

# YÜNGÜL PİROLİZ QƏTRANININ “NİKEL KİZELQUR ÜZƏRİNDƏ” KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ HİDROGENLƏŞMƏSİ

İbadova R.C., Hüseynova E. Ə., Əcəmov K.Y.

Piroliz daha sərt rejimdə neft və qaz xammalının termiki krekinqidir. Proses 700-900°C temperaturda aparılır. Bu prosesi aparmaqda məqsəd tərkibi olefinlərlə zəngin olan qaz karbohidrogenləri almaqdır [1-3]. Piroliz prosesində maksimum miqdarda etilen, propilen, butadien, butileni və s. rejimi düzgün seçməklə almaq mümkün olur. Bu prosesdə qaz karbohidrogenləri ilə birlikdə bir qədər maye məhsullar və qatran da alınır. Bunların tərkibində monotsiklik (benzol, toluol, ksilenollar) və politsiklik aromatik karbohidrogenlər olan qatranlar alınır. Piroliz prosesində məqsədli məhsul kimi tərkibi olefinlərlə zəngin olan qaz karbohidrogenləridir. Bu karbohidrogenlərin içərisində əsas yeri etilen tutur.

Maye məhsulları rektifikasiya etdikdə dörd fraksiya alınır. C<sub>5</sub>-70°C, 70-130°C (benzol, toluol) fraksiyası, 130-190°C (C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>) və 190°C-dən yuxarı (ağır qatran olefinlərin tərkibində 50%-ə qədər tsiklopentadien və izopren olur) [4-6], bu da yüksək reaksiya qabiliyyəti olan birləşmələrdir. Buna görə də bir sıra sintez reaksiyaları aparılır. Pestisidlər, plastisidlər, plastifikatorlar bunun əsasında alınır. İzopren sintetik kauçuk almaq üçün ən yaxşı monomerlərdən biri hesab olunur. 130-190°C-də alınan fraksiyanın tərkibində bir qədər (10-12%) ksilol və etilenbenzol, xeyli stirol və digər alkenilaromatik karbohidrogenlər, eləcə də unden və tsiklopentadien olur. Yüksək kimyəvi aktivliyi olan bu fraksiyalardan şin və boyaq sənayesində istifadə edilən polimer qatranı alınır.

Yüngül piroliz qatranının tərkibində müəyyən maddəyə aromatik karbohidrogenlər və bu da üzvi sintez üçün qiymətli xammal kimi istifadə oluna bilər [7-10]. Pirokondensatın emalının və tətbiqinin əhəmiyyəti xeyli böyükdür. Əvvəllər onu palladiumalümin oksid katalizatoru iştirakı ilə selektiv hidrogenləşməyə məruz edirdilər. Burada əsas məqsəd kimyəvi qeyri-stabil dien və vinilaro-

matik birləşmələrin kənarlaşdırılması idi. Həm də benzin komponenti kimi istifadə olunurdu. Lakin 1999-cu ilin yanvar ayında avtomobil benzinlərin miqdarına qoyulan həddə görə ( $\leq 5.0\%$ ) yeni standartların (ГОСТ.Р51105) qoyulması ilə hidrostabilləşmiş pirokondensata əlavə olaraq tətbiqi, əsas da benzola əmtəə məhsulu kimi tələbat olduğu üçün məqsədə uyğun sayılır.

Hal-hazırda pirokondensat üç yerə bölünür:  $C_5, C_6, C_8, C_9$ , hansı ki, hidrostabilləşməyə məruz edilir. Sonra  $C_5$  və  $C_9$  axınları yüksəkmolekullu avtobenzin kimi istifadə olunur, lakin  $C_6-C_8$  fraksiyasını hidrotəmizləməyə, sonra isə hidrodəalkilləşməyə benzolun alınması üçün göndərirlər. Son illərdə pirokondensatın və onun fraksiyalarının emalında ММС Алвиго-М (Москва) ixtisasçıları tərəfindən hazırlanmış АПКГС-20Э1 markalı katalizatorndan istifadə olunur. Bu katalizator nazik qatla gil daşıyıcısının üzərində çəkilir [10].

Eyni zamanda ağır piroliz qatranı palladiumla da öyrənilmişdir. Ağır piroliz qatranı üçün "Nikel kizelqur üzərində" katalizatoru tətbiq edilmişdir [11]. Müəlliflər tərəfindən naftalin fraksiyasının xassələrinə baxılmışdır. Sənayedə proanaliz üsulu ilə işlənmişdir. Qaynama sonu  $185^\circ\text{C}$  olan naften fraksiyasının alınması ikipilləli hidrogenləşmə fraksiyasına gedir. Müəyyən olunan bu fraksiya reaktiv və ya dizel yanacaqlarının komponenti kimi istifadə oluna bilər.

Tətbiq olunan işin məqsədi yüngül piroliz qatranının "Nikel kizelqur üzərində" katalizatoru ilə hidrogenləşmə prosesinin araşdırılmasıdır.

### TƏCRÜBƏNİN METODİKASI

Hidrogenləşməni barbotaj tipli qurğuda 1 at təzyiqdə,  $80-100^\circ\text{C}$  temperatur arasında aparılıb. Xammal kimi yüngül piroliz qatranından istifadə olunub (sıxlığı  $0,82 \text{ q/sm}^3$ , qaynama başlanğıcı  $40^\circ\text{C}$ ). Hidrogenin sərfi  $500 \text{ l/l}$  xammala.

Katalizator kimi "Nikel kizelqur üzərində" (ТУ 2172-033-73776139-2015) katalizatorundan istifadə olunub (diametri 5mm,

hündürlüyü 6 mm silindir). Hər təcrübə üçün  $10 \text{ qr}^3$  katalizator götürülüb.

Təqdim olunan işdə alınan 4 nümunə müzakirə edilmişdir:

– nümunə 1- ilkin xammal;

– nümunə 2- 60 dəqiqə müddətində,  $100^\circ\text{C}$ -də işlənmişdir;

– nümunə 3-120 dəqiqə müddətində,  $100^\circ\text{C}$  temperaturda işlənmişdir;

– nümunə 4-120 dəqiqə müddətində,  $80^\circ\text{C}$  temperaturda işlənmişdir.

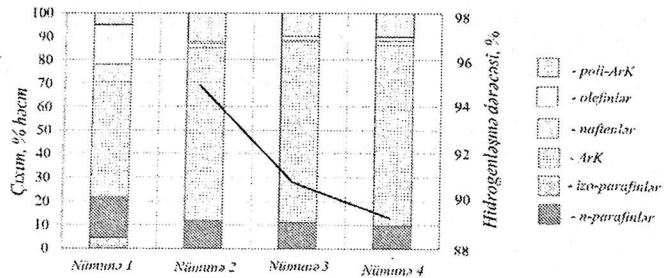
Alınan nümunələrin bir sıra fiziki-kimyəvi üsulları öyrənilib: sıxlıq DÜST 3900-85; fraksiya tərkibi -DÜST 2177-99; oktan ədədinin təyini ГОСТ 8226-2015. Karbohidrogenlərin miqdarı yüksəkeffektli xromotografiya üsulu ilə təyin edilmişdir.

Tədqiqatların aparılmasından əvvəl katalizator əvvəlcədən  $200^\circ\text{C}$ -yə qədər qızdırılmış və 2 saat ərzində hidrogen axımında aktivləşdirilmişdir.

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

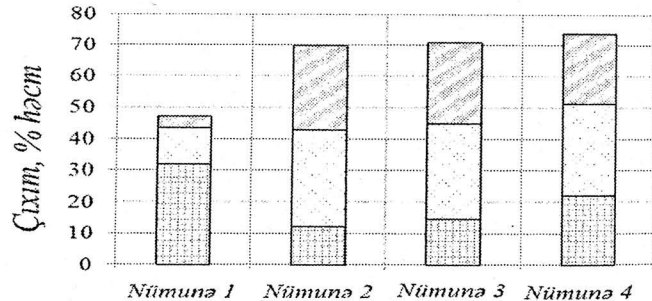
Şəkil 1-də tədqiq olunmuş nümunələrdə karbohidrogen qrupunun paylanması göstərilib. Nümunə 1-də yəni xammalda 50% monoaromatik karbohidrogen, 17% n-parafin, 17% olefin, 8% naften, 4% izoparafin, 4% poliaromatik karbohidrogenləri verilmişdir.

Təcrübəni apardıqdan sonra karbohidrogenlərin tərkibi dəyişmişdir. Nümunə 2-də 60 dəqiqə  $100^\circ\text{C}$  temperaturda xammala əsasən monoaromatik karbohidrogenlər faizlə miqdarda 50%-dən 74%, poliaromatik karbohidrogenlər 5%-dən 12%-ə qədər artmışdır. Vaxt müddətini artırıqda nümunə 3-də 120 dəqiqə  $100^\circ$  temperaturda isə monoaromatik karbohidrogenlərin miqdarı 77% olmuşdur. Nümunə 4-də 120 dəqiqə  $80^\circ\text{C}$ -də isə monoaromatik karbohidrogenlərin miqdarı 77% olmuşdur. Lakin n-parafininin miqdarı 17%-dən azalaraq nümunə 2-də 13%, 3-də 11%, 4-də isə 10 %-ə çatmışdır. Nümunə 4-də 120 dəqiqə  $80^\circ\text{C}$  temperaturda aparılan təcrübədə isə dəyişiklik çox cüzi hiss olunur.



Şək.1. Karbohidrogen qruplarının paylanması və hidrogenləşmə dərəcəsi.

Nümunələrin karbohidrogen tərkibi barədə alınmış naftən karbohidrogenlərin aromatik karbohidrogenlərə dehidrogenləşməsi və doymamış karbohidrogenlərə hidrogenləşməsi, həmçinin n-parafinlər və naftalinlərin destruktiv hidrokrekinq reaksiyalarında katalizatorun yüksək aktivliyini (şək.2) sübut edir.



Şək.2. Aromatik karbohidrogenlərin çıxımı: - C<sub>6</sub>; - C<sub>7</sub>; - C<sub>8</sub>.

Bu xüsusiyyətlər prosesin göstəricilərinə və alınmış nümunələrinə təsir göstərir (cədvəl). Belə ki, 78-86%-li maye katalizat çıxımı külli miqdarda alçaqmolekullu destruktiv məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı

nın yüksəlməsi isə molekullar kütləsinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Araşdırma üsuluna uyğun olaraq ilkin nümunələr orta hesabla 7-13 punktun mühərrikinə görə, demək olar ki, hidrogenləşmə prosesi zamanı nümunələrin yüksək oktan ədədindən asılı olaraq əvvəlki nümunələrdən fərqlənir. Sonuncu C<sub>6</sub>-nın 2 dəfə azalması fonunda C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromatik karbohidrogenlərin miqdarının artması ilə müəyyən qədər müşahidə olunur.

Cədvəl-1

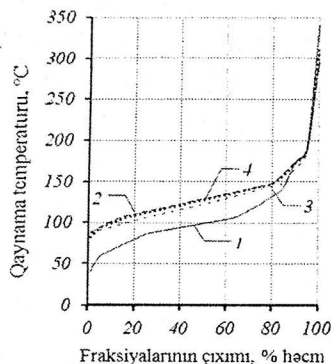
“Nikel kizelqur üzərində” iştirakı ilə alınan nümunələrin fiziki göstəriciləri

Göstəricilər	Nümunə			
	1	2	3	4
Sıxlıq, q/sm <sup>3</sup>	0,786	0,847	0,849	0,849
Molokulyar kütlə, q/mol	92,58	106,48	104,91	101,89
Doymuş buxar təzyiqi, kPa	44,46	7,24	8,01	10,62
Çıxım, %	—	80	78	86
Oktan ədədi:				
MÜOƏ	86,41	93,25	93,06	91,94
TÜOƏ	99,85	112,67	112,17	110,94

Şək.3. Hidrogenləşmə prosesinin şərtlərinin fraksiyasının tərkibinə təsiri. 1- nümunə 1; 2- nümunə 2; 3- nümunə 3; 4- nümunə 4.

Bütün nümunələrin fraksiya tərkibi şəkil 2-də şərh edilir. Nümunə 1-də yəni xammal qaynama başlanğıcı 40°C, 99.9°C 50%, 295.2°C-də fraksiya sona çatmışdır.

Tədqiqat zamanı yüngül piroliz qatranının hidrogenləşməsindən alınan fraksiyaların qaynama başlanğıcı və son temperaturu xammala nisbətən yüksəkdir. Nümunə 2-də qaynama başlanğıcı 87.5°C-də, 50% məhsul 129.2°C-də son temperatur isə 341.1°C-dir. 120 dəqiqə 100°C yəni nümunə 3 nümunə 2-yə yaxın temperaturdadır. Belə ki, qaynama başlanğıcı 82.3°C, 50% 127.8°C-də, son temperatur 310.6°C-də məhsul yığılmışdır. Nümunə 4-də, yəni 120 dəqiqə 80°C-də nümunə 2-yə və 3-ə nisbətən



göstəriciləri aşağı temperaturdadır. Qaynama başlanğıcı 87°C, 119.3°C-də 50%, son temperatur 334.9°C-də olmuşdur.

Hidrogenləşmə zamanı alınmış yüngül piroliz qatranının nümunələrinin fraksiya tərkibi şəkil 3-də göstərilmişdir. 90% fraksiya q.b-180°C həddində qaynayır ki, bu da onların benzin fraksiyası komponentlərini tövsiyə etməyə

imkan verir, qalıqları isə fərdi karbohidrogenlərin (naftən,benzol) və qurum üçün xammal alınmasında istifadə oluna bilər.

Araşdırmanın nəticəsi göstərdi ki, 2-ci və 4-cü nümunələrin fiziki-kimyəvi göstəricilərinin oxşarlığını nəzərə alaraq yüngül piroliz qatranının optimal şəraitdə hidrogenləşməsinin aparılmasını müəyyən etmək üçün doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşmə dərəcəsi və benzolun miqdarı seçilmişdir. Ən yaxşı göstəricilər nümunə 2-də qeyd olunmuşdur və bu nümunə 60 dəqiqə ərzində 100°C temperaturda hidrogenləşməyə məruz qalmışdır. Beləliklə, "Nikel kizelqur üzərində" katalizatorunun iştirakı ilə yüngül piroliz qatranının hidrogenləşməsi gedişində alınmış dəlillərin toplusu onu göstərir ki, 60 dəqiqə müddətində 100°C-də prosesin aparılması zamanı doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşmə dərəcəsi 94,4%-ə çatır, alınan hidrogenizat isə C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromatik karbohidrogenlər konsentrasiyası hesab edilir (miqdarı 60,1% həcm).

## ƏDƏBİYYAT

1. Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987. – 240 с.
2. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов Москва, Химия, 1990. – 216 с.
3. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. Neft və qaz emalının texnologiyası. Bakı, 2000, 464 s.
4. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Пе-реработка жидких продуктов пиролиза. Москва, «Химия», 1985, 216 с.
5. Лебедева М.А., Машуков В.И., Голушко А.К. Анализ и переработка тяжелой смолы пиролиза // Химия в интересах устойчивого развития, 20 (2012) С. 633-638
6. Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А., Тел-яшев Э.Г. Исследование качественных характеристик тяжелой смолы пиролиза // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. №2, С.902-915.
7. Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э. Комплексная переработка тяжелой смолы пиролиза // Журнал Успехи современного естествознания. – 2011. – № 7 – С. 74-75
8. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов М.Химия: 1980, 336 с.
9. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Бондалетов О.В., Сияявина Т.В. Жидкие продукты пиролиза углеводородного сырья в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол // Нефтепереработка и нефтехимия. №8, 2012 С. 24-28
10. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермизин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф. Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС // Катализ в промышленности, № 4, 2005, С.36-41.
11. Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г. Гидропереработка остаточных фракций процесса пиролиза // Башкирский химический журнал. 2017, Том 24, № 2, стр 4-7.