

Modifikasiya olunmuş haloizitin iştirakı ilə mazutun hidrokrekinqi

V.M. Abbasov, k.e.d., H.C. İbrahimov, t.e.d.,
G.S. Muxtarova, t.ü.f.d., A.B. Həsənova,
B.M. Əliyev, f.-r.e.n., A.E. Əlizadə, k.ü.f.d
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Açar sözlər: hidrokrekinq, mazut, haloizit, keçid metalları, hopdurma və ion mübadilə metodları, benzin fraksiyası

Гидрокрекинг мазута с участием модифицированного галлоизита

V.M. Abbasov, d.x.n., X.Dj. İbragimov, d.t.n.,
G.S. Muxtarova, d.f.t.n., A.B. Gəsanova,
B.M. Əliyev, k.f.-m.n., A.Ə. Əlizadə, d.f.x.n.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: гидрокрекинг, мазут, галлоизит, методы пропитки и ионного обмена, бензиновая фракция.

Представлены результаты исследования процесса гидрокрекинга мазута с участием модифицированного методами пропитки и ионного обмена переходными металлами (Ni, Mo) галлоизита. Установлено, что при осуществлении процесса гидрокрекинга с участием галлоизита при оптимальных условиях (430 °C, 4 МПа) выход светлых нефтепродуктов составляет 53 % масс., с участием модифицированного методом пропитки катализатора – 63 % масс., а в присутствии катализатора, модифицированного методом ионного обмена, выход светлых нефтепродуктов достигает 83 % масс.

Hydrocracking of residue oil with modified halloysite

V.M. Abbasov, Cand. in Ch. Sc., H.J. Ibrahimov, Dr. in Tech.Sc.,
G.S. Mukhtarova, Ph.Dr. in Tech. Sc., A.B. Hasanova,
B.M. Aliyev, Cand. in Ph.-Math. Sc.,
A.E. Alizade, Ph.Dr. in Ch. Sc.
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: hydrocracking, residue oil, halloysite, transition elements, adsorption and ion-exchange methods, gasoline fraction.

The paper presents the results of research on hydrocracking of residue oil with Ni, Mo metals of halloysite modified via ion-exchange and adsorption methods. It was defined that in the process of hydrocracking execution with halloysite in optimum conditions (430 °C, 4 MPa), the yield of light oil products is equal to 54 % mass, with the catalyst modified via adsorption method – 63 % mass, and with that modified via ion method – 83 % mass.

Ağır neft qalıqlarından keyfiyyətli motor yanacaqları almaq üçün hidrokrekinq effektiv proseslərdən biridir. Neftin qalıq fraksiyalarının hidrokonserviyası üçün müxtəlif texnologiyalar mövcuddur. Lakin onlar yüksək təzyiç altında (20–30 MPa) aparıldığından geniş tətbiq olunmur [1–4].

Neftdən alınan qalıq fraksiyaların tərkibində çoxlu miqdarda heteroatomlu, ağır üzvi metal birləşmələri və asfaltenlər olduğundan katalizatorun (ənənəvi hidrokrekinq proseslərində istifadə edilən tablet və qranul şəklində olan stasionar katalizatorların) səthində koks və metal birləşmələri (qalıq fraksiyaların tərkibində olan metallar) çökür. Bu da onların katalitik proseslər və texnologiyalardan istifadə etməklə bilavasitə emalında katalizatoru zəhərləyir. Ona görə də neftdən alınan qalıq məhsulların dərin emalı üçün effektiv katalizatorlardan istifadə etməklə texnologiyanın təkmilləşdirilib hazırlanması əhəmiyyət kəsb edir.

Məqalədə Bakı neftlərindən alınan mazutun katalizator kimi götürülmüş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin tədqiqinin nəticələri verilməmişdir.

Halloizit ikitəbəqəli alümosilikat olub, boru quruluşuna malikdir və kimyəvi tərkibinə görə kaolinlə oxşayır. Empirik düsturu $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ olan haloizit alümosilikatlı gil mineralıdır. Onun əsas tərkibi alüminium (20.90 %), silisium (21.76 %) və hidrogendən (1.56 %) ibarətdir.

Neft emalının dərinləşdirilməsi üçün mazutun qaz fazadan çökdürmə üsulu vasitəsilə keçid metallarıyla (Mo, Ni) modifikasiya olunmuş haloizit katalizatorunun iştirakı ilə 0.5–6 MPa təzyiçdə hidrokrekinq prosesi aparılmışdır.

Halloizitin modifikasiya edilməsi iki üsulla – hopdurma və ion mübadiləsi yolu ilə həyata keçirilmişdir. Hopdurulma üsulu ilə Mo, Ni/Halloizit dispersləşdirilmiş sistemi hazırlayarkən haloizit 150 °C-də qurudulur, 5 % $(NH_4)_6Mo_4 \cdot 4H_2O$ və 5 % $NiCl_2$ duz məhlulu ilə qarışdırılır, 150 °C-də növbəti dəfə buxarlandırılır və 850 °C-də dörd saat müddətində arqon mühitində Çin Respublikasının, NaBond Technologies Co. LTD firmasının CVD (Chemical Vapor Deposition) qurğusunda termiki emal edilir.

İon mübadiləsi üsulu ilə katalizatorun hazırlanması üçün haloizit 200 °C-də iki saat müddətində qurudulduqdan sonra məsamələrində yerləşmiş metal qarışıqlarını (alüminium, silisium oksidləri və hidratlaşmış sudan əlavə haloizitin tərkibində çox az miqdarda Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+4} və digər ionlar da var) kənarlaşdırmaq üçün (100 q) 2.5N HCl məh-

lulu ilə işlənmişdir. Bu məqsədlə haloizit 1:10 mol nisbətində HCl məhlulu və qarışdırıcı ilə altı saat müddətində bircins qarışıq alınana qədər qarışdırılır. Proses başa çatdıqdan sonra məhlul xlor ionları tam kənar edilənə qədər su ilə yuyulur və 100 °C-də qurudulur. H-forma haloizit 1:10 mol nisbətində metal xloridin suda məhlulu ilə 90 °C-də altı saat müddətində qarışdırılır, sonra 100 °C-də qurudulur və emal edilir.

Emal edilən katalizator üyüdülməklə dispersləşdirilir, 2.5 % miqdarda mazuta əlavə edilir, 80–90 °C-də homogenləşdirilərək, həmcins olana qədər qarışdırılır və suspenziya hazırlanır. Alınan həmcins suspenziyanın "Ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqi" (SPR-1) qurğusunda 0.5–6.0 MPa təzyiçdə, 430 °C temperaturda hidrokrekinq prosesi aparılmışdır.

Açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı kataliza-

Cədvəl 1

Göstəricilər	$P_{H_2} = 2.0 \text{ MPa}; T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$		
	2.5 % Haloizit	Halloizit/Mo,Ni (H)	Halloizit/Mo,Ni (İM)
Məhsulların çıxımı, % kütlə: qaz C_1-C_4	10	10.91	6
benzin q.b.-200 °C	25.74	27.6	33.06
fraksiya 200–360 °C	27.3	35.4	49.94
Σfraksiya <360 °C	53.04	63.0	83.0
qalıq >360 °C	31.96	21.13	8.72
Koks	5.5	5.0	2.1

Cədvəl 2

Göstəricilər	$P_{H_2} = 4.0 \text{ MPa}; T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$		
	2.5 % Haloizit	2.5 % Haloizit/Mo,Ni (H)	2.5 % Haloizit/Mo,Ni (İM)
Benzin fraksiyası			
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	712.8	708.2	723.5
Karbohidrogen tərkibi:			
Parafin	26.37	25.95	30.3
i-parafin	32.76	37.88	45.08
Olefin	10	6.69	4.33
Naftin	18.92	19.1	12.02
Aromatik	15.72	7.07	6.3
Oktan ədədi (təd.üs.)	65	65.5	75.0
Kükürd, % kütlə	0.0797	0.0512	0.0485
Yod ədədi, q I ₂ /100 q	19.3	12.1	8.0
Donma temperaturu, °C	-60	-60	-60
Dizel fraksiyası			
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	0.8380	0.8367	0.8397
Kinematik özlülük, mm ² /s, 40 °C-də	2.5599	2.6087	2.4390
Faktiki qatran, mq/100 ml	12	10	8
Kükürd, % kütlə	0.25	0.23	0.18
Donma temperaturu, °C	-25	-30	-25

torun modifikasiya üsulundan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, mazutun 2.5 % haloizit katalizatoru ilə hidrokrekinqindən 53.04 % kütlə açıqrəngli neft məhsulları alınır. Prosesi hopdurma metodu ilə Mo və Ni-lə modifikasiya edilmiş haloizit katalizatoru ilə apardıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı, metallə modifikasiya olunmamış haloizitlə müqayisədə 10 % artaraq, 63 % kütlə olur. İon mübadilə yolu ilə modifikasiya edilmiş Mo və Ni-lə haloizitdən istifadə edildikdə isə çıxım 30 % artaraq, 83 % kütlə təşkil edir. Bu zaman benzinin çıxımı 25.74 % -dən 33.06 %-ə qədər, dizel fraksiyasının çıxımı isə 27.3 %-dən 49.94 % kütləyə qədər artır.

halloizitlə apardıqda isə izo-parafinlər 7.2 % artır, olefinlər 2.36 % azalır, oktan ədədi 75 p təşkil edir. Benzin fraksiyasının tərkibində kükürdün miqdarı 0.0797 %-dən 0.0485 %-ə qədər, dizel fraksiyasında 0.25 %-dən 0.18 %-ə qədər azalır. Benzin fraksiyasında izo-quruluşlu doymuş KH-lərin miqdarının artması, doymamış və aromatik KH-lərin isə azalması keçid metalları (Ni, Mo) ilə modifikasiya edilmiş haloizit katalizatorunun iştirakında müşahidə olunur.

Mazutun modifikasiya edilmiş haloizit katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının nüvə-mağnit rezonansı üsulu ilə qu-

Cədvəl 3

Göstəricilər	$P_{12} = 2.0 \text{ MPa}; T = 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	2.5 % Haloizit	2.5 % Haloizit/Mo, Ni (H)	2.5 % Haloizit/Mo, Ni (İM)
Hidrogenin quruluş qrupları üzrə paylanması, %			
H_{ar}	2.8	1.9	8.6
H_{ol}	1.2	0.4	1.9
H_{a}	8.8	2.2	15.0
Karbonhidrogen tərkibi, %			
Aromatik	10.6	5.1	25.4
Doymamış	7.7	2.7	12.2
Naften-parafin	81.7	92.2	62.4
Oktan ədədi	65	65.5	75

Beləliklə, ion mübadilə yolu ilə modifikasiya edilmiş Mo və Ni-lə haloizitdən istifadə edildikdə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı hopdurma metodu ilə modifikasiya edilən haloizitlə müqayisədə 20 % kütlə çoxdur (cədvəl 1).

Mazutun 2.5 % haloizit katalizatoru ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının karbonhidrogen (KH) tərkibində n-parafinlər 26.37 %, izo-parafinlər 32.76 %, doymamış KH-lər 10 % təşkil edir (cədvəl 2).

Hidrokrekinq prosesini modifikasiya edilmiş

ruluş xarakteristikaları təyin edilmişdir (cədvəl 3).

Beləliklə, haloizitdən istifadə etməklə mazutun hidrokrekinqı prosesi vasitəsilə 83 % kütlə əlavə açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır. Hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyası stabil olmaqla tərkibində aromatik və doymamış KH-lərin miqdarının az olması ilə xarakterizə edilir. Onun oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə 75 p təşkil edir. Benzin fraksiyası hidrotəmizlənmədən sonra komponent kimi və ya piroliz prosesinə xammal kimi istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Xayrudinov İ.P., Telyashev Ə.G., Eze K.Ç.* Термический крекинг мазута Казахстанской нефти как аналога нигерийской нефти // Мир нефтепродуктов, 2015, № 5, с. 24-26.
2. *Gorlov E.G., Komov A.S., Gorlova S.E.* Термокаталитическая переработка нефтяных остатков в присутствии цеолитов и горючих сланцев // Химия твердого топлива, 2009, № 1, с. 31-39.
3. *Komov A.S., Gorlov E.G.* Термоліз мазута і гудрона с активуючими добавками для получения светлых нефтяных фракций // Химия твердого топлива, 2009, № 3, с. 30-39.
4. *Suvorov Ю.П.* Гидрогенизация нефтяных остатков с использованием Co-Mo и Mo-Mn катализаторов // Химия твердого топлива, 2007, № 6, с. 26-30.

References

1. *Xayrudinov İ.P., Telyashev Ə.G., Eze K.Ç.* Termicheskiy krekinq mazuta Kazaxstanskoy nefti kak analoga nigeriyskoy nefti // Mir nefteproduktov, 2015, No. 5, pp. 24-26.
2. *Gorlov Ye.G., Komov A.S., Gorlova S.Ye.* Termokatalicheskaya pererabotka neftyanykh ostatkov v prisutstvii tseolitiv i goryuchikh slantsev // Khimia tverdogo topliva, 2009, No. 1, pp. 31-39.
3. *Komov A.S., Gorlov Ye.G.* Termoliz mazuta i gudrona s aktiviruyushimi dobavkami dlya polucheniya svetlykh neftyanykh fraksiy // Khimia tverdogo topliva, 2009, No. 3, pp. 30-39.
4. *Suvorov Yu.P.* Gidrogenizatsiya neftyanykh ostatkov s ispolzovaniem Co-Mo i Mo-Mn katalizatorov // Khimia tverdogo topliva, 2007, No. 6, pp. 26-30.