

A.B.Həsənova¹, G.S.Muxtarova²

¹Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Bioresurslar İnstitutu
Gəncə ş. H.Əliyev prospekti, 419,

²Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Y.Məmmədaliyev adına
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Bakı ş., Xocalı pr., 30
E-mail: ayshe_hesenova@rambler.ru

MAZUTUN HİDROKREKİNGİNDƏN ALINAN BENZİN FRAKSİYASININ NMR-METODU İLƏ TƏDQIQI

Məqalədə mazutun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli alümosilikat katalizatorlarının iştirakı ilə “Ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqi” (SPR-1) qurğusunda yeni emal texnologiyası təqdim edilmişdir. Yerli alümosilikat olan Az-4 (şərti olaraq Az-4 adlandırılmışdır) mineralının keçid metallarla ion mübadilə üsulu ilə modifikasiya olunmuş katalizatorlarının iştirakı ilə Bakı neftlərindən alınan mazutun hidrokrekinqi prosesi tədqiq edilmişdir. Aşağı təzyiq altında ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqindən benzin fraksiyasının alınması üzrə tədqiqatın əsas nəticələri təqdim olunur. Alınan benzin fraksiyasının tərkibi və xassələri NMR spektroskopiyaya metodu ilə tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: mazut, hidrokrekinq, seolit, benzin fraksiyası, ion mübadilə metodu

Giriş

Dünya neft emalı sənayesinin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri yeni yüksək effektiv və ekoloji təmiz proses və texnologiyalar işləyib hazırlamaqla neftin emal dəriniyini artırmaqdan ibarətdir. Ağır neft qalıqlarından (mazut, qudron) yüksək keyfiyyətli motor yanacaqları almaq üçün hidrokrekinq prosesi ən effektivli proseslərdən biridir.

Neft qalıqlarının emalının hidrogenləşmə prosesləri xarici ölkələrdə XX əsr 60-cı illərin sonlarında öz sənaye inkişafını tapmışdır. Hidrogenləşmə prosesləri həmin dövrdə azkükürlü (0.1-1.0 % kütlə) qazanxana mazutunun çıxımını yüksəltmək üçün tətbiq olunurdu. Eyni zamanda, bu proseslər başqa məsələləri: təkrar emal prosesləri üçün azkükürlü xammalın alınması, katalitik krekinq üçün distillatların alınması, koklaşma üçün qalıq fraksiyalarının alınması məsələlərini də həll edirdi [1, 2].

Neft distillatlarının hidrokrekinqi ilk dəfə 1959-cu ildə ABŞ-ın Arkanzas-Siti şəhərində UOP firmasının lisenziyası ilə illik dövriyyəsi 0.17mln m³ olan qurğuda aparılmışdır [3, 4].

2012-ci ildə dünyanın müxtəlif ölkələrində illik dövriyyəsi 300 mln m³ olan hidrokrekinq qurğuları (o cümlədən ABŞ və Kanadada 100 mln m³-dən çox) fəaliyyət göstərmişdir [4]. Distillatların hidrokrekinq prosesinin aparılması üzrə ABŞ-ın bir neçə firmasının şəxsi lisenziyası vardır. Bunlardan UOP, “Chevron” (shell process); “Chevron” (isocracking process); “Guolf Oil” (H-G hydrocracking) və eləcə də İngiltərədə “British Petroleum” və Fransada “Aksens” şirkətlərini göstərmək olar. Bir sıra firmaların qalıq fraksiyalarının hidrokrekinqi prosesinə lisenziyaları vardır.

ABŞ-da, Meksikada, Küveytdə H-Oil prosesi ilə işləyən bir neçə sənaye qurğuları vardır. ABŞ-də (Hyuston şəh.) kükürdsüz qalıq fraksiyası və motor yanacağının alınması məqsədilə ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqi üçün məhsuldarlığı 3 mln t/il olan xüsusi zavod

tikilmişdir. Bu prosesə texnoloji cəhətdən yaxın olan və kükürlü mazutlardan və qudrondan az kükürlü, zənginləşdirilmiş qalıq fraksiyalarının alınmasını təmin edən LC-Fining (ABŞ-in Cities Service və Lummus firmaları) prosesidir [5]. Prosesin şərtləri: $t - 400-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, təzyiq – $10.5-21.0\text{ MPa}$ -dır. Bu zaman kükürdsüzləşmə dərəcəsi 60-95 % küt.; metallsızlaşdırma dərəcəsi 70-98 % küt. təşkil edir və koklaşmanın 40-90 % küt. aşağı düşməsi təmin edilir. H-Oil qurğularında hudronun hidrokrekinqi ilə müqayisədə mazutun hidrokükürdsüzləşməsi zamanı xammal üzrə həcm praktiki olaraq iki dəfə artır. Motor yanacağıının istehsalı məqsədi ilə isə sxemə əlavə hidrokrekinq reaktoru qoşulur (Highwall prosesi) [6, 7].

Mövcud texnoloji proseslər içərisində katalitik krekinq, hidrokrekinq, həmçinin termiki və katalitik destruktiv proseslərin kombinasiyaları, texnologiyaları daha geniş tətbiq olunur və bir sıra üstünlüklərə malikdirlər. Lakin bu proseslər perspektivli olsada, yüksək təzyiq altında aparılır. Həmçinin bu prosesdə tətbiq olunan katalizatorlar xammalı dönməz olaraq zəhərləyir. Bu baxımdan yüksək aktivliyə və daim yeniləşən səthə malik katalitik sistemlərin sintezi xüsusi aktuallıq kəsb edir. Beləliklə, müasir dövrdə yeni katalitik sistemlər tətbiq etməklə, aşağı təzyiqdə ağır neft qalıqlarının dərin emal prosesini aparmağa imkan verən yeni texnologiyanın işlənilib hazırlanması olduqca aktualdır [8].

Hidrokrekinq prosesi tələb edir ki, proses həddən artıq yüksək təzyiqdə, yüksək temperaturda aparılsın və uyğun olaraq bu zaman artırılmış kapital və istismar məsrəfləri tələb olunur. Odur ki, Bakı neftlərindən alınan mazutun Azərbaycanın təbii ehtiyatı olan Az-4 seoliti və onun keçid metallarla müxtəlif üsullarla modifikasiya olunmuş katalizatorlarının iştirakı ilə aşağı təzyiqdə hidrokrekinq prosesi tədqiq edilmişdir.

Təcrübi hissə

Hidrokrekinq prosesi Almaniya istehsalı olan AMTECH firmasının, müasir proqram təminatlı, tamamilə avtomatlaşdırılmış, axar tipli, onlayn idarə edilə bilən “Ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqi” (SPR-1) qurğusunda 430°C temperaturda, 4.0 MPa təzyiqdə aparılmışdır. SPR-1 qurğusu avtomatlaşdırılmış CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor-Fasiləsiz qarışdırma sisterna reaktoru) cihazından ibarətdir. CSTR sistemi 20 litr olan daxili həcmli reaktordan ibarətdir ki, davamlı olaraq xammal olan mazut, seolit katalizatorları və hidrogen ilə yüklənir.

Az-4 mineralının keçid metallarla (Mo, Ni) modifikasiya edilməsi prosesi ion mübadilə metodu ilə aparılmışdır: İon mübadilə metodu ilə katalizatorlar Az-4 minerallarının HCl məhlulu ilə emalı əsasında sintez edilmişdir. Hazırlanan H-forma seolit minerallarının 1:10 mol nisbətində keçid metallarının duzlarının suda məhlulu ilə qarışdırılmışdır. Katalizatorların CVD qurğusunda 850°C -də 4 saat müddətində arqon mühitində emal edilmişdir. Səthi təbəqəsində Al və Si oksidləri üstünlük təşkil edən təbii seolit mineralının ion mübadilə metodu ilə modifikasiyası zamanı HCl məhlulu ilə emal etdikdə alüminium-oksidi kristal hissəciklərin səthindən demək olar ki, tamamilə çıxarıldığı müşahidə olunur. Bu zaman Az-4 mineralının səthində alüminium-oksidi NiO , MoO_2 və Ni_2O_3 , MoO_3 oksidləri əvəz edir.

Mazutun yüksəkdispersli katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi zamanı qurğudan tərkibində 90-95% həcm hidrogen və 2-3% həcm $\text{C}_1\text{--C}_4$ karbohidrogen qazları olan hidrogenərkibli təmiz qaz verilmişdir.

Tədqiqatın nəticələri və müzakirəsi

Tədqiqat zamanı alınan nəticələrin analizi göstərir ki, benzin fraksiyasının çıxımı katalizatorun asılı olaraq dəyişir. Belə ki, cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, mazutun katalizatorsuz hidrokrekinqindən 16% kütlə benzin fraksiyası alınır. Sistemə 2.5% Az-4

katalizatorunun əlavəsi ilə benzin fraksiyasının çıxımı 10%-ə qədər artaraq 26% kütlə təşkil edir. Hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq ion mübadilə metodu ilə modifikasiya edilmiş Mo+Ni/Az-4 ilə 34.45% kütlə təşkil edir. Benzin fraksiyasının çıxımı katalizatorsuz aparılan təcrübə ilə müqayisədə 18.45% artaraq 34.45% kütlə təşkil etmişdir ki, bu zaman qazın çıxımı uyğun olaraq 12%-dən 6%-ə, koksun çıxımı 6%-dən 3.6%-ə qədər, dizel fraksiyasının çıxımı isə 31%-dən 32.31%-ə qədər artır. İon mübadilə üsulu ilə modifikasiya olunmuş Az-4 səthində alüminium-oksidini molibden və nikel oksidləri əvəz edir. Mo və Ni-lə ion mübadilə metodu ilə modifikasiya olunmuş Az-4 kristallarının səthi təbəqəsi 22.92% MoO-dan, 18.03% NiO-dan, 48.76% SiO₂-dən ibarətdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1

Mazutun hidrokrekinq prosesinə katalizatorların təsiri və prosesin material balansı (4.0MPa, 430°C)

Kat-un miqdarı (2.5%)	Məhsulların çıxımı, % küt:					
	Qaz C ₁ -C ₄	Benzin q.b.-200°C	Fr. 200-360°C	Σfr. <360°C	Qalıq >360°C	Koks
Kat-suz	12	16	31	47	35	6
Az-4	10	26	28	54	30.2	5.8
Mo+Ni/Az-4	6	34.45	32.31	66.76	23.64	3.6

Cədvəl 2

Mazutun hidrokrekinq prosesindən alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəricilərinə katalizatorların təsiri (4.0MPa, 430°C)

Göstəricilər	Katalizatorlar (2,5%)		
	Kat-suz	Az-4	Mo+Ni/Az-4
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m ³	731.2	721.4	713.1
Karbohidrogen tərkibi:			
Parafin	41.82	29.99	30.45
i-parafin	28.95	34.48	46.31
Olefin	12.99	11.22	5.1
Naften	7.19	18	13
Aromatik	9.05	6.31	5.14
Oktan ədədi (təd.üs.)	64	69	71
Kükürd, % küt.	0.09	0.06	0.05
Yod ədədi, qJ ₂ /100q	23.4	18.7	12

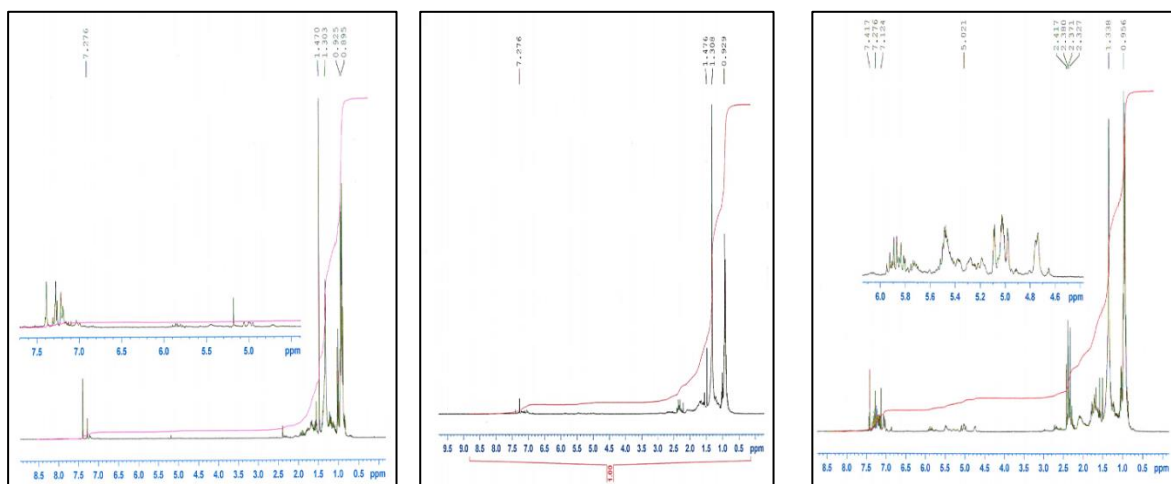
Cədvəl 2-də mazutun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəricilərinə katalizatorların təsiri təqdim olunmuşdur. Cədvəldən də görüldüyü kimi, katalizatorsuz aparılan prosesə nisbətən mazutun ion mübadilə üsulu ilə modifikasiya olunmuş Mo+Ni/Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri də dəyişir. Belə ki, prosesi katalizatorsuz apardıqda hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyasının tərkibində izo-parafinlər 28.95%, doymamış karbohidrogenlər 12.99% təşkil edərkən, ion mübadilə metodu ilə modifikasiya edilmiş Mo+Ni/Az-4-lə apardıqda izo-parafinin miqdarı uyğun olaraq 46.31%-ə qədər artır, olefinlərin miqdarı 5.1%-ə qədər azalır, oktan ədədi 71 p təşkil edir.

Benzin fraksiyasının tərkibində izo-quruluşlu karbohidrogenlərin miqdarının artması, doymamış və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması modifikasiya edilmiş Az-4-ün

tərkibindəki Mo və Ni-in təsiri ilə izah oluna bilər. Başqa sözlə, keçid metallarının təsiri ilə hidrogenləşmə və izomerləşmə reaksiyalarının daha intensiv getməsi ehtimal olunur.

Benzin fraksiyasında kükürdün miqdarı 0.09%-dən 0.05%-ə qədər, yod ədədi isə 23.4 qJ₂/100 q-dan 12 qJ₂/100 q-a qədər azalır. Hidrokrekinq prosesi zamanı hidrogenləşmə və krekinq arasındakı nisbət tənzimlənməsi istifadə olunan katalizatorların turşu komponentləri ilə aktiv keçid metalların qatılığının dəyişməsi yolu ilə baş verir. Tədqiqat nəticəsində məlum olmuşdur ki, prosesdə katalizatorların selektivliyi katalizatorun tərkibində olan seolitdən, molibdendən və nikeldən asılı olur. Belə ki, seolit az olduqda selektivlik artır, molibdenin, nikelin miqdarı çoxaldıqca selektivlik artır. Bundan başqa, müəyyən edilmişdir ki, katalizatorların aktivliyi seolit miqdarından və tərkibində olan Mo, Ni kimi aktiv metalların miqdarından əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır [9].

Mazutun katalizatorsuz, Az-4 və Mo, Ni ilə modifikasiya edilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin fraksiyasının struktur parametrləri – hidrogenin struktur qruplar üzrə paylanması və karbohidrogen tərkibi NMR (Nüvə maqnit rezonansı) spektroskopiyaya metodu ilə təyin edilmişdir və alınan nəticələr şəkildə və cədvəl 3-də göstərilmişdir.



Şəkil. Mazutun katalizatorsuz, Az-4 və Mo+Ni/Az-4 katalizatorlarının iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının NMR spektrləri

Cədvəl 3

Mazutun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının struktur xarakteristikası (NMR üsulu ilə); $P_{H_2}=4.0$ MPa, $t=430^\circ\text{C}$

Göstəricilər	Katalizatorlar		
	Katalizatorsuz	Az-4	Mo+Ni/Az-4
Hidrogenin struktur qruplar üzrə paylanması, %			
H _{ar}	1.6	1.5	6.4
H _{ol}	0.8	0.4	4.0
H _α	4.1	2.3	8.0
Karbohidrogen tərkibi, %			
Aromatik	8.2	5.8	5.9
Doymamış	11.1	10.1	6.0
Naften-parafin	80.7	84.1	88.1
Oktan ədədi	64	69	71

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi mazutun katalizatorsuz, Az-4, Az-4-ün Mo, Ni-lə ion mübadilə metodu ilə modifikasiya edilmiş katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin fraksiyasının struktur xarakteristikasında H_{ar} - aromatik nüvələrdəki əvəz olunmamış hidrogen atomları 1.6; 1.5; 6.4; H_{ol} - doymamış strukturlardakı hidrogen atomları 0.8; 0.4; 4.0; H_{α} - aromatik həlqələrə nəzərən α -vəziyyətdə yerləşən CH_3 - qrupları isə 4.1; 2.3; 8.0 m.b.h.; Oktan ədədi 64; 69 və 71 p. təşkil edir. Bundan başqa, benzin fraksiyasında CH -, CH_2 -, CH_3 - parafin zəncirinin alkil qrupları üçün proton siqnalları 2.0-2.5; 1.2-2.0; 0.8-1.2 m.b.h. kimyəvi sürüşmə sahəsində yerləşir (şəkil).

Nəticə

Mazutun Az-4 və modifikasiya olunmuş katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi vasitəsilə 66.76 % (kütlə) əlavə açıq rəngli neft məhsullarının alınması və neftin emalının dərinləşdirilməsinin mümkünlüyü tədqiq edilmişdir. Fiziki-kimyəvi metodlar vasitəsilə tədqiq edilmişdir ki, hidrokrekinqdən alınan benzin fraksiyasının tərkibində stabil olmaqla aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı aşağıdır. Onun oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə 71 p. təşkil edir.

Mazutun hidrokrekinqindən alınan benzin və dizel fraksiyaları hidrotəmizləmədən sonra əmtəə yanacaqlarına komponent kimi, benzin fraksiyası eyni zamanda piroliz prosesinə xammal kimi, alınan qaz NEZ-də yanacaq kimi istifadə edilə bilər, qalıq fraksiyasını isə bitum istehsalına yönəltmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Abbasov V.M., Ibrahimov H.C., Abdullayev E. Acid treated halloysite clay nanotubes as catalyst support for fuel production by catalytic hydrocracking of heavy crude oil. Fuel. 2016, v. 184, p. 555–558.
2. Abbasov V.M., Ibrahimov H.C., Rustamov M.I., Abdullayev E. Adsorptive desulfurization of the gasoline obtained from low pressure hydrocracking of the vacuum residue using nickel/bentonite catalyst. Energy & Fuels. 2017. v. 1(6), p. 5840–5843.
3. Anis S.F., Singaravel G., Hashaikeh R. NiW/nano zeolite Y catalysts for n-heptane hydrocracking. Materials Chemistry and Physics. 2018, v. 212, p. 87–94.
4. Jiang B., Zhang C., Wang K., Dou B., Song Y., Chen H., Xu Y. A highly dispersed ni/montmorillonite catalyst for glycerol steam reforming: Effect of Ni loading and calcination temperature. Applied Thermal Engineering. 2016, v. 109, p. 99–108.
5. Ирисова К.Н., Смирнов В.К., Поняtkова З.Ю. Катализаторы крекинга и гидрокрекинга на основе цеолитов типа фожазита и пентасила. Цеолитсодержащие формовочные смеси. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012, №10, с. 16-21.
6. Ишкильдин А.Ф. Новые технологии переработки тяжелых нефтяных остатков. Нефтегазопереработка и нефтехимия. Материалы международной научно-практической конференции, Уфа: 24 мая, 2006, с. 344.
7. Улзий Б., Барбашин Я.Е., Короткова Э.Ф. Получение моторных топлив из высокопарафинистой нефти в присутствии цеолитсодержащего катализатора. Нефтепереработка и нефтехимия. 2011, №11, с. 11-15.
8. Фатхутдинов А.И., Ибрагимова Д.А., Иванова И.А. [и др.] Катализаторы в процессах гидрокрекинга остаточного сырья. Вестник технологического университета. 2017, т. 20, №7, с. 74-77.
9. Хавкии В.А., Галиев Р.Г., Пугач И.А., Гуляева Л.А. О гидрогенизационной перера-

ботке нефтяных остатков. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009, № 3, с. 15-18.

УДК 665.777.4.66.094.173

А.Б.Гасанова¹, Г.С.Мухтарова²

*¹Институт Биоресурсов Министерства Науки и Образования
Азербайджанской Республики,*

*²Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Мамедалиева
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики*

ИЗУЧЕНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА
МЕТОДОМ ЯМР
РЕЗЮМЕ

Ключевые слова: мазут, гидрокрекинг, цеолиты, бензиновая фракция, метод ионного обмена

В статье представлена новая технология переработки мазута в присутствии суспендированного высокодисперсного алюмосиликатного катализатора на установке "Гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков" (SPR-1). Процесс гидрокрекинга мазута из Бакинских нефтей проведен в присутствии местного алюмосиликатного минерала Az-4 (в дальнейшем условно обозначаемого Az-4), модифицированного методом ионного обмена переходными металлами. Представлены основные результаты исследований по получению при низких давлениях бензиновой фракции гидрированием тяжелых нефтяных остатков. Состав и свойства полученной бензиновой фракции исследованы методом ЯМР.

UDC 665.777.4.66.094.173

A.B.Hasanova¹, G.S.Mukhtarova²

*¹Institute of Bioresources of Ministry of Science and Education of the
Republic of Azerbaijan*

*²Institute of Petrochemical Processes named after Y.Mammadaliyev of
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan*

RESEARCH OF GASOLINE FRACTION OF HYDROCRACKING OF
FUEL BY NMR METHOD
SUMMARY

Key words: fuel oil, hydrocracking, zeolite, gasoline fraction, ion exchange method

The article presents a new technology for processing fuel oil in the presence of a suspended highly dispersed aluminosilicate catalyst at the "Hydrocracking of heavy oil residues" (SPR-1) unit. The process of hydrocracking of fuel oil from Baku oils was carried out in the presence of a local aluminosilicate mineral Az-4 (hereinafter conventionally referred to as Az-4), modified by the transition metal ion exchange method. The main results of studies on the production of a gasoline fraction by hydrogenation of heavy oil residues with the participation of the obtained catalysts at low pressures are presented. Composition and properties of the resulting gasoline fraction were studied by NMR.

Daxil oldu: 01.02.2024-cü il