

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ  
РЕСПУБЛИКИ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ НЕФТЯНАЯ  
АКАДЕМИЯ**

*На правах рукописи*

**ГЮЛЬШАН РАСУЛ КЫЗЫ МУСТАФАЕВА**

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВ  $C_3$ - $C_4$   
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ  
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  $C_6$ - $C_8$**

Специальность: 3321.01 – Переработка и технология нефти, газа и  
каменного угля

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по технике

**БАКУ – 2014**

Работа выполнена в Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Салимова Н.А.**

**Официальные оппоненты:** чл. корр. НАНА, доктор технических наук, профессор  
**Келбалиев Г.И.**

Кандидат технических наук, доцент  
**Исаев А.Я.**

**Ведущая организация:** **Сумгаитский Государственный Университет**

Защита состоится «24» июня 2014 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета Р/D 02.141 при Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии по адресу: AZ 1010, г.Баку, пр. Азадлыг, 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии.

Автореферат разослан «20» мая 2014г.

**Ученый секретарь**  
**диссертационного совета Р/D 02.141**  
**д.т.н., проф.**

**А.М.Алиев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Нестабильность цен на нефть, постоянное изменение экономических условий и усиление конкурентоспособности заставляют предприятия нефтеперерабатывающего комплекса искать новые пути развития бизнеса, а также внедрять новые технологии.

На нефтеперерабатывающих заводах по различным источникам, получается до 4% масс.в год нефтезаводских газов на перерабатываемую нефть, которые в основной своей массе сжигаются на факелах, ухудшая экологическую обстановку. В этой связи **актуальным** является разработка технологически несложного и экономически приемлемого процесса переработки нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$ , позволяющего получить на основе этих углеводородов товарные продукты разнообразного ассортимента: от химического сырья до высокооктановых компонентов бензина.

Реализация такого процесса представляет большой интерес и с точки зрения возможности улучшения экологической ситуации в регионе, так как будет способствовать утилизации углеводородных отходов нефтеперерабатывающих предприятий, не нашедших квалифицированного применения.

В то же время поиск новых высокоактивных каталитических систем, обеспечивающих целенаправленную переработку нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$ , также является **актуальным**.

Исследование физико-химических свойств катализаторов, состава сырья и основных технологических параметров процесса, влияющих на его результаты, является также важной научно-прикладной задачей.

**Цель настоящей работы** заключалась в разработке экологически безопасного процесса переработки нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$  каталитического крекинга с целью получения ароматических углеводородов  $C_6$ - $C_8$  при использовании эффективных цеолитсодержащих катализаторов.

**Научная новизна.** Проведены систематические исследования каталитических превращений нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии синтезированных цеолитсодержащих систем на основе промышленного катализатора крекинга. Показана возможность дегидроцикли-

зации углеводородов  $C_3$ - $C_4$  с преимущественным получением ароматических углеводородов (АрУ)  $C_6$  –  $C_8$ .

Установлено влияние природы, количества, метода ввода модифицирующей добавки и активации цеолитсодержащей каталитической системы на ее активность в процессе превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$ .

Показано, что модифицирование цеолитсодержащего катализатора крекинга цинком, галлием и редкоземельными элементами (РЗЭ) методом механохимического синтеза с последующей термообработкой приводит к значительному повышению активности гетерогенной системы и росту селективности превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$  в реакциях ароматизации; установлены основные факторы, определяющие его активность, селективность и стабильность работы во времени.

Проведено детальное исследование физико-химических и кислотных свойств модифицированных цеолитсодержащих катализаторов. Определен их удельный вклад и взаимосвязь с проявляемыми каталитическими свойствами. Получены данные, подтверждающие, что ароматизирующая активность разработанного катализатора связана с наличием оптимального, практически равного соотношения льюисовских и бренстедовских кислотных центров.

Предложен процесс, включающий каталитическую ароматизацию пропан-бутановой фракции (ПБФ) с последующим фракционированием АрУ  $C_6$  –  $C_8$ .

**Основные защищаемые положения.** Исследование превращений нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии синтезированных цеолитсодержащих каталитических систем с целью получения ароматических углеводородов  $C_6$ - $C_8$ .

Модифицирование цеолитсодержащего катализатора крекинга цинком, галлием и РЗЭ методом механохимического синтеза с последующей термообработкой, что приводит к значительному повышению активности гетерогенной системы и росту селективности превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$ .

Определение удельного вклада и взаимосвязи физико-химических и кислотных свойств модифицированных цеолитов с проявляемыми каталитическими свойствами.

Разработка нового процесса и установление основных факторов каталитической ароматизации ПБФ с последующим фракциони-

рованием  $C_6-C_8$ .

**Практическая значимость работы.** Важное практическое значение имеет разработка перспективного процесса переработки нефтяных газов  $C_3-C_4$ , обеспечивающего высокие показатели выхода  $ArY C_6 - C_8$ . Разработанная в ходе работы высокоэффективная каталитическая цинк-галлий цеолитсодержащая система может быть использована в качестве прототипа для промышленных катализаторов переработки нефтезаводских газов  $C_3-C_4$  в ценные продукты нефтехимии, открывая тем самым принципиальную возможность промышленной реализации данного процесса в Азербайджане.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: республиканской научной конференции молодых химиков Азербайджана (Сумгайыт, 2011), республиканской научной конференции, посвященной 85-летию академику Т.Н.Шахтахтинскому (Баку, 2011), международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: техника, технологии и оборудование» (Казахстан, Актау, 2012), XVI республиканской научной конференции докторантов и молодых ученых (Баку, 2012), VII международной научной конференции «Экология и охрана жизнедеятельности» (Сумгайыт, 2012), VII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2012), I международной конференции по химии и химической технологии, посвященной 90-летию общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 научных трудов, в том числе 14 статей и тезисы 2-х докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 162 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов и приложения. Работа изложена на 171 странице, содержит 16 таблиц и 48 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы и необходимость разработки эффективного процесса переработки нефтезаводских газов  $C_3-C_4$ . Сформулированы цели и задачи работы. Приведена структура диссертации и тезисное изложение полученных результатов.

**Первая глава** диссертации состоит из трех разделов, представляя собой литературный обзор. В первых двух разделах рассмотрены имеющиеся в литературе данные о рациональных направлениях переработки углеводородных газообразных систем, состоянии и перспективах производства АрУ. В третьем разделе рассмотрены вопросы, связанные с превращением углеводородов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии цеолитных катализаторов. Особое внимание уделяется данным (экспериментальным и теоретическим) о механизме активации углеводородов на кислотных и металлсодержащих цеолитных катализаторах. Сформулированы основные цели и задачи работы, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы.

**Во второй главе** описана принципиальная схема лабораторной проточной установки превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$ . Изложены методики синтеза и исследования физико-химических свойств катализаторов, а также анализа продуктов реакции.

**В третьей главе** изложены результаты сравнения превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии исходной, водородной и модифицированных цеолитсодержащих систем на основе промышленного катализатора крекинга ОМНИКАТ.

Сопоставление ароматизирующих свойств цеолитсодержащего катализатора показало, что в отличие от исходной, в присутствии декатионированной формы превращение пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций сопровождалось образованием АрУ  $C_6 - C_8$  в продуктах реакции. Максимальный выход целевых продуктов составлял 34,2 и 28,1% соответственно. Данные показатели были зафиксированы при температуре 550°C.

Для повышения активности и эффективности исследуемого катализатора в процессе ароматизации углеводородов  $C_3$ - $C_4$  был проведен скрининг потенциальных промоторов. Согласно имеющимся литературным данным, наиболее высокую ароматизирующую активность проявляют цеолитсодержащие катализаторы, промотированные металлами II и III групп (Zn, Ga и Cd), а также РЗЭ.

Было установлено, что введение в состав H-формы цеолитсодержащего катализатора 1% Zn и 3% Ga приводит к значительному перераспределению продуктов реакции превращения ПБФ в сравнении с исходной, декатионированной, а также только Zn-, Ga- или Cd-модифицированной формами: наблюдается резкий рост конверсии сырья и выхода АрУ  $C_6 - C_8$ .

Полученные в присутствии цинкагаллий и РЗЭ в форме промышленного концентрата (СР) -модифицированного образца катализатора данные свидетельствовали о синергизме действия – вводимых компонентов на ароматизирующую активность катализатора. На наиболее активном 1%Zn<sup>2+</sup>-3%Ga<sup>3+</sup>-3%СР - катализаторе выход АрУ С<sub>6</sub>- С<sub>8</sub> при 550°С составлял 52,4% при селективности 53,5% (рис.1).

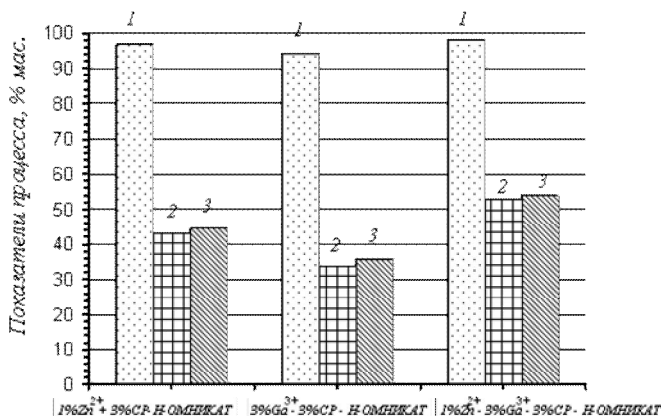


**Рис.1.** Зависимость конверсии ПБФ (1), выхода АрУ (2) и селективности по АрУ (3) от природы модификатора

С целью выбора наиболее эффективного метода ввода модификатора, цеолитсодержащие композиции были синтезированы тремя способами: методом ионного обмена, пропитки и сухого механического смешения (табл.1).

В результате сравнительного анализа закономерностей ароматизации ПБФ в присутствии образцов, в состав которых модификаторы вводились методом механического смешения, показали, что данный способ является наиболее предпочтительным (выход АрУ С<sub>6</sub> – С<sub>8</sub> достигал 53,5% при 98,8%-ной конверсии ПБФ).

Ближние значения конверсии ПБФ, выхода АрУ С<sub>6</sub> – С<sub>8</sub> и селективности по целевым продуктам для катализаторов, приготовленных традиционными методами (пропитки и смешения), означают, что оба метода приводят к формированию одинакового количества активных центров в структуре цеолита, близких по природе, осуществляющих ароматизацию ПБФ. Однако, более высокие показатели в случае механического смешения, вероятно, связаны с условиями синтеза

Таблица 1

Влияние метода ввода модификатора на показатели процесса ароматизации ПБФ

| Продолжительность опыта, ч          | Конверсия, % мас. | Селективность по АрУ, % мас. | Состав жидкого катализатора, % мас. |        |        |            | Выход кокса, % мас. |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|------------|---------------------|
|                                     |                   |                              | АЛУ                                 | бензол | толуол | Σ ксилолов |                     |
| Метод ионного обмена                |                   |                              |                                     |        |        |            |                     |
| 1                                   | 93,8              | 40,5                         | 1,6                                 | 47,1   | 40,0   | 11,3       | 0,8                 |
| 5                                   | 94,0              | 44,7                         | 0,8                                 | 49,3   | 38,2   | 11,7       | 0,9                 |
| 10                                  | 92,6              | 38,4                         | 0,7                                 | 42,8   | 32,0   | 14,5       | 1,6                 |
| 15                                  | 86,1              | 38,1                         | 1,1                                 | 34,7   | 36,8   | 27,4       | 2,1                 |
| Метод пропитки                      |                   |                              |                                     |        |        |            |                     |
| 1                                   | 94,0              | 42,1                         | 4,5                                 | 25,1   | 42,6   | 18,1       | 1,2                 |
| 5                                   | 94,0              | 44,8                         | 3,9                                 | 29,7   | 46,2   | 15,8       | 1,3                 |
| 10                                  | 92,8              | 41,6                         | 2,1                                 | 36,5   | 47,1   | 13,0       | 1,5                 |
| 15                                  | 90,4              | 40,8                         | 4,0                                 | 34,4   | 48,7   | 16,7       | 2,0                 |
| Метод сухого механического смешения |                   |                              |                                     |        |        |            |                     |
| 1                                   | 98,4              | 53,3                         | 0,2                                 | 25,5   | 43,6   | 26,4       | 0,4                 |
| 5                                   | 98,8              | 53,5                         | 0,3                                 | 28,6   | 42,9   | 24,6       | 0,7                 |
| 10                                  | 98,5              | 53,2                         | 0,4                                 | 29,2   | 40,7   | 28,0       | 1,2                 |
| 15                                  | 95,6              | 50,2                         | 0,2                                 | 31,4   | 39,4   | 25,2       | 1,6                 |

(Катализатор: 1%  $Zn^{2+}$  -3%  $Ga^{3+}$  -3% СР-Н-ОМНИКАТ;  $W=180 \text{ ч}^{-1}$ ;  $T=550^\circ\text{C}$ )

катализатора в вибрационной мельнице, способствующими большому диспергированию компонентов, разрушению силикатов на микроблоки и механической активации, а также вызывают процессы образования точечных дефектов и увеличение числа вакансий в кислородной подрешетке оксидных модификаторов.

Из литературных источников также известно, что с целью улучшения активности и стабильности катализаторов последние в

процессе приготовления зачастую подвергаются дополнительным операциям, в частности, термообработке в различных средах: фреона, галогенсодержащих газов, водорода, водяного пара и др.

Исходя из этого, значительный интерес представляло исследование влияния предварительной термической и термопаровой обработки на активность и селективность по АрУ цинкгаллийцеолитсодержащего катализатора в процессе превращения углеводов  $C_3$ - $C_4$  (рис.2).

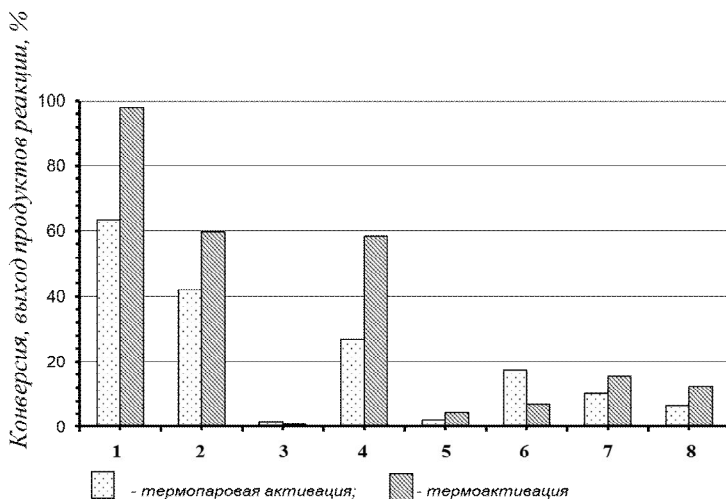


**Рис.2.** Влияние метода активации на конверсию углеводородов  $C_3$ - $C_4$  (1), селективность по АрУ (2), выход кокса (3), АрУ (4), водорода (5), метана (6),  $C_2$  (7) и  $C_{3+}$  (8). (1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ;  $T=550^\circ C$ )

Сравнение активности и селективности активированных различными методами цеолитсодержащих образцов 1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ катализатора, показывает следующее. Предварительная термопаровая обработка модифицированного цеолитсодержащего катализатора не способствовала повышению его активности. Глубина превращения ПБФ в присутствии катализатора, подвергнутому паровой обработке, более чем на 30%, а селективность по АрУ  $C_6 - C_8$  на 18% ниже, чем при механообработке. Термопаровая обработка уменьшает содержание не только АрУ  $C_6 - C_8$ , но и водорода,  $C_2$  и  $C_{3+}$

углеводородов. Интересно, что исключение составляет только метан, выход которого в присутствии обработанного водяным паром катализатора на 10% выше, чем при механообработанном. Этот факт является подтверждением, того, что активация катализатора водяным паром приводит к снижению ароматизирующей и увеличению крекирующей активности катализатора.

Согласно нашему предположению, уменьшение активности катализатора в этом случае связано с адсорбцией воды на активных центрах цеолита, которая проходит сразу по двум механизмам: координация и диссоциация молекул воды. Последующая вслед за этим адсорбция сырья приводит к образованию сложных поверхностных комплексов, формирующих фронт диффузии для проникновения молекул внутрь пор и приводящих к структурным изменениям катализатора. Данные изменения могут привести к нарушениям контактов «цинк-галлий-РЗЭ» и «кислотных» центров, ответственных за ароматизирующую активность катализатора.

Тогда, как высокотемпературное прокаливание катализатора сопровождалась увеличением его активности. Эти образцы характеризуются увеличением ароматизирующей активности, ростом выхода и селективности по  $\text{ArУ C}_6 - \text{C}_8$  до 57,4 и 57,7%, уменьшением выхода кокса и метана до 0,5 и 4,9% соответственно.

Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан условиями проведения активации, когда передача механической энергии в измельчительных аппаратах способствует диспергированию и образованию высокодисперсных частиц катализатора. Наряду с этим, совместное температурное и механическое воздействие приводит к изменению не только мезопористой структуры, но и вторичной пористой структуры цеолита: повышению доступности полостей цеолита для вхождения модификатора, формированию оптимальной концентрации внутриканальных кислотных центров, ответственных за более высокую ароматизирующую активность образцов, относительно исходных и обработанных парами воды.

Следует, однако, отметить, что термоактивация сложным образом зависела от температуры прокаливания (рис.3). Так, если термоактивация катализатора при 500 и 600°C не приводила к сколь-нибудь существенному изменению его каталитических свойств, то после прокаливания в течение 2 часов при 700°C наблюдалась максимальная степень превращения сырья (98,8%) и селективность по  $\text{ArУ C}_6 - \text{C}_8$

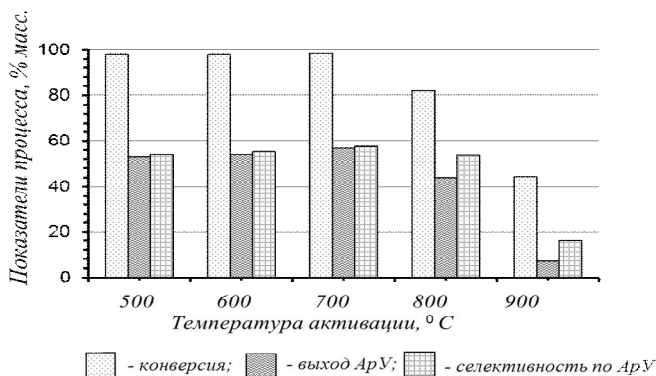


**Рис.3.** Влияние температуры обработки 1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ катализатора на показатели процесса превращения углеводородов  $C_3$ - $C_4$ .

(58,4%). Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 800°C сопровождалось снижением конверсии на 16%, а ароматизирующей активности на 8,5%. Активность катализатора, прокаленного при 900°C еще более резко отличается от исходного образца: конверсия снизилась вдвое, а выход и селективность по АрУ  $C_6 - C_8$  уменьшились до 7,2 и 16,1 % масс, соответственно. Понижение активности прокаленного катализатора при температуре свыше 700°C, возможно, происходит за счет локального перегрева и разрушения цеолитной решетки под воздействием температуры.

**Четвертая глава** посвящена анализу результатов исследований физико-химических свойств модифицированных цеолитсодержащих катализаторов.

Сохранение высокой активности катализатора максимально соответствовало его физическим свойствам: удельной поверхности и прочности (рис.4). Результаты исследований показали, что если изначально образец обладал высокоразвитой удельной поверхностью - 204,1 м<sup>2</sup>/г, то в дальнейшем этот показатель определялся режимом термообработки. Прокаливание образцов катализатора до 700°C ведет к уменьшению удельной поверхности, она остается на уровне 184 м<sup>2</sup>/г, тогда как с последующим ростом температуры она уменьшается до 150 м<sup>2</sup>/г.

В отличие от удельной поверхности, с ростом температуры прокаливания прочность увеличивалась, при этом в качестве отправ-

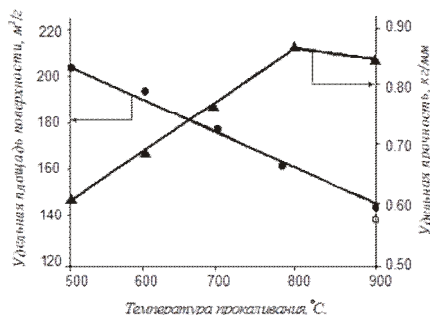


**Рис.4.** Влияние температуры прокаливания на удельную прочность и площадь поверхности 1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ катализатора.

ной точки было выбрано значение, полученное после механообработки. Максимальная прочность ( $0,85 \text{ кг/см}^2$ ) характерна для образца, прокаленного при  $800^\circ\text{C}$ , при величине удельной поверхности в  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ . При дальнейшем росте температуры прокаливания увеличение прочности прекращалась, вероятно вследствие изменения структуры.

При тестировании кислотных свойств поверхности цеолитных катализаторов методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака установлено (табл.2), что он адсорбируется на исследуемых образцах катализаторов в двух формах, о чем свидетельствовало наличие двух пиков десорбции аммиака на кривой ТПД. Низкотемпературный пик (I форма) с температурой максимума пика  $T_{\text{макс}} = 210\text{--}220^\circ\text{C}$  относится к десорбции аммиака со слабых, преимущественно льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик (II форма) с  $T_{\text{макс}} = 410\text{--}440^\circ\text{C}$  характеризует десорбцию с сильных Льюисовских и Бренstedовских кислотных центров. Определение площадей под кривыми ТПД аммиака позволило оценить концентрацию кислотных центров разной силы в образцах катализаторов.

Исследование кислотных свойств исходного цеолитсодержащего катализатора показало, что характерная для него концентрация кислотных центров составляет  $184,6$  и  $122,1 \text{ мкмоль/г}$  для I и II форм соответственно. Декатионирование катализатора приводит к снижению концентрации слабых кислотных центров и увеличению сильных. При этом наблюдается небольшой сдвиг высокотемпературного пика в область более высоких температур, что свидетельствует о некотором

Таблица 2

Характеристика кислотных свойств катализаторов,  
подвергнутых активации

| Катализатор                                         | Макисмум термодесорбции, °С |          | Концентрация кислотных центров, мкмоль /г |                       |                         |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------|----------|-------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
|                                                     | I форма                     | II форма | C <sub>I</sub> форма                      | C <sub>II</sub> форма | C <sub>Сумма I+II</sub> |
| Образец 1                                           | 220                         | 410      | 184,6                                     | 122,1                 | 286,7                   |
| Образец 2                                           | 220                         | 425      | 151,5                                     | 134,4                 | 285,9                   |
| Образец 3                                           | 210                         | 390      | 101,0                                     | 59,4                  | 160,4                   |
| Образец 4 (прокаливание при различных температурах) |                             |          |                                           |                       |                         |
| 500°С                                               | 230                         | 440      | 264,0                                     | 251,2                 | 515,2                   |
| 600°С                                               | 230                         | 440      | 270,4                                     | 238,6                 | 509                     |
| 700°С                                               | 230                         | 430      | 278,5                                     | 223                   | 501,5                   |
| 800°С                                               | 220                         | 430      | 282,8                                     | 215,8                 | 498,6                   |
| 900°С                                               | 220                         | 420      | 302,1                                     | 197,1                 | 499,2                   |

Примечание: Образец 1- исходная форма; образец 2- водородная форма; образец 3 - 1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ, подвергнутый термопаровой активации; образец 4 - 1Zn-3Ga-3CP-H-ОМНИКАТ, подвергнутый высокотемпературной активации.

увеличении силы кислотных центров, на которых происходит высокотемпературная термодесорбция аммиака (II форма). Этот факт может быть следствием образования на внешней поверхности дополнительных кислотных центров при получении H-формы катализатора – алюмокислородных тетраэдров, не компенсируемых катионами Na<sup>+</sup>.

Модифицирование цеолитсодержащего катализатора методом механического смешения приводит к значительному росту концентрации кислотных центров обоих типов. Предположительно, это является следствием формирования на поверхности зародышей – кластеров модификатора и образования смешанных металлических кластеров Zn-Ga-PЗЭ, с частичным выходом последних под воздействием температуры, взаимодействующими с внекаркасными кластерами алюминия и образованием более слабых смешанных кластеров. При этом общая кислотность модифицированных образцов катализатора возросла в 1,4-1,8 раз.

Сравнение данных о концентрации кислотных центров прокаленного в потоке воздуха цеолитсодержащего катализатора свидетельствует о том, что общая концентрация кислотных центров тем ниже, чем выше температура термообработки. Изначально концентра-

ции низкотемпературных и высокотемпературных кислотных центров образцов, прокаленных при 500°C воздухом близки, однако с ростом температуры концентрация первых увеличивается и при температуре 900°C достигает максимального значения, соответствующего 302,1 мкмоль/г. На концентрацию высокотемпературных кислотных центров термообработка до 700°C практически не оказывает влияния. Общая концентрация этих кислотных центров имеет наибольшее значение при 500°C и составляет 251,2 мкмоль/г, однако с ростом температуры прокалки наблюдалось антибатное уменьшение их силы.

Проведенное количественное сопоставление концентраций кислотных центров образцов, подвергнутых термообработке при 500-900°C, позволило установить, что повышение ароматической активности образца, прокаленного при 700°C, связано с режимом и средой прокаливания, способствующего регулированию качественного и количественного состава кислотных центров. По-видимому, температура прокаливания 700°C способствует формированию оптимального содержания БКЦ, количество которых уменьшается в результате дегидроксилирования поверхности, сопровождающегося небольшим увеличением числа кислотных центров Льюиса.

Полученные результаты служат подтверждением существования связи между интенсивностью реакций перераспределения водорода и количеством кислотных центров.

**В пятой главе** представлены результаты исследования влияния основных технологических параметров на характер протекающих превращений углеводородных газов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии цинк-галлий-цеолитсодержащего катализатора.

Эффективность каталитического процесса определяется технологическими параметрами, прежде всего производительностью (рис.5).

При объемной скорости 120 ч<sup>-1</sup> с увеличением температуры процесса наблюдается линейный рост производительности, тогда как при 180 ч<sup>-1</sup> практически экспоненциальный. Процесс превращения ПБФ при 240 ч<sup>-1</sup> с ростом температуры сопровождается прохождением производительности через максимум.

На рис.6 представлена гистограмма, на которой показаны результаты влияния температуры процесса на состав  $ArU$ . Анализ полученных данных свидетельствует о том, что с ростом температуры процесса с 450 до 550°C наблюдается постепенное увеличение содер-

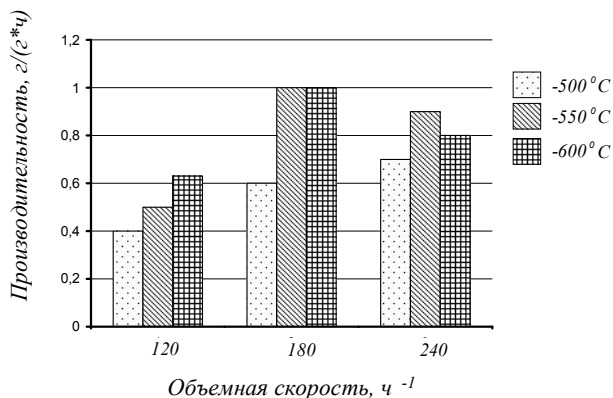


**Рис.5.** Зависимость производительности по АрУ от объемной скорости.

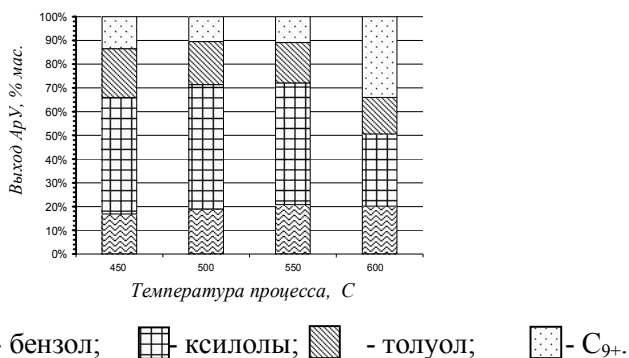


**Рис.6.** Влияние температуры на качественный состав АрУ в продуктах превращения ПБФ

жания АрУ до максимального значения, что составляет 58% масс, и снижение до 50,3% масс. при  $600^\circ\text{C}$ . В оптимальном режиме ведения процесса ( $t=550^\circ\text{C}$ ;  $W=180\text{ч}^{-1}$ ) соотношение АрУ изменяется в ряду: толуол (51,3%) > бензол (20,8%) > ксилолы (17,0%) >  $\text{C}_{9+}$  (10,9%).

На рис.7 (а) представлены данные о влиянии продолжительности процесса на каталитическую активность и стабильность модифицированного цинкгаллийцеолитсодержащего катализатора в процессе превращения ПБФ. Как видно из приведенных данных, синтезированный цеолитсодержащий катализатор способен обеспечивать высокий выход стабильного по компонентному составу катализата в течение долгого периода работы. Однако, с увеличением продолжительности работы катализатора свыше 10 ч, его активность постепенно снижается. При этом количественный состав продуктов реакции отличается от начального (рис.7, а) состава газообразных продуктов. Возрастает содержание  $\Sigma C_2$ -углеводородов на 4,5%, пропана и пропилена – на 5,1%, а  $\Sigma C_4$ - на 1,3% и при этом снижается содержание водорода и метана на 4,2 и 6,8% соответственно. Если состав жидкого катализата (рис.7, б) на начальном этапе был представлен практически только АрУ  $C_6$ - $C_8$ , то снижение активности сопровождалось уменьшением содержания этих компонентов на 4,7% и увеличением содержания более высокомолекулярных  $C_{9+}$  АрУ на 4% и присутствием алифатических углеводородов.

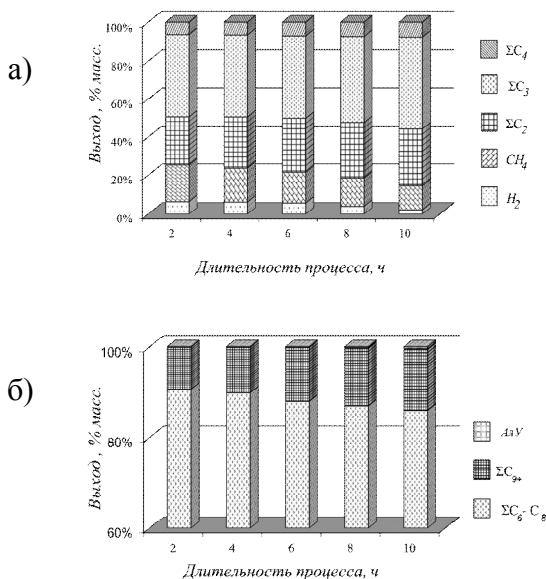


**Рис.7.** Влияние продолжительности ведения процесса на состав газообразной (а) и жидкой (б) фазы

Так как одним из основных критериев, связанных с возможностью внедрения активных катализаторов в промышленность, является стабильность их работы, было проведено несколько серий экспериментов для регенерационных свойств модифицированного цеолитсодержащего катализатора (рис.8).

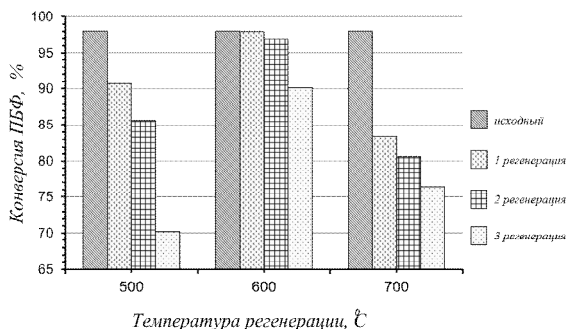


**Рис.8.** Зависимость конверсии ПБФ от числа циклов «реакция-регенерация».

Представленные на рис.8 и 9 данные о регенерационных характеристиках катализатора свидетельствуют о том, что в процессе 2-х циклов регенерации при 600°C активные центры цеолитсодержащего катализатора восстанавливают близкую к изначальной активность, что позволяет продлить общий срок службы катализаторов.

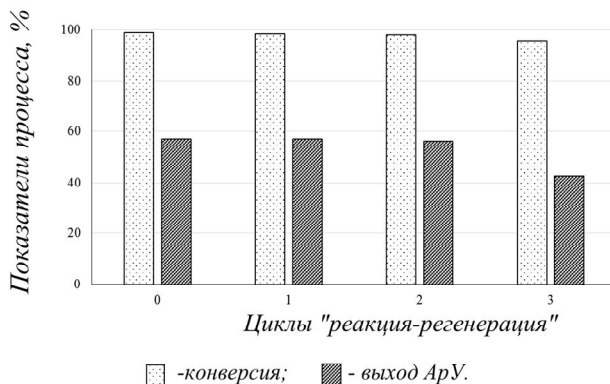


**Рис.9.** Зависимость конверсии ПБФ и выхода АрУ от количества реакционно-регенеративных циклов

Однако, этого нельзя сказать о регенерации при 500 и 700°C, которая сопровождается уменьшением активности цеолитсодержащего катализатора (конверсия углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) сразу после 1-го цикла более чем на 15%, а при 500°C на – 6%.

Уменьшение ароматизирующей активности катализатора при увеличении числа регенеративных циклов свыше 2, очевидно связано с тем, что с увеличением длительности работы образующийся на поверхности кокс, характеризуется высокой степенью поликонденсации. В таких условиях для полного его удаления необходима более высокая температура (>600°C) и более длительная продолжительность регенерации. Увеличение температуры, как и продолжительности регенерации, приводит к переходу процесса окисления во внешнедиффузионную область, которая определяется скоростью диффузии кислорода из объема к поверхности гранул. В этих условиях процесс выгорания ПУ происходит на фоне скачкообразного роста температуры и спекания поверхности, сегрегации активных центров, приводящее к необратимым поверхностным изменениям.

На рис. 10 показана принципиальная технологическая схема процесса экологически безопасной безостаточной переработки ПБФ, получаемой на установке каталитического крекинга. Следует особо подчеркнуть, что работа установки по ароматизации газов крекинга будет находиться в очень тесной технологической взаимосвязи с работой установки каталитического крекинга и позволит в непосредственной близости от последней (отдельный блок в составе установки) обеспечить квалифицированную переработку C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводородов в ценные продукты нефтехимии.

Процесс производства АрУ из ПБФ по непрерывной схеме предусматривает следующие операции:

- подготовка сырья, включающая стадию отделения сухого газа и разделения ПБФ и стабильного бензина;
- каталитическая ароматизация ПБФ;
- фракционирование бензола;
- фракционирование толуола;
- фракционирование ксилолов и C<sub>9+</sub>;
- окислительная регенерация отработанного катализатора.

Эти операции осуществляются в аппаратах непрерывного действия, что позволяет упростить процесс, повысить выход продуктов и улучшить их качество.

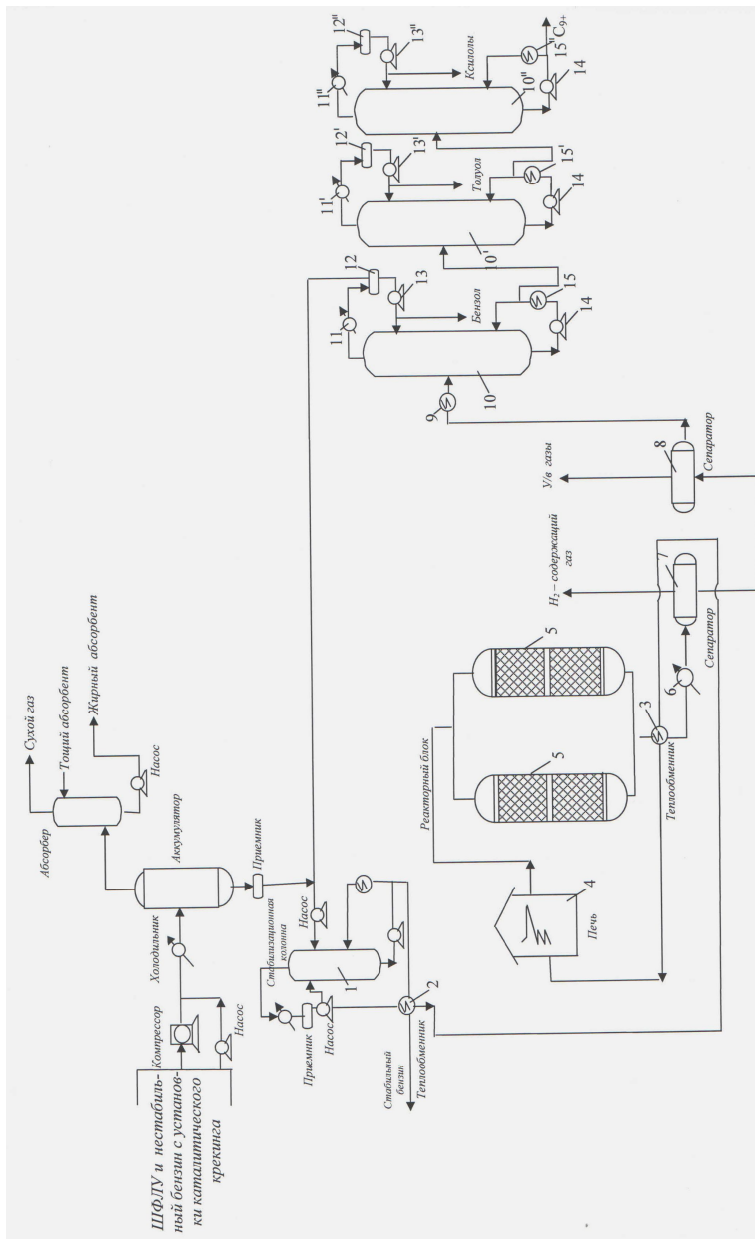


**Рис.10.** Принципиальная технологическая схема процесса переработки газов каталитического крекинга

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность переработки нефтезаводских газов  $C_3$ - $C_4$  в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора крекинга ОМНИКАТ. На основании систематического исследования активности и физико-химических свойств цеолитсодержащих катализаторов впервые установлен оптимальный состав модифицирующих добавок, позволяющих получить ароматические углеводороды  $C_6 - C_8$  и высокооктановые компоненты моторных топлив.
2. Установлено синергетическое действие модификаторов. Показано, что ввод  $1\%Zn^{2+}$ ,  $3\%Ga^{3+}$  и  $3\%PЗЭ$  в состав катализатора приводит к значительному повышению активности системы: степень превращения ПБФ составляет 98,8%, селективность по АрУ 58,4% масс.
3. Исследовано влияние способов ввода модификаторов и предварительной активации катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе ароматизации углеводородов  $C_3$ - $C_4$ . Установлено, что наибольшую активность проявляет образец, приготовленный методом механического смешения с последующей высокотемпературной обработкой при температуре  $700^{\circ}C$ , в результате чего формируется оптимальная мезопористая структура цеолита и практически равное соотношение БКЦ/ЛКЦ.
4. На основе проведенных испытаний  $1\%Zn^{2+}$ -  $3\%Ga^{3+}$  - $3\%PЗЭ$  -цеолитсодержащих катализаторов в режиме «реакция-регенерация» определены технологические параметры процесса переработки ПБФ: температура в реакторе  $550^{\circ}C$ ; объемная скорость  $180\text{ ч}^{-1}$ ; температура в регенераторе  $600^{\circ}C$ ; скорость подачи воздуха  $2\text{ л}^{-1}$ ; продолжительность реакционных циклов – 10ч; количество реакционно-регенерационных циклов – 3.
5. Разработана принципиальная технологическая схема процесса переработки ПБФ. Процесс включает в себя подготовку сырья, каталитическую ароматизацию ПБФ, фракционирование индивидуальных АрУ и окислительную регенерацию отработанного катализатора. Показана возможность использования предложенной схемы ведения процесса как по топливному, так и по топливно-химическому направлениям.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Мустафаева Г.Р. Исследование ароматизации пропилена в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора / Azərbaycanın gənc kimyaçılarının Respublika elmi konfransı, Sumqayıt, 2011, s.176-192
2. Мустафаева Г.Р., Расулов.С.Р. Роль связующего в ароматизации пропилена / Тезисы докладов республиканской научной конференции, посвященной 85-летию юбилею академику Т.Н. Шахтахтинскому, 2011, с.278-280
3. Мустафаева Г.Р., Расулов.С.Р. Ароматизация пропилена на метал-цеолитных катализаторах / Материалы международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс: техника, технологии и образование», Казахстан, Актау, 2012, Т-2, с. 210-216
4. Мустафаева Г.Р. Эксплуатационные свойства металцеолитного катализатора ароматизации пропилена / Материалы XVI республиканской научной конференции докторантов и молодых ученых, Баку, 2012, с. 38-41
5. Расулов.С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, №1, с. 36-41
6. Расулов.С.Р., Салимова.Н.А., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Каталитические свойства модифицированных алюмосиликатов в превращении пропан-пропиленовой фракции // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, №1 (49), с.80-86
7. Мустафаева Г.Р., Салимова.Н.А., Расулов.С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, №5, с.36-38
8. Мустафаева Г.Р., Салимова.Н.А., Расулов.С.Р. Одностадийная технология переработки нефтезаводских газов // Вестник Азербайджанской инженерной Академии, 2012, №2, с.71-79
9. Мустафаева Г.Р., Салимова.Н.А., Багирова Н.Н. Активация цеолитсодержащего катализатора переработки нефтезаводских газов / Материалы VII Международной научной конференции «Экология и охрана жизнедеятельности», Сумгаит, 2012, с.291-296
10. Мустафаева Г.Р., Салимова.Н.А. Влияние метода ввода модификатора на кислотные свойства цеолитсодержащего катализатора //

- Материалы VII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2012, с. 181-182
11. Мустафаева Г.Р. Рациональные направления переработки нефтяных газов  $C_3-C_4$  // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2013, №1, с.64-71
  12. Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р., Багирова Н.Н. Влияние технологических параметров на качество продуктов переработки нефтяных газов  $C_3-C_4$  // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса, 2013, №1, с.31-34.
  13. Салимова Н.А., Мустафаева Г.Р. Стабильность модифицированного цеолитсодержащего катализатора переработки пропан-бутановой фракции // Вестник Азербайджанской инженерной академии, 2013, №1, с.90-98
  14. Салимова Н.А., Мустафаева Г.Р. Ресурсосберегающая технология переработки нефтезаводских газов  $C_3-C_4$  // Известия Высших учебных заведений Азербайджана, 2013, №2, с.21-30
  15. Салимова Н.А., Мустафаева Г.Р. Технология переработки нефтезаводских газов / Материалы I международной конференции по химии и химической технологии, посвященной 90-летию юбилею общенационального лидера Гейдара Алиева, Баку, 2013, с. 1128-1132
  16. Rasulov S.R., Salimova N.A., Mustafayeva G.R., Huseynova L.V. The research and development of the highly efficient catalyst of the  $C_3 - C_4$  hydrocarbon processing // Science & applied engineering quarterly, London, 2014, Q.1, p. 18-23

## **Gülşən Rəsul qızı Mustafayeva**

### **C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> aromatik karbohidrogenlərinin alınması məqsədi ilə katalitik krekinqin C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> qazlarının emal prosesinin işlənilib hazırlanması**

#### **XÜLASƏ**

Hal-hazırda aromatik karbohidrogenlər (AK) istehsalçıları aşağımolekullu karbohidrogenlərin emala cəlb olunması hesabına xammal bazasının daimi genişləndirilməsi zərurəti ilə üzləşirlər.

Bununla yanaşı, neft emalının təkrar, destruktiv proseslərinin inkişaf etməsi C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> neftzavod qazlarının külli miqdarda alınmasına şərait yaratmışdır.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq, bu karbohidrogenlərin əsasında kimyəvi xammaldan tutmuş yüksəkotanlı benzin komponentlərinə qədər müxtəlif çeşidli əmtəə məhsullarının alınmasına imkan verən sadə və iqtisadi cəhətdən səmərəli olan C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> qazlarının yeni emal prosesinin işlənilib hazırlanmasını xüsusilə əhəmiyyətli hesab etmək olar.

Potensial promotorların krekinqinin aparılması zamanı alınan nəticələr göstərmişdir ki, ən böyük müsbət effekt krekinqin seolittərkibli sənaye katalizatorunun sink, qallium və NTE-nin oksidləri ilə modifikasiyası əsasında baş verir. Müəyyən edilmişdir ki, mexaniki kimyəvi sintez metodu ilə modifikatorların daxil edilməsi heterogen sistemin aktivliyinin xeyli yüksəlməsinə və aromatlaşdırılma reaksiyalarında C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin çevrilməsi selektivliyinin artımına gətirib çıxarır, onun aktivliyini, selektivliyini və vaxt etibarı ilə stabil işini xarakterizə edən əsas amillər təyin edilmişdir.

Modifikasiya olunmuş seolittərkibli katalizatorların fiziki-kimyəvi və turşuluq xassələri tədqiq edilmişdir.

C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-ün sonradan fraksiyalara ayrılmaqla katalitik çevrilməsini özündə əks etdirən yeni proses təklif olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, yeni modifikasiya olunmuş katalizator katalitik krekinqin C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> qazlarının AK konsentratına və yüksəkotanlı benzin komponentlərinə çevrilməsi prosesini həyata keçirməyə imkan verir. Təklif olunan katalizator propan-butan fraksiyasının konversiyası 98,8% olduqda məqsədli məhsulun çıxımını 57,7% miqdarında təmin etməklə yüksək istismar göstəriciləri ilə xarakterizə olunur.

## **Mustafayeva Gulshan Rasul**

### **Development of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> gases refining process of catalytic cracking for getting aromatic hydrocarbons**

#### **Abstract**

Nowadays products of aromatic hydrocarbons are faced with constantly raising necessity to expand crude base at the expense of involving of low molecular hydrocarbons.

Together with it steady development of secondary destructive oil refining process are followed by considerable field of gaseous by-products-oil plant gases C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

Taking into account above-mentioned, development of technologically and economically available new refining technology of gases C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> allowing to synthesize various kinds of commodity products on the bases of hydrocarbons: from chemical crudo to high-octane benzene components should be considered very important.

As a result of carried out screening of potential promoters, obtained indices showed that the most positive effect gives modifying of industrial zeolite containing catalyst cracking with zinc, gallium and RZE oxides. It has been determined that introduction of modifiers by the mechano-chemical synthesis method with following thermal treatment brings to significant raise of activity of heterogeneous system and growth of selectivity of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons transfer in the aromatization reactions; main factors determining its activity, selectivity and stability of the work in time have been defined.

Detail investigation of physic-chemical and acid properties of modified zeolite containing catalysts has been carried out.

New technology, including catalytic transfer of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> with the following fractioning has been offered.

It has been revealed that developed modified catalyst allows to carry out transfer process of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> gases of catalytic cracking into the concentrate Ary and high-octane benzene components. Offered catalyst is characterized by good exploitation properties (high activity and long service life) providing 57,7% field of last product at 98,8% PBF conversion.

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
AZƏRBAYCAN DÖVLƏT NEFT AKADEMİYASI**

*Əlyazması hüququnda*

**GÜLŞƏN RƏSUL QIZI MUSTAFAYEVA**

**C6-C8 AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİNİN ALINMASI  
MƏQSƏDİ İLƏ KATALİTİK KREKİNGİN C3-C4 QAZLARININ  
EMALI PROSESİNİN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI**

**İxtisas: 3321.01 – Neft - qaz - daş kömür emalı  
və texnologiyası**

**Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın**

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ – 2014**