

UOT 66.097.3:66.092.094.25.097

DİZEL YANACAQLARININ İKİNCİ EMAL FRAKSIYALARI İLƏ BİRGƏ HİDROKÜKÜRDSÜZLƏŞMƏ PROSESİNDƏ YENİ KATALİZATORLARIN TƏDQIQI

HƏSƏNOVA AYNUR RÖVŞƏN qızı

AMEA Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, e.i., doktorant
anr8118@gmail.com

Açar sözlər: halloizit, hidrotəmizlənmə, dizel fraksiyası, ultrasəs kavitasiya

Hal-hazırda neft emalı sənayesində neft emalının dərinləşməsi, çeşidlərin genişləndirilməsi, əmtəə yanacaqlarının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və həcmnin artırılması məqsədilə onların tərkibinə ikinci emal prosesləri distillatlarının əlavə olunmasına böyük diqqət yetirilir. Müəssisələr, xam neftdən maksimum miqdarda yüngül fraksiyaların əldə olunması, məhdud resursların daimi artımına və eyni zamanda müasir standartlara cavab verən, əsasən mühərrik benzini və dizel yanacağının ekoloji xüsusiyyətlərinə diqqət yetirmək məcburiyyətindədirlər [1-4].

Dünya neft emalı sənayesində son illərdə növbəti tendensiyalar müşahidə olunur:

- tərkibində çox miqdarda heteroatomlu birləşmələri olan ağır neft fraksiyalarının emala cəlb olunması;

- destruktiv proseslərin nisbi payının artması ilə əlaqəli olaraq yüngül neft məhsullarının məhsuldarlığını artırmaq məqsədilə neft emalı dərinliyinin artması;

- yanacağın keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması üçün ekoloji tələbləri sərtləşdirmək.

Məlumdur ki, dizel yanacağı istehsalı zamanı xammalın tərkibinə ikinci emal fraksiyalarının əlavə edilməsi, onun ekoloji və istismar xüsusiyyətlərinin əhəmiyyətli dərəcədə pisləşməsinə gətirib çıxarır. Belə ki, yanacağın tərkibində kükürlü və aromatik birləşmələrin miqdarı artır, aromatik birləşmələrin artması isə setan ədədinin azalmasına səbəb olur. Dizel yanacağının ekoloji xüsusiyyətlərini yaxşılaşdırmaq, yanma məhsullarının toksikliyinə azaltmaq və mühərrik istismarı zamanı karbon oksidlərinin formalaşmasını azaltmaq üçün yanacaqda kükürlü birləşmələrin və aromatik karbohidrogenlərin azaldılması mütləqdir. Yanacağın adı çəkilən birləşmələrdən təmizlənməsinin ən geniş yayılmış üsullarından biri, hidrotəmizlənmə katalizatorları iştirakında dizel fraksiyasının ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının hidrotəmizlənmə prosesinin aparılmasıdır. Bu da, öz növbəsində, hidrotəmizlənmə prosesi rejiminin ağırlaşmasını və daha effektiv bahalı katalizatorların istifadəsini tələb edir. Əsas problemlərdən biri isə dizelə əlavə olunmuş ikinci emal prosesi fraksiyalarının hidrogenləşdirilməsidir. Ənənəvi hidrokrekinq katalizatorları adi hidrotəmizlənmə katalizatorları ilə müqayisədə ilkin emal vakuum qazoylunun hidrogenləşməsinə daha effektiv təsir göstərir [5-7].

Bu baxımdan hidrokrekinq katalizatorları keyfiyyətində olan, ikinci emal prosesləri fraksiyalarının dizel fraksiyaları ilə birgə qarışıqlarının hidrotəmizlənməsi katalizatorlarının hazırlanması və bu texnologiyanın sənayeyə tətbiq etmə metodlarının işlənməsinin öyrənilməsi vacib və aktual problemdir.

Müasir hidrotəmizlənmə katalizatorları fərqli funksiyaları olan üç qrup (aktiv komponentlər, quruluş komponentləri və modifikatorlar) komponentdən ibarət mürəkkəb sistemi təşkil edir [8-10].

Katalizatorların tərkibi, adətən, aşağıdakı komponentləri əhatə edir:

-VIII qrupun metalları: nikel, kobalt, platin, palladium, bəzən dəmir;

-VI qrup metallarının oksidləri və ya sulfidləri: molibden, volfram, bəzən xrom;

- böyük səthi sahəli və yüksək mexaniki davamlı, inert və ya turşu xassəli, istiliyə davamlı daşıyıcılar;

- modifikatorlar.

Nikel və ya kobaltın molibden və ya volframla birləşməsi qarışıqlar və ərintilərə bifunksional xüsusiyyətlər verir - eyni zamanda homolitik və heterolitik reaksiyaların getməsi və xam neftin tərkibində olan kükürd və azot birləşmələrinin toksik təsirinə qarşı davamlılıq yaradır[11].

Daşıyıcıların istifadəsi katalizatorlarda aktiv komponentlərin miqdarının azaldılmasına və nəticədə, onlara qənaət edilməsinə imkan verir, bu da bahalı metallardan istifadə edərkən xüsusilə vacibdir. Neytral təbii daşıyıcılar - alüminium, silisium, maqnezium oksidləri və s. katalizatorlara əlavə katalitik xüsusiyyətlər vermir. Amorf və kristallik struktura malik, turşu xassəli daşıyıcılar olan alümosilikatlar və sirkoniumsilikatlar isə katalizatorlara izomerləşdirmə və krekinləşdirmə xüsusiyyətləri verir. Tərikibi VI, VIII qrupların metalları və belə daşıyıcılardan ibarət olan katalizatorlar çoxfunksiyalı hesab edilir [8, 9].

Kobalt və molibden tərkibli katalizatorlar əsasən kükürlü birləşmələrin və doymamış strukturların hidrogenoliz reaksiyalarında çox aktivdir, nikel və molibden tərkibli katalizatorlar isə aromatik və azot birləşmələrinin hidrogenolizi reaksiyalarında daha aktivdir. Hidrogen-sulfid əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiyada oksidlər sulfid formasına keçir və qismən metallara qədər bərpa olunması ilə metalların hidrogenləşdirmə aktivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artır. Əgər emal olunan xammalın tərkibində kükürlü birləşmələr az miqdarda olarsa, katalizatoru istifadə etməmişdən öncə kükürləşdirmək məsləhət görülür [14-15].

Yanacağa qoyulan ekoloji tələblərin sərtləşməsi və kükürləşmə dərinliyinin 97% -ə qədər artmasının vacibliyi ilə əlaqəli olaraq, yüksək hidrogenləşdirici tərkibli (4-6%) katalizatorlar hazırlanır[12,13].

Bunları nəzərə alaraq, təqdim edilmiş məqalədə Ni, Mo və Co, Mo oksidlərinin təbii nanoborulu alümosilikatlar olan haloizitlərlə ultrasəs dalğalarının təsiri altında modifikasiya olunmuş katalizatorlarının iştirakında ilkin emal dizel fraksiyasının 30% ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının hidrotəmizlənməsi prosesi tədqiq edilmişdir.

Təcrübi hissə. Hidrotəmizlənmə prosesi iki müxtəlif – HNB+NiMo və HNB+CoMo katalizatorlarının iştirakında, xammalın verilmə sürəti $0.5-1 \text{ s}^{-1}$, 3,5-5,0 MPa hidrogen təzyiqində, 320-350°C temperaturda aparılmışdır. Bu proseslərin material balansı cədvəl 1-də verilmişdir.

Ni, Co, Mo metalları oksidləri ilə haloizitlərin modifikasiya olunmuş nümunələrinin iştirakı ilə aparılan hidrotəmizlənmə prosesi zamanı alınmış məhsulda dizel fraksiyasının çıxımı 33% artmışdır. Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, hər iki katalizatorun iştirakı ilə aparılmış hidrotəmizlənmə prosesinin material balansı oxşar nəticələr vermişdir.

Cədvəl 1.

İlkin emal dizel fraksiyasının 30% ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının HNB+NiMo və HNB+CoMo katalizatorlarının iştirakında hidrotəmizlənmə proseslərinin material balansı

Göstəricilər	HNB+NiMo	HNB+CoMo
Götürülüb,% küt.		
Koklaşmanın yüngül fleqması	71,2	71,2
Katalitik krekinin yüngül fleqması	12,6	12,6
İlkin emal fraksiyası	12,6	12,6
Hidrogen	3,6	3,6
Alınb,% küt.		
Dizel fraksiyası 180-350°C	94,8	94,8
Benzin fraksiyası q.b.-180°C	1,9	1,8
Qazlar C ₁ -C ₄	1,3	1,3
Koks	1,1	1,2
İtki	0,9	0,9

Cədvəl 2 və 3-də göstərilmiş katalizatorların iştirakında ilkin emal dizel fraksiyasının 30% ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının 3,5-5,0 MPa hidrogen təzyiqində, 320-350°C temperaturda hidrotəmizlənmiş yanacaqların keyfiyyət göstəriciləri verilmişdir.

Cədvəl 2.

HNB+NiMo və HNB+CoMo katalizatorlarının iştirakında 3,5MPa təzyiq altında aparılmış hidrotəmizlənmə prosesindən alınan yanacağın keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	Xammal	HNB+NiMo	HNB+CoMo
Sıxlıq 15 °C, kq/m ³	867,9	848,1	846,3
Fraksiya tərkibi, °C			
Qaynama başlanqıcı		190	190
10% qaynayır	242	215	215
50 % qaynayır	295	280	280
Qaynama sonu	348	360	360
Alışma temperaturu, qapalı putada, °C		69	69
Kinematik özlülük 20 °C-də mm ² /s	3,55	3,18	3,19
Bulanma temperaturu °C yüksək olmamalı	-30	- 28	- 28
Donma temperaturu °C yüksək olmamalı	-42	- 37	- 37
Turşuluq mq KOH/100 sm ³ yanacaq,	-1,15	1,27	1,25
Yod ədədi, qJ ₂ /100q yan, çox olmamalı	2,51	2,34	2,30
Ümumi kükürdün miqdarı, % küt.	0,1317	0,0280	0,0213
10 % li qalığın kokslaşması, % kütlə, çox olmamalı	0,09	0,0020	0,0020
Karbohidrogen tərkibi, küt. %			
aromatik	30,1	20,3	22,0
doymamış	3,5	0	0
parafin-naften	66,4	79,7	78,0
Setan ədədi	-	45	45

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, hidrogen təzyiqi 3,5 MPa, temperatur 350°C olduqda HNB+NiMo katalizatoru istifadə etdikdə ilkin emal dizel fraksiyasının 30% ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının hidrotəmizlənməsi nəticəsində alınan yanacqlarda ümumi kükürdün miqdarı 0.1317% küt-dən 0.0280%-dək azalır, HNB+CoMo katalizatorundan istifadə etdikdə isə yanacağın tərkibində ümumi kükürdün miqdarı 0,0213% küt. təşkil edir. Bu zaman kükürdsüzləşdirilmə dərinliyi 78,3-83,8% (küt.) təşkil edir. Hidrotəmizlənmiş yanacaqda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 30,1 % küt.-dən HNB+NiMo iştirakı ilə 20,3 %-ə qədər , HNB+CoMo iştirakında isə 22,0% küt.-dək azalır.

Tədqiq olunan katalizatorların istifadəsində hidrogen qazının təzyiqini 5,0 MPa-dək qaldırıqda kükürdsüzləşdirilmə dərinliyi artır. Belə ki, HNB+NiMo katalizatorundan istifadə etdikdə ilkin emal dizel fraksiyasının 30% ikinci emal fraksiyaları ilə qarışıqlarının hidrotəmizlənməsi nəticəsində alınan yanacqlarda ümumi kükürdün miqdarı 0.1317% küt-dən 0.0120%-dək azalır, HNB+CoMo katalizatorundan istifadə etdikdə isə yanacağın tərkibində ümumi kükürdün miqdarı 0,0101% küt. təşkil edir. Bu zaman kükürdsüzləşdirilmə dərinliyi 90,8-92,3% (küt.) təşkil edir. Hidrotəmizlənmiş yanacaqda aromatik karbohidrogenlərin miqdarı isə 30,1 % küt.-dən HNB+NiMo-nun iştirakı ilə 19,4 %-ə qədər , HNB+CoMo-nun iştirakında isə 21,0% küt.-dək azalır (cədvəl 3.) setan ədədi isə 46-47 təşkil edir.

Nəticə. Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, ultrasəs dalğaları təsiri altında hopdurma üsulu ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunələrinin iştirakı ilə aparılan hidrotəmizlənmə prosesindən alınan yanacaqların keyfiyyət göstəriciləri müsbət təsirini təsdiq etmişdir. Nəticələr bir daha göstərdi ki, haloizitin Ni, Mo oksidləri ilə modifikasiya olunmuş katalizator nümunəsi

Dizel yanacaqlarının ikinci emal fraksiyaları ilə birgə hidrokükürdsüzləşmə prosesində yeni katalizatorların tədqiqi

yanacağıın tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalmasına, Co, Mo tərkibli katalizator isə kükürlü birləşmələrin miqdarının azalmasına daha effektiv təsir göstərir.

Cədvəl 3.

HNB+NiMo və HNB+CoMo katalizatorlarının iştirakında 5MPa təzyiq altında aparılmış hidrotəmizlənmə prosesindən alınan yanacağıın keyfiyyət göstəriciləri

Göstəricilər	Xammal	HNB+NiMo	HNB+CoMo
Sıxlıq 15 °C, kq/m ³	867,9	846,3	844,7
Fraksiya tərkibi, °C			
Qaynama başlanğıcı	-	190	190
10% qaynayır	242	215	215
50 % qaynayır	295	280	280
Qaynama sonu	348	360	360
Alışma temperaturu, qapalı putada, °C		69	69
Kinematik özlülük 20 °C-də mm ² /s	3,55	3,29	3,26
Bulanma temperaturu °C yüksək olmamalı	-30	- 29	- 29
Donma temperaturu °C yüksək olmamalı	-42	- 39	- 39
Turşuluq mq KOH/100 sm ³ yanacaq,	-1,15	1,00	1,00
Yod ədədi, qJ ₂ /100q yan, çox olmamalı	2,51	1,63	1,57
Ümumi kükürdün miqdarı, % küt.	0,1317	0,0120	0,0101
10 % li qalıqın koklaşması, % kütlə, çox olmamalı	0,09	0,0020	0,0020
Karbohidrogen tərkibi, küt. %			
aromatik	30,1	19,4	21,0
doymamış	3,5	0	0
parafin-naften	66,4	80,6	79,0
Setan ədədi	-	47	46

Ni, Co, Mo oksidləri ilə modifikasiya olunmuş haloizit nümunələrinin katalizator kimi hidrotəmizlənmə prosesinə tətbiqi zamanı alınmış dizel fraksiyalarının çıxımı, kükürdsüzləşmə dərinliyi, aşağı temperatur xassələri və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı məqsədəuyğun nəticələr vermişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Акимов А. С. Гидродесульфирование сернистых соединений дизельной фракции и модельных соединений в присутствии массивных сульфидных катализаторов: дис. канд. хим. наук. Томск, 2015, 117 с.
2. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив / С. А. Логинов, Б. Л. Лебедев, В. М. Капустин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. № 11. 2001, с. 67-74
3. Руденко А. В. Повышение эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. №5-1. 2014, с.25-27.
4. Анчиба Х, Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ / [Х. Анчиба, Дж. Спейт]; под ред О.Ф. Глаголевой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012, 384 с.
5. Власов В.Г. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья. Уч.-метод. пособие. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013, 139 с.
6. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. ч II / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. М.: Колос, 2007, 334 с.
7. Кожемякин М.Ю, Черкасова Е.И. Гидроочистка дизельного топлива // Вестник технологического университета. т.18, №23. 2015, с. 28-30
8. Robertse. D. Повышение качества сульфидирования катализаторов гидрообработки // Нефтебазовые технологии. №1. 2009, с. 93-96

9. Алиев Р.Р Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Химия, 2010, 398 с.
10. Тараканов Г.В, Нурмухаметова А.Ф Многослойные катализаторные системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел. №6. 2007, с. 48-51
11. Способ сульфурирования катализаторов гидроочистки / К. Брюн, Т. Шолле, Ж. Фреми: пат. 2237518, Рос. Федерация МПК-2000.01 В01J 37/20, С10G 45/02. № 2000109486/04, заявл. 19.04.2000; опубл. 10.10.2004.Бюл. №28.
12. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций /А. А. Пимерзин, Н. Н. Томина, П. А. Никульшин, Ю. В. Еремина, Ю. Н. Климочкин: пат. 2385764, Рос. Федерация МПК2006.01 В01J 23/882, В01J 37/02. № 2008127214/04, заявл. 07.07.2008; опубл. 10.04.2010. Бюл. №10.
13. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций /Н. Н. Томина, Н. М. Максимов, В. С. Цветков, А. А. Пимерзин, Т. Н. Сафронова: пат. 2555764, Рос. Федерация МПК2006.01 В01J 37/02, В01J 37/08, В01J 21/04, В01J 23/88, С10G 45/08. № 2013143688/04, заявл. 27.09.2013; опубл. 10.07.2015. Бюл. №19.
14. Нагиев Р. С., Чернов Е. Б. Разработка современных отечественных носителей для катализаторов гидроочистки на основе γ -Al₂O₃ // Башкирский химический журнал. т. 22, № 2. 2015, с. 38-40
15. Албердина М.А., Стыценко В. Д. Модифицированные биметаллические катализаторы реакций гидрогенолиза // ВЕСТНИК АГТУ. № 4 (23). 2004, с. 82-87

РЕЗЮМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ФРАКЦИЯМИ ВТОРОЙ ОБРАБОТКИ

Гасанова А.Р.

Ключевые слова: галлуазит, гидроочистка, дизельная фракция, ультразвуковая кавитация

Исследован процесс гидроочистки при температуре 320-350°C давление водорода 3,5-5.0 МР с использованием в качестве сырья смеси прямогонной дизельной фракции с 30% фракциями второй обработки с использованием в качестве катализатора галлоизитов, обогащенных оксидами Ni, Co и Mo.

Выявлено, что при использовании катализаторов, полученных обогащением галлоизитов оксидами Ni, Co и Mo с использованием ультразвука, общее содержание серы в составе дизельных фракций уменьшается от 0,0280-0,0213 до 0,0120-0,0101 % масс., при этом глубина обессеривания составляет 78,3-83,8 и 90,8-92,3% масс., а количество ароматических углеводородов 20,3-22,0 и 19,4-21,0 % масс.

SUMMARY

RESEARCH OF NEW CATALYSTS IN HYDRODESULFURIZATION PROCESS OF DIESEL FUELS WITH THE SECOND RECYCLING OF FRACTIONS

Hasanova A.R.

Key words: halloysite, hydrotreating, diesel fraction, ultrasound cavitation,

The hydrotreating process of the pure initial refining diesel fraction the mixture of it with second recycling of fractions of 30% (by mass) have been operated at 320-350°C with hydrogen pressure of 3.5-5.0 MPa by using halloysite that enriched with transition metal oxides as catalyst.

It has been observed that, when the halloysite sample that enriched with Ni, Co and Mo oxides by ultrasound cavitation is used, the total sulphur content decreases from 0,0280-0,0213 to 0,0120-0,0101 (by mass) and the desulphurization depth is 78,3-83,8 and 90,8-92,3 %. Meantime, the amount of aromatic hydrocarbons was 20,3-22,0 and 19,4-21,0 % (by mass).

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	10.09.2019
	Son variant	20.12.2019