

UOT 665.777.4.66.094.173.

QUDRONUN MODİFİKASIYA EDİLMİŞ HALLOİZİTİN İŞTİRAKI İLƏ HİDROKREKİNG PROSESİNİN GEDİŞİNƏ TEMPERATURUN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

G.S.Muxtarova

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30
Fax: (+99412) 490-24-76; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com*

Məqalədə qudronun keçid metalları ilə (Ni, Co) modifikasiya edilmiş suspenzləşdirilmiş halloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin nəticələri göstərilmişdir. Hidrokrekinq prosesinin gedishinə temperaturun təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur 400-dən 450⁰C qədər artdıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 52% kütləyə qədər artır və alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəriciləri yaxşılaşır.

***Açar sözlər:** hidrokrekinq, qudron, halloizit, keçid metalları, temperatur, benzin fraksiyası, dizel fraksiyası.*

Dünya neft emalı sənayesinin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri yeni yüksək effektiv və ekoloji təmiz proses və texnologiyalar işləyib hazırlamaqla neftin emal dərinliyini artırmaqdan ibarətdir. Ağır neft qalıqlarından (mazut, qudron) yüksək keyfiyyətli motor yanacaqları almaq üçün hidrokrekinq prosesi ən effektiv proseslərdən biridir [1-3].

Görülən işin məqsədi neftin emalını dərinləşdirmək məqsədilə əlavə açıq rəngli neft məhsulları almaq üçün Bakı neftlərindən alınan qudronun keçid metalları ilə (Ni, Co) modifikasiya edilmiş suspenzləşdirilmiş halloizitin iştirakı ilə aşağı təzyiqdə hidrokrekinqindən yanacaq komponentlərinin alınması prosesinin tədqiq edilməsidir.

Halloizit ikitəbəqəli alümosilikat olub, submikron diapazonda əsasən boru quruluşuna malikdir və kimyəvi olaraq kaolinitə oxşayır. Halloizit ABŞ, Yeni Zelandiya, Koreya, Çin, Türkiyə və s. ölkələrdə təbii yataqlardan çıxarılır. Bu minerallar milyon illər ərzində atmosfer şəraiti və hidrotermiki proseslərin təsiri nəticəsində kaolinitdən əmələ gəlir. Bir-birinə yaxın yerləşmiş silisium anhidridi ilə alüminium oksid təbəqələri arasındakı qəfəsin uyğunsuzluğu nəticəsində yaranan deformasiyaya görə təbəqələr nanoboruya bükülür (burulur) [4].

Qudronun hidrokrekinqindən alınan nəticələrin analizi prosesin karbonium-ion mexanizmi üzrə getdiyini göstərir. Qudronun

emalında katalitik sistem karbohidrogenləri heterogen mexanizm üzrə parçalayır və reaksiya homogen fazada davam edir. Bu prosesdə halloizitin modifikasiya edildiyi keçid metalları (Ni, Co) ilə yanaşı, qudronun tərkibində olan metal kationları da öz təsirini göstərir. Qudronun hidrokrekinq prosesində tərkibində çoxlu miqdarda doymuş karbohidrogenlər olan yüksək miqdarda açıq rəngli neft məhsulları alınır ki, bu da parçalanma və hidrogenin yenidən paylanmasının intensiv getdiyini göstərir. Əvvəlcədən aparılmış tədqiqatlardan məlum olduğu kimi, koksun əmələgəlməsi ən intensiv reaksiyanın başladığı ilk anlarda gedir. Əmələgəlmiş koks çöküntülərinin morfoloqiyası dəyişir və onlar poliaromatik strukturlara çevrilir. Polien strukturunda olan koks poliaromatik strukturunda olan koksə çevrildikdə reaksiya zonasına aktiv hidrogen verilir. Beləliklə, əmələ gəlmiş koks qudronun emalı prosesində ümumi prosesin getməsinə katalizatorluq edir [5-7].

Prosesin material balansı, alınan fraksiyaların fiziki-kimyəvi xassələri, qazın və qalıq fraksiyasının xassələri cə.d. 1–2-də verilmişdir. Alınan nəticələrin analizi göstərir ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı təzyiq və temperaturdan asılıdır. Belə ki, temperatur 400 ⁰C-dən 450 ⁰C-yə qədər artdıqda (1.0 MPa təzyiqdə) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 27–dən 52 % qədər artır (cə.d.1). Температур 400 ⁰C-dən 450 ⁰C-yə qədər artdıqda qazın,

benzinin və dizel fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq 6-dan 12%-ə; 7.5-dən 27 %-ə; 19.5-dən 26 % kütləyə qədər artır. Qalıq fraksiyasının çıxımı 65%-dən 29 %-ə qədər azalır, koksun miqdarı isə 2.0 %-dən 7 % kütləyə qədər artır. 400 °C-də koksun miqdarı 2.0% təşkil edir, başqa sözlə, krekinq prosesi çox zəif gedir.

Temperaturun sonrakı 460°C-yə artımında açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 52 % kütlədən 48%-ə qədər azalır, qazın miqdarı isə 12 %-dən 19%-ə qədər artır. Yəni krekinq prosesi daha sürətlə (dərindən) gedir.

Cədvəl 1. Ni və Co ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə qudrunun hidrokrekinq prosesinə temperaturun təsiri və prosesin material balansı

Göstəricilər	P=1.0 MPa t = 400 °C 2.5% halloizit+Ni,Co	P= 1.0 MPa t = 440 °C 2.5% halloizit+Ni,Co	P= 1.0 MPa t = 450 °C 2.5% halloizit+Ni,Co	P= 1.0 MPa t = 460 °C 2.5% halloizit+Ni,Co
Məhsulların çıxımı,% küt:				
газ C ₁ -C ₄	6	10.0	12	19
Benzin fr. Q.b.- 200 °C	7.5	23.3	26	23
Fraksiya 200- 360 °C	19.5	26.7	26	25
Σfraksiya <360 °C	27.0	50	52	48
qalıq >360°C	65.0	34.0	29.0	23
koks	2.0	6	7	10

Temperaturun dəyişməsi alınan məhsulların karbohidrogen tərkibinə də təsir edir (cədv.2). Belə ki, temperatur 440-dən 450 °C-ə qədər yüksəldikdə (təzyiq 1.0 MPa) benzinin tərkibində aromatik karbohidrogenlər 9.32-dən 7.21%-ə qədər azalır, temperaturun sonrakı 460 °C-yə artımında isə 10.75 %-ə qədər artır. Başqa sözlə, dehidrogenləşmə prosesi gedir. Temperatur artdıqca krekinq reaksiyasının sürəti hidrogenləşmənin reaksiyasının sürətindən daha tez artır.

Temperatur 400 °C-dən 450 °C-yə qədər artdıqda benzinin tərkibində izoparafinlərin miqdarı 34.0 %-dən 38.79 %-ə qədər artır və benzinin oktan ədədi 71 p. təşkil edir. Temperatur 400 °C-dən 460 °C-yə qədər artdıqda benzin fraksiyasında kükürdün miqdarı 0.07 %-dən 0.0549 %-ə qədər, yod ədədi 15-dən 11 q J₂/100 q-a qədər azalır. Dizel fraksiyasında kükürdün miqdarı 0.25%-dən 0.18%-ə qədər, yod ədədi isə 25-dən 21-ə qədər azalır, setan ədədi 49-50p.təşkil edir.

Cədvəl 2. Qudrunun hidrokrekinqindən alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəricilərinə temperaturun təsiri

Göstəricilər	P _{H₂} = 1.0MPa t = 440°C 2.5% halloizit+Ni,Co	P _{H₂} = 1.0 MPa t = 450°C 2.5% halloizit+Ni,Co	P _{H₂} = 1.0 MPa t = 460°C 2.5% halloizit+Ni,Co
Benzin fr.			
Sıxlığı 20°C, kq/m ³	0.715	0.679	0.704
Karbohidrogen			

tərkibi: %			
parafin	30.611	37.08	37.62
i-parafin	34.309	38.79	35.60
olefin	5.0	3.52	2.5
naften	20.76	13.4	13.53
aromatik	9.32	7.21	10.75
Oktan ədədi (təd.üs.)	69.86	71.65	71
Kükürd, % küt.	0.0709	0.0633	0.0549
Yod ədədi, q J ₂ /100 q	15	8	11
sulfolaşma	8	7	10
Dizel fr.			
Sıxlığı 20°C, kq/m ³	0.842	0.840	0.8350
Kükürd, % küt.	0.2458	0.21	0.1864
Yod ədədi, q J ₂ /100 q	25	21.8	21.0
Donma temperaturu	-25	-28	-30
Alışma temperaturu	+44	+46	+53
sulfolaşma	20	20	22
Setan ədədi	49	50	49.4

Beləliklə, qudrunun keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş halloizitin iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesindən alınan benzin fraksiyası stabil olmaqla tərkibində aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarının aşağı olması ilə xarakterizə edilir. Onun oktan ədədi tədqiqat üsulu ilə 70-71 p. təşkil edir.

Dizel yanacağı da tərkibində aromatik karbohidrogenlərin az olması ilə xarakterizə olunur ki, bu da onun setan ədədinin 49-50 p. olmasına gətirib çıxarır. Hər iki fraksiya hidrotəmizləmə prosesindən sonra benzin və dizel yanacaqlarına komponent kimi istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

- Капустин В.М. О разработке проекта генеральной схемы развития нефтеперерабатывающей промышленности России до 2020 г. // Мир нефтепродуктов. 2011, № 4, с. 36-42. *Kapustin V.M. O razrabotke proekta generalnoj shemy razvitija neftepererabatyvayushhej promyshlennosti Rossii do 2020 g. // Mir nefteproduktov. 2011, № 4, s. 36-42.*
- В.А.Хавкин, Б.В.Винокуров, Л.Я.Гуляева и др. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России. // Мир нефтепродуктов. 2011, № 5, с. 3-7. *V.A.Havkin, B.V.Vinokurov, L.Ja.Guljaeva i dr. O shemah NPZ glubokoj pererabotki nefiti za rubezhom i v Rossii. // Mir nefteproduktov. 2011, № 5, s. 3-7.*
- Нефедов Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков. // Катализ в промышленности. 2007, № 4, с. 31-37; 2008, № 1, с. 33. *Nefedov B.K. Sovremennye tehnologii pererabotki nefjtjanyh ostatkov. // Kataliz v promyshlennosti. 2007, № 4, s. 31-37; 2008, № 1, s. 33.*
- Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. Halloysite clay minerals – a review. // Clay Miner. 2005, V. 40, P. 383-426.
- Котов А.С., Горлов Е.Г. Термолиз мазута и гудрона с активными добавками для получения светлых нефтяных

- фракций. //Химия твердого топлива. 2009, № 3. с. 30-36. Kotov A.S., Gorlov E.G. Termoliz mazuta i gudrona s aktivirujushhimi dobavkami dlja poluchenija svetlyh nefjanyh frakcij. //Himija tverdogo topliva. 2009, № 3. с. 30-36.
6. Мухтарова Г.С. Термокаталитический крекинг тяжелых нефтяных остатков в присутствии суспендированных катализаторов в различных газовых атмосферах. / Дис. на соис. Уч. ст. д. философии по техническим наукам. Баку, 2012, 164 с.
Muhtarova G.S. Termokataliticheskij krekning tjazhelyh nefjanyh ostatkov v prisutstvii suspendirovannyh katalizatorov v razlichnyh gazovyh atmosferah. / Dis. na sois. Uch. st. d. filosofii po tehniceskim naukam. Baku, 2012, 164 s.
7. G.S.Muxtarova, R.İ.Hüseynova, M.E.Hüseynova və b. Qudronun halloizitlə hidrokrekinqindən alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin tədqiqi. //Kimya problemləri. 2014, № 1, səh.90-96.
G.S.Muhtarova, R.I.Huseynova, M.E.Huseynova ve b. Gudronun halloizitle hidrokrekinqinden alınan koklashmiş katalizator hissəciklərinin tədqiqi. //Kimya problemləri. 2014, № 1, s.90-96.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА
ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГАЛЛОИЗИТА**

Г.С. Мухтарова

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com*

Изучено влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона в присутствии галлоизита, модифицированного переходными металлами (Ni, Co). Показано, что выход светлых нефтепродуктов с повышением температуры от 400 до 450⁰С увеличивается до 52 % мас. и качественные показатели полученной бензиновой фракции улучшаются.

Ключевые слова: гидрокрекинг, гудрон, галлоизит, переходные металлы, температура, бензиновая фракция, дизельная фракция.

**RESEARCH INTO INFLUENCE OF TEMPERATURE ON HYDROCRACKING
PROCESS OF TAR IN THE PRESENCE OF MODIFIED HALLOYSITE**

G.S.Mukhtarova

*Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com*

The influence of temperature on hydrocracking of tar in the presence of halloysite modified by transitional metals has been analyzed. It found that as temperature increased from 400 to 450⁰ C the yield of light oil products rose up to 52% mass and qualitative characteristics of gasoline fraction are improved

Keywords: hydrocracking, tar, halloysite, transitional metals, temperature, gasoline fraction, diesel fraction.

Redaksiyaya daxil olub 16.12.2014.