

UOT: 665.777.4.66.094.173.

YÜKSƏK KEYFİYYƏTLİ DİZEL YANACAĞININ ALINMASI

¹Quliyeva R.A., ²Muxtarova G.S., ²Həsənov V.H.

¹AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

AZ1025, Bakı şəh., Xocalı pr., 30

²Azərbaycan Dövlət Dəniz Akademiyası

AZ1000, Bakı şəh., Z.Əliyeva küç., 18

E-mail: gulbenizrmuxtarova@yahoo.com

Xülasə. Təqdim edilən məqalədə görülmüş işin məqsədi Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun laboratoriyada modifikasiya edilmiş Ni, Mo tərkibli alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqini apararaq, ekoloji təmiz dizel yanacağı və katalitik krekinq prosesi üçün yüksəkkeyfiyyətli xammal almaqdır. Vakuum qazoylunun hidrokrekinq 3-8 MPa təzyiq, 400-450 °C temperatur intervalında, reaktorunun həcmi 200 ml olan axar tipli Macar qurğusunda aparılmışdır. Temperaturun prosesə təsiri tədqiq edilərkən müəyyən edilmişdir ki, temperatur 400-dən 450 °C-yə qədər artırıldıqda dizel fraksiyasının çıxımı 35-dən 50 % kütləyə qədər artır. Benzin fraksiyasının çıxımı 0-6% kütlə təşkil edir, qalıq fraksiyasının çıxımı 65%-dən 45%-ə qədər azalır. Temperatur 400 °C-dən 450°C-yə qədər artdıqda dizel fraksiyasında kükürdün miqdarı 0,01%-dən 0,005%-ə qədər, yod ədədi 9- dan 5 q J₂/100 q-a qədər azalır.

Abstract. The aim of done work was to obtain environmentally friendly diesel fuel and high-quality raw materials for catalytic cracking process by hydrocracking of vacuum gas-oil obtained from Baku oils in the presence of modified aluminosilicate catalyst containing Ni, Mo. The hydrocracking process of vacuum gas-oil conducted at 3-8 MPa pressure, 400-450 °C temperature range, in a flow-type Hungarian unit with a reactor capacity of 200 ml. During the investigations of temperature on hydrocracking process it was revealed that, when temperature rises from 400 to 450 °C the yield of diesel fraction increases from 35 to 50% wt. The yield of gasoline fraction constitutes 0-6 % wt. and the produce of residue fraction decreases from 65 to 45%. With increasing

of temperature from 400°C to 450°C the amount of sulphur decreases from 0,01 to 0,005% and iodine number from 9 to 5 g J₂/100 g in composition of diesel fraction.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования влияния температуры 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°C, на Венгерской установке с объемом реактора 200 мл. При изучении влияния температуры на процесс было обнаружено, что при повышении температуры с 400 до 450° С выход дизельной фракции увеличивается с 35 до 50% мас. Выход бензиновой фракции составляет 0-6%мас., выход остаточной фракции снижается с 65 до 45%. При повышении температуры от 400 °С до 450 °С количество серы в дизельной фракции уменьшается с 0,01 до 0,005%, а йодное число уменьшается с 9 до 5 г Дж₂ / 100 г.

Açar sözlər: vakuum qazoylu, hidrokrekinq, dizel fraksiyası, alümosilikat katalizatoru, hidrokükürdsüzləşmə

Key words: vacuum gasoil, hydrocracking, diesel fraction, alumosilicate catalyst, hydrodesulfurization

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

Giriş. Neftayırma sənayesinin gələcəyi onun neft emalı zavodlarının yeni bazar strukturlarına adaptasiyası ilə birmənalı bağlıdır. Axırncı onillikdə neft emalı sənayesinin qarşısında duran əsas məqsəd ekoloji təmiz benzin və dizel yanacaqları istehsal etməkdir. Neftin emal dərinliyinin artırılması və müasir standartlara cavab verən əmtəə məhsullarının alınması məsələlərini katalitik krekinq, hidrokrekinq, visbkrekinq, koklaşma kimi təkrar emal proseslərindən alınan fraksiyaların yeni emal metodlarının işlənilib hazırlanması və istifadəsi vasitəsilə həll etmək olar .

Dünyanın bir çox inkişaf etmiş ölkələrində ABŞ, Kanada, Yaponiya və Qərbi Avropada geniş istifadə edilən UOP, Chevron, ExxonMobil və Axens firmalarının hidrokrekinq və digər hidrogenləşdirmə prosesləri yüksək keyfiyyətli və geniş çeşidli neft məhsullarının (mayeləşdirilmiş C₃-C₄ qazları, benzin, reaktiv və dizel yanacağı, hər-hansı bir neft xammalından yağ komponentləri) yüksək çıxımını təmin edirlər.

Hidrokrekinq prosesi ağır neft qalıqlarından yüksək keyfiyyətli motor yanacaqları almaq üçün ən effektiv proseslərdən biridir. Hal-hazırda dünya miqyasında neftin qalıq fraksiyalarının hidrokonversiyasının 50-ə yaxın texnologiyası mövcuddur. Lakin onların hamısı yüksək təzyiq altında (20-30 MPa) aparıldığından geniş tətbiq oluna bilmirlər (yüksək kapital qoyuluşuna görə)[1].

Müxtəlif xammalların hidrokrekinqinin sənayedə uğurla həyata keçirilməsində əsas amil – katalizatorların doğru seçimidir. Bu katalizatorlar yüksək hidrokükürdsüzləşdirmə aktivliyi ilə yanaşı, doymamış, dien və qismən politsiklik aromatik karbohidrogenləri tam hidrogenləşdirmək üçün aşağı temperaturda yüksək hidrogenləşmə və parçalanma qabiliyyətinə malik olmalıdırlar. Bu karbohidrogenlər nəinki yanacaqların termiki sabilliyini azaldır, eyni zamanda həm katalizatorların, həm də sonrakı emal zamanı texniki avadanlıqların sürətlə koklaşmasına səbəb olur [2, 3].

Hidrokrekinq zamanı tətbiq olunan katalizatorlarda hidrogenləşdirici komponent kimi VIII qrupun nəcib elementləri olan platin və ya palladiumdan istifadə olunur. Çünki hidrogen platin və palladiumda həll olur və atom halına keçərək hidrogenləşməni sürətləndirir. Çox zaman nikel, kobalt, molibden, volfram və ya onların kombinasiyasından istifadə olunur. Buna səbəb bu metalların platin və palladiuma nisbətən ucuz olmasıdır [4-5]. Həmçinin bu metalların tətbiqi zamanı katalizatorların çirkləndirici qarışıqlarla zəhərlənməsi baş vermir. Bu metallar daşıyıcılara hopdurma, iom mübadiləsi, çökdürmə və birgəçökdürmə üsulu ilə əlavə edilir.

Böyük molekul kütləli və böyük ölçülü molekulardan təşkil olunmuş ağır xammalın emalı zamanı reaksiya mühitinin tərkibinin dəyişməsi nəticəsində aqreqasiyanın əmələ gəlməsi baş verir ki,

bu da hidrogenləşmə prosesində hətta geniş məsaməli katalizatorlar tətbiq olunmasına baxmayaraq katalizatorlar aktivliyini itirir və zəhərlənir.

Xammalın ağır komponentləri aktiv mərkəzləri qapayır və katalizatorların tez bir zamanda aktivliyini aşağı salır. Odur ki, son zamanlar ağır karbohidrogenli xammalın emalı zamanı yeni yanaşma tətbiq edilir. Bu zaman nanoheterogen kataliz üsulundan istifadə olunur ki, burada nano- və ortaməsaməli katalizator sistemləri stabilləşdirici əlavələr edilməklə hazırlanır.

Nanoheterogen kataliz üçün əsas faktorlarla yanaşı, ölçü effekti, məsaməli quruluşun olmaması, dispers mühitdə istilikvermənin yüksək effektivliyi reaktorda katalizatorun aşağı qatılığı (0.06-0.6%küt.), reaktorun həcminə düşən nanohissəciyin qatılığının yüksək olması kimi göstəricilərin də əhəmiyyəti böyükdür [6].

Məsələnin qoyuluşu. Son illərdə AMEA NKPI-də ağır neft qalıqlarının (mazutun, qudrunun) hidrokrekinq istiqamətində elmi tədqiqat işləri aparılmış, hazırda vakuum qazoylunun hidrokrekinq prosesinin aparılması məqsədilə yerli alümosilikat katalizatorunun keçid metalları ilə modifikasiyalarının sintezi və bu katalizatorun iştirakı ilə yüksəkkeyfiyyətli dizel yanacağı və katalitik krekinq prosesi üçün azküürdlü xammal almaq məqsədilə Azərbaycan neftlərindən alınmış vakuum qazoylunun hidrokrekinq istiqamətində tədqiqatlar aparılmaqdadır.

Təqdim edilən məqalədə görülmüş işin məqsədi Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun laboratoriyada modifikasiya edilmiş Ni, Mo tərkibli alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqini apararaq, ekoloji təmiz dizel yanacağı və katalitik krekinq prosesi üçün yüksəkkeyfiyyətli xammal almaqdır.

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

Cədvəl 1

Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	Vakuum qazoylu
Sıxlığı, 20°C, 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, mm ² /s	17,8
Sulfolaşma, % həcm.	32
Kükürdün miqdarı, % kütlə	0,1
Asfaltenlər	Yox
Adsorbsiya üsulu ilə karbohidrogen tərkibi; % kütlə	
parafin-naften	70,7
Yüngül aromatika	8,1
Orta aromatika	9,5
Ağır aromatika	10,5
Qətran	1,2

Vakuum qazoylunun hidrokrekinq 3-8 MPa təzyiq, 400-450°C temperatur intervalında, həcmi sürət 0,7-2,0 saat⁻¹, H₂: xammal 1000 l/l, reaktorunun həcmi 200 ml olan axar tipli Macar qurğusunda aparılmışdır. Prosesdən alınan hidrogenizat atmosfer-vakuum qurğusunda qovularaq benzin (q.b.-200

°C), dizel fraksiyası (200-360°C) və qalığa > 360 °C ayrılaraq hər bir fraksiya ayrı-ayrılıqda tədqiq edilmişdir.

Alınmış nəticələrin analizi. Ni və Mo metallarıyla modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə vakuum qazoylunun hidrokrekinq prosesinə rejim parametrlərinin təsiri tədqiq edilmişdir. Temperaturun hidrokrekinq prosesinə təsiri 400-450°C intervalında öyrənilmişdir. Müxtəlif temperaturlarda aparılan hidrokrekinq prosesinin nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun temperaturdan asılı olaraq hidrokrekinqinin nəticələri
(P = 5,0 MPa, V = 1,0 saat⁻¹)

Göstəricilər	Temperatur, °C				
	400	420	430	440	450
Sıxlığı, 20°C, kq/m ³	877	873	854	863	858
Fraksiya tərkibi, °C					
q.b	164	123	96	92	88
10 %	282	270	195	195	185
30 %	340	330	300	286	275
50 %	-	360°C – 47%	346	324	319
60 %	-	-	360°C – 55 %	359	332
70 %	-	-	-	-	355
Fraksiya çıxımı, % kütlə:					
q.b.-200 °C	-	-	2	3	5,0
200-360 °C	35	39	45	49	50,0
> 360 °C	65	61	53,0	48,0	45,0
Yod ədədi, qJ ₂ /100qməhsul	9,0	4,0	4,0	4,5	5,0
Hidrogenizatin sulfolaşması, % həcm	26	24	20	23	25
Kükürdün miqdarı, % kütlə.	0,01	0,007	0,006	0,006	0,005

Alınan nəticələrin analizindən də aydın olur ki, 400°C-də hidrokrekinq prosesi zəif getdiyə görə dizel fraksiyasının çıxımı minimum olaraq 35% təşkil edir. Temperaturun sonrakı artımlarında dizel fraksiyasının çıxımı artır. Temperaturun artırılması və həcmi sürətin azaldılması ilə (həcmi sürət 1 saat⁻¹) xammalın çevrilmə dərəcəsinin xeyli artdığı müşahidə edilir. Belə ki, temperatur 400-dən 450°C-yə qədər artırıldıqda dizel fraksiyasının çıxımı 35-dən 50% kütləyə qədər artır. Benzin fraksiyasının çıxımı 0-5% kütlə təşkil edir, qalıq fraksiyasının çıxımı 65%-dən 45%-ə qədər azalır.

Temperatur 400°C-dən 450°C-yə qədər artdıqda dizel fraksiyasında kükürdün miqdarı 0,01 %-dən 0,005%-ə qədər, yod ədədi 9-dan 5 q J₂/100 q-a qədər azalır.

Ni,Mo-lə modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə vakuum qazoylunun hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 3-də verilmişdir.

Vakuum qazoylunun hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəricilərinə nəzər saldıqda aydın olur ki, temperaturun artması dizelin keyfiyyət göstəricilərinə, xüsusilə karbohidrogen tərkibinə önəmli təsir edir. Belə ki, temperaturun artmasıyla dizel fraksiyasının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı əvvəl azalır, 430°C-də minimum təşkil edir, temperaturun sonrakı artımı aromatik karbohidrogenlərin tədricən artmasına səbəb olur (cədvəl 3). Bunun səbəbi temperaturun artması nəticəsində reaksiyanın istiqamətinin dəyişərək, dehidrogenləşmə və hidrodəalkilləşmə istiqamətində getməsidir. Hidrokrekinq prosesindən alınan hidrogenizatin keyfiyyət göstəricilərinə nəzər saldıqda, temperaturun 430°C-yə qalxması zamanı hidrogenizatin sıxlığı, sulfolaşması və kükürdün miqdarının azaldığı müşahidə olunur.

Beləliklə, vakuum qazoylundan dizel fraksiyası və katalitik krekinq üçün keyfiyyətli xammalın alınması məqsədilə yeni sintez edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə tədqiq olunan hidrokrekinq prosesinin optimal rejim parametrləri : temperatur - 430°C, təzyiq 5 MPa, xammalın

verilməsinin həcmi sürəti 1,0 saat⁻¹–dir. Bu zaman dizel fraksiyasının çıxımı 45%, benzin fraksiyasının (fr. q.b.-200°C) çıxımı 2% kütlə, katalitik krekinq prosesi üçün keyfiyyətli xammalın-qalıq fraksiyasının (fr> 360°C) çıxımı isə 53,0 % təşkil edir.

Cədvəl 3

Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri (P = 5,0 MPa, V = 1,0 saat⁻¹)

Göstəricilər	Temperatur, °C			
	420	430	440	450
Sıxlığı, 20°C, kq/m ³	854,0	843,0	847,9	853
Fraksiya tərkibi, °C				
q.b	146	157	166	165
10 %	154	168	181	211
50 %	298	272	271	270
q.s.	361	360	360	362
Yod ədədi, qJ ₂ /100 q	2,5	3,7	4,5	4,3
Sulfolaşma, % həcm.	25	20	22	24
Temperatur, °C				
Donma	-20	-25	-23	-24
Alışma	-	70	75	-
Kükürdün miqdarı, % küt.	0,006	0,005	0,005	0,004
Koklaşma, % kütlə	-	0,032	0,030	0,028
Külün miqdarı, % kütlə	йох.	йох.	йох.	йох.
Karbohidrogen tərkibi, % küt:				
Parafin	42,4	49,4	48,2	46,2
Naften	31,3	27,9	27,0	26,6
Aromatik	25,3	21,2	23,0	25,0
Doymamış	1,0	1,5	1,8	2,2
Molekul çəkisi	203	200	202	190
Setan ədədi	47	48,5	48	47
Kinematik özlülük, 20 °C, mm ² /s	5	4,5	4,3	4

Bakı neftləri qarışığının vakuum qazoylunun Ni, Mo-lə modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə optimal rejim parametrlərində hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının setan ədədi 47-48 punkta bərabərdir və keyfiyyət göstəricilərinə əsasən dizel yanacaqlarına komponent kimi əlavə edilə bilər.

Nəticə. Beləliklə,

- Bakı neftləri qarışığından alınan vakuum qazoylunun Ni, Mo metalları ilə modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən yüksəkkeyfiyyətli dizel fraksiyasının və katalitik krekekinq prosesi üçün keyfiyyətli xammalın alınmasının mümkünüyü göstərilmişdir.
- Müəyyən edilmişdir ki, temperaturdan asılı olaraq vakuum qazoylunun hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının çıxımı 35%-dən 50%- kütləyədək artır. Alınan dizel fraksiyasının setan ədədi 47-48 (motor metodu ilə) təşkil edir.

Ədəbiyyat

1. Хавкин, В.А. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России / В.А. Хавкин, Б.В. Винокуров, Л.Я. Гуляева и др. // Мир нефтепродуктов. -2011, № 5, -с. 3-7.
2. Шакун, А.Н. Некоторые аспекты стабильности новых цеолитсодержащих катализаторов из-бирательного гидрокрекинга / А.Н. Шакун, Ю.П. Ясьян, С.М. Литвинова // ХТТМ, 2001, № 2, с. 39-40.

3. Scheffer, B. Sulfidability and hydrodesulfurization activity fo Mo catalysts, supproted on alumina, silica and carbon. / B. Scheffer, P.Arnolgu, I.A. Moulum // Journal of Catalysis, -1998, V. 112, № 2, -pp. 516-527.
4. Леонтьева, А.И. Влияние цеолитов, модифицированных платиной в наноструктурированной форме, на процесс термо-каталитической деструкции нефти / А.И. Леонтьева, Н.Н. Балобаева, А.Н. Брянкина и др. // Технологии нефти и газа, научно-технологический журнал, -2018. №1(114), -с.19-22.
5. Касимов, А.А. Зависимость выхода жидких продуктов реакции алкилирования на цеолит-содержащем модифицированном Ni, Cr, Co катализаторе со связующим γ - Al_2O_3 от количества олефиновых и парафиновых углеводородов в исходном сырье / А.А. Касимов, Х.Б. Пириева, А.Г. Азизов и др.// Нефтепереработка и нефтехимия, -2014. №3, -с.7-12.
6. Фатхутдинов, А.И. Катализаторы в процессах гидрокрекинга остаточного сырья / А.И. Фатхутдинов, Д.А.Ибрагимова, И.А. Иванов и др. // Вестник технологического университета, -2017, т.20, №7, -с.74-77.

Məqalə qəbul olunub: 12.03.2021

Təvsiyə ediblər: t.e.d., prof. V.H. Həsənov