

Mazutun yanar şistlərlə birgə hidrokrekinqi prosesinə təzyiqin təsirinin tədqiqi

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

e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

Açar sözlər: yanar şist, mazut, hidrokrekinq, təzyiq, benzin və dizel fraksiyaları.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-3-48-51

Исследование влияния давления на процесс гидрокрекинга мазута в присутствии горючих сланцев

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

Ключевые слова: горючий сланец, мазут, гидрокрекинг, давление, бензиновая и дизельная фракции.

Даны результаты процесса гидрокрекинга мазута в присутствии горючих сланцев как альтернативного источника сырья, исследовано влияние давления на процесс гидрокрекинга. Выявлено, что органические и минеральные части горючих сланцев активируют термические превращения нефтяных продуктов. Влияние давления на процесс изучено в интервале 1–4 МПа, при температуре 450 °С. Выявлено, что с увеличением давления от 1 до 2 МПа (при 450 °С) выход светлых нефтепродуктов увеличивается от 68 до 70 % мас., с дальнейшим увеличением давления с 2 до 4 МПа выход светлых нефтепродуктов увеличивается до 72 % мас., а количество кокса уменьшается с 3.5 до 2 %.

В результате увеличения давления с 1 до 4 МПа (при температуре 450 °С) выход бензиновой фракции увеличивается с 28.8 до 29.2 % мас., а дизельной с 39.2 до 42.2 % мас. Бензиновая фракция, полученная в результате гидрокрекинга мазута в присутствии горючих сланцев стабильна и характеризуется незначительным количеством ароматических и ненасыщенных углеводородов в её составе. Октановое число составляет 79–80 п. Бензиновая и дизельная фракции после гидроочистки могут использоваться в качестве компонентов топлив. Состав полученного газа позволяет применять его как топливо на нефтеперерабатывающих заводах.

Study of pressure impact on atmospheric residue hydrocracking in the presence of oil shales

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

Keywords: oil shales, atmospheric residue, hydrocracking, pressure, gasoline and diesel fractions.

The paper presents the results of hydrocracking process of atmospheric residue in the presence of oil shales as an alternative crude, studies the pressure influence on hydrocracking process as well. It is revealed that the organic and mineral parts of oil shales activate thermal conversions of petroleum products. The pressure impact on the process was studied in the interval of 1–4 MPa in the temperature of 450 °C. It was defined that with the pressure boost from 1.0 up to 2 MPa (in 450 °C) the yield of light petroleum products increases from 68 to 70 % mass, with the further pressure rise from 2 to 4 MPa the yield of light petroleum products increases up to 72 % mass, and the coke amount decreases from 3.5 to 2 %.

In the result of pressure boost from 1 to 4 MPa (in 450 °C) the yield of gasoline fraction increases from 28.8 up to 29.2 % mass, and the diesel from 39.2 up to 42.2 %. The gasoline fraction obtained due to the atmospheric residue hydrocracking in the presence of oil shales is stable and characterized with the insignificant amount of aromatic and unsaturated hydrocarbons in the composition. Octane number is equal to 70–80 p. After hydrotreatment the gasoline and diesel fractions may be used as fuels. The composition of obtained gas allows applying it as a fuel in the oil refineries.

Dünya iqtisadiyyatında əsas enerji daşıyıcılardan biri olan neftin tətbiqi istiqamətində müasir ənənə – onun elektro və istilik energetikasında qazanxana-soba yanacağı kimi istifadəsinin azaldılması, mühərrik yanacağı və neft-kimya xammalı kimi tətbiqinin artmasıdır. Bu gün dünya üzrə neft emalının aktual məsələsi onun dərinləşdirilməsi və eyni zamanda ümumi neft hasilatının 20–55 %-ni təşkil edən, ağır neft və neft qalıqlarının destruktiv proseslərinin inkişafı hesabına alınan neft məhsullarının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılmasıdır. Xarici ölkələrdə geniş istifadə olunan termodestruktiv proseslərdən əlavə, katalitik krekinq və hidrokrekinq, həmçinin termik və katalitik destruktiv proseslərin kombinasiyaları, texnologiyaları daha geniş tətbiq olunur [1, 2].

Hazırda neft emalı sənayesi bir tərəfdən hasil edilən neftin keyfiyyətinin pisləşməsi, digər tərəfdən isə motor yanacağına tələbatın artması ilə qarşılaşır. Bu səbəbdən emala ağır və tərkibi kükürd, azot və metallarla zəngin olan, ifrat ağır xammal və mazut daxil edilir. Ağır və ifrat ağır neftlərin ehtiyatları dünyanın neft ehtiyatlarının təxminən 80 %-ni təşkil edir. Bununla əlaqədar emala cəlb edilən ağır yüksək özlülüyə malik neftlərin payı getdikcə artır [3].

Digər tərəfdən, ənənəvi yanacaq ehtiyatlarının tükənməsinin labüdlüyü yanacaq və enerji istehsalı üçün yeni xammal mənbələri axtarışlarını şərtləndirir. Respublikamızda neftə alternativ ola biləcək üzvi xammal mənbələri arasında həcmi 500 mln. t təşkil edən yanar şistlər energetik xassələri və texnoloji xüsusiyyətləri baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Yanar şistlərin praktiki üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlardan alınan qatranın xüsusiyyətləri yanar şistləri təbii karbohidrogenlərin (KH) nefti əvəz edən alternativ mənbəyi hesab etməyə imkan verir [4].

Təqdim olunan məqalədə neft emalının dərin-

ləşdirilməsi, əlavə olaraq açıqrəngli neft məhsullarının alınması məqsədilə Bakı neftlərindən əldə olunan mazutun neft və təbii qazdan sonra Azərbaycanın ən böyük KH ehtiyatları mənbəyi olan yanar şistlərlə birgə hidrokrekinqi prosesinin tədqiqi öz əksini tapmışdır.

Yanar şistlərin ağır neft məhsulları ilə birgə termokatalitik krekinqi prosesinin öyrənilməsi üzrə bir çox elmi-tədqiqat işləri aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, yanar şistlərin üzvi və mineral hissələri ağır neft məhsullarının termik çevrilmələrinə aktivləşdirici təsir göstərir [5]. Qudronun yanar şistlə birgə emalı prosesinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qudrunun yanar şistlə qarışdırılması prosesində dispers hissəciklərin səthində yalnız fiziki çevrilmə deyil, kimyəvi çevrilmə də baş verir. Onların birgə emalı nəticəsində 360°C-yə qədər qaynayan fraksiya alınmaqla yanaşı, yanar şist hissəcikləri üzərində qatran-asfalt maddələrinin miqdarı da artır. Məlum olmuşdur ki, yanar şistin mineral hissəsi aparatların koklaşmasının qarşısını almaqla koksun çıxarılmasını təmin etmişdir. Prosesdən 59% açıqrəngli neft məhsulları (benzin və dizel fraksiyası), 14.5% vakuum qazoylu (katalitik krekinq üçün xammal), 25–26 % krekinq qalıqı (soyuq halda asfalt-beton qarışığı kimi istifadə edilə bilən) alınmışdır [5].

Motor yanacaqları komponentləri almaq məqsədilə qudrunun xırdalanmış Pribaltika yanar şistlərilə suspenziyasının termik krekinq prosesinin tədqiqatlarının nəticələri verilmişdir [6]. Alınan nəticələr prosesin sənaye termik krekinqlə müqayisədə bir sıra üstünlüklərini təsdiqləyir. Belə ki, nisbətən mülayim şəraitdə (5 MPa, 425 °C, həcmi sürət 1 saat⁻¹) xammalın birpilləli emalı nəticəsində benzin fraksiyasının çıxımı ≈ 12 % kütlə, orta distillatların çıxımı (180–360 °C) 40–43% kütlə, katalitik krekinq üçün xammal fraksiyasının çıxımı (360–520 °C) ≈ 15–16 % olmaqla, qudrunun dərin destruksiyasına nail olunur. Alınan kok və xammalda olan V və Ni reaksiya zonasından çıxarılaaraq yanar şistin mineral hissəsində toplanır.

Aktivləşdirici əlavələr kimi yanar şistlərin, sintetik və təbii seolitlərin iştirakı ilə qudrunun termolizi öyrənilmişdir [7]. Müəyyən edilmişdir ki, 13 % yanar şist və 5 % seolit iştirakı ilə qudrunun termokrekinqindən 54 % kütlə açıqrəngli neft məhsulları (13.9 % benzin, 40.9 % dizel fraksiyası) alınmışdır.

Mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinqi prosesi 400–460 °C temperatur intervalında, 1–4 MPa təzyiqdə, həcmi 1 / olan fırlanan avtoklavda reakti-

ya müddəti 30 dəq. olmaqla aparılmışdır. Yanar şist əlavələri əvvəlcədən 10–50 mkm ölçüdə xırdalanır, 2.5–10 % miqdarda mazuta əlavə olunur, 80–90 °C-də homogenləşdirilərək, bircins olanaqə qarışdırılır və suspenziya hazırlanır, daha sonra avtoklava doldurulur. Prosesdən alınan hidrogenizat asan filtrlənir və filtdə qalan bərk qalıq kifayət qədər qurudur. 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 qalıq > 360 °C olaraq 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.

Cədvəl 1

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

Mazutun suspenzlaşdırılmış yüksəkdispersli yanar şistlə birgə hidrokrekinqi prosesinə təzyiqin təsiri 450 °C temperaturda 1–4 MPa təzyiqlə tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, təzyiq 1-dən 2 MPa-ya qədər yüksəldikdə (450 °C temperaturda) açıqrəngli neft məhsullarının çıxımı 68-dən 70 %-ə qədər artır (cədvəl 2). Təzyiqin sonrakı 2-dən 4 MPa-ya qədər yüksəlməsi açıqrəngli məhsulların çıxımı 70-dən 72 %-ə qədər artır. Koksun miqdarı isə 3.5-dən 2 %-ə qədər azalır. Təzyiqin

Göstəricilər	$p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$p_{H_2} = 2.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$p_{H_2} = 4.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$
Məhsulların çıxımı, % kütlə: qaz C_1-C_4	6	7	8
benzin q.b.-200 °C	28.8	29.2	29.8
fraksiya 200–360 °C	39.2	41	42.2
Σ fraksiya < 360 °C:	68	70.2	72
qalıq > 360 °C	22.5	20.0	18
koks	3.5	2.8	2.0

Cədvəl 3

Göstəricilər	$p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$p_{H_2} = 2.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$p_{H_2} = 4.0 \text{ MPa}$ $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$
Benzin fraksiyası			
Sıxlıq 20°C-də, kq/m ³	737.7	735.2	732.3
Karbohidrogen tərkibi:			
parafin	23.59	22.6	21.4
i-parafin	39.52	42.9	44.5
olefin	7.28	6.5	4.0
naften	20.81	22.0	25
aromatik	8.8	6.0	5.1
Oktan ədədi (təd.üs.)	79.0	79	78
Kükürd, % kütlə	0.08	0.07	0.06
Yod ədədi, q J ₂ /100 q	14	12	8
Dizel fraksiyası			
Sıxlıq 20 °C-də, kq/m ³	894.6	836.7	843.4
Kinematik özlülük, 40 °C-də, mm ² /s	4.8628	4.45	4.37
Kükürd, % kütlə	0.26	0.2528	0.2407
Donma temperaturu, °C	-28	-30	-30

1-dən 4 MPa-ya qədər artması nəticəsində benzin fraksiyasının çıxımı 28.8-dən 29.2 %-ə qədər, dizel fraksiyasının çıxımı 39.2-dən 42.2 %-ə qədər çoxalır.

Təzyiqin 1-dən 4 MPa-ya qədər (450 °C temperaturda) yüksəlməsi nəticəsində benzin fraksiyasında aromatik KH-lər 8.8-dən 5.1%-ə, doymamış KH-lər 7.28-dən 4 %-ə və kükürdün miqdarı 0.08-dən 0.06 %-ə, yod ədədi 14-dən 8 q J₂/100 q-a qədər azalmaqla yanaşı, izoparafinlərin miqdarı 39.5-dən 44.5 %-ə qədər artır. Dizel fraksiyasının özlülüüyü (40 °C) 4.86-dən 4.37 mm²/s, kükürdün miqdarı isə 0.26-dən 0.24 %-ə qədər azalır (cədvəl 3).

Hidrokrekinq prosesindən alınan qazın ortaq nəticələri aşağıdakılardır.

Komponentlər	Tərkibi, % kütlə
Metan.....	45
Etan+etilen.....	21.5

Propan.....	20.62
Propilen.....	2.22
i-butan.....	2.4
n-butan.....	7.13
α-butilen.....	1.13

Beləliklə, məqalədə mazutun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesi vasitəsilə 64–68 % kütlə əlavə açıqrəngli 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. Alınan qazın tərkibi onun neft emalı zavodlarında yanacaq kimi istifadə edilməsinə imkan verir. Mazutun yanar şistlə birgə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin və dizel fraksiyaları hidrotəmizləmədən sonra yanacaqlara komponent kimi istifadə oluna bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. и др. Состояние и перспективы деме­тал­ли­за­ции тя­же­ло­го неф­тя­но­го сы­рья (обзор) // Неф­техимия, 2015, т. 55, № 4, с. 267-290.
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. Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысков А.И. и др. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. Обзорный журнал по химии, 2015, т. 84, № 9, с. 981-999.
4. Керимов Х.М. Исследование Азербайджанских горючих сланцев // Азербайджанский химический журнал, 2007, № 1, с. 162-173.
5. Urov K., Sumberg A. Characteristics of oil shales and shale-like rocks of known deposits and outcrops // Oil shale, 1997, v. 16, pp. 36-39.
6. Малолетнев А.С., Юлин М.К., Воль-Эпштейн А.Б. Термический крекинг тяжелых нефтяных остатков в смеси со сланцем // Химия твердого топлива, 2011, № 4, с. 20-25.
7. 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.

References

1. Magomedov R.N., Popova A.Z., Maryutina T.A. i dr. Sostoyanie i perspektivy demetallizatsii tyazhologo neftyanogo sir'ya (obzor) // Neftekhimia, 2015, t. 55, No 4, s. 267-290.
2. Shmel'kova O.I., Gulyayeva L.A., Khavkin V.A., Vinogradova N.Ya., Gorlov E.G. Razvitie destruktivnykh protsessov pererabotki neftnyakh ostatkov v Rossii i za rubezhom // Mir nefteproduktov, 2013, No 9, s. 15-19.
3. Okunev A.G., Parkhomchukh E.B., Lysikov A.I. i dr. Kataliticheskaya gidropererabotka tyazhologo neftyanogo sir'ya // Uspekhi khimii. Obzorniy zhurnal po khimii, 2015, t. 84, No 9, s. 981-999.
4. Kerimov Kh.M. Issledovanie Azerbaidzhanskikh goryuchikh slantsev // Azerbaidzhanskiy khimicheskiy zhurnal, 2007, No 1, s. 162-173.
5. Urov K., Sumberg A. Characteristics of oil shales and shale-like rocks of known deposits and outcrops // Oil shale, 1997, v. 16, pp. 36-39.
6. Maloletnev A.S., Yulin M.K., Vol'-Epshtein A.B. Termicheskiy kreking tyazhelykh neftnyakh ostatkov v smesi so slantsem // Khimia tverdogo topliva, 2011, No 4, s. 20-25.
7. Kotov A.S., Gorlov E.G. Termoliz mazuta i gudrona s aktiviruyushchimi dobavkami dlya poluchenia svetlykh neftnyakh fraktsiy // Khimia tverdogo topliva, 2009, No 3, s. 30-36.