

UOT 665.664.2.665.633.7

KATALİTİK KREKİNG BENZİNİNİN HİDROADSORBSİYA ÜSULU İLƏ KÜKÜRDDƏN TƏMİZLƏNMƏSİ PROSESİNİN TƏDQİQİ**G.S.Muxtarova, Z.A.Qasımova, N.X.Əfəndiyeva, X.T.Eyyubova,
H.C.İbrahimov, M.İ.Rüstəmov**

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

Məqalədə katalitik kreking benzininin Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroabsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinin nəticələri verilmişdir. Hidrotəmizləmə prosesi üçün optimal rejim parametrləri (temperatur - 270 °C, təzyiq – 2.5 MPa, həcmi sürət 1.0 s^{-1}) müəyyən edilmişdir. Göstərilir ki, adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizləmə nəticəsində benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 120 ppm-dən 12-15 ppm-ə qədər azalır, benzinin keyfiyyəti yaxşılaşmaqla oktan ədədi 1punkta qədər artır.

Açar sözlər: hidrotəmizləmə, hidroabsorbsiya, bentonit, katalitik kreking benzini, oktan ədədi, kükürdün miqdarı.

Dünya neft emalı sənayesinin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri yeni yüksək effektiv 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 məsələlərini katalitik kreking, visbkraking, koklaşma kimi təkrar emal proseslərindən alınan fraksiyaların yeni emal metodlarının işlənilib hazırlanması və istifadəsi vasitəsilə həll etmək olar. Dünya praktikası göstərir ki, benzin fondunda katalitik kreking benzini olmadan (benzolun və cəmi aromatanın miqdarına görə) perspektiv normalara cavab verən çoxtonnajlı yüksək keyfiyyətli avtomobil benzini almaq mümkün deyil.

Katalitik kreking benzini ümumi benzin fondunun əsas baza komponentlərindən biridir. Ona görə də onun keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması xüsusilə aktualdır. Katalitik kreking benzininin tərkibində benzol 0.6-0.7%, aromatik karbohidrogenlər 25-30%, doymamış karbohidrogenlər 17-20% təşkil edir. Katalitik kreking prosesinin xammalı ağır fraksiya (vakuum qazoylu) olduğundan alınan benzinin tərkibində kükürdün miqdarı çox olur. Əmtəə benzinlərində olan kükürdün 90 %-i katalitik kreking benzinin

hesabına olur. Bundan əlavə doymamış karbohidrogenlərin olması benzinin stabilliyini azaldır [1].

Katalitik kreking benzinlərinin 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 SCANLinq, 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 kreking benzininin dərin təmizlənməsini (kükürdün miqdarının 0.21% kütlədən 0.005% kütləyə qədər azalması ilə) təmin edir [2].

Son illərdə adsorbsiya üsulu ilə kükürddən təmizlənmə prosesləri işlənilib 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 NEZ-də 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 Ferndel 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 Institute) məlumatlarına görə benzinin kükürdsüzləşdirilməsi üçün hidrogen atmosferində 400°C temperaturda metal oksidi üzərində kükürdün adsorbsiyasına əsaslanan TREND prosesi işlənilib 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].

Məqalədə katalitik krekinq benzininin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədilə onun Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində

hidroadsorbsiya prosesi vasitəsilə kükürddən təmizlənməsi işlənilib hazırlanmışdır.

Təbii bentonitin sorbsiya həcmi 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].

Katalitik krekinq benzininin hidroadsorbsiya üsulu vasitəsilə kükürddən təmizlənməsi prosesi axar tipli Macar qurğusunda 240-300 °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 Q-43-107 katalitik krekinq qurğusundan götürülmüş benzin fraksiyası istifadə edilmişdir.

Cədvəl 1. Katalitik krekinq benzininin keyfiyyət göstəriciləri

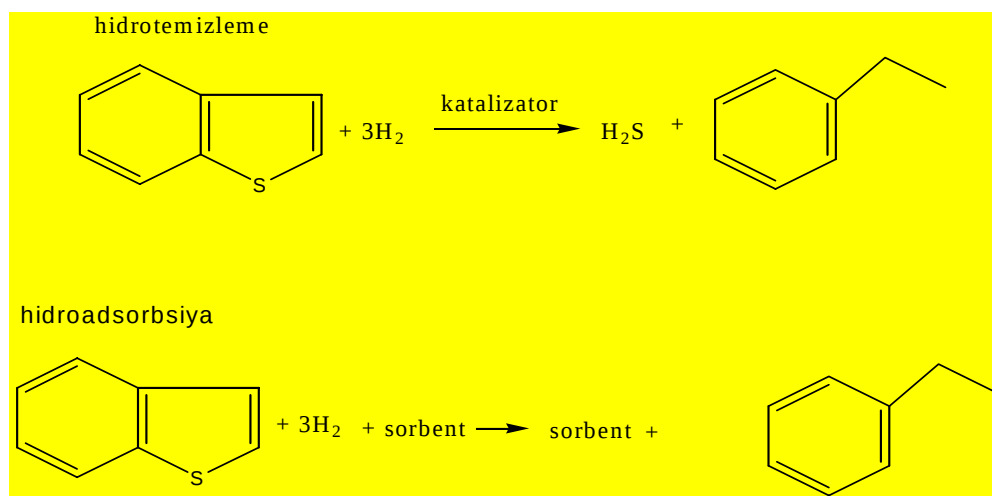
Göstəricilər	Katalitik krekinq benzini
Sıxlığı 20 °C-də, kq/m ³	742
Fr. tərkibi, °C	
q.b.	42
10 %	58
20 %	78
30 %	94
40 %	106
50 %	118
60 %	132
70 %	150
80 %	168
90 %	194
q.s.	201-205

qovulur	97 %
Karbohidrogen tərkibi, % küt.	
olefinlər	19.02
parafinlər	5.08
i-parafinlər	38
aromatika	30.8
o cümlədən benzol	0.792
naftenlər	7.1
Oktan ədədi təmiz halda	
motor üsulu ilə	79.5
tədqiqat üsulu ilə	90.0
Molekul çəkisi	94
Kükürdün miqdarı, % küt.	0.012

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

HidroadSORBSİYA prosesində təmizləmə H_2 -nin iştirakı ilə gedir, ancaq sərbəst H_2S əmələ gəlmir, kükürd sorbentə hopur (çökür). Ənənəvi hidrotəmizləmə ilə yeni hidroadSORBSİYA üsulu vasitəsilə təmizlənmənin müqayisəsi şəkildə göstərilmişdir. C-H rabitələrinin qırılmasını nəzərə almasaq molekulun karbohidrogen hissəsi praktiki olaraq toxunulmaz 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 ilə alınan məhsulda kükürdün miqdarını 10-15 ppm-ə qədər (10-15 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]. Katalitik krekinq benzininin hidrotəmizlənməsinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.



Cədvəl 2.Katalitik krekinq benzininin adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinin nəticələri (P=25 atm, H₂=150 ml/s, V=1s¹)

	Bentonit + NH ₄ Cl + Ni		
	240 °C	270 °C	300 °C
Sıxlığı 20 °C-də, kq/m ³	0.7406	0.7410	0.7301
Fr. tərkibi, °C:			
q.b.	59	60	59
10 %	73	75	71
20 %	81	87	81
30 %	91	107	103
40 %	101	111	109
50 %	117	127	121
60 %	123	149	139
70 %	147	167	164
80 %	161	187	180
90 %	183	201	195
q.c.	209	223	215
Yod ədədi, q J ₂ /100 q məhsul	14.8	13	11
Sulfolaşan karbohidrogenlərin miqdarı, % həc	38	37	36
Karbohidrogen tərkibi:			
parafinlər	5.991	5.969	4.906
i-parafinlər	45.663	46.214	49.763
olefinlər	7.963	7.718	6.652
naftenlər	10.487	10.234	9.336
aromatika	29.896	29.864	29.343
o cümlədən benzol	0.619	0.448	0.000
Oktan ədədi təmiz halda			
motor üsulu ilə	80.5	80.7	80.7
tədqiqat üsulu ilə	87.43	87.44	87.48
Kükürd, ppm	16	12	15

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu ilə təmizləmədə temperaturun 240°C-dən 270 °C-yə yüksəlməsi ilə katalitik krekinq benzininin tərkibində kükürdün miqdarı 16 ppm-dən 12 ppm-ə qədər azalır. Yəni kükürdsüzləşmə əvvəl artır. Temperaturun sonrakı 300°C-yə yüksəlməsində kükürdün miqdarı 12 ppm-dən 15 ppm-ə qədər artır. Bu onunla əlaqədardır ki, temperaturun yüksəlməsi mayenin molekullarının adsorbentin mikroməsələrinə keçməsinə müsbət təsir edir (sürətləndirir).

Lakin, temperaturun sonrakı artımı desorbsiya prosesinə səbəb olur.

Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidrotəmizlənmədən sonra benzinin 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 olunmuş bentonit üzərində, 270°C temperaturda, 0.5-1.5 s⁻¹ həcmi sürətdə tədqiq məsinə həcmi sürətin təsiri Ni ilə modifikasiya edilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. Katalitik kreking benzininin adsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinə həcmi sürətin təsiri (P=25 atm, T= 270⁰ C, H₂=150 ml/s)

Göstəricilər	Bentonit + Ni		
	0.5 s ⁻¹	1.0 s ⁻¹	1.5 s ⁻¹
Sıxlığı 20 °C-də, kq/m ³	0.7410	0.7555	0.7460
Fr. tərkibi, °C:			
q.b.	61	60	59
10 %	73	75	75
20 %	90	87	87
30 %	107	107	109
40 %	117	111	113
50 %	123	127	126
60 %	147	149	143
70 %	163	167	165
80 %	179	187	180
90 %	197	201	193
q.s.	221	223	217
Yod ədədi, q J ₂ /100 q məhsul	21	13	15
Sulfolaşan karbohidrogenlərin miqdarı, % həc	40	37	39
Oktan ədədi təmiz halda			
motor üsulu ilə	80	80.7	80.4
tədqiqat üsulu ilə	86.01	87.43	87.35
Kükürd, ppm	20	12	16

Müəyyən edilmişdir ki, həcmi sürət 0.5 s⁻¹-dən 1 s⁻¹-ə qədər artdıqda katalitik kreking benzininin kükürdsüzləşməsi artır. Kükürdün miqdarı 20 ppm-dən 12 ppm-ə qədər azalır. Həcmi sürətin sonrakı 1.5 s⁻¹ artımında isə kükürdsüzləşmə azalır. Kükürdün miqdarı 12 ppm-dən 16 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, katalitik kreking benzininin Ni ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu vasitəsilə hidrotəmizləmə prosesini 270 °C temperaturda, 1 s⁻¹ həcmi sürətdə aparılması məqsəduyğundur. Bu zaman normal quruluşlu doymamış karbohidrogenlər doymamış karbohidrogenlər parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarına məruz qalırlar. Aromatik karbohidrogenlər çox az hidrogenləşir. Benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 120 ppm-dən 12-15 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. Двинин В.А. Возможные сценарии модернизации НПЗ с получением высококачественных топлив. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 3. С.12-22.
3. Дж. Вандер Лаан, Э.Л. Сугруз, Г. Додуэлл и П.Ф. Мейер. Уменьшение содержания серы в продуктах ККФ. // Нефтегазовые технологии. 2006. № 6. С.75.
4. Ван Лионьсуюе, 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. 25.
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. 45.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОТ СЕРЫ МЕТОДОМ ГИДРОАДСОРБЦИИ

Г.С.Мухтарова, З.А.Гасимова, Н.Х.Эфендиева, Х.Т.Эюбова, Х.Д.Ибрагимов, М.И.Рустамов

Рассмотрены основные результаты гидроочистки бензина каталитического крекинга от серы методом гидроадсорбции на бентоните, модифицированным никелем. Были выявлены оптимальные режимные параметры (температура - 270°C, давление - 2.5 МПа, объемная скорость - 1 ч⁻¹) для процесса. Показано, что в результате гидроочистки содержание серы в составе бензина уменьшается от 120 ppm до 12-15 ppm и с улучшением качества бензина каталитического крекинга октановое число увеличивается на 1 п.

Ключевые слова: гидроочистка бензина, гидроадсорбция, бентонит, каталитический крекинг, октановое число, содержание серы.

RESEARCH INTO PURIFICATION OF CATALYTIC CRACKING GASOLINE FROM SULFUR BY MEANS OF HYDROADSORPTION

**G.S.Muxtarova, Z.A.Qasimova, N.Kh.Efəndiyeva, Kh.T.Eyubova,
H.J.İbrahimov, M.İ.Rustamov**

The article presents principal results of hydro-treatment of catalytic cracking gasoline from sulfur by means of hydro-adsorption on nickel-modified bentonite. Optimal regime parameters for hydro-treatment (temperature- 270°C, pressure- 2,5 MPa, space velocity- 1 h⁻¹) have been established. It revealed that due to the hydro-adsorption process the sulfur content in gasoline drops from 120 ppm to 12-15 ppm and as in the quality of catalytic cracking gasoline improves the octane number rises by 1.

Keywords: hydro-treatment, hydro-adsorption, bentonite, catalytic cracking, octane number, sulfur content.

Redaksiyaya daxil olub 16.01.2013.