

Vakuu qazoyunun hidrokrekinqi prosesinə təzyiqin təsirinin tədqiqi

R.A. Quliyeva
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: gulbenizmuxtarova@yahoo.com

Açar sözlər: vakuu qazoyu, hidrokrekinq, dizel fraksiyası, alümosilikat katalizatoru, hidrokükürdsüzləşmə.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-8-44-47

Исследование влияния давления на процесс гидрокрекинга вакуумного газойля

R.A. Guliyeva
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: вакуумный газойль, гидрокрекинг, дизельная фракция, алюмосиликатный катализатор, гидрообессеривание.

Представлены результаты исследования влияния давления на процесс гидрокрекинга вакуумного газойля из смеси бакинских нефтей с участием алюмосиликатного катализатора, модифицированного Ni, Mo. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии алюмосиликатного катализатора, модифицированного Ni, Mo проводился при давлении 3–8 МПа, в интервале температур 400–450 °С, со скоростью 0,7–2,0 ч⁻¹ на петнерской установке с объемом реактора 200 мл. Влияние давления на процесс гидрокрекинга исследовалось в диапазоне 3–8 МПа. Было обнаружено, что при увеличении давления с 3 до 5 МПа выход дизельной фракции увеличивается с 35 до 44% мас. Повышение давления с 5 до 8 МПа увеличивает выход дизельной фракции на 48%, т. е. наблюдается рост всего на 4%. Было сочтено целесообразным проводить процесс гидрокрекинга при 5 МПа, так как повышение давления с 5 до 8 МПа приводит к относительному увеличению капитальных затрат.

Study the pressure effect on hydrocracking process of vacuum gasoil

R.A. Guliyeva
Institute for Petrochemical Processes

Keywords: vacuum gasoil, hydrocracking, diesel fraction, aluminosilicate catalyst, hydrodesulfurization.

The paper presents the results of study on the pressure effect on hydrocracking process of vacuum gasoil from the mixture of Baku oils with the presence of aluminosilicate catalyst modified Ni, Mo. Hydrocracking of vacuum gasoil in the presence of aluminosilicate catalyst, modified Ni, Mo has been carried out in 3–8 MPa pressure in the temperature interval of 400–450 °C with the speed of 0.7–2.0 h⁻¹ on Hungarian unit with reactor capacity in 200 ml. The pressure effect on the hydrocracking process has been studied in the diapason of 3–8 MPa. It was defined that while the pressure is increasing from 3 to 5 MPa, the yield of diesel fraction also increases from 35 to 44 % mass. The pressure increase from 5 to 8 MPa increases the yield of diesel fraction for 48 %, i.e. the growth of only for 4 % is observed. It was considered practical to conduct hydrocracking process in 5MPa, as the pressure increase from 5 to 8 MPa leads to the significant increase of capital expenses.

Neft emalı sənayesində daha ağır və yüksək miqdarda kükürd malik neftlərin emala cəlb olunması ilə neftin emal dərəcəsinin artırılması və ixrac olunan məhsulların keyfiyyətinin yüksəldilməsi əsas məsələlərdən biri olaraq qalır. Ağır neft xammalın hidrokrekinqi neft emalı sənayesinin göstərilən tələblərini ödəyir ki, bu da hidro krekinq prosesinin gücünün artmasına səbəb olur. Rusiya Federasiyasına məxsus neft emalı şirkətləri 2020-ci ildə hidrokrekinq qurğusunu istifadəyə verilməsinə layihələndirmişdir [1]. Hidrokrekinq prosesləri arasında yüksək keyfiyyətinə və onlara olan yüksək tələbatla görə kerosin və dizel fraksiyalarının əsas məhsul qismində alınmasına istiqamətlənmiş proseslər daha çox maraq kəsb edir. Hidrokrekinq prosesləri həm reagent və məhsul axınının təşkil, həm də prosesin şəraiti və ona uyğun olaraq istifadə edilən katalizatorların xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Məsələn, birmərhələli hidrokrekinq prosesində yalnız hidrogen sulfidə dözümlü katalizatorlardan istifadə etmək mümkündür, yəni istifadə variantlı hallarda isə kütləvi polinaftən molekulları, xüsusilə politsiklik kondensləşmiş aromatik birləşmələrin çevrilməsini təmin edən katalizatorlardan istifadə etmək vacibdir, belə ki, əks halda bu birləşmələrin resirkulyasiya edən qalıqda yığılı baş verəcək, bu da konversiyanın azalması, katalizatorların işləmə müddətinin düşməsi və hətta qurğunu sıradan çıxmasına gətirib çıxara bilər [2,3]. İstənilən variantlı hidrokrekinq zamanı arzuolunmaz qarışıqlardan təmizlənməsi üçün xammal ilk növbədə qoruyucu təbəqənin katalizatorları üzərindən keçirilir, sonra hidrotəmizlənməyə məruz edilir və yalnız bundan sonra hidrokrekinq olunur.

Hidrokrekinq prosesinin katalizatorları bifunksionaldır. Hidrokrekinq prosesinin sənaye katalizatorları üçün istifadə edilən daşıyıcılar bu xüs

siyyətlərə malik olmalıdır: tərsu mərkəzlərinin tələb olunan gücü və qatılığı, metalların çəkilməsi, reagent və məhsulların diffuziyası üçün optimal quruluş xüsusiyyətləri, qurulların tələb olunan forma və ölçüləri, yüksək mexaniki davamlılıq. Müasir hidrokrekinq katalizatorlarının qurulları küvrə şəklində eninə kəsikli, üçyarpaqlı, simmetrik və ya asimmetrik dördyarpaqlı, dairə ölçüsü 1.2–2 mm olan ekstrudatlarıdır, qurulların belə forması və ölçüsü katalizatorun tələb olunan davamlığını, reaktorun giriş və çıxışı arasındakı minimum təzyiqli fərqi təmin edir və eyni zamanda katalizatorun daxili səthinin istifadə dərəcəsini artırmağa imkan verir [4, 5]. Hidrogenləşdirici-dehidrogenləşdirici funksiyasını, eyni zamanda hidrotəmizləmə ilə bağlı bütün reaksiyaları, bir qayda olaraq, nikel sulfid ilə promotorlaşdırılmış MoS₂ və ya WS₂ krekinq funksiyasını isə amorf və ya kristallik alümosilikatları yerinə yetirir. Müəlliflərin işində Ni/Mo ilə müqayisədə NiW kombinasiyasının yüksək hidrogenləşdirici aktivliyi malik olması haqqında məlumat verilir [6]. Göstərilir ki, volfram tərkibli katalizatorlar molybden tərkibli olan kimi, sənayedə geniş istifadə edilir.

Hesab olunur ki, hidrokrekinq katalizatorlarında krekinq funksiyasını daşıyıcının tərsu mərkəzləri yerinə yetirir. Lakin tərsu mərkəzlərinin sulfid komponentlərinin hissəcikləri üzərində də mövcud ola bilməsi ədəbiyyatda vurğulanmışdır [7, 8].

WS₂/Beta katalizatorlarında volframın miqdarının artması ilə güclü tərsu mərkəzlərinin miqdarı, eyni zamanda oksigenin udulması və hidrokrekinq zamanı kumenin aktivliyinin maksimumdan keçməsi (tərkibdə 17 % W olması zaman) göstərilmişdir [8]. Mübahidə edilən asılılıq belə izah edilmişdir ki, volframın Beta scoliti üzərinə çəkilməsi səbəblərlə məxsus tərsu mərkəzlərinin miqdarının azalmasına, eyni zamanda WS₂ ilə bağlı olan tərsu qruplarının yaranmasına da səbəb olur, bu qruplar hidrogen mühitində formalaşan –SH qruplarına aid edilir. Bundan əlavə, katalizatorun sulfid komponenti üzərində krekinqin delayı sübutları, anilin iştirakı ilə NiW/SiO₂-Al₂O₃ katalizatoru üzərində dekanın hidrokrekinq ilə göstərilmişdir [9].

İşin məqsədi Bakı neftlərindən alınan vakuu qazoyunun laboratoriyada modifikasiya edilmiş Ni, Mo tərkibli alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqi apararaq, ekoloji təmiz dizel yanacaq və katalitik krekinq prosesi üçün yüksəkkeyfiyyətli xammal almaqdır.

İlkin xammal olaraq istifadə edilən Bakı neftlərindən alınan vakuu qazoyunun keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Vakuu qazoyunun hidrokrekinqi 3–8 MPa təzyiqli, 400–450 °C temperatur intervalında, həcmi sürət 0.7–2 saat⁻¹, H₂: xammal 1000 l/l, reaktorun həcmi 200 ml olan axar tipli Macar qurğusunda aparılmışdır. Prosesdən alınan hidrogenizat

Cədvəl 1

Göstəricilər	Vakuu qazoyu
Sıxlıq, 20 °C-da, kq/m ³	886
Fraksiya tərkibi, °C	-
q.b	320
< 330 °C, həcm %	5
< 360 °C, həcm %	10
q.s.	500
Temperatur, °C	
donma	+5
alışma	165–180
Koklaşma, % kütlə	0.01
Özlülük, 50 °C-da, mm ² /s	17.8
Sulfolaşma, həcm %	32
Kükürdün miqdarı, % kütlə	0.1
Asfaltənlər	Yoxdur
Adsorbsiya üsulu ilə karbohidrogen tərkibi, % kütlə	
parafin-naftən	70.7
yüngül aromatika	8.1
orta aromatika	9.5
ağır aromatika	10.5
Qatran	1.2

atmosfer-vakuu fraksiyasında qovularaq bezin q.b.-200 °C, dizel fraksiyası 200–360 °C və qalığa > 360 °C ayrılaraq hər bir fraksiya ayrı-ayrılıqda tədqiq edilmişdir.

Ni və Mo metallarıyla modifikasiya olunmuş alüminosilikat katalizatorunun iştirakı ilə vakuu qazoyunun hidrokrekinqi prosesinə təzyiğin tə-

dimləşdir ki, təzyiç 3-dən 5 MPa-ya qədər artıqda dizel fraksiyasının çıxımı 35 %-dən 44 % kütləyə qədər artır. Təzyiğin sonrakı 5-dən 8 MPa-ya qədər artımı dizel fraksiyasının çıxımının 48 %-dək artmasına səbəb olur. Yəni cəmi 4 % artım müşahidə olunur. Təzyiğin 5-dən 8 MPa-ya artırılması kapital xərclərinin nisbətən artmasına sə-

Cədvəl 2

Göstəricilər	Təzyiç, MPa		
	8	5	3
Hidrogenizatin xassələri			
Sıxlıq, kq/m ³	847	851	868
Fraksiya tərkibi, °C			
q.b.	76	95	130
10 %	150	195	205
30 %	283	296	313
50 %	345	352	360 °C-40 %
Kükürdün miqdarı, % kütlə	0.004	0.005	0.007
Sulfolaşma, həcm %	17	21	26
Fraksiya çıxımı, % kütlə			
q.b.-360 °C	53	45.5	36
q.b.-200 °C	5	1.5	1
200–360 °C	48	44	35
> 360 °C	47	54.5	64

Cədvəl 3

Göstəricilər	430 °C, 5 MPa, 1 saat*
Sıxlıq, kq/m ³	842.6
Fraksiya tərkibi, °C	
q.b.	155
10 %	167
50 %	273
q.s.	360
Yod ədədi, qJ/100 q	3.7
Sulfolaşma, həcm %	20
Temperatur, °C	
donma	-25
alışma	70
Kükürdün miqdarı, % kütlə	0.005
Koklaşma, % kütlə	0.032
Külün miqdarı, % kütlə	Yoxdur
Karbohidrogen tərkibi, % kütlə	
parafin	49.4
naften	27.9
aromatik	21.2
doymamış	1.5
Molekul çəkisi	200
Setan ədədi	48.5
Kinematik özlülük, 20 °C-də, mm ² /s	4.5

siri tədqiq edilmişdir. Təzyiçin hidrokrekinq prosesinə təsiri 3–8 MPa intervallında öyrənilmişdir. Müxtəlif təzyiçlərdə aparılan hidrokrekinq prosesinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Alınan nəticələrin analizi göstərir ki, hidrokrekinq prosesində təzyiçin azalması xammalın parçalanma, hidrokükürdsüzləşmə və hidrogenləşmə dərəcəsinin azalmaya səbəb olur. Beləliklə, təzyiç 8 ilə 3 MPa arasında dəyişdikdə, hidrogenizatin tərkibində kükürd birləşmələrinin çevrilmə dərəcəsinə dəyişikliklər intervalı 94.5–92 %-dir, bu da çevrilmənin aşağı dövründə belə hidrogenizata kükürdürlü birləşmələrin miqdarında lazımı azalmaya təmin edir. Təzyiçin azalması xammalın parçalanma dərəcəsinə daha əhəmiyyətli təsir göstərir.

Başlanğıc xammalın tərkib hissələrinin hidrogenləşmə dərəcəsinə təzyiçin azalmasının təsiri daha çox özünü göstərir: belə ki, prosesi 3 MPa təzyiç altında aparıldıqda hidrogenizatin tərkibində aromatik karbohidrogenlərin konsentrasiyasını əks etdirən sulfatlaşan karbohidrogenlərin miqdarı, 8 MPa təzyiçdən aparılan proseslə müqayisədə ~9 % həcmində artır.

Təzyiçin vakuu qazoyunun hidrokrekinq prosesinə təsirinin nəticələrini əsasən müəyyən

bəb olduğu ümumi hidrokrekinq prosesinin 5 MPa-da aparılması məqsəduyğun hesab edilmişdir.

Vakuu qazoyunun 5 MPa-da 430 °C-də hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Bakı neftləri qarışığının vakuu qazoyunun Ni, Mo-ələ modifikasiya edilmiş alüminosilikat katalizatorunun iştirakı ilə optimal rejim parametrlərində hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının setan ədədi 48–49 p. olmaqla kükürdün miqdarı

0.005 % təşkil edir ki, keyfiyyət göstəricilərinə əsasən dizel yanacaqlarına komponent kimi əlavə edilə bilər.

Beləliklə, Bakı neftləri qarışığından alınan vakuu qazoyunun Ni, Mo metalları ilə modifikasiya edilmiş alüminosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən 44–48 % kütlə dizel fraksiyasının və katalitik kreking prosesi üçün xammalın alınmasının mümkünüyü göstərilmişdir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Xavkin V.A., Guljeva L.A.* Perspektivy razvitiya processa gidrokrekinqa na HTPZ Rossii // *Neftpererabotka i neftekhimiya*, 2016, № 2, s.8-15.
2. *Dijk A., Vries A.F., Stork W.H. J. et al.* Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests // *Catalysis Today*, 1991, vol. 11, pp. 129-139.
3. *Morel F., Bonnardot J., Benazzi E.* Hydrocracking solutions squeeze more ULSD from heavy ends // *Hydrocarbon processing*, 2009, vol. 12, pp. 79-87.
4. *Speight J.G.* Hydrocracking. The Refinery of the Future, Copyright © 2010, Elsevier Inc. 2011, 416 p.
5. *Bricker M., Thakkar V., Petri J.* Hydrocracking in Petroleum Processing. Handbook of Petroleum Processing, Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2014, pp. 1-35.
6. *Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L.* Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/TiHMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene. *Applied Catalysis*, 1998, vol. 169, pp.111-117.
7. *Breyse M., Berhault G., Kasztelan S. et al.* New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts // *Catalysis Today*, 2001, vol. 66, pp.15-22.
8. *Kumaran G.M., Garg S., Kumar M. et al.* Origin of Hydrocracking Functionality in beta-Zeolite-Supported Tungsten Catalysts // *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, pp. 2308-2313.
9. *Roussel M., Lemberton J.-L., Guisnet M. et al.* Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfide NiW on silica-alumina catalyst // *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 218, pp. 427-437.

References

1. *Xavkin V.A., Guljeva L.A.* Perspektivy razvitiya processa gidrokrekinqa na NPZ Rossii // *Neftpererabotka i neftekhimiya*, 2016, No 2, s. 8-15.
2. *Dijk A., Vries A.F., Stork W.H. J. et al.* Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests // *Catalysis Today*, 1991, vol. 11, pp. 129-139.
3. *Morel F., Bonnardot J., Benazzi E.* Hydrocracking solutions squeeze more ULSD from heavy ends // *Hydrocarbon processing*, 2009, vol. 12, pp. 79-87.
4. *Speight J.G.* Hydrocracking. The Refinery of the Future, Copyright © 2010, Elsevier Inc., 2011, 416 p.
5. *Bricker M., Thakkar V., Petri J.* Hydrocracking in Petroleum Processing. Handbook of Petroleum Processing, Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2014, pp. 1-35.
6. *Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L.* Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/TiHMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene. *Applied Catalysis*, 1998, vol. 169, pp. 111-117.
7. *Breyse M., Berhault G., Kasztelan S. et al.* New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts // *Catalysis Today*, 2001, vol. 66, pp.15-22.
8. *Kumaran G.M., Garg S., Kumar M. et al.* Origin of Hydrocracking Functionality in beta-Zeolite-Supported Tungsten Catalysts // *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, pp. 2308-2313.
9. *Roussel M., Lemberton J.-L., Guisnet M. et al.* Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfide NiW on silica-alumina catalyst // *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 218, pp. 427-437.