər, dizel fraksiyasında 0.3%-dən 0.12-ə qədər azalır. Benzin fraksiyasının tərkibində izo-quruluşlu doymuş karbohidrogenlərin miqdarının artması, doymamış və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması Az-4 katalizatorunun keçid metalları (Ni, Mo) ilə modifikasiya edilməsi ilə izah oluna bilər. Başqa sözlə, keçid metallarının təsiri ilə hidrogenləşmə və izomerləşmə reaksiyalarının daha intensiv getməsi ehtimal olunur.

Mazutun Az-4 və Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin və dizel fraksiyalarının NMR üsulu ilə struktur xarakteristikaları təyin edilmişdir (şəkil 1-4, cədvəl 4-5).



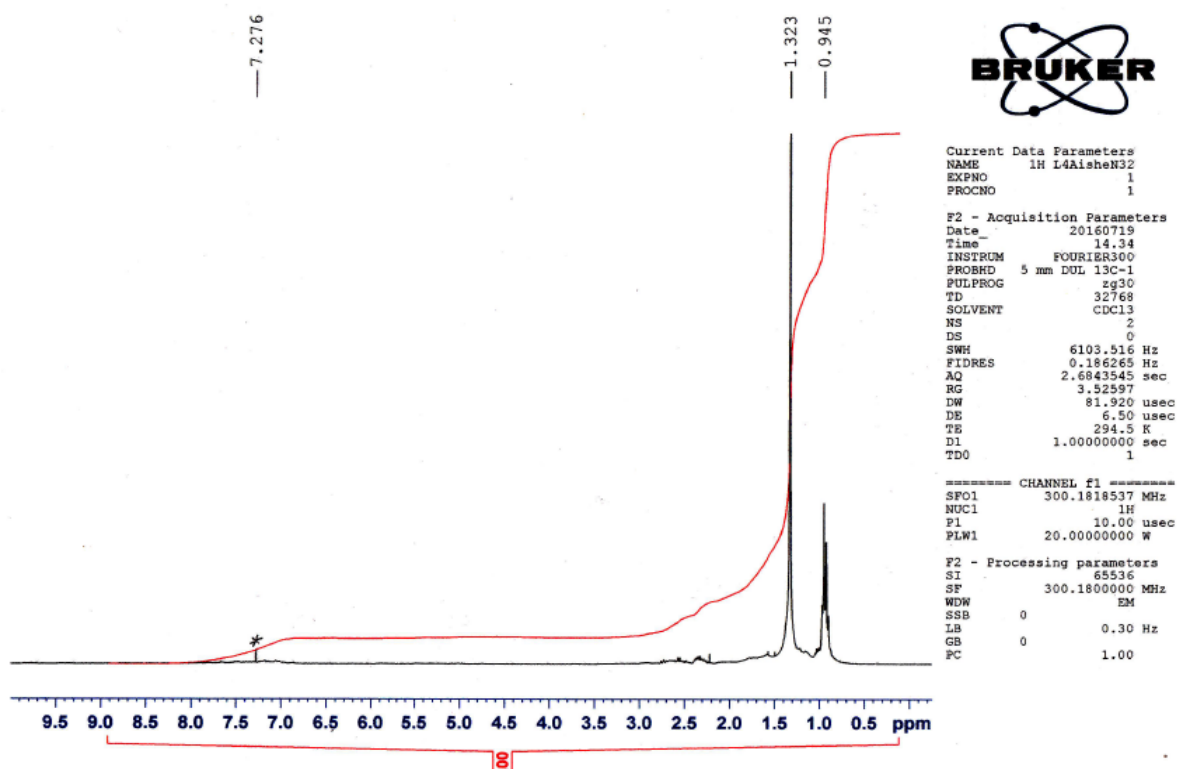
Şəkil 1. Mazutun Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının NMR spektri.



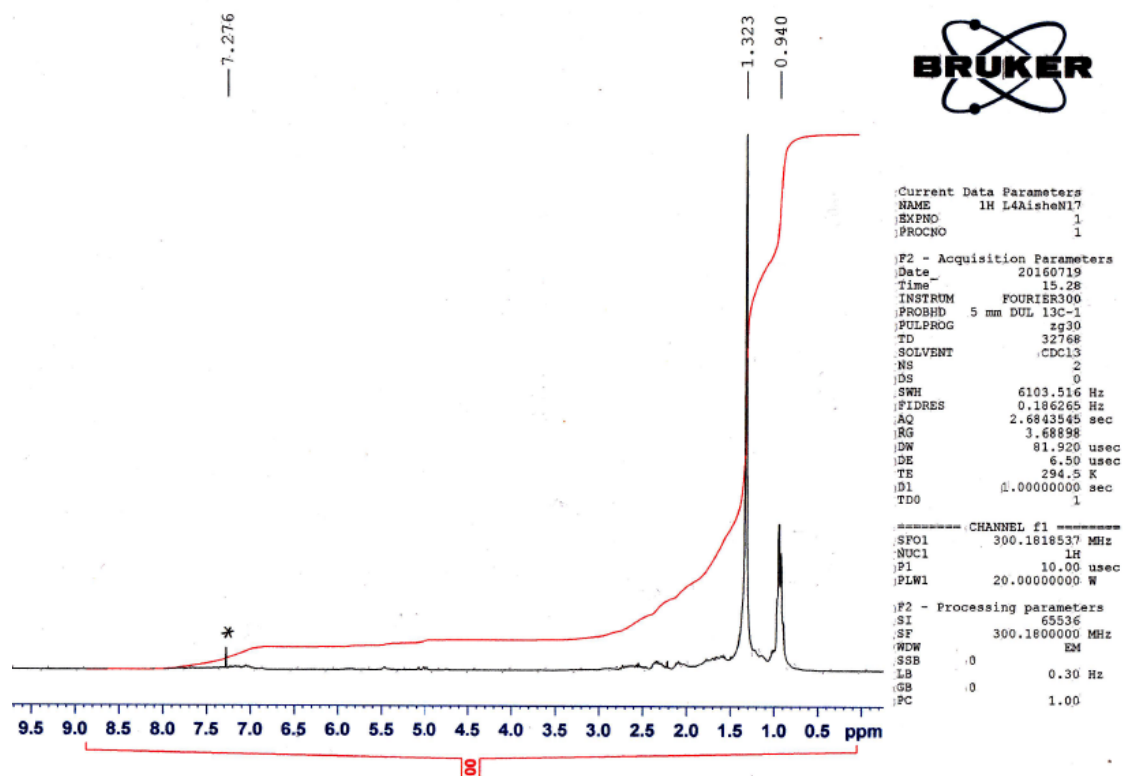
Şəkil 2. Mazutun Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının NMR spektri.

Cədvəl 4. Az-4 və Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə mazutun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının struktur xarakteristikası (NMR üsulu ilə)

Göstəricilər	$P_{H_2} = 1.0\text{MPa};$ $t = 440^\circ\text{C}$ 2.5 % Az-4	$P_{H_2} = 1.0\text{MPa};$ $t = 450^\circ\text{C}$ 2.5 % Az-4+Mo,Ni
Hidrogenin struktur qruplar üzrə paylanması, %		
H_{ar}	1.6	2.8
H_{ol}	0.8	1.2
H_{α}	4.1	8.8
Karbonhidrogen tərkibi, %:		
aromatik	5.5	10.6
doymamış	5.1	7.7
Naften-parafin	89.4	81.7
Oktan ədədi	65.5	67.2



Şəkil 3. Mazutun Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının NMR spektri.



Şəkil 4. Mazutun Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının NMR spektri.

Cədvəl 5. Az-4 və Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə mazutun hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının struktur xarakteristikası (NMR üsulu ilə)

Göstəricilər	$P_{H_2} = 1.0\text{MPa};$ $t = 440^\circ\text{C}$ 2.5 % Az-4	$P_{H_2} = 1.0\text{MPa};$ $t = 450^\circ\text{C}$ 2.5 % Az-4+Mo, Ni
Hidrogenin struktur qruplar üzrə paylanması, %		
H_{ar}	4.9	3.7
H_{ol}	0.4	1.6
H_{α}	8.1	10.5
Karbohidrogen tərkibi, %:		
aromatik	14.2	13.2
doymamış	2.6	10.1
Naften-parafin	83.2	76.7
Setan ədədi	53.7	54.0

Beləliklə, məqalədə suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli təbii alümosilikatdan istifadə etməklə mazutun hidrokrekinqi prosesi vasitəsilə 55-60% (kütlə) əlavə açıq rəngli neft məhsullarının alınması və neftin emalının dərinləşdirilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyası stabil olmaqla tərkibində aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarının aşağı olması ilə xarakterizə edilir. Onun oktan

ədədi tədqiqat üsulu ilə 67 p. təşkil edir. Benzin fraksiyası hidrotəmizlənmədən sonra komponent kimi və ya piroliz prosesinə xammal kimi istifadə edilə bilər. Dizel fraksiyası da tərkibində aromatik karbohidrogenlərin az olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da setan ədədinin 53-54 p. olmasına gətirib çıxarır. O da hidrogenlə təmizləmə prosesindən sonra dizel yanacağına komponent kimi istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

- Капустин В.М. О разработке проекта генеральной схемы развития нефтеперерабатывающей промышленности России до 2020 г. // Мир нефтепродуктов, 2011, № 4, с.36-42.
- Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.Я. и др. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России. // Мир нефтепродуктов, 2011, № 5, с.3-7.
- Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков. // Катализ в промышленности, 2007, № 4, с. 31-37
- Горлов Е.Г., Котов А.С., Горлова С.Е. Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в присутствии цеолитов и горючих сланцев. //Химия твердого топлива. 2009. № 1, с. 31-39.
- Котов А.С., Горлов Е.Г. Термолиз мазута и гудрона с активирующими добавками для получения светлых нефтяных фракций. //Химия твердого топлива. 2009, № 3, с. 30-36.
- Суворов Ю.П. Переработка тяжелых нефтяных остатков с использованием различных добавок. // Химия твердого топлива. 2006, № 6, с. 57-62.
- Жуков В.Ю., Якушин В.И., Капустин В.М., Семенов В.Н. «Установка гидрокрекинга T-Star ООО» Лукойл-Пермнефтеоргсинтез. // Химия и технология топлив и масел. 2009, № 1, с. 17.
- Muxtarova G.S. Qudronun modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin gedişinə temperaturun təsirinin tədqiqi. // Kimya problemləri. 2015(13), №1,s.108-111.

REFERENCES

1. Kapustin V.M. On project of petroleum-refining industry development in Russia till 2020. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*. 2011, no. 4, pp.36-42. (In Russian).
2. Havkin V.A., Vinokurov B.V., Guljaeva L.Ja. i dr. On deep petroleum refinery schemes in Russia and abroad. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*. 2011, no. 5, pp.3- 7. (In Russian).
3. Nefedov B.K.Modern technologies on petroleum residue refinery. *Kataliz v promyshlennosti - Catalysis in Industry*. 2007, no. 4, pp. 31-37. (In Russian).
4. Gorlov E.G., Kotov A.S., Gorlova S.E. Thermocatalytic refinery of petroleum residue in the presence of zeolites and shale oil. *Himiya tverdogo topliva - Solid Fuel Chemistry*. 2009. № 1. C. 31-39. (In Russian).
5. Kotov A.S., Gorlov E.G. Thermolysis of mazut and tar with activating additives for obtaining light petroluem fractions. *Himiya tverdogo topliva - Solid Fuel Chemistry*. 2009, no. 3, pp. 30-36. (In Russian).
6. Суворов Ю.П. Suvorov Yu.P. Refinement of heavy petroleum residue through the use of various additives. *Himiya tverdogo topliva - Solid Fuel Chemistry*. 2006, no. 6, pp. 57-62.
7. Жуков В.Ю., Якушин В.И., Капустин В.М., Семенов В.Н. Hydrocracker T-Star. *Himiya I tehnologiya topliv i masel - Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 2009, no. 1, p. 17.
8. Muktarova G.S. Research into influence of temperature on hydrocracking process of tar in the presence of modified halloysite. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2015, no.1, pp.108-111. (In Azerbaijan).

RESEARCH INTO MAZUT HYDROCRACKING IN THE PRESENCE OF SUSPENDED ALUMINOSILICATE CATALYST

G.S.Muktarova, A.B.Hasanova, H.T.Eyubova, H.C.Ibrahimov, V.M.Abbasov

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com*

The main results of mazut hydrocracking in the presence of superfine aluminosilicate catalyst and its modifications with transition metals (Ni, Mo) have been analyzed. It revealed that under optimal conditions (4300C, 1 MPa) the yield of light oil products is 46.6% mas. without using a catalyst. By adding 2.5% catalyst Az-4, the yield of light oil products rises up to 7% and comprises 53.0%. Using Az-4 modified by transition metals (Ni, Mo), the yield of light oil products rises to make up 60.0% mas. Note that obtained gasoline is characterized by fine chromacity, low content of aromatic and unsaturated hydrocarbons, 69 points MON in a pure form. Diesel fraction is also characterized by low content of aromatic hydrocarbons which defines its high cetane number of 53-54 points. The analysis of gasoline quality and diesel fractions shows that following the additional light hydro-treatment the obtained products can be recommended as commodity fuels of high quality.

Keywords: *hydrocracking, mazut, aluminosilicate catalyst, transition metals, temperature, gasoline, diesel fraction.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ СУСПЕНДИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Г.С.Мухтарова, А.Б.Гасанова, Х.Т.Эюбова, Х.Д.Ибрагимов, В.М.Аббасов

*Институт нефтехимических процессов им акад.Ю.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com*

Рассмотрены основные результаты гидрокрекинга мазута в присутствии высокодисперсного алюмосиликатного катализатора и его модификаций с переходными металлами (Ni, Mo). Показано, что при оптимальных условиях (430⁰С, 1 МПа) без использования катализатора выход светлых нефтепродуктов составляет 46.6 % мас.. При добавлении 2.5 % катализатора Az-4 выход светлых нефтепродуктов увеличивается до 7 % и составляет 53.0 %. С использованием модифицированного переходными металлами (Ni, Mo) Az-4 катализатора выход светлых нефтепродуктов увеличивается и составляет 60.0 % мас.

Ключевые слова: *гидрокрекинг, мазут, алюмосиликат, переходные металлы, температура, бензиновая фракция, дизельная фракция.*

Redaksiyaya daxil olub 29.03.2017.