

Pirolizin yüngül qatranının katalitik riforminq prosesinin tədqiqi

Ş.D. Əliyeva

Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

e-mail: e_colifefutur_e@mail.ru

Açar sözlər: yüngül piroliz qatranı, aromatik karbohidrogenlər, katalitik riforminq, benzol, toluol, toluol əsaslı alüminium kompleks katalizatoru.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-8-63-68

Исследование процесса каталитического риформинга легкой пиролизной смолы

Ш.Д. Алиева

Институт катализа и неорганической химии

Ключевые слова: легкая смола пиролиза, ароматические углеводороды, каталитический риформинг, бензол, толуол, алюминиевый комплексный катализатор на основе толуола.

Изучены условия, позволяющие получать бензол и толуол путем каталитической переработки легкой смолы. Такая смола является экологически опасным отходом углеводородного производства. В лабораторных условиях изучен процесс каталитического риформинга легкой пиролизной смолы. Применение алюминиевого комплексного катализатора в процессе пиролиза легкой смолы позволяет снизить температуру и давление в системе. При этом в системе увеличивается массовая доля ценных ароматических углеводородов (бензол, толуол и другие вещества). Кубовый остаток легкой смолы можно использовать при приготовлении лакокрасочных материалов и в качестве изолятора в электрических линиях. Таким образом, использование алюминийсодержащего каталитического комплекса позволяет ускорить получение бензола и толуола. В этом случае также получают другие ценные продукты за счет пиролиза трудноперерабатываемых, экологически опасных жидких отходов.

The study of the catalytic reforming process of light resin of pyrolysis

Sh.D. Aliyeva

Institute for Catalysis and Inorganic Chemistry

Keywords: light pyrolysis resin, aromatic hydrocarbons, catalytic reforming, benzene, toluene, toluene-based aluminum complex catalyst.

The conditions enabling to obtain benzene and toluene by catalytic processing of light resin are studied. Such resin is an environmentally hazardous waste of hydrocarbon production. The process of catalytic reforming of pyrolysis light resin was studied under laboratory conditions. The use of an aluminum complex catalyst in the process of pyrolysis of light resin allows reducing the temperature and pressure in the system. At the same time, the mass fraction of valuable aromatic hydrocarbons (benzene, toluene and other substances) increases in the system. The distillation residue of light resin can be used in the preparation of paints and varnishes, and as an insulator in electrical lines. Thus, the use of an aluminum-containing catalytic complex enables to accelerate the production of benzene and toluene. In this case, other valuable products are also obtained due to the pyrolysis of difficult-to-recycle, environmentally hazardous liquid waste.

Benzolun əsas istehsal mənbələri piroliz prosesində yaranan maye yan məhsulları (yüngül piroliz qatranı), benzin fraksiyasının riforminq məhsulları və koksimiya sənayesinin maye məhsullarıdır [1]. Polimer, dərmən, boya, pestisidlər, yuyucu vasitələr və partlayıcı maddələr istehsalı benzolun geniş tətbiq sahələridir [2]. Benzol istehsalında piroliz prosesinin maye yan məhsulu olan

yüngül qatranın emalı nəhüm sahələrdən biridir və yüngül qatrandan alınan benzolun maye dəyəri benzin fraksiyasından alınan benzolun maye dəyərindən aşağıdır. İstifadə edilən benzolun ayrılması prosesləri enerji və material tutumlu olur və əhəmiyyətli xərclər tələb edir. Bunlara yüngül qatranın hidrostəblləşdirilmiş və hidrotəmizlənmiş benzol-toluol-ksilol (BTK) fraksiyasının

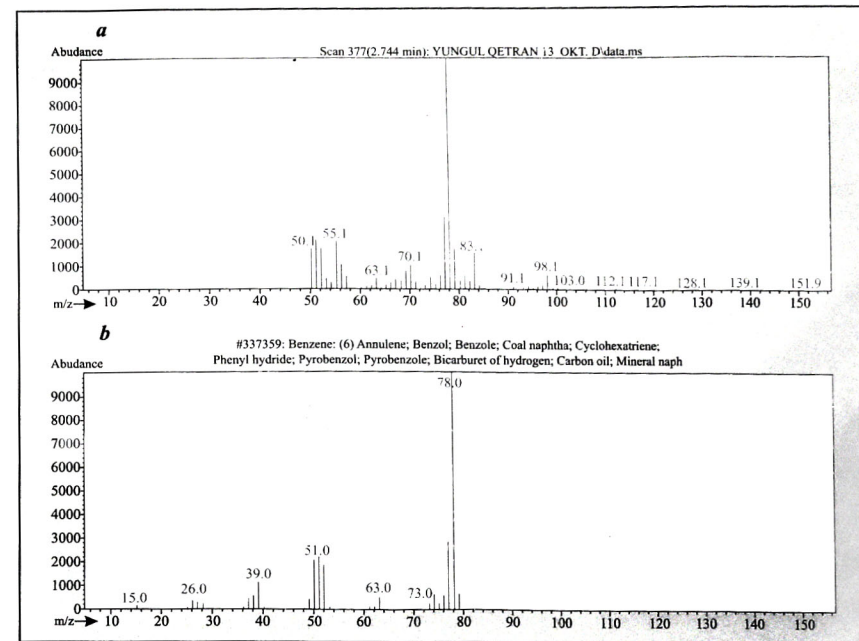
bağlı katalizatorlardan (Pt, Pd) istifadə etməklə tətbiq olunan termik və katalitik hidrodealkilləşmə prosesləri daxildir [3]. Bu baxımdan daha ucuz katalizatorla daha az enerji və material tutumlu emal üsullarının araşdırılması və tədqiqat işlərinin aparılması aktualdır.

Aromatik karbohidrogenlərin digər istehsal mənbəyi benzin fraksiyalarının katalitik riforminq prosesləridir. Hidrogensiz riforminq üsulu məlumdur ki, bu üsulla benzin fraksiyaları atmosfer təzyiqində katalitik emal olunur və daha təhlükəsiz emal üsulu hesab edilir. Bu tip katalitik riforminq proseslərində eyni zamanda sistemdə bir neçə kimyəvi çevrilmə baş verir: doymamış karbohidrogenlər hidrogenləşmə və disproportionalaşma reaksiyalarına daxil olur və parafin, kokstərkibli məhsullara çevrilir. Parafin karbohidrogenlər tsikləşmə, naftenlər dehidrogenləşmə reaksiyalarına daxil olaraq aromatik karbohidrogenlərə çevrilir [4–8]. Benzin fraksiyasının katalitik riforminqi zamanı sistemdə eyni zamanda normal parafinlərin izomerləşməsi, izoparafinlərin naftenlərə tsiklləşməsi və naftenlərin dehidrogenləşməsi reaksiyaları gedir və əmələ gələn hidrogen hesabına dərin hidrotəmizlənmə-kükürdsüzləşmə prosesi

baş verir [9].

Pirolizin maye yan məhsulu yüngül qatranın tərkibi aromatik karbohidrogenlərlə, xüsusilə benzolla zəngindir. Tərkibində pizolizə verilən xammaldan və piroliz rejimindən asılı olaraq, 60–70 % -ə qədər aromatik karbohidrogenlər olur ki, onun da 30–40 %-i benzoldur [10]. Tərkibinin aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olması, xammal və rejimdən asılı olaraq piroliz prosesində yan məhsul kimi alınması (25–30 %) yüngül qatranın daha az enerji, material tutumlu və daha ucuz katalizatorlu emal üsullarının araşdırılmasını zəruri edir.

Alüminium kompleks katalizator ilə yüngül qatranın katalitik emal prosesi aparılmış və benzo-lun kütlə payının maksimal artımına görə katalizatorun miqdarı, prosesin optimal rejimi müəyyən-ləşdirilmişdir. Yüngül qatranın tərkibində aroma-tik karbohidrogenlərlə yanaşı karbon sayı 5, 6, 7 olan parafin, olefin və naften karbohidrogenlər də mövcuddur. Riforminq prosesi aparılaraq onların hesabına yüngül qatranın tərkibində aromatik kar-bohidrogenlərin kütlə payını artırmaq mümkündür. Bu məqsədlə alüminium kompleks katalizator hazırlanaraq müxtəlif rejimlərdə yüngül qatranın katalitik emalı aparılmış və tərkibindəki parafin,



Şəkil 2. Nümunədə və standartda benzolun spektri

olefin və naften karbohidrogenlərin aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi tədqiq olunmuşdur.

Təcrübələr laboratoriya şəraitində aparılmışdır. Agilent technologies 7820A (kolon HP5, uzunlu-ğu 30 m, diametri 3.2x10⁻⁴, aktiv fazanın qatılığı 2.5x10⁻⁷) və Agilent 7820A+Agilent 5975 series MSD mass selektiv detektorlu qaz xromatoqrafin-dan istifadə edilmişdir. Aparılan analizlər göstərir ki, piroliz prosesində götürülən xammaldan və piroliz rejimindən asılı olaraq, yüngül qatranın tərkibində 34–40 % benzol, 14–17 % toluol, elə-cə də etilbenzol, stirol, ksilol və trimetilbenzollar mövcuddur.

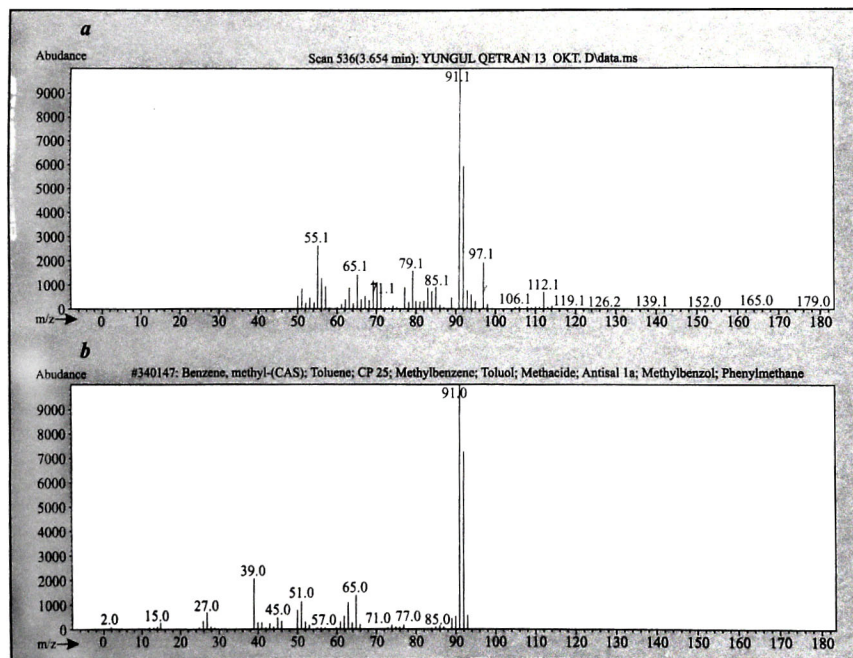
İstifadə edilən yüngül qatran nümunəsinin karbohidrogen tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir. Toluol və benzolun spektrləri şəkil 1 və 2-də təsvir olunmuşdur.

Əvvəlcə alüminium kompleks katalizator ha-zırlanmışdır. Bu katalizator üçboğazlı kolbada (qalınlığı 2 mm və diametri 1.8 mm) alüminium qırıntıları və toluol qarışdırılaraq, 0 °C tempera-turda qızdırılaraq və sistemə HCl qazı verilərək hazırlanır. HCl qazı NaCl və qatı sulfat turşusunun qarşılıqlı təsiri ilə alınır və sistemə verilir: 2NaCl + H₂SO₄ (qatı) = Na₂SO₄ + 2HCl↑.

Reaktorda təcrübə üçün 4 ədəd yüngül qat-ran nümunəsi (160 q) hazırlanır. Yüngül qatrana nəzərən 0.5 %; 0.75 %; 1 %; 1.5 % miqdarların-da katalizator ilə emal təcrübələri qoyulmuşdur. Yüngül qatrana katalizator əlavə edildikdən sonra

Cədvəl 1

Karbohidrogen	Yüngül qatranın götürülmüş nümunəsində kütlə payı, %
Parafin, olefin, naften	
C ₄	10.98
C ₅	9.43
C ₆	0.47
Aromatik	
Benzol	37.31
Toluol	16.50
Etilbenzol	1.12
Ksilol	3.23
Stirol	6.21
1,3,5 trimetilbenzol	0.89
1,2,4 trimetilbenzol	5.02
1,2,3 trimetilbenzol	0.28
İdentifikasiya olunan	91.44
İdentifikasiya olunmayan	8.56
Cəmi	100.000



Şəkil 1. Nümunədə (a) və standartda (b) toluolun spektri

Cədvəl 2

Karbohidrogenlər	Yüngül qatran		Yüngül qatran+0.5 % katalizator				Yüngül qatran+0.75 % katalizator			
	%	q	Kondensat		Kub		kondensat		Kub	
	%	q	%	q	%	q	%	q	%	q
C ₅	10.98	17.42	10.03	12.03	0	0	11.65	13.63	0	0
C ₆	9.43	15.08	4.11	4.93	1.98	0.79	7.11	8.38	1.38	0.5
C ₇	0.47	0.75	0.73	0.87	0	0	0.73	0.85	0	0
Benzol	37.31	59.69	50.43	60.51	0	0	54.81	64.12	0	0
Toluol	16.50	26.4	21.63	25.95	13.82	5.52	19.52	22.83	18.49	7.76
Etilbenzol	1.12	1.79	0.6	0.72	2.97	1.18	1.08	1.26	3.32	1.39
Ksilol	3.23	5.16	1.57	1.88	9.69	3.87	0	0	10.49	4.4
Stirol	6.21	9.93	1.90	2.28	18.3	7.32	0	0	17.55	7.37
1,3,5 trimetilbenzol	0.89	1.42	0	0	4.93	1.97	0	0	1.09	0.8
1,2,4 trimetilbenzol	5.02	8.03	0.41	0.49	19.53	7.81	0	0	18.18	7.63
1,2,3 trimetilbenzol	0.28	0.44	0	0	1.84	0.73	0	0	1.47	0.61
Identifikasiya olunan	91.44	146.3	91.41	109.66	73.06	29.19	91.66	107.24	71.97	30.22
Identifikasiya olunmayan	8.56	13.69	8.28	9.93	26.94	10.77	7.72	9.03	28.03	11.77
Cəmi	100	160	99.69	119.59	100	40	99.38	117	100	42
itki	0	0	0.31	0.37q	0	0	0.62	1	0	0
Yekun	100	160	100	120	100	40	100	118	100	42
Rektifikasiyadan sonra kondensat və kub qalığı %			74.69		25		73.12		26.25	

Cədvəl 2. davamı

Karbohidrogenlər	Yüngül qatran		Yüngül qatran+1 % katalizator				Yüngül qatran+1.5 % katalizator			
	%	q	Kondensat		Kub		Kondensat		Kub	
	%	q	%	q	%	q	%	q	%	q
C ₅	10.98	17.42	4.59	5.32	0	0	10.65	13.20	0	0
C ₆	9.43	15.08	3.85	4.46	0.75	0.32	4.25	5.27	1.20	0.43
C ₇	0.47	0.75	0.65	0.75	0	0	0.65	0.80	1.68	0.60
Benzol	37.31	59.69	56.57	65.62	0	0	48.04	59.56	1.19	0.42
Toluol	16.50	26.4	23.2	26.91	16.85	7.24	22.56	27.97	2.07	0.74
Etilbenzol	1.12	1.79	0.65	0.75	4.55	1.95	0.87	1.07	7.50	2.70
Ksilol	3.23	5.16	1.69	1.96	14.5	6.23	2.37	2.93	15.92	5.73
Stirol	6.21	9.93	0.90	1.04	14.73	6.33	2.95	3.65	5.59	2.01
1,3,5 trimetilbenzol	0.89	1.42	0	0	3.4	1.46	0	0	1.97	0.70
1,2,4 trimetilbenzol	5.02	8.03	0	0	15.52	6.67	0	0	19.61	7.05
1,2,3 trimetilbenzol	0.28	0.44	0	0	0.52	0.22	0	0	2.22	0.79
identifikasiya olunan	91.44	146.3	92.10	107.75	70.82	30.45	92.34	114.45	58.95	21.22
identifikasiya olunmayan	8.56	13.69	7.28	8.51	29.18	12.54	7.04	8.72	41.05	14.78
Cəmi	100	160	99.38	116.26	100	43	99.38	123.17	100	36
itki	0	0	0.62	0.73	0	0	0.66	0.83	0	0
Yekun	100	160	100	117	100	43	100	124	100	36
Rektifikasiyadan sonra kondensat və kub qalığı %			72.50		26.87		76.98		22.50	

30 dəq. müddətində intensiv qarışdırılır və sonra 30 °C-yə qədər qızdırılaraq rektifikasiya aparılır. Təcübələr atmosfer təzyiqində yerinə yetirilir. Yüngül qatran 120 °C-yə qədər qovularaq ayrılan fraksiya və qalan kub qalığı xromatoqrafik analiz olunur. Təcübələrin müqayisəli nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, katalizatorun təsiri ilə reaktorda riforminq prosesləri getmiş karbon sayı 5.6 olan parafin, olefin və naften karbohidrogenləri aromatik karbohidrogenlərə-benzol və toluola çevrilmişdir. Katalizatorun miqdarı artıqca alkillaşma prosesləri baş verir və stirol, ksilol və trimetilbenzolların miqdarı artır. Katalizato-

run 1 % miqdarında benzol və toluol maksimum miqdarda artmışdır.

Nəticə

Karbohidrogen istehsalının ekoloji cəhətdən təhlükəli tullantılarının yüngül qatranının katalitik emalı yolu ilə benzol və toluol əldə etməyə imkan verən şorait işlənmişdir. Pirolizin yüngül qatranının katalitik riforminq prosesində alüminium kompleks katalizatorun iştirakı göstərir ki, emal prosesini aşağı temperaturda və atmosfer təzyiqində aparmaq mümkündür. Bu prosesdə kimyəvi sintez üçün qiymətli məhsullar olan aromatik

karbohidrogenlər (benzol, toluol) sistemdə kütlə faizi artır. Bu emal prosesini təkmilləşdirərək benzol, toluol maddələrinin emalı sxemlərini təkmilləşdirmək olar. Yüngül qatranın kub qalıqından lak-boya materiallarının hazırlanmasında və elektrik xətlərində izolyator kimi istifadə etmək olar. Tərkibində alüminium olan katalizator kompleksinin istifadəsi çətin emal olunan, ekoloji cəhətdən təhlükəli maye tullantıların piroliz yolu ilə benzol və toluolun, eləcə də digər qiymətli məhsulların tullantısız istehsalının yaradılmasını sürətləndirə bilər.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. – М.: Химия, 1983, с.193-203.
2. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок / справочник. – СПб.: Химиздат, 2000, с. 324-326.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002, 672 с.
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Высшая школа, 2003, 536 с.
5. Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Гафур Н.Н. Выделение ароматических углеводородов из риформата // Химия и технология топлив и масел, 2004, № 3, с. 10-13.
6. Гильмуллин Р.Р., Зиятдинов А.Ш., Гильманов Х.Х., Дилов И.Н. Анализ рынка бензола и перспективы его расширения // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2005, т. 48, вып. 9, с. 68-71.
7. Садыгов Ф.М., Маггеррамова З.Ю., Гусейнов И.А., Гаджиев Г.Н., Мамедова И.Г., Садыгова Н.С., Гейдарлы Н.И. Комплексная переработка легкой смолы пироCONDENSATA производства Эп-300 // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2015, № 4, s. 50-53.
8. Садыгов Ф.М., Маггеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Гейдарлы Н.И., Джаханбаров Ш.Дж., Мамедова И.Г. Рациональная комплексная переработка легкой смолы, полученной при пиролизе углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия, 2017, № 7, с. 21-24.
9. Adzamic Z., Sertic-Bionda K., Kusin T. Catalytic reforming – the impact of process and regeneration conditions on catalyst cycle duration and product quality at the Rijeka Oil Refinery // Fuel Processing Technology, vol. 87, 2006, No. 8, pp. 705-710.
10. Nakamura D. Worldwide refining capacity declines slightly in 2001 // Oil and Gas, vol. 99, 2001, No. 52, pp. 68-70.

1. Cherniy I.R. Proizvodstvo sir'ya dlya neftekhimicheskikh sintezov. – M.: Khimiya, 1983, s.193-203.
2. Gayle A.A., Somov V.E., Varshavskiy O.M. Aromatichekieskie uglevodorody: vydelenie, primeneniye, rynek. Spravochnik. – SPb: Khimizdat, 2000, s. 324-326.
3. Akhmetov S.A. Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefti i gaza: ucheb. posobie dlya vuzov. – Ufa: Gilev, 2002, 672 s.
4. Timofeev V.S., Serafimov L.A. Printsipy tekhnologii osnovnogo organicheskogo neftekhimicheskogo sinteza. – M.: Vysshaya shkola, 2003, 536 s.
5. Gayle A.A., Zalizhevskiy G.D., Gafur N.N. Vydelenie aromatichekikh uglevodorodov iz riformata // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2004, No 3, s. 10-13.
6. Gil'mullin R.R., Ziyatdinov A.Sh., Gil'manov Kh.Kh., Diyarov I.N. Analiz rynka benzola i perspektivy ego rashchreniya // Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2005, t. 48, vyp. 9, s. 68-71.
7. Sadygov F.M., Magerramova Z.Yu., Guseynov I.A., Gadzhiyev G.N., Mamedova I.G., Sadygova N.S., Geydarli N.I. Kompleksnaya pererabotka legkoy smoly pirokondensata proizvodstva Ep-300 // Azerbaijan Kimya Zhurnaly, 2015, No 4, s. 50-53.
8. Sadygov F.M., Magerramova Z.Yu., Gadzhiyev G.N., Geydarli N.I., Dzhakhandarov Sh.Dzh, Mamedova I.G. Rational'naya kompleksnaya pererabotka legkoy smoly, poluchennoy pri pirolize uglevodorodnogo sirya // Neftepererabotka i neftekhimiya, 2017, No 7, s. 21-24.
9. Adzamic Z., Sertic-Bionda K., Kusin T. Catalytic reforming – the impact of process and regeneration conditions on catalyst cycle duration and product quality at the Rijeka Oil Refinery // Fuel Processing Technology, vol. 87, 2006, No. 8, pp. 705-710.
10. Nakamura D. Worldwide refining capacity declines slightly in 2001 // Oil and Gas, vol. 99, 2001, No. 52, pp. 68-70.