

# Katalitik krekinq prosesindən alınan quru qazın etilen-polietilen istehsalı üçün xammal kimi hazırlanması

R.H. İbrahimov, t.e.n.,

H.İ. Abadzadə, t.e.n.,

R.Ö. Məcidov

H.Əliyev adına Neft Emalı Zavodu

e-mail: [ramin.mecidov@socar.az](mailto:ramin.mecidov@socar.az)

**Açar sözlər:** katalitik krekinq, quru qaz, adsorbent, MDEA məhlulu, qələvi məhlulu.

**Получение сухого газа, используемого в качестве сырья для производства этилен-полиэтилена, в процессе каталитического крекинга**

Р.Г. Ибрагимов, к.т.н., Х.И. Абадзе, к.т.н., Р.О. Меджидов  
НПЗ имени Г. Алиева

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, сухой газ, адсорбент, раствор МДЭА, щелочной раствор.

Исследована и проанализирована эффективность процесса очистки сухого газа, получаемого на комбинированной установке каталитического крекинга типа Г-43-107М и являющегося сырьем завода "Этилен-Полиэтилен" ПО "Азерикимия" от содержащихся в нем  $H_2S$  и  $CO_2$ .

Определено, что очистка сухого газа щелочным раствором совместно с МДЭА по технологическим и экономическим показателям намного продуктивнее, чем только щелочным раствором. Так, себестоимость очистки сухого газа щелочным раствором совместно с МДЭА в 4–5 раз ниже, чем себестоимость очистки сухого газа только щелочным раствором.

**Obtainment of dry gas used as raw for ethylene-polyethylene production in catalytic cracking process**

R.G. Ibrahimov, Can.in Tec. Sc.,  
Kh.I. Abadzadeh, Can.in Tec. Sc., R.O. Majidov  
Oil Refinery named after H.Aliyev

**Keywords:** catalytic cracking, dry gas, adsorbent, МДЭА solution, alkali solution.

The efficiency of purification process of dry gas obtained on Г-43-107М type combined catalytic cracking unit serving as a raw of "Ethylene-Polyethylene" plant of "Azərbaycan Neft Kimyası" PU from contained in it  $H_2S$  and  $CO_2$  has been studied and analyzed.

It was defined that the purification of dry gas via alkali solution together with МДЭА by its technological and economic indexes is much more productive than only via alkali solution. Thus, the production cost of dry gas purification with alkali solution together with МДЭА is for 4-5 times lower than that of only with alkali solution.

Neft-kimya sənayesini müxtəlif proseslərdən alınan kiçikmolekullu olefin karbohidrogenlərsiz (KH) təsəvvür etmək çox çətindir. Kiçikmolekullu olefinlərin istehsalı neft emalı və neft-kimya sənayeləri arasında olan yeganə keçid sahədir. Müxtəlif adda neft-kimya məhsullarının istehsalında xammal kimi istifadə olunan etilen, propilen və s. kimi olefin KH-ləri sənaye miqyasında daha çox katalitik krekinq qurğusunda alınır. Respublikamızda Heydər Əliyev adına Neft Emalı Zavodunda (NEZ) fəaliyyət göstərən Г-43-107М kombinəli katalitik krekinq qurğusu ölkəmizin yüksək oktanlı benzin komponentinə olan tələbatını ödəyən əsas istehsalat sahəsidir. Əsas təyinatı ED-AVQ-6 atmosfer-vakuu qurğusunda alınan vakuu distillatından (fraksiya 350–550 °C) yüksək oktanlı benzin komponentinin istehsalı olsa da prosesdən yüngül və ağır fleqma ilə yanaşı, yüksək miqdarda  $C_2-C_4$  fraksiyaları ilə bərabər yüngül KH qazları ( $C_1-C_2$ ) da alınır və onun miqdarı xammala görə 3,0–6,0 % təşkil edir. Bu da hazırda "Azərbaycan Neft Kimyası" İB-də fəaliyyət göstərən "Etilen-Polietilen" zavodu üçün əsas xammal mənbəyi hesab edilir.

Katalitik krekinq qurğusunda alınan quru qazın komponent tərkibi aşağıda verilmişdir:

Komponent tərkibi	% kütlə
$O_2$ .....	0.0008
$N_2$ .....	0.0032
$CO_2$ .....	0.0240
Metan.....	26.56
Etilen.....	35.0
Etan.....	20.09
Propilen.....	8.08
Propan.....	1.742
izo-butan.....	2.24
izo-butilen+buten-1.....	0.95

n-butan.....	0.83
tr-butilen.....	0.46
sis-butilen.....	0.37
3-metil buten-1.....	0.02
izo-pentan.....	1.61
Penten-1.....	0.03
2-metil buten-1.....	0.06
n-pentan.....	0.10
tr-penten-2.....	0.07
sis-penten-2.....	0.04
2-metilbuten-2.....	0.10
C <sub>6</sub> .....	0.02
H <sub>2</sub> S.....	1.6
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup> .....	0.975
Suyun miqdarı, q/m <sup>3</sup> .....	0.432-0.440

1993-cü ildə istismara verilmiş Г-43-107M kombinəli katalitik krekinq qurğusunda alınan quru qaz 2014-cü ilədək zavodun texnoloji sobalarında yanacaq kimi istifadə olunub.

Verilənlərdən görüldüyü kimi, alınan qazın tərkibində etilenin miqdarı 35 % kütlə təşkil edir ki, bu da digər KH-lərin miqdarı ilə müqayisədə xeyli yüksəkdir.

Quru qazın tərkibindəki etilen "Azərikimya" İB-nin EP-300 qurğusunda polietilen istehsalı üçün çox qiymətli xammal sayılır. EP-300 qurğusunda xammal kimi istifadə olunan qazın tərkibinin etilənlə zəngin olması alınan polietilenin maya dəyərini dəfələrlə azaldır və qurğunun gəlirlərini nəzərəcarpacaq dərəcədə artırır. Bu qurğuda eyni zamanda xammal kimi maye qazlar (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) və hidrotəmizlənmiş benzindən istifadə edilir. Etilen alınması üçün həmin xammalların piroliz sobalarında yüksək temperaturda qızdırılmaqla parçalanması tələb olunur. Bu da əmtəə məhsulu olan polietilen istehsalının maya dəyəri və istehsal xərclərinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

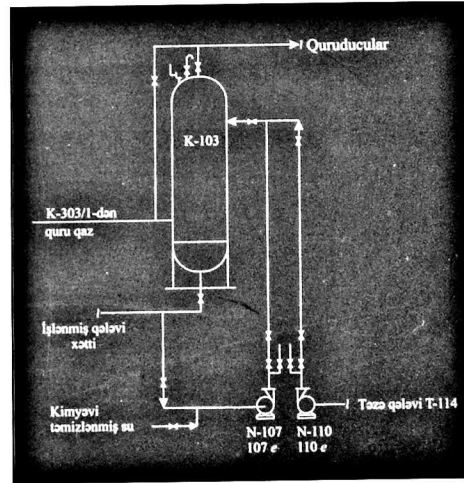
2014-cü ildə Heydər Əliyev adına NEZ-in texniki şurasının qərarına əsasən katalitik krekinq qurğusunda alınan yüngül KH qazlarının boru kəməri vasitəsilə "Azərikimya" İB-nin EP-300 qurğusuna xammal kimi verilməsi təmin edilmişdir.

Lakin bu qazların EP-300 qurğusuna birbaşa verilməsi bir sıra çətinliklərlə qarşılaşır. Belə ki, qazın tərkibindəki H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub> qazları EP-300 qurğusunun reaktorlarında olan palladium tərkibli katalizatorun zəhərlənməsinə səbəb olur. Ona görə də reaktorlara verilən qazın tərkibindəki H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin miqdarı 100 ppm-dən çox olmamalıdır.

Karbohidrogen qazlarının tərkibində olan kiçikmolekullu merkaptanların H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin qələvi məhlulu, xüsusilə də natrium hidrosidlə (NaOH) təmizlənməsi məlumdur. Adətən təmiz-

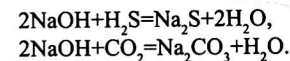
ləmə proseslərində qələvi məhlul kimi NaOH və natrium karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qarışığından istifadə olunur. Onu da qeyd edək ki, qələvi məhlulunun tərkibində Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ün olması qazların tərkibindəki H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin təmizlənmə effektivliyinə o qədər də təsir etmir. Lakin qələvi məhlulunda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ün konsentrasiyası artdıqca qazların merkaptanlardan təmizlənmə dərəcəsi aşağı düşür.

Məqalədə katalitik krekinq qurğusunda alınan yüngül KH qazlarının tərkibindən H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin qələvi məhlulu ilə təmizlənməsi prosesinin tədqiqi verilmişdir. Prosesin texnoloji sxemi işlənilib hazırlanaraq sənayedə tətbiq edilmişdir (şəkil 1).

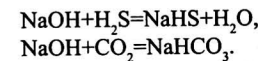


Şəkil 1. Quru qazın qələvi məhlulu ilə təmizlənməsinin texnoloji sxemi

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində quru qazın tərkibindən zərərli H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin təmizlənməsi üçün istifadə olunan qələvinin sərf norması işlənilib hazırlanmışdır. Nəticədə hər 1000 m<sup>3</sup> qaza 70 kq 100 %-li qələvi (NaOH) sərfi təyin edilmişdir. Quru qazın təmizlənməsinin texnoloji sxemində əsasən qurğunun adsorbsiya və qazfraksiyalaşdırma bölməsində olan K-303/1 adsorberinin yuxarısından 35–38 °C temperaturda xaric olan qaz K-103 kolonunun aşağısına verilir. Quru qazın tərkibindən H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin təmizlənməsi üçün 15 %-li qələvi məhlulu K-103 kolonunun yuxarı hissəsinə ötürülür. Qazın tərkibində olan lazımsız komponentlərin qələvi ilə təmizlənmə reaksiyaları aşağıdakı kimidir:



Kimyəvi reaksiyalar nəticəsində quru qazın tərkibindəki H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub> uyğun olaraq sulfid və karbonat duzlarına çevrilir, sistemdən kənarlaşdırılır. Adsorbent kimi istifadə olunan məhlulda qələvinin qatılığı yüksəldikcə kimyəvi reaksiyalar nəticəsində alınan duzların kolonun daxili tərtibatları-boşqabları səthinə çökməsi baş verir. Nəticədə kolonun işçi həcmi, boşqablarda qaz-mayə kontaktının intensivliyi pozulur, avadanlıqların korroziyası sürətlənir, həmçinin mexaniki qarışıqlar boşqabların səthi ilə bərabər süzəclərə və s. yerlərə çökərək, sistemin normal işini pozur. Bu səbəbdən kolonu tez-tez dayandırır çöküntülərdən təmizləmək lazımdır. Duz çöküntüsünün qarşısını almaq üçün texnoloji prosesi elə aparmaq lazımdır ki, duzların çökməsi deyil suda həll olması baş versin. Bu məqsədlə qələvinin konsentrasiyasının aşağı düşməsi üçün adsorberə qələvi ilə birlikdə kimyəvi təmizlənmə su verilir. Bu zaman reaksiya həcmində qələvinin qatılığının azalması hesabına NaHS və NaHCO<sub>3</sub> əmələ gəlir, alınan turş duzlar su ilə asanlıqla yuyularaq sistemdən çıxarılır:



K-103 kolonunda su və qələvi məhlulu ilə təmizlənmədən alınan quru qazın kimyəvi tərkibi aşağıda verilmişdir:

Komponent tərkibi	% kütlə
O <sub>2</sub> .....	0.0008
N <sub>2</sub> .....	0.0032
CO <sub>2</sub> .....	0.015
Metan.....	26.684
Etilen.....	35.495
Etan.....	20.337
Propilen.....	8.11
İzo-butan.....	1.812
İzo-butilen+buten-1.....	2.372
n-butan.....	1.05
tr-butilen.....	0.93
sis-butilen.....	0.56
3-metil buten-1.....	0.47
izo-pentan.....	0.02
Penten-1.....	1.71
Penten-1.....	0.03
2-metil buten-1.....	0.06
n-pentan.....	0.10
tr-penten-2.....	0.07
sis-penten-2.....	0.04
2-metilbuten-2.....	0.10
C <sub>6</sub> .....	0.02
H <sub>2</sub> S.....	0.01
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup> .....	0.965
Suyun miqdarı, q/m <sup>3</sup> .....	0.432-0.440

Göstəricilərdən məlum olur ki, texnoloji prosesdən alınan quru qazın tərkibindəki H<sub>2</sub>S-in miqdarı 1.6-dan 0.01 %-ə, CO<sub>2</sub>-nin miqdarı isə müvafiq olaraq 0.024-dən 0.015 %-ə qədər aşağı düşmüşdür.

Qaz kəmərlərində hidratların əmələ gəlməsi son dərəcə aktual problemdir.

K-103 kolonun yuxarısından quru qazla 0.04 % su qarışığı xaric olur. Bu isə soyuq hava şəraitində, yəni ətraf mühitin temperaturu 0 °C-yə düşdükdə nəql olunan zaman magistral boru xətlərində hidratlar əmələ gətirir. Preslənmiş qar və ya buza oxşar ağ kristal şəklində olan hidratlar (CH<sub>4</sub>x6H<sub>2</sub>O; CH<sub>4</sub>x7H<sub>2</sub>O; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>x7H<sub>2</sub>O) nəql zamanı boru kəmərinə tıxayaraq onun istismarını və kompressorların işini çətinləşdirir, nəticədə magistral boru xətlərində qazın intensiv nəqlinə maneə yaradaraq qazaya səbəb olur.

Hidratların yaranmasının qarşısının alınması məqsədilə sənaye praktikasında müxtəlif üsullar vardır. Bəzi sənaye müəssisələrində qazların soyuq hava şəraitində nəqli üçün onların tərkibinə fasiləsiz olaraq müəyyən edilmiş miqdarda inhibitor əlavə olunur [1]. Digər tərəfdən, qazların tərkibindəki nəmlik adsorberlərdə sintetik seolitlər vasitəsilə adsorbsiya olunaraq qurudulur. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, quru qaz qələvi ilə təmizləndikdən sonra tərkibindəki nəmlik adsorberlərdə qurudulub istehlakçılara çatdırılır. Adsorbsiya üsulu ilə qazların qurudulması prosesi adsorbsiya (udulma) və desorbsiya (regenerasiya) olmaqla, iki mərhələdən ibarətdir. Qələviləşmə prosesindən sonra qaz 400–450 ppm nəmlikdə adsorbsiya rejimində işləyən T-121 və ya T-122 adsorberlərindən birinə yuxarıdan daxil olur. Adsorbent yüngül polimerizasiya olunan KH qazlarının qurudulması üçün xüsusi hazırlanmış seolit markasıdır. Onun məsələlərinin ölçüsü 3A olduğuna görə, əsasən su molekullarını adsorbsiya edir və qaz qarışığının digər komponentlərinin adsorbsiyasını minimuma endirir. Adsorberin çıxışında quru qazın tərkibində nəmliyin miqdarı 100 ppm-ə qədər olduqda qaz digər adsorberə yönəldilir və doymuş adsorbentin regenerasiyasına başlanılır. Regenerasiya prosesi 96 saat ərzində aparılır. Adsorberlərdə qurudulan qazın tərkibi aşağıdakı kimidir:

Komponent tərkibi	% kütlə
O <sub>2</sub> .....	0.0008
N <sub>2</sub> .....	0.0032
CO <sub>2</sub> .....	0.015
Metan.....	26.684
Etilen.....	35.495
Etan.....	20.337

Propilen.....	8.11
Propan.....	1.813
izo-butan.....	2.372
izo-butilen+buten-1.....	1.05
n-butan.....	0.93
tr-butilen.....	0.56
sis-butilen.....	0.47
3-metil buten-1.....	0.02
izo-pentan.....	1.71
Penten-1.....	0.03
2-metil buten-1.....	0.06
n-pentan.....	0.10
tr-penten-2.....	0.07
sis-penten-2.....	0.04
2-metilbuten-2.....	0.10
C <sub>6</sub> .....	0.02
H <sub>2</sub> S.....	0.01
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup> .....	0.975
Suyun miqdarı, q/m <sup>3</sup> .....	-

Alınan nəticələrdən aydın görünür ki, quru qazın tərkibindəki su adsorberlərdə adsorbsiya olunaraq tamamilə qurudulmuşdur.

Qazların H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-dən təmizləmə proseslərində istifadə edilən geniş yayılmış aminlər aşağıdakılardır: monoetanolin (MEA), dietanolin (DEA), trietanolin (TEA), diqlkolamin (DQA), diizopropanolin (DİPA), metildietanolin (MDEA). Hal-hazırda qədər sənaye qurğularında turş qazların təmizlənməsində əsasən MEA və DEA adsorbentlərindən istifadə olunurdu. Lakin son illərdə MEA-nın daha səmərəli adsorbent MDEA ilə əvəzlənməsi müşahidə edilir [2].

Quru qazın qələvi ilə təmizlənməsi prosesinin müsbət tərəfi ilə yanaşı onu iqtisadi cəhətdən səmərəsiz edən tərəfləri də vardır. Belə ki, adsorbsiya zamanı qələvinin yüksək miqdarda istifadəsi və onun regenerasiya olunmaması bu prosesin yalnız qələvi məhlulu ilə aparılmasını iqtisadi cəhətdən əlverişsiz edir. Həmçinin təmizlənmə qə-

zın tərkibində olan turş komponentlər, xüsusilə də H<sub>2</sub>S onun istehlak xassələrinə mənfi təsir göstərir. Qeyd edilən turş komponentlərin əsasən də H<sub>2</sub>S-in miqdarının tələb olunan səviyyəyə qədər azaldılması üçün əvvəl quru qazı MDEA məhlulu ilə və daha sonra qazın tərkibindəki CO<sub>2</sub>-nin miqdarının azaldılması məqsədilə qələvi məhlulla təmizlənməsinin texnoloji sxemi işlənilib hazırlanaraq, Heydər Əliyev adına NEZ-də tətbiq olunmuşdur. Quru qazın MDEA məhlulu ilə təmizlənməsi zamanı doymuş amin məhlulu regenerasiya olunduğu üçün iqtisadi cəhətdən səmərəlidir [3].

Şəkil 2-də göstərilmiş texnoloji sxem əsasən katalitik krekinq prosesindən alınan quru qaz K-303/1 adsorberində maye fazadan ayrıldıqdan sonra K-104 kondensat ayırıcı tutumuna ötürülür. Burada quru qazın maye KH-lərdən ayrılması prosesi baş verir. Kondensatdan ayrılan qaz kolonun yuxarisından xaric olur və tərkibindəki H<sub>2</sub>S və CO<sub>2</sub>-nin MDEA məhlulu ilə təmizlənməsi üçün K-103 adsorberinin aşağısına ötürülür. Təmizlənməmiş qaz kolonun yuxarisından çıxaraq digər K-105 adsorberinə verilir. Burada quru qaz bir daha turş komponentlərdən qələvi məhlulu ilə təmizlənərək, kondensat ayırıcı separatora verilir. Məlumdur ki həm qələvi, həm də MDEA məhlulu ilə təmizlənmə zamanı quru qazın tərkibində müəyyən miqdar su qalır. Qazın nəmlikdən qurudulması yuxarıda göstərdiyimiz sxem üzrə aparılır. Qurudulmuş qaz kompressor vasitəsilə yüksək təzyiqdə sıxılaraq magistral boru kəməri ilə "Azərikimya" İB-nin "Etilen-Polietilen" zavoduna nəql edilir.

Quru qazın qələvi məhlulu ilə təmizlənməsi qələvi sərfini xeyli azaldır, bu da prosesin texnoloji və iqtisadi baxımdan səmərəliliyini yüksəldir. Quru qazın əvvəlcə MDEA məhlulu ilə təmizlənməsi qələvi sərfinin iki dəfə azalmasına gətirib çıxarır. Belə ki, yalnız qələvi məhlulu ilə təmiz-

lənmə zamanı qazın hər 1000 m<sup>3</sup>-nə norma üzrə 70 kq (100 %-li) qələvi sərf olunurdusa, MDEA məhlulu ilə təmizləmə prosesi sistemə əlavə edildikdən sonra bu rəqəm 30 kq təşkil etdi. MDEA məhlulunun turş komponentlərə qarşı yüksək seçicilik göstərməsi və asan regenerasiya olunması xassələri onun sənayedə geniş tətbiqinə səbəb olmuşdur. Quru qazın MDEA və qələvi məhlulu ilə təmizlənməsindən alınan tərkibi aşağıdakı kimidir:

Komponent tərkibi	% kütlə
O <sub>2</sub> .....	0.0008
N <sub>2</sub> .....	0.0032
CO <sub>2</sub> .....	0.01
Metan.....	26.685
Etilen.....	35.494
Etan.....	20.327
Propilen.....	8.12
Propan.....	1.815
izo-butan.....	2.375
izo-butilen+buten-1.....	1.05
n-butan.....	0.93
tr-butilen.....	0.56
sis-butilen.....	0.47
3-metil buten-1.....	0.02
izo-pentan.....	1.71
Penten-1.....	0.03

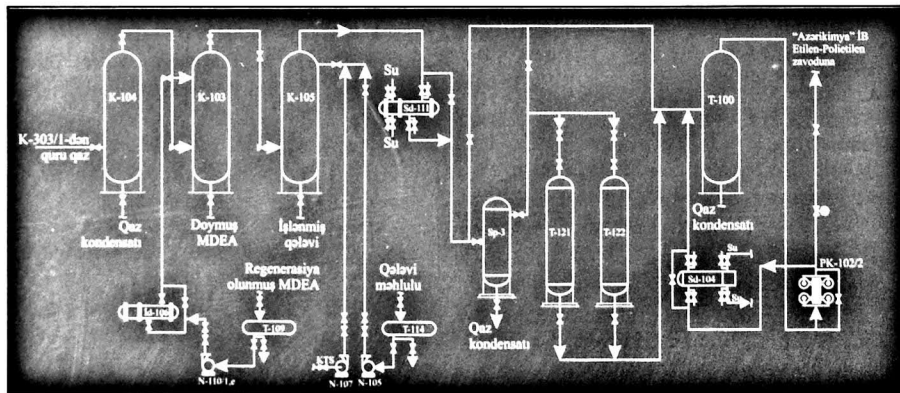
2-metil buten-1.....	0.06
n-pentan.....	0.10
tr-penten-2.....	0.07
sis-penten-2.....	0.04
2-metilbuten-2.....	0.10
C <sub>6</sub> .....	0.02
H <sub>2</sub> S.....	0.01
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup> .....	0.975
Suyun miqdarı, q/m <sup>3</sup> .....	-

Göstəricilərdən aydın olur ki, texnoloji prosedən alınan quru qazın tərkibindəki H<sub>2</sub>S-in miqdarı 1.6-dan 0.01 %-ə qədər azalmışdır.

Beləliklə, aparılan tədqiqat işi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, quru qazın MDEA məhlulu və qələvi ilə təmizlənməsi texnoloji baxımdan əlverişli olduğu kimi iqtisadi cəhətdən də səmərəlidir. Belə ki, təmizləmə prosesinin iqtisadi hesabata aparılan zaman müəyyən olunmuşdur ki, 2014-cü ildə qazın qələvi ilə təmizlənmə prosesində emala götürülən 77272 t qaza 5887 t, 2015-ci ildə isə 81000 t qaza 6857 t qələvi sərf olunmuşdur. 2017-ci ildə MDEA və qələvi ilə təmizləmə zamanı isə 80650 t qaza 1185 t qələvi (MDEA regenerasiya olunur) sərf edilmişdir. Bu da qələvi sərfinin azaldılması nəticəsində iqtisadi baxımdan əldə olunan gəlirin 4–5 dəfə artmasına gətirib çıxarır.

#### Ədəbiyyat siyahısı

1. Пат. 2144419 РФ. Способ адсорбционной осушки газа / Г.К. Зиберт, Е.П. Запорожец, А.Д. Седых, Н.И. Кабанов, Г.В. Гриневич, А.А. Соловьянов, Н.А. Царенко, 2000.
2. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода / под ред. А.М. Магзарова, О.М. Корнетова. – Казань: Казанский университет, 2015, 70 с.
3. Зиберт Г.К., Седых А.Д., Кашицкий Ю.А., Михайлов Н.В., Демин В.М. Подготовка и переработка углеводородных газов и конденсата. Технологии и оборудование: справочное пособие. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр" 2001, 316 с.



Şəkil 2. Quru qazın MDEA və qələvi məhlulu ilə təmizlənməsi prosesinin prinsipial texnoloji sxemi