

Mazutun yanar şistlərlə birgə hidrokrekinq prosesinə temperaturun təsirinin tədqiqi

A.E. Əlizadə, k.ü.f.d.
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: yanar şist, mazut, hidrokrekinq prosesi, benzin fraksiyası, dizel fraksiyası.

e-mail: gulbenizmuxtarova@yahoo.com

Исследование влияния температуры на процесс гидрокрекинга мазута в присутствии горючих сланцев

Study of temperature influence on hydrocracking process of residual oil in the presence of oil shales

A.Э. Ализаде, д.ф.х.н.
Институт нефтехимических процессов

A.E. Alizadeh, Ph. Dr. in Ch. Sc.
Institute of Petrochemical Processes

Ключевые слова: горючий сланец, мазут, процесс гидрокрекинга, бензиновая фракция, дизельная фракция.

Keywords: oil shale, residue oil, hydrocracking process, benzene fraction, diesel fraction.

Даны результаты процесса гидрокрекинга мазута в присутствии горючих сланцев как альтернативного источника сырья, исследовано влияние температуры на процесс гидрокрекинга. Влияние температуры на процесс было изучено в интервале 400–460 °С при давлении 1 МПа. Было выявлено, что если при проведении процесса при 400 °С выход светлых нефтепродуктов составляет 30 % масс., то во время повышения температуры до 450 °С выход увеличивается на 38 % и составляет 68 % масс.

The paper deals with the results of hydrocracking process of residual oil in the presence of oil shales as an alternative source of crude oil, the temperature influence on hydrocracking process was studied as well. The temperature influence on the process was researched in the interval of 400–460 °C in 1MPa pressure. It was revealed that during the process conducting in 400 °C, the yield of light products comprises 30 % mass, while the temperature increases up to 450 °C, the yield rises for 38 % and is equal to 68 % mass.

Neft məhsulları istehlakının müasir dünyəvi balansı mühərrik yanacaqlarına olan tələbatın artdığını göstərir. Eyni zamanda ağır və yüksək kükürlü neftlərin ümumi emal həcminin payının artması yüngül və orta distillatların çıxımının azalmasına və onların keyfiyyətinin pisləşməsinə gətirib çıxarır. Bu səbəbdən neft emalı sənayesinin inkişafı neft qalıqlarının dərin emalı və rəasional istifadəsini tələb edir.

Mövcud istehsalatlarda istifadə edilən texnologiyaların çatışmazlığı ağır neft qalıqlarının (ANQ) dərin kompleks emalının olmamasıdır. Praktiki olaraq, bir çox ölkələrdə, o cümlədən Rusiyanın bütün neft-emalı zavodlarında (NEZ) qudrun visbrekinqə məruz edilərək, qazan yanacağına istehsalına sərf olunur. Bir çox NEZ-də neft bitumlarının istehsalı neft qalıqlarının oksidləşməsi üsulu ilə həyata keçirilir [1, 2].

Elmi tədqiqatlar və texnoloji proseslərin müasir inkişaf səviyyəsi neft qalıqlarından geniş miqyasda əmtəlik neft məhsulları, həmçinin yüksək

keyfiyyətli neft koksu əsasında qiymətli karbon məhsullarının əldə edilməsinə imkan verir. Bu problemin həllində aparıcı rol metalsızlaşma, kükürdün kənarlaşdırılması, hidrogenlə doyma prosesləri hesabına neft qalıqlarını sonrakı emala hazırlamağa imkan yaradan hidrogenləşdirici katalitik proseslərə verilir. Belə proseslər yüksək çeviklik, alınan məhsulların yaxşı keyfiyyətilə xarakterizə olunur. Lakin çatışmazlıq qismində yüksək investisiyaların (prosesin sərt şərtləri, aparatların tərtibatında mürəkkəblik, hidrogen qurğusu və mürəkkəb katalizator sistemlərinin olması və s.) zərurətini qeyd etmək olar.

İdxal üçün neftin emal olduğu iqtisadi inkişaf etmiş ölkələrdə (ABŞ, Yaponiya) belə proseslərin sənaye miqyasında həyata keçirilməsi istiqamətində artıq müəyyən müvəffəqiyyətlər əldə edilib [3, 4].

Hazırda daxili neft emalında, sənaye miqyasında mazut və qudrunu yüksək çıxım və keyfiyyətlə alınan məhsullara emal etməyə imkan verən

kvalifikasiyalı katalitik sistemlər yoxdur. Mazut və qudronların reaktor və kompressor avadanlıqları ilə təchiz edilməsi üçün hidrokükürdsüzləşmə prosesi işlənilməyib. Bu baxımdan ağır neft qalıqlarının – mazutun xüsusi texnoloji üsul və proseslərdən istifadə etməklə hidrokonversiyasını effektiv həyata keçirməyə imkan verən yeni texnologiyanın işlənilib hazırlanması istiqamətində aparılan tədqiqat işləri aktualılıqları ilə fərqlənir və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Təqdim olunan məqalədə neftin emalının dərinləşdirilməsi, əlavə olaraq açıq rəngli neft məhsullarının alınması məqsədilə Bakı neftlərindən alınan mazutun neft və təbii qazdan sonra Azərbaycanın ən böyük karbohidrogen (KH) ehtiyatları mənbəyi olan yanar şistlərlə birgə hidrokrekinq prosesinin tədqiqi öz əksini tapmışdır.

Yanar şistlər – quru distillə zamanı tərkibi neftə yaxın olan qatranın ayrılmasını təmin edən bərk

kaustobiolitlər qrupuna aid olan üzvi-mineral çöküntü süxurlardır. Bütün sülb KH yanacaqlar kimi, yanar şistlər müxtəlif istifadə istiqamətlərinə malik olan iki hissədən – üzvi maddə və mineral komponentlərdən ibarətdir [5, 6]. Yanar şistlərin tərkibindəki mineral hissə (kalsitlər, dolomit, montmorillonit, kaolinit, çöl şpatları, kvars, pirit və s.) əsasən kerogendən ibarət olan üzvi hissəyə nisbətə üstünlük təşkil edir [7, 8].

Yanar şistlərin ağır neft məhsulları ilə birgə termokatalitik krekinq istiqamətdə bir çox elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, yanar şistlərin üzvi və mineral hissələri ağır neft məhsullarının termik çevrilmələrinə aktivləşdirici təsir göstərir [9].

Həcmi 1 l olan fırlanan avtoklavda (reaksiya müddəti 30 dəq. olmaqla) mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesi 400–460 °C temperatur və 1–4 MPa təzyiqdə aparılmışdır. Yanar şist əlavələri əvvəlcədən 10–50 mkm ölçüdə xırdalanır, 2.5–10 % miqdarda mazuta əlavə olunur, 80–90 °C-də homogenləşdirilərək, həmcins olanadək qarışdırılır və suspenziya hazırlanır, daha sonra avtoklava doldurulur. Prosesdən alınan hidrogenizat asan filtrlərin və filtdə qalan bərk qalıq kifayət qədər qurudulur. O, benzolla yuyulur, qurudulur, çəkilir və koksun çıxımı təyin olunur. Prosesdən alınan külsüz maye məhsul atmosfer vakuum qurğusunda qovularaq benzin (q.b.-200 °C), dizel yanacağı (200–360 °C) və qalığa > 360 °C ayrılır.

Alınan külsüz maye kütləsi və ondan ayrılmış fraksiyalar fiziki-kimyəvi metodlarla analiz edilmişdir. Xammal olaraq istifadə edilən Bakı neftlərindən alınan mazutun fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Mazutun suspenzlaşdırılmış yüksəkdispersli yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesi temperaturun təsiri 1.0 MPa təzyiq, 400–460 °C-də tədqiq edilmişdir (cədvəl 2). Cədvəldən görüldüyü kimi, prosesi 400 °C-də (1 MPa təzyiqdə) apardıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 30 % kütlə, temperatur 450 °C-yə qədər yüksəldildikdə isə çıxım 38 % artaraq, 68 % kütlə təşkil edir. Temperatur

Cədvəl 1

Göstəricilər	Miqdarı
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	939.4
Fraksiyanın tərkibi, % kütlə:	
q.b, °C	346
< 350	2
350-400	5
400-450	18
450-500	23
> 500	52
Koklaşma, %	5.7
Kül, % kütlə	0.0658
Metallar, ppm:	
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	Müsbət 22
Kinematik özlülük, 100 °C-də, mm ² /s	17.9
Asfaltenlər, % kütlə	2.8
Molekul kütləsi	475
Qatran, % kütlə	10.28
Kükürd, % kütlə	0.8

Cədvəl 2

Göstəricilər	$p_{H_2}=1.0 \text{ MPa}$	$p_{H_2}=1.0 \text{ MPa}$	$p_{H_2}=1.0 \text{ MPa}$	$p_{H_2}=1.0 \text{ MPa}$
	$t=400 \text{ °C}$	$t=430 \text{ °C}$	$t=450 \text{ °C}$	$t=460 \text{ °C}$
Məhsulların çıxımı, % kütlə:				
qaz C ₁ -C ₄	3.0	4.5	6	12
benzin q.b.-200 °C	3.0	16	28.8	26
fraksiya 200–360 °C	27	44	39.2	38
Σfraksiya <360 °C:	30.0	60	68	64
qalıq >360 °C	65.5	33.5	22.5	18.0
koks	1.5	2.5	3.5	6

Göstəricilər	$p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$	$p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$	$p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$
	$t = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	$t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$t = 460 \text{ }^\circ\text{C}$
<i>Benzin fraksiyası</i>			
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	763.1	737.7	753.1
Karbohidrogen tərkibi:			
parafin	22.27	23.59	23.86
i-parafin	30.03	39.52	35.52
olefin	11.68	7.28	10
naften	17.5	20.81	16.80
aromatik	18.52	8.8	13.82
Oktan ədədi (təđ.üs.)	75.0	79.0	80
Kükürd, % kütlə	0.12	0.08	0.06
Yod ədədi, q J ₂ /100 q	20	14	18
<i>Dizel fraksiyası</i>			
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	902.0	894.6	890.0
Kinematik özlülük, 40 °C-də, mm ² /s	5.3518	4.8628	4.3791
Kükürd, % kütlə	0.30	0.26	0.24
Donma temperaturu, °C	-30	-28	-30

400-dən 450 °C-yə qədər yüksəldikdə qazın, benzinin və dizel fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq 3-dən 6-ya, 3.0-dan 29.0-a; 27.0-dan 39.0 % kütləyə qədər artır. Qalıq fraksiyanın çıxımı 66.0-dan 28.0 %-ə qədər azalır, koksun miqdarı isə 1.5-dən 3.5 % kütləyə qədər artır. Temperaturun 460 °C-yə yüksəlməsi ilə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 68.0-dan 64.0 % kütləyə qədər azalır, qazın miqdarı isə 4.0-dan 12.0 %-ə qədər artır. Yəni krekinq prosesi daha sürətlə gedir.

Temperaturun dəyişməsi alınan məhsulların KH tərkibinə də təsir edir (cədvəl 3). Belə ki, temperatur 400-dən 450 °C-yə qədər yüksəldikdə (təzyiq 1.0 MPa) benzinin tərkibində aromatik KH-lər 18.52-dən 8.8 %-ə qədər azalır, temperatur 460 °C olduqda isə 13.82 %-ə qədər artır. Başqa sözlə, dehidrogenləşmə prosesi gedir. Temperatur artdıqca krekinq reaksiyasının sürəti hidrogenləşmə reak-

siyasının sürətindən daha çox olur. Buna görə də hidrokrekinq prosesini 450 °C-də aparmaq məqsəduyğundur. Temperatur 400 °C-dən 460 °C-yə qədər artdıqda kükürdün miqdarı 0.12-dən 0.06 %-ə qədər, yod ədədi 20-dən 14 q J₂/100 q-a qədər azalır. Dizel fraksiyasında kükürdün miqdarı 0.30-dan 0.24 %-ə qədər azalır.

Beləliklə, məqalədə mazutun suspensiyalaşdırılmış yüksəkdispersli yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesi vasitəsilə 64–68 % kütlə əlavə açıq rəngli neft məhsullarının alınması və neft emalının dərinləşdirilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Benzin fraksiyası stabil olmaqla tərkibində aromatik və doymamış KH-lərin miqdarının aşağı olması ilə xarakterizə edilir. Mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin və dizel fraksiyaları hidrotəmizləmədən sonra yanacaq komponent kimi istifadə oluna bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Хавкин В.А., Гуляева Л.А. Перспективы развития процесса гидрокрекинга на НПЗ России // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016, № 2, с. 8-15.
2. Шмелькова О.И., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Виноградова Н.Я., Горлов Е.Г. Развитие деструктивных процессов переработки нефтяных остатков в России и за рубежом // Мир нефтепродуктов, 2013, № 9, с. 15-19.
3. Котов А.С., Горлов Е.Г. Термолит мазута и гудрона с активными добавками для получения светлых нефтяных фракций // Химия твердого топлива, 2009, № 3, с. 30-36.
4. 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.
5. Блохин А.И., Никитин А.Н., Фрайман Г.Б. Горючие сланцы – альтернативное топливо и сырье для химии // Топливо-энергетический комплекс, 2000, № 2, с. 19-25.
6. Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмак Г.П. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. – М.: Светлый стан, 2001, 192 с.
7. Керимов Х.М. Исследование физико-химических свойств горючих сланцев // Химия твердого топлива, 2004, № 1, с. 18-25.
8. Urov K., Sumberg A. Characteris of oil shals and shale-like Poks of know Deposits and oucrops // Oil shale, 1997, v. 16, pp. 36-39.
9. Поконова Н.В., Файнберг В.С. Сланцехимия // Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. ВИНТИ АН СССР, 1985, т. 10, 320 с.

References

1. *Khavkin V.A., Gulyaeva L.A.* Perspektivy razvitiya protsessa gidrokrekinga na NPZ Rossii // *Neftepererabotka i neftekhimija*, 2016, No 2, s. 8-15.
2. *Shmel'kova O.I., Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Vinogradova N.Ya., Gorlov E.G.* Razvitiye destruktivnykh protsessov pererabotki neftyanykh ostatkov v Rossii i za rubezhom // *Mir nefteproduktov*, 2013, No 9, s. 15-19.
3. *Kotov A.S., Gorlov E.G.* Termoliz mazuta i gudrona s aktiviruyushchimi dobavkami dlya polucheniya svetlykh neftyanykh fraktsiy // *Khimija tverdogo topliva*, 2009, No 3, s. 30-36.
4. *Zhukov V.Y., Yakushin V.I., Kapustin V.M., Semenov V.N.* "Ustanovka gidrokrekinga T-Star OOO" Lukoil-Permnefteorgsintez // *Khimija i tekhnologiya topliv i masel*, 2009, No 1, s. 17.
5. *Blokhin A.I., Nikitin A.N., Fraiman G.B.* Goryuchie slantsy – al'ternativnoe toplivo i syr'yo dlya khimii // *Toplivno-energeticheskiy kompleks*, 2000, No 2, s. 19-25.
6. *Blokhin A.I., Zaretskiy M.I., Stel'mak G.P.* Novye tekhnologii pererabotki vysokosemnykh slantsev. – M.: Svetliy stan, 2001, 192 s.
7. *Kerimov Kh.M.* Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv goryuchikh slantsev // *Khimija tverdogo topliva*, 2004, No 1, s. 18-25.
8. *Urov K., Sumberg A.* Characteristics of oil shale and shale-like Poks of known Deposits and outcrops // *Oil shale*, 1997, v. 16, pp. 36-39.
9. *Pokonova N.B., Fainberg V.S.* Slantskhimija // *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Tekhnologiya organicheskikh veshchestv. VINITI AN SSSR*, 1985, t. 10, 320 s.