

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

РАСИМ ГУСЕЙН ОГЛУ ИБРАГИМОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО МАЛОСЕРНИСТОГО СЫРЬЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПУТЕМ ПРОЦЕССА ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ОТГОНА СМЕСИ БАКИНСКИХ НЕФТЕЙ

Специальность: 3321.01 – Технология переработки нефти, газа и каменного угля

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по техническим наукам

Баку – 2013

Работа выполнена в Институте Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Х.И. Абад-заде

Научный консультант

академик

М.И. Рустамов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Э.Ш. Абдуллаев

доктор химических наук

А.Б. Мамедов

Ведущая организация:

Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия, кафедра «Химия и
переработка нефти и газа»

Защита состоится 31 января 2013 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031 при Институте Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана по адресу:

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана.

Автореферат разослан: 28 декабря 2013 года

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01.031

М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. За последние годы в связи с энергетическими, экономическими и экологическими осложнениями предусмотрен ускоренный рост грузового автомобильного парка, работающего на дизельных двигателях. С расширением дизелизации становится настоятельная необходимость обеспечения потребностей народного хозяйства страны высококачественными дизельными горючими.

Функционирование установки каталитического крекинга (КК) комплекса Г-43-107 предусматривается на предварительно гидроочищенном вакуумном отгоне (ВО).

Включение в состав комплекса взамен типовой секции гидроочистки (секция 100) установки легкого гидрокрекинга (ЛГК) ВО позволит с небольшими дополнительными капитальными затратами совместить функции по выработке гидроочищенного остатка для последующей переработки КК с дополнительным производством высококачественного летнего дизельного топлива в период максимального спроса на него.

В настоящее время процессы ЛГК в комбинации с КК в рамках комплексов глубокой переработки нефти, являются наиболее эффективным для производства высокооктановых бензинов и высококачественных дизельных фракций и получили широкое развитие за рубежом.

Весьма актуальным вопросом является освоение указанного процесса отечественной нефтеперерабатывающей промышленностью.

Упомянутые обстоятельства, свидетельствующие об актуальности развития ЛГК ВО определяют целесообразность выбора ее в качестве объекта настоящего исследования.

Кроме того на современном этапе процессу ЛГК предъявляются повышенные требования стабильной активности применяемых катализаторов при комбинировании процесса ЛГК и КК.

В связи с этим нами поставлена задача разработки высокоэффективного и дешевого бифункционального катализатора для ЛГК ВО.

С этой целью на основе ранее синтезированного в ИНХП НАН Азербайджана и получившего патенты 6 ведущих капиталистических стран цеолитсодержащего Ni-Al-Si-ого катализатора был синтезирован модифицированный широкопористый катализатор для гидрокрекинга тяжелых видов сырья и изучены основные закономерности процесса ЛГК ВО на нем.

Цель работы. Целью настоящего исследования является разработка процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей в присутствии модифи-

цированного широкопористого ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора и КК остатка гидрокрекинга на промышленном катализаторе Омникат-210П для выработки экологически чистых моторных топлив и углубления переработки нефти. В соответствии с целью работы были поставлены следующие научно-исследовательские задачи:

- Выбор катализатора ЛГК, дающий возможность при длительном цикле работы получать целевые продукты с высокими выходами и качеством;
- Исследование влияния предварительной очистки на последующий ЛГК ВО из смеси бакинских нефтей;
- Подбор основных технологических параметров, влияющих на показатели процесса, и исследование характера химических превращений, протекающих при ЛГК ВО смеси бакинских нефтей;
- Изучение кинетических закономерностей и выполнение оптимизации процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей с использованием модифицированного ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора;
- Исследование ЦС Ni-Al-Si-ых катализаторов физико-химическими методами;
- Исследование закономерностей процесса КК остатка (фракция >360 °С) ЛГК на промышленном ЦС катализаторе Омникат-210П;
- Рекомендация схемы переработки мазута смеси бакинских нефтей.

Научная новизна. Разработан новый высокоэффективный широкопористый ЦС Ni-Al-Si-ый катализатор для процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей. Установлено, что путем введения высокомолекулярного органического соединения в Ni-Al-Si-ый носитель и последующее прокаливание приводит к образованию значительных количеств макропор с радиусом 100-200 Å.

Впервые исследованы закономерности процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей на синтезированном новом высокоэффективном широкопористом ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе, найдены оптимальные условия, позволяющие получать целевой продукт с высоким выходом и селективностью.

Изучено влияние предварительной гидроочистки на последующий гидрокрекинг ВО смеси бакинских нефтей.

Изучены кинетические закономерности и выполнены оптимизации процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей с использованием ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора.

Исследованы превращения отдельных групп углеводородов в про-

цессе ЛГК ВО смеси бакинских нефтей.

Физико-химическими методами исследованы ЦС Ni-Al-Si-ые катализаторы до и после работы в процессе ЛГК.

Исследованы закономерности процесса КК остатка (фракции $>360^{\circ}\text{C}$) ЛГК на промышленном катализаторе Омникат-210П. Рекомендована схема глубокой переработки мазута смеси бакинских нефтей.

Практическая ценность. В результате проделанной работы:

– разработан эффективный широкопористый ЦС Ni-Al-Si-ый катализатор для ЛГК, характеризующийся низким содержанием активного металла, достаточно высокой гидрирующей и расщепляющей активностью и стабильностью.

Экспериментальные данные, полученные в работе эксплуатации лабораторной установки с использованием модифицированного широкопористого ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора позволили установить возможность ЛГК ВО смеси бакинских нефтей для получения ДЛЭЧ и остатка $> 360^{\circ}\text{C}$ сырья для КК, отвечающих техническим требованиям на эти нефтепродукты и для обеспечения углубления переработки нефти.

Материалы проведенных исследований легли в основу рекомендаций по переводу блока гидроочистки ВО комплекса Г-43-107 на LQK.

Публикации. По диссертационной работе было опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в научно-технических журналах, 5 тезисов доклада и получен 1 патент Азербайджана.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были заслушаны и обсуждены на республиканских и международных конференциях и симпозиумах: Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010), Ümmimillilider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə nəsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları (Bakı, 2008), 1th International Chemistry and Chemical Engineering conference (Baku, 2013), VIII Бакинская Международная мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку, 2012), IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (St. Petersburg, 2012).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 153 страницах, состоит из введения, трех глав, включающих 41 таблицу, 14 рисунков и списка литературы из 210 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, представлена краткая характеристика научного и практического значения полученных данных.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературных сведений о направлениях использования, химизма, катализаторах и промышленных процессах ЛГК тяжелых нефтяных дистиллятов.

Сформулированы представления о путях достижения поставленной перед работой цели по синтезу и выбору эффективного катализатора и технологической системы проведения процесса.

На основании обобщения литературных данных определены цель работы и задачи исследования.

Во **второй главе** описывается методика эксперимента. Описаны лабораторные установки, характеристика сырья и используемых катализаторов, а также методики анализов, применяемых в процессе.

В **третьей главе** приводятся и обсуждаются экспериментальные результаты диссертации о синтезе и подборе катализатора, изучения их каталитических и физико-химических свойств, о влиянии оперативных условий на выходы продуктов ЛГК и их качество. Приведены результаты оптимизации режимных условий процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей. Изложены результаты опытных испытаний на стабильность работы рекомендуемого катализатора ЛГК.

Приведены данные физико-химических исследований ЦС Ni-Al-Si-го катализатора гидрокрекинга ВО методами ДТА, ЭМ и рентгенографии.

Приведены результаты экспериментальных исследований по использованию остатка ЛГК в качестве сырья КК.

Работа завершается основными выводами по проделанной работе, в которых резюмированы основные результаты диссертации и списке цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проведенные исследования показали, что в качестве исходного сырья ЛГК для удовлетворения температуры выкипания 50% об. полученного дизельного топлива по требованию ТУ ДЛЭЧ при выбранных условиях процесса следует использовать ВО из смеси бакинских нефтей, содержащие не более ~10% об. фракции, выкипающей до 360 °С (плотность – 900 кг/м³; коксуемость – 0,05 % масс.; содержание серы –

0,22 % масс.; групповой углеводородный состав: нафтенo-парафиновые – 70,7 % масс., ароматические – 29,3 % масс.).

Эксперименты выполнены на модельной установке со стационарным слоем катализатора для гидрогенизационных процессов и на лабораторной установке КК с кипящим слоем катализатора.

Гидрогенизат выщелачивается от сероводорода 5-10 % раствором NaOH, анализируется и разделяется на фракции н.к.-160 °С, 160-360 °С и остаток > 360 °С.

Показатели процесса и характеристики качества полученных продуктов определяли в соответствии действующим стандартам. В дополнение к ним осуществляли также детальные исследования углеводородного состава фракций после ЛГК масс-спектральным методом, методом ФИА-, УФ-спектрофотометрии и ЯМР¹H-спектроскопии, состав бензиновых фракций, анализировали хроматографически на хроматографе «Auto System» фирмы Перкин Елмер.

На стадии предварительной гидроочистки ВО использовали катализатор АГКД-400 БН производства ОАО «АЗК» и «ОС».

В качестве катализаторов ЛГК испытывали модифицированный широкопористый ЦС Ni-Al-Si-ый образец, синтезированный в ИНХП НАН Азербайджана.

В качестве катализатора КК был использован промышленный микросферический ЦС катализатор Омникат-210П фирмы Грейс.

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на дифрактометре ДРОН-3 М с медным излучением γCuK_α .

Содержание и характер коксоотложения на катализаторах ЛГК исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 D.

В лаб. 4 ИНХП НАН Азербайджана ранее разработана технология получения $\ddot{\text{U}}\text{S}$ Ni-Al-Si-го катализатора гидрокрекинга (Авт. свид. №503384). На процесс получения изопарафиновых углеводородов на разработанном катализаторе получены патенты 6 ведущих капиталистических стран.

При разработке на основе ранее синтезированного ЦС Ni-Al-Si-го катализатора, модифицированных образцов катализаторов исходили из необходимости усилить его гидрокрекирующие свойства, а также стабильность работы в процессе ЛГК ВО.

На выбор оптимальной пористой структуры особое внимание обращается при разработке катализаторов гидрооблагораживания и КК тяжелых видов сырья, поскольку для такого сырья вопросы массооб-

мена и доступности внутренней активной поверхности, а также коксообразования имеет большое значение.

Для получения широкопористой структуры в процессе приготовления Ni-Al-Si носителя в гель вводили высокомолекулярное органическое соединение, удаляемое прокаливанием при высокой температуре и приводящее к образованию значительных количеств макропор с радиусом 100-200 Å. Объем пор, эффективный средний радиус пор и удельная поверхность синтезированного широкопористого ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора составляет 0,65 см³/г; 85 Å и 200 м²/г соответственно против 0,42 см³/г; 55 Å и 300 м²/г для исходного ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора.

Результаты исследования синтезированного широкопористого и исходного ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора при 430 °С, давлении 7 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ показали, что при одинаковом составе они различаются как по активности в процессе гидрокрекинга ВО, так и по групповому составу полученных продуктов.

Модифицирование пористой структуры ЦС Ni-Al-Si-го катализатора увеличивает дисперсность Ni 22-70 против 60-210 Å и приводит к значительному снижению коксоотложения (3-4 раза) и увеличению активности катализатора. Выход дизельного топлива увеличивается на 4,0 % масс. и составляет 45 % масс.

Учитывая, что синтезированный широкопористый ЦС Ni-Al-Si-ый катализатор является эффективным катализатором ЛГК ВО, в дальнейшем снятие показателей процесса проводилось на нем.

С целью повышения его стабильности работы в процессе ЛГК ВО нами предложена технология двухслойной системы загрузки катализатора, при которой в качестве верхнего слоя используется катализатор гидроочистки АГКД-400БН, в качестве нижнего слоя – катализатор ЛГК (широкопористый ЦС Ni-Al-Si).

В литературном обзоре обсуждены технико-экономические предпосылки к осуществлению процесса гидрокрекинга при минимально допустимом давлении водорода.

В этой связи в присутствии модифицированного ЦС Ni-Al-Si-го катализатора были поставлены эксперименты по ЛГК ВО, в которых давление процесса варьировалось от 9 до 4 МПа. Наибольший рост выхода дизельной фракции с 34 до 45 % масс. наблюдается при повышении давления с 4 до 7 МПа. Дальнейшее повышение давления с 7 до 9 МПа обеспечивает увеличение выхода дизельной фракции до 49 % масс., т.е. увеличение выхода составляет 4 %.

Поэтому в дальнейшем все опыты были проведены под давлением 7,0 МПа.

Проведено исследование процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей на длительность в течении 2000 часов на ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе при 7 МПа, температуре 430 °С, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹, объемном отношении водород : сырье 1000 л/л. Установлено, что за это время расщепляющая, гидрирующая, обессеривающая активность катализатора остаются постоянными.

Большое влияние на результаты ЛГК ВО оказывает температура и объемная скорость подачи сырья. Исследования проводились при температурах 400, 420, 430, 440, 450 °С с изменением значения объемной скорости подачи сырья при температуре 430 °С от 0,7 до 2,0 ч⁻¹, циркуляции водородсодержащего газа 1000 нл/л сырья.

Рассмотрение данных показывает, что с увеличением объемной скорости подачи сырья от 0,7 до 2,0 ч⁻¹ увеличивается содержание серы, ароматических и непредельных углеводородов в полученных продуктах. В дизельных фракциях, полученных при объемной скорости подачи сырья 1,5 и 2,0 ч⁻¹, повышается температура 50 %-го отгона и не отвечает ТУ ДЛЭЧ топлива по 50 %-ой точке выкипания. Плотность полученных дизельных фракций также не отвечает требованиям ДЛЭЧ. Уменьшается выход дизельной фракции и составляет 34,0 % масс.

В табл. 1 приведены данные о влиянии температуры на показатели ЛГК при объемной скорости 1,0 ч⁻¹.

Как видно, в гидрогенизате содержание фракции н.к.-360 °С возрастает от 40 % об. при температуре реакции 400 °С до 70 % об. при температуре 450 °С. Повышение температуры от 400 до 450 °С снижает содержание серы в гидрогенизате от 0,01 до 0,005 % масс. Содержание ароматических углеводородов снижается с ростом температуры, достигая минимума при 430 °С. Дальнейшее возрастание температуры приводит к медленному росту ароматических углеводородов, что обусловлено сдвигом равновесия в сторону реакций дегидрирования.

Таблица 1

Зависимость показателей процесса ЛГК ВО на модифицированном ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе от температуры (Р = 7 МПа, объемное отношение Н₂ : сырье 1000 л/л, V = 1,0 ч⁻¹)

Показатели гидрогенизата	Температура, °С				
	400	420	430	440	450
Плотность, кг/м ³	878	872	853	862	857

Фракционный состав, °С					
н.к.	163	120	95	90	87
5 %	265	240	162	150	148
10 %	282	270	195	195	185
20 %	320	305	260	255	245
30 %	340	330	300	286	275
40 %	355	345	325	305	298
50 %	-	до 360 °С - 47 %	345	322	317
60 %	-		до 360 °С - 55 %	359	332
70 %	-	-	-	-	355
Выход жидких фракций на сырье, % масс.	99	99	98	97,5	97
в том числе:					
н.к.-160 °С	-	-	1,0	2	4,0
160-360 °С	35	38	44	48	49,0
> 360 °С	64	61	53	47,5	44,0
Йодное число, г J ₂ /100 г прод.	7,0	3,5	2,2	4,5	5,0
Сульфидируемость, % об.	26	24	20	23	25
Содержание серы, % масс.	0,01	0,007	0,006	0,006	0,005

Сравнение основных характеристик дизельных топлив, полученных при 420-450 °С с соответствующими показателями по ТУ 38.1011348-99 ДЛЭЧ приведены в табл. 2. Данные показывают, что полученные при оптимальных условиях дизельные топлива отвечают основным требованиям ТУ 38.1011348-99 ДЛЭЧ и имеют существенный запас по температуре застывания, по коксуемости, по йодному числу и по содержанию серы.

Оптимальными условиями процесса ЛГК ВО для получения ДЛЭЧ и высококачественного сырья для КК являются: температура 430 °С, давление 7 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹. При этом

Таблица 2

Влияние температуры на показатели дизельных фракций, полученных при ЛГК ВО на модифицированном ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе (P = 7 МПа, объемное отношение H₂ : сырье 1000 л/л)

Показатели	Температура, °С	Требования
------------	-----------------	------------

	420	430	440	450	ТУ 38. 1011348-99 ДЛЭЧ на ди- зельное топ- ливо марки Л
Плотность, кг/м ³	853,0	842,6	848,7	852	Не более 860
Фракционный состав, °С					
н.к.	145	159	165	164	
10 %	155	167	180	212	
50 %	297	273	272	270	Не выше 280
к.к. (96 %)	362	360	360	362	Не выше 360
Йодное число, г J ₂ /100 г прод.	2,5	2,2	4,5	4,3	Не более 6
Сульфуремость, % об.	25	20	22	24	
Температура, °С:					
застывания	-20	-25	-23	-24	Не выше -10
вспышки	-	70	75	-	Не ниже 62
Содержание серы, % масс.	0,006	0,005	0,005	0,004	Не более 0,035
Коксуемость, % масс.	-	0,030	0,031	0,032	Не более 0,2
Зольность, % масс.	нет	нет	нет	нет.	Не более 0,01
Углеводородный состав. % масс.					
парафины	42,4	49,4	48,2	46,2	
нафтенy	31,3	27,9	27,0	26,6	
ароматика	25,3	21,2	23,0	25,0	
непредельные	1,0	1,5	1,8	2,2	
Молекулярный вес	203	200	202	190	
Цетановое число	47	49,5	48,5	47,5	Не ниже 45
Кинематическая вязкость, 20°С, мм ² /с	5	4,5	4,3	4	3,5-6,0
УФ-спектр.анализ, % масс.					
С бензольные		12,0			
С нафталиновые		7,0			
С фенантроновые		2,0			
Σ ароматических		21,0			

выход дизельного топлива, соответствующего требованиям ТУ38,1011348-99, составляет 44 % масс. при небольшом выходе бензина (фр. н.к.-160 °С) 1 % масс. и остатка фр. > 360 °С – сырья для КК 53,5 % масс.

Бензин характеризуется октановым числом 74 по ММ в чистом ви-

де, может направляться на компаундирование или вовлекаться в сырьё риформинга (содержание серы – 0,0005 % масс., непредельные – отсутствуют, нафтеновых углеводородов ~ 27 %).

Остаток > 360 °С ЛГК ВО по сравнению с исходным сырьём имеет более низкую коксуюемость (0,02 % масс. против 0,09 %), плотность, содержание серы (0,015 % масс. против 0,2 %) и ароматических углеводородов (26 % масс. против 33 %) и следовательно является высококачественным сырьём для КК.

Исследования процесса КК ВО и остатка ЛГК ВО проводились на микросферическом ЦС катализаторе Омникат-210П при весовой скорости подачи сырья 4,0 ч⁻¹, температуре 500 °С.

Предварительное гидрооблагораживание сырья приводит к возрастанию выхода бензина на 4,6 % масс. и позволяет получить высокий выход бензина – до 57,1 % масс. Увеличивается выход дизельного топлива (фр. 195-350 °С) ~4 % масс., уменьшается выход углеводородного газа, тяжёлого газойля и кокса.

Предварительное гидрооблагораживание ВО влияет также на физико-химические свойства крекинг продуктов (табл. 3).

Отличительной особенностью всех продуктов, полученных при КК облагороженного остатка, является чрезвычайно низкое содержание серы. Так, в бензине содержание серы снизилось с 0,01 до 0,001 % масс., и он отвечает перспективным требованиям.

Бензин КК, получаемый на гидрооблагороженном ВО, содержит в 1,3 раза больше ароматических углеводородов и имеет октановое число выше 1,8 пункта по ММ в чистом виде по сравнению с таковым, полученным при КК негидрооблагороженного сырья. Содержание непредельных углеводородов в бензине в 1,5 раза ниже, за счёт чего он является более стабильным. Снижается плотность легкого и тяжелого крекинг-газойлей.

Эти данные полностью подтверждаются данными, полученными методом спектроскопии ЯМР.

Таким образом, предварительный ЛГК бакинского ВО на модифицированном ЦС Ni-Al-Si катализаторе и последующий КК остатка > 360 °С ЛГК на катализаторе Омникат-210П, по сравнению с исходным сырьём наряду с получением ДЛЭЧ, приводит к увеличению выхода малосернистого экологически чистого бензина КК на ~ 5 % масс. при одинаковых условиях процесса, возрастанию его октанового числа, уменьшению выхода газа и кокса, уменьшению загрязнения окружающей среды и углублению переработки нефти и может рассматри-

вается как наиболее эффективный способ одновременного получения высококачественного автобензина и ДЛЭЧ.

Таблица 3

Качественная характеристика жидких продуктов, полученных при КК на катализаторе Омникат-210П ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 4,0\text{ ч}^{-1}$)

Показатели	Фр. $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$ от ЛГК ВО			Фр. $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$ от ВО		
	бензи- новая фракция	легкий газойль	тяжелый газойль	бензи- новая фракция	легкий газойль	тяжелый газойль
Плотность, кг/м^3	750	882	910	742	913	959
Содержание серы, масс. %	0,001	0,002	0,015	0,01	0,02	0,14
Йодное число, г $\text{I}_2/100\text{ г. прод.}$	30	7	14,5	40	11,0	15
Содержание сульфидирующих углеводородов, % об.	42	58		41	61	
Групповой углеводородный состав, % масс.						
непредельные	13			18		
ароматические	33			26		
нафтено-парафиновые	54			56		
Температура, $^{\circ}\text{C}$						
застывания	-	-23	+16	-	-22	+18
вспышки	-	65	184	-	70	181
УФ-спектр. анализ:						
С бензольные		18		-	20	
С нафталиновые		35		-	32,5	
С фенантреновые		6		-	8,5	
Σ аром.		59		-	61	
Октановое число по моторному методу в чистом виде	82,8			81		
Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$ при:						
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$		5,3			5,8	
$50\text{ }^{\circ}\text{C}$			13,2			16,5
Коксуемость, % масс.		0,002	0,4		0,02	0,85
Октановое число по исследовательскому методу в чистом виде	92,6			91,0		

Решением задачи оптимизации процесса ЛГК ВО установлены оптимальные значения: $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 1,0\text{ ч}^{-1}$, $\theta = 600\text{ л/л сырья}$.

Для детального рассмотрения характера превращения отдельных групп углеводородов ВО различного углеводородного состава и гидрогенизаты, полученные в процессе ЛГК, анализировались масс-спектральным методом и УФ-спектроскопии.

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что в условиях процесса ЛГК ВО при давлении 7 МПа реакционная способность ароматических углеводородов, особенно бензольных и нафталиновых, низкая. Из них лишь полициклические и конденсированные соединения подвергается неглубокому гидрорасщеплению. Концентрация алкилбензолов в гидрогенизате по сравнению с сырьем зачастую даже увеличивается ввиду того, что их образование является конечным этапом распада насыщенных частей более сложных полугидрированных ароматических углеводородов и гетероорганических соединений с большей молекулярной массой.

Массовая доля парафинов несколько увеличивается. Основные пути их образования – dealкилирование циклических соединений и крекинг парафиновых цепей.

Бициклические и трициклические нафтенy в этих условиях практически не подвергаются расщеплению, гораздо устойчивы. В результате ЛГК снижается содержание тетрациклических, пентациклических и гексациклических нафтенy.

Кроме того, в гидрогенизатах прослеживается вполне закономерное уменьшение числа углеродных атомов заместителей у ароматических колец.

Таким образом, ВО из смеси бакинских нефтей вследствие своего малосернистого характера и сравнительно невысокого содержания ароматических углеводородов наилучшим образом является перспективным видом сырья для процесса ЛГК при давлении 7,0 МПа с целью получения высококачественных моторных топлив.

ЦС Ni-Al-Si-ые катализаторы ЛГК ВО были исследованы современными физико-химическими методами ЭМ, ДТА и рентгенографии.

Физико-химическому методу анализа подвергались как закоксированные после работы в процессе ЛГК ВО, так и после регенерации и восстановления образцы ЦС Ni-Al-Si-ых катализаторов.

Методом ЭМ найдено, что роль широкопористости сводится к улучшению дисперсности Ni и тем самым подавлению образования кокса на поверхности катализатора при ЛГК ВО.

Методом ДТА исследован процесс выжигания кокса с поверхности ЦС Ni-Al-Si-ых катализаторов (обр. 1 и обр. 2), различающиеся пористыми структурами и проработавшие в процессе ЛГК ВО при температуре 430 °С, давлении 7,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ в течение 400 часов.

На кривых ДТА исходных (свежих) проколенных в токе воздуха

образцов ЦС Ni-Al-Si-ых катализаторов имеется единственный эндотермический эффект в области 20-300 °С (выделение воды).

На кривых ДТА отработанных катализаторов в интервале 20-1000 °С кроме низкотемпературных эндотермических эффектов наблюдаются четко выраженные экзоэффекты (рис. 1-2). Первый экзоэффект в области температур 360-420 °С характеризует горение кокса, непосредственно связанного с никелем. Второй экзоэффект с максимумом в области температур 490-500 °С относится к горению кокса, связанного носителем.

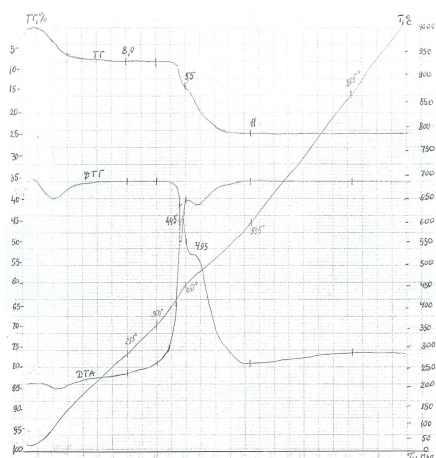


Рис. 1. Дериватограмма отработанного образца 1

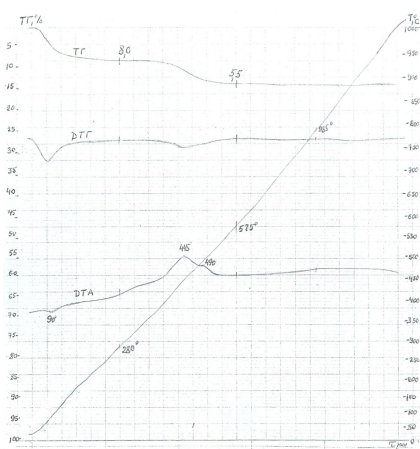


Рис. 2. Дериватограмма отработанного образца 2

Результаты, полученные методом ДТА и ЭМ анализа позволяют сделать вывод, что образец с меньшей дисперсностью никеля (образец 1) имеет большую склонность к коксообразованию, чем образец 2. Это указывает на то, что в образце с высокодисперсным распределением никеля при одном и том же содержании никеля больше вероятности его локализации в непосредственной близости от кислых ОН-групп носителя.

Дифрактограммы образцов (образец 1 и образец 2), полученные после проведения опытов при температуре 430 °С, давлении 7,0 МПа в течение 400 часов приведены на рис. 3-4, а после проведения регенерации и восстановления на рис. 5.

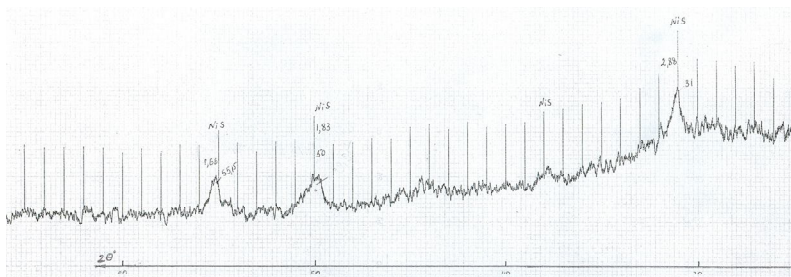


Рис. 3. Дифрактограмма отработанного образца 1

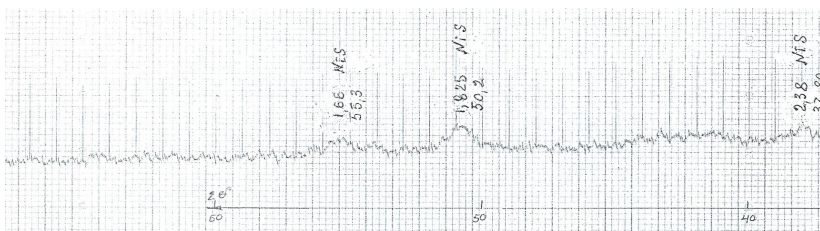


Рис. 4. Дифрактограмма отработанного образца 2

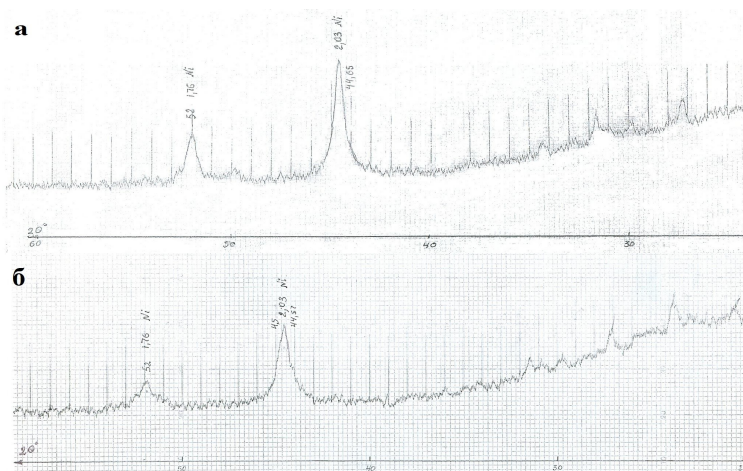


Рис. 5. Дифрактограмма катализатора после регенерации и восстановления. а – образец 1, б – образец 2

Сравнение дифрактограмм образцов 1 и 2 показывает, что на дифрактограмме широкопористого ЦС Ni-Al-Si-го катализатора высота пика, соответствующего как металлическому никелю после регенерации и восстановления в области $2\theta = 44,6$ и 52° $d = 2,03$ и $1,76 \text{ \AA}$, так и сернистому никелю после работы в области $2\theta = 50$ и $55,2^\circ$ $d = 1,83$

и 1,66 Å по сравнению с исходным образцом значительно уменьшается.

Это свидетельствует о том, что, металлический никель в образце 2 широкопористой структурой находится в более высокодисперсном состоянии по сравнению с образцом 1.

В ПО «Синтезкаучук» функционирует производство изопропилового спирта. В качестве побочного продукта в этом производстве образуется полимерная фракция (кубовый остаток), содержащая до 80 % ДИПЭ, характеризующаяся октановым числом по ММ в чистом виде 95-96 пунктов, которая не находит квалифицированного применения.

Предложено добавить ДИПЭ в качестве оксигенатной добавки до 15 % масс. в бензин КК, получаемый на гидрооблагороженном ВО.

Выработка таких бензинов с вовлечением в их состав ДИПЭ значительно расширяет ресурсы бензинов марки А-93, АИ-95, удешевляет их стоимость, а также приводит к сокращению токсичных соединений и углеводородов с выхлопными газами автомобилей.

На базе приведенных исследований по получению высококачественных экологических чистых моторных топлив путем ЛГК ВО на модифицированном ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе и КК остатка ЛГК на катализаторе Омникат-210П рекомендуется схема переработки мазута смеси бакинских нефтей (рис. 6, схема 2).

Сравнительная оценка данных показывает, что переработка мазута смеси бакинских нефтей по рекомендуемой схеме в сопоставлении с существующей (рис. 6, схема 1) включающей КК ВО позволяет увеличить глубину переработки нефти на ~ 8%. Полученные моторные топлива отвечают перспективным требованиям.

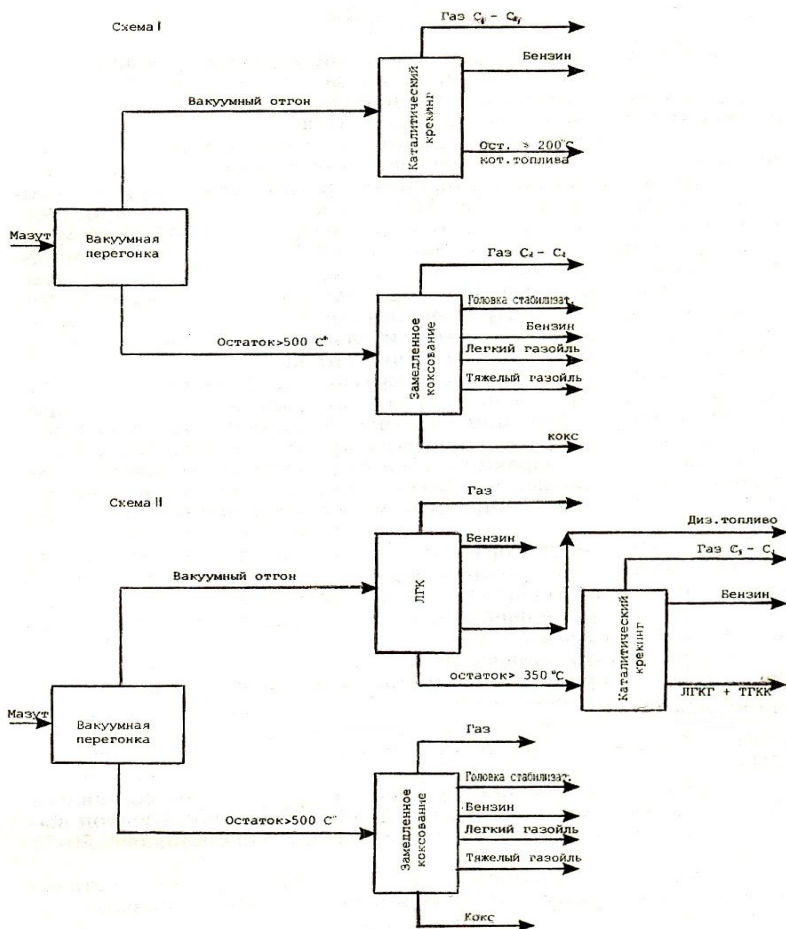


Рис. 6. Схемы переработки мазута.

Схема 1 – существующая, схема 2 – рекомендуемая

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован высокоэффективный модифицированный широкопористый ЦС Ni-Al-Si-ый катализатор для процесса ЛГК ВО с содержанием гидрирующего металла в 2 раза меньшем, чем в промышленных образцах.
2. Изучено влияние фракционного состава ВО смеси бакинских нефтей при ЛГК на ЦС Ni-Al-Si-ом катализаторе на температуру выкипания 50 % об. полученного дизельного топлива. Установлено, что

для удовлетворения этого показателя по требованию ГОСТа, содержание хвостовой дизельной фракции (фр. < 360 °С) в исходном сырье должно быть не более 10 %.

3. В присутствии модифицированного ЦС Ni-Al-Si-ого катализатора в интервале давлений 4-9 МПа определены показатели процесса гидрокрекинга ВО смеси бакинских нефтей. Установлена возможность эффективного получения дизельных топлив при наиболее предпочтительном по технико-экономическим причинам низком давлении 7 МПа.
4. Исследовано влияние оперативных условий (температура, объемная скорость подачи сырья) процесса ЛГК ВО смеси бакинских нефтей на выходы и качество продуктовых фракций. При оптимальных условиях (температура 430 °С, давление 7 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹) синтезированный ЦС Ni-Al-Si-ый катализатор обладает достаточно высокой расщепляющей гидрирующей и гидрообессеривающей способностью. Выход летнего дизельного топлива, соответствующего требованиям по ТУ38.1011348-99 ДЛЭЧ составляет 44,0 % масс. с содержанием серы 0,005 % масс. при небольшом выходе бензина (фр. н.к.-160 °С) 1,0 % масс. и остатка фракции > 360 °С – высококачественного сырья для КК 53,5 % масс.
5. Исследован процесс КК остатка ЛГК ВО смеси бакинских нефтей. При этом установлено увеличение выхода малосернистого бензина, возрастание его октанового числа, снижение выхода кокса и газа, снижение плотности легкого и тяжелого крекинг-газойлей по сравнению с КК исходного ВО.
6. Методом масс-спектрометрии и УФ-спектроскопии изучен характер превращения отдельных групп углеводородов в процессе ЛГК ВО смеси бакинских нефтей. Установлено, что в условиях ЛГК ВО реакционная способность ароматических углеводородов, особенно бензольных и нафталиновых, низкая. Из них лишь полициклические ароматические соединения подвергаются неглубокому гидро-расщеплению. Ароматические углеводороды гидрогенизаторов содержат более короткие боковые цепи, чем ароматические углеводороды исходного сырья. В процессе ЛГК в основном протекают реакции гидрирования непредельных, деструкции парафиновых полициклических нафтендов, а также деалкилирование нафтендов и ароматических углеводородов.
7. При производстве изопропилового спирта в качестве побочного продукта образуется полимерная фракция, содержащая до 80 % ДИПЭ, которая в настоящее время не находит квалифицированного применения. 15 % этой фракции в качестве высокооктанового ок-

сигената добавили в бензин КК, который приводит к значительно-му расширению ресурсов бензинов марки АИ-93 и АИ-95 и удешевлению их стоимости.

8. На основе проведенных исследований предложена схема глубокой переработки мазута смеси бакинских нефтей, включающая ЛГК ВО с последующим КК остатка ЛГК, которая в сопоставлении с существующей схемой, включающей КК ВО, позволяет увеличить глубину переработки нефти на $\sim 8\%$ масс.
9. Образцы ЦС Ni-Al-Si-ых катализаторов (образец 1 и 2) исследовались с использованием методов ЭМ, ДТА и рентгеновской дифрактометрии. Сравнение дифрактограмм образцов 1 и 2 показывает, что на дифрактограмме широкопористого ЦС Ni-Al-Si-го катализатора высота пика, соответствующего как металлическому никелю после регенерации и восстановления в области $2\theta = 44,6$ и 52° с $d = 2,03$ и $1,76 \text{ \AA}$, так и сернистому никелю после работы в области $2\theta = 50$ и $55,2^\circ$ с $d = 1,83$ и $1,66 \text{ \AA}$ по сравнению с исходным образцом значительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что, металлический никель в образце 2 широкопористой структурой находится в более высокодисперсном состоянии по сравнению с образцом 1.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Бадалов Б.Ш., Виноградова Н.Я., Ибрагимов Р.Г., Комиссаров А.Б., Амиров Н.Н. Гидроочистка смесового дизельного топлива на секции 100 комплекса Г-43-107М Бакинского НПЗ им. Гейдара Алиева // Нефтепереработка и нефтехимия», 2008, № 1, с. 14-19.
2. Мамедов Д.Н., Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Ибрагимов Р.Г., Амиров Н.Н. Промышленный опыт эксплуатации катализатора АГКД-400БН в процессе гидроочистки дизельных дистиллятов, содержащих вторичные компоненты // Мир нефтепродуктов, 2010, № 3, с. 24-26.
3. Ибрагимов Р.Г., Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Амиров Н.Н. Опыт эксплуатации секции 100 установки Г-43-107М для производства малосернистого дизельного топлива с катализатором АГКД-400-БН / Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии»

- мии и нефтепереработки», Баку, 2010 г., с. 203-204.
4. Абад-заде Х.И., Ибрагимов Р.Г. Легкий гидрокрекинг смеси ВО и тяжелого газойля каталитического крекинга // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 2009, № 1, с. 52-57.
 5. Абад-заде Х.И., Алиев Б.М., Керимова А.Н., Эфендиева Н.Х., Ибрагимов Р.Г. Исследование состава легкого газойля каталитического крекинга методом ЯМР¹ – Н спектроскопии / *Ümmimillilider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə nəsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları*, Bakı, 2008, с.19.
 6. Абад-заде Х.И., Рустамов М.И., Мухтарова Г.С., Пириев Н.Н., Гадиров Х.Г., Ибрагимов Р.Г. Разработка технологии и комплексной схемы для получения экологически чистого бензина и дизельного топлива из Казахстанской нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия*», 2009, № 10, с. 8-13.
 7. Abad-zadə H.İ., Rüstəmov M.Y., Piriyeu N.N., İbrahimov R.H. Dizel yanacağıının alınma üsulu. Патент Азербайджана İ20090177, 2009.
 8. Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Гасимова З.А., Эфендиева Н.Х., Кязимова А.Н., Ибрагимов Р.Г. Деструктивная гидроизомеризация – способ снижения содеожания бензола в товарном бензине // *ХТТМ*, 2012, № 2, с. 31-34.
 9. Ибрагимов Р.Г., Абад-заде Х.И., Кязимова А.Н. Влияние фракционного состава ВО в процессе легкого гидрокрекинга на качество полученного дизельного топлива / 1th International Chemistry and Chemical Engineering conference, Baku, 2013, p.687-690.
 10. İbrahimov R.H., Abad-zadə H.İ., Muxtarova G.S., Efendiyeva N.X., Efendiyeva T.X., “Heydər Əliyev adına Bakı neft emalı zavodunda Q-43-107M katalitik krekinq qurğusunda konversiyanın və səmərəliliyinin artırılması” / VIII Бакинская Международная мамедалиевская конференция по нефтехимии, 3-6 октября, 2012 г, с.137-138.
 11. Abadzade Kh.Y., Ibragimov R.H., Mukhtarova G.S., Piriyeu N.N., Gadirov K.G., Mamedov Z.Sh. Low-level hydrokraking of mixture of Baku vacuum strippings with lidht gasoil of coking / IX International Conference “Mechanisms of Catalitic Reactions” St. Petersburg, 22-25 oktober, 2012, p.152.

Rasim Hüseyn oğlu İbrahimov

Bakı neftlərinin qarışığından alınan vakuum qazoylunun yüngül hidrokrekinqi prosesini aparmaqla ekoloji təmiz dizel yanacağı və katalitik krekinq üçün yüksək keyfiyyətli xammalın alınması

XÜLASƏ

Dissertasiya işi yeni geniş məsaməli seolit tərkibli Ni-Al-Si katalizatorunun sintezi və onun iştirakı ilə vakuum qazoylunun yüngül hidrokrekinqi və alınan yüksək keyfiyyətli qalığın Омникат-210П katalizatoru üzərində katalitik krekinq prosesini aparmaqla ekoloji təmiz mühərrik yanacaqlarının alınmasına həsr edilmişdir.

Bu məqsədlə əvvəllər hidrokrekinq prosesi üçün sintez edilmiş və dünyanın aparıcı dövlətlərinin patentini almış seolit tərkibli Ni-Al-Si katalizatoru əsasında, onun hazırlanma mərhələsində qələ yüksək molekullu üzvi maddə əlavə etməklə vakuum qazoylunun hidrokrekinqi üçün geniş məsaməli katalizator sintez edilmişdir.

Alınan yeni katalizatorun iştirakı ilə vakuum qazoylunun yüngül hidrokrekinqi rejim parametrlərinin geniş intervalllarında tədqiq edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, optimal şəraitdə ($T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 7\text{ MPa}$, $V = 1,0\text{ saat}^{-1}$) 45 %-ə qədər TŞ uyğun ekoloji təmiz dizel yanacağı ($S = 0,005\text{ }\%$, setan ədədi – 49) ilə bərabər, 53,5 %-ə qədər qətranı, kükürdü, kokslaşması,aromatik karbohidrogenləri ilkin xammala nisbətən xeyli az olan katalitik krekinq prosesi üçün yüksək keyfiyyətli xammal qalığı fraksiya ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) alınır. Alınan qalığın katalitik krekinqi ilkin xammalın katalitik krekinqi ilə müqayisədə çıxımı və oktan ədədi uyğun olaraq 4,6 % kütlə və 2 p. yüksək olan ekoloji təmiz ($S = 0,001\text{ }\%$) benzinin alınmasına gətirib çıxarır.

Alınan benzinin ekoloji cəhətdən keyfiyyət göstəricilərini daha da yaxşılaşdırmaq məqsədilə izopropil spirtinin alınmasında yan məhsul olan di-izopropil efirini (oktan ədədi 96 p. m.m.) 15 % qatmaq təklif edilir. Bu da ekoloji təmiz benzinlərin resurslarını xeyli artırmaqla, tullantı qazlarında toksiki birləşmələrin azaldılmasına imkan yaradır.

Bakı neftlərinin qarışığından alınan vakuum qazoylunun geniş məsaməli seolit tərkibli Ni-Al-Si katalizatoru üzərində yüngül hidrokrekinqi və alınan qalığın ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) katalitik krekinqindən ibarət mazutun emal sxemi təklif edilmişdir. Bu sxem mövcud sxemlə-vakuum qazoylunun katalitik krekinqi ilə müqayisədə ~8 % neft emalını dərinləşdirməklə ekoloji təmiz mühərrik yanacaqlarının alınmasına gətirib çıxarır.

Rasim Huseyn oglu Ibrahimov

Obtaining of high-quality feedstock for catalytic cracking and ecologically pure diesel fuel by operating light-hydrocracking process of vacuum gas oil that obtained from the mixtures of Baku oils

SUMMARY

The dissertation is dedicated to the synthesis of new wide porous zeolite containing Ni-Al-Si catalyst and light hydrocracking of vacuum gas oil by its presense and obtaining of ecologically pure engine fuels by operating the catalytic cracking process on Омникат-210П of obtained high-quality residuum.

On this purpose the wide porous catalyst for vacuum gas oil hydrocracking has been synthesized by adding high molecular organic matter even at its preparing stage on the basis of zeolite containing Ni-Al-Si catalyst that synthesized for hydrocracking process and got the patents of the world's leading countries.

Light-hydrocracking of vacuum gas oil in presense of the obtained new catalyst is investigated in wide intervals of regime parameters.

Defined that is obtained high-quality feedstock residuum fraction ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) for catalytic cracking process that contains considerably less resin, sulfur, coking, aromatic hydrocarbons up to 53,5 % than initial feedstock together with ecologically pure diesel fuel ($S = 0,005\text{ } \%$, cetane number – 49) properly TC up to 45 % in optimal condition ($T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 7\text{ MPa}$, $V = 1,0\text{ h}^{-1}$). Catalytic cracking of the obtained residuum leads to the purchase of ecologically pure ($S = 0,001\text{ } \%$) gasoline that yield and octane number is properly 4,6 % mass. and 2 p. high in comparison with the catalytic cracking of the initial feedstock.

To make better the quality indicators of the obtained gasoline from ecological point of view is offered to mix 15 % of di-isopropyl ether (octan number of 96 p. m.m.) that was by-product in obtaining of isopropyl alcohol (isopropanol). And it allows decreasing of toxic compounds in waste gases by mainly increasing of the ecologically pure gasoline resources.

The light-hydrocracking on wide porous zeolite-containing Ni-Al-Si catalyst of vacuum gas oil obtained from Baku oils mixture and the processing scheme of fuel oil consisting of catalytic cracking of the obtained residuum ($> 360\text{ }^{\circ}\text{C}$) have been offered. This scheme enables the obtaining ecological engine fuels by deepening of oil processing of $\sim 8\text{ } \%$ in comparison with the current scheme – catalytic cracking of vacuum gas oil.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV adına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

RASIM HÜSEYN OĞLU İBRAHİMOV

**BAKİ NEFTLƏRİNİN QARIŞIĞINDAN ALINAN VAKUUM
QAZOYLUNUN YÜNGÜL HIDROKREKİNGİ PROSESİNİ
APARMAQLA EKOLOJİ TƏMİZ DİZEL YANACAĞI VƏ KATALİTİK
KREKİNG ÜÇÜN YÜKSƏK KEYFİYYƏTLİ XAMMALIN ALINMASI**

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

Bakı – 2013