

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

На правах рукописи

САИДА ШАМО КЫЗЫ ГУСЕЙНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ, ОТВЕЧАЮЩИХ ПЕРСПЕКТИВНЫМ
ТРЕБОВАНИЯМ, ИЗ АЗЕРБАЙДЖАНСКИХ 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 химии

Баку – 2015

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

Научный руководитель:

доктор технических наук

Алиева С.Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, проф.

Расулов Ч.Г.

доктор технических наук, проф.

Джавадова Х.А.

Ведущая организация: **Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Кафедра химический технологии и переработки нефти и газа**

Защита состоится «05» июня 2015 г. в 12³⁰ 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: « » мая 2015 года

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01.031

доктор химических наук, профессор



М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. На современном этапе в Республике основными задачами нефтеперерабатывающей промышленности являются увеличение глубины переработки нефти и получение высококачественных моторных топлив.

Эти задачи одновременно решают вопросы увеличения ресурсов производства различных нефтепродуктов, в частности дизельного топлива (ДТ), с привлечением гидрогенизационных процессов на основе новых каталитических систем, способствующих защите окружающей среды от вредных выбросов в атмосферу, основную часть которых составляют отработанные газы двигателей внутреннего сгорания.

Совершенствование существующих технологий, применение новых технологических разработок, а также новых каталитических систем для производства ДТ, позволило увеличить производства дизельных топлив и тем самым снизить потребление бензина.

В настоящее время весьма актуальным является разработка процессов для получения экологически чистых дизельных топлив с низким концом кипения и низким содержанием в них ароматических углеводородов, способствующих повышению цетанового числа, уменьшению эмиссии вредных веществ, снижению дымности выхлопа и расхода топлива.

Актуальность представленной темы подчеркивается и тем, что ведущие страны мира, исходя из необходимости углубления переработки нефти и увеличения ресурсов нефтепродуктов улучшенного качества, продолжают исследовательские работы по гидрооблагораживанию продуктов вторичной переработки процессов каталитического крекинга и коксования, а также процессов гидроочистки смесевых и остаточных нефтяных фракций.

Цель работы. Разработка процесса получения экологически безопасных ДТ из смесей Азербайджанских нефтей и продуктов их вторичной переработки с применением эффективных катализаторов гидроочистки и гидрирования, отличающихся высокой активностью, стабильностью, механической прочностью, формой, размером гранул и большим сроком службы.

Увеличение ресурсов для производства дизельного топлива с целью расширения потенциальных возможностей по переработке продуктов вторичного происхождения и углубления переработки нефти,

позволит полнее использовать имеющуюся инфраструктуру на действующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

Научная новизна. Разработан новый двухстадийный каталитический процесс получения экологически безопасных дизельных топлив из смеси Азербайджанских нефтей с использованием до 30 % продуктов вторичной переработки нефтяного сырья – легких газойлевых фракций каталитического крекинга и коксования в смеси с прямогонной дизельной фракцией (ДФ) с последующей гидроочисткой и гидрированием полученных композиций.

Применены активные катализаторы для двухстадийной технологии получения дизельных топлив – промышленные катализаторы гидроочистки (АГКД-400БН и ГКД-205) и катализатор гидрирования (ГР-3), которые обеспечивают высокую степень гидрообессеривания и гидрирования непредельных и ароматических углеводородов.

Применены новые нанокатализаторы для процессов гидроочистки и гидрирования дизельных топлив, синтезированные в институте катализа им. Борескова (Новосибирск) на основе различных носителей (γ - Al_2O_3 , Цеокар, Бентонит), пропитанных платиной (1 %) и палладием (0,5 %) с размером наночастиц 3 нм.

Показана возможность получения экологически безопасных ДТ на катализаторах в одну стадию, отвечающих экологическим стандартам Евро-4 и Евро-5. Установлено, что применение новых каталитических систем позволяет обеспечить высокую степень превращения серосодержащих соединений – 97-98 % и снизить содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе.

Практическая ценность. Результаты проведенных исследований показали, что применение новых высокоактивных катализаторов гидрогенизационных процессов в сочетании с эффективными способами их активации обеспечивает возможность расширения ресурсов, повышения качества товарных нефтепродуктов и улучшает экономические показатели на выработку моторных топлив. Полученные результаты легли в основу технических рекомендаций.

Публикации и апробация работы. По диссертационной работе опубликовано 18 публикаций, в том числе 9 статей в научно-технических журналах и 9 тезисов.

Основные результаты диссертационной работы представлены на республиканских и международных конференциях, симпозиумах, конгрессе: VII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института Нефтехими-

мических процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); Азербайджано-Российском Международном симпозиуме «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010); научной конференции докторантов Национальной Академии Наук Азербайджана (Баку, 2011); I Российском Нефтяном Конгрессе (Москва, 2011); V Республиканской Научной Конференции докторантов, магистров и молодых исследователей, посвященной 88-летию со дня рождения общенационального лидера Гейдара Алиева; IV Российской Конференции «Актуальные Проблемы Нефтехимии» (Москва, 2012); I Международной химической и Химико-Технической Конференции, посвященной 90-летию со дня рождения общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2013).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 166 страницах, состоит из введения, 5-ти глав, включающих 52 таблиц, 24 рисунка и перечень литературы из 215 наименований.

Во введении представлена краткая характеристика современного состояния проблемы производства дизельного топлива, увеличение его ресурсов, возможности использования альтернативных видов топлив, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор о современном состоянии производства дизельных топлив, обозначены основные экологические требования к качествам производимых моторных топлив и к составу продуктов их сгорания.

Проанализированы литературные источники по вопросам производства высококачественных транспортных топлив из продуктов вторичной переработки нефти, совместимой с существующей топливной системой и инфраструктурой нефтеперерабатывающих заводов.

Отмечено, что новым подходом к решению поставленной задачи может служить разработка процессов гидроочистки и гидрирования смесового сырья на основе прямогонной дизельной фракции и легких газойлевых фракций процессов каталитического крекинга и коксования.

Во второй главе приведены качественные показатели сырья, вспомогательных продуктов и катализаторов, а также физико-химические показатели композиций ДТ, описаны лабораторные и пилотные установки для получения ДТ, методики проведения экспериментов и исследованы физико-химические свойства целевых продуктов. Приведена технологическая схема установки.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов получения высококачественных ДТ на основе азербайджанских нефтей, добываемых на суше и на море, в смеси с продуктами вторичной переработки нефти и применением промышленных катализаторов.

Описано получение композиций на основе прямогонной дизельной фракций (ДФ) и продуктов вторичной переработки (ПВП): легкого газойля каталитического крекинга и легкого газойля процесса коксования в различных соотношениях гидрирования их в присутствии новых катализаторов, для выявления их физико-химических и эксплуатационных свойств.

Показана зависимость углеводородного состава получаемых топливных фракций в зависимости от используемого катализатора и условий проведения процесса.

В четвертой главе приведены исследования по получению ДТ в процессе гидрирования с применением наноструктурированных катализаторов, синтезированных в Институте катализа им. Борескова. Приведены результаты анализа физико-химических свойств прямогонных дистиллятов и продуктов вторичной переработки (ПВП) – легких газойлей каталитического крекинга и коксования.

В пятой главе приводится математическая зависимость параметров оптимизации от входных независимых переменных в виде регрессивного уравнения.

Определены оптимальные значения входных переменных, при которых достигаются высокие значения цетанового числа и минимальное значения содержания ароматических углеводородов и серы.

Разработана кинетическая модель процесса гидрообессеривание дизельного топлива. Аппроксимация экспериментальных и расчетных значений скоростей подтверждает адекватность полученной модели.

Приводится технико-экономическая оценка двухстадийного процесса получения экологически безопасного ДТ.

Работа завершается основными выводами, в которых резюмированы результаты диссертации, и списком цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Получение композиции на основе прямогонной ДФ и ПВП

Целью данной работы является увеличение выработки дизельных

фракций из смеси азербайджанских нефтей путем вовлечения в переработку продуктов вторичных процессов – легких газойлей каталитического крекинга (ЛГКК) и коксования (ЛГК), получение на их основе ДТ, отвечающих перспективным требованиям.

С целью увеличения выработки ДТ предложено использовать легкие газойлевые фракции процессов каталитического крекинга и коксования, физико-химические свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства ДТ, ЛГКК и ЛГК

Показатели	ДТ	ЛГКК	ЛГК
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	854	900	860
2. Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /С	6,0	5,0	4,6
3. Фракционный состав, °С:			
50 %-выкипает	279	253	283
96 %- выкипает	350	350	350
4. Количество ароматических углеводородов, %, об.	20	65	40
5. Температура вспышки в закрытом тигле, °С	74	77	80
6. Количество общей серы, %, масс.	0,1065	0,2100	0,2430
7. Йодное число, гJ ₂ /100 см ³ топлива	4,1	14,3	33
8. Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива	2,1	11	7,3
9. Коксуемость 10 %-ного остатка, %	0,0585	0,07	0,08
10. Фактическое количество смолы, мг/100 см ³	15	31	26
11. Температура застывания, °С	-25	-58	-11
12. Содержание углеводородов, %:			
ароматических	26,8	64,22	43,42
нафтеновых	30,8	10,38	25,40
парафиновых	42,4	25,40	31,29

На основе фракций ДТ приготовлены образцы композиций с различным содержанием ЛГКК и ЛГК, взятых с установки 55 и 43 БНПЗ им. Гейдара Алиева, физико-химические свойства которых представлены в табл. 2. Как видно, при смешении прямогонного ДТ с вторичными дистиллятами качество смесевоего дизельного топлива значительно ухудшаются.

Так содержание общей серы для смеси ДТ : ЛГК = 70 : 30 увеличивается от 0,1065 до 0,1292 %, а ароматических соединений – от 20 до 32 % соответственно.

Таблица 2

Физико-химические свойства композиций ДТ

Показатели	ДТ:ЛГКК		ДТ:ЛГК		ДТ:ЛГКК: ЛГК
	80 : 20	70 : 30	80 : 20	70:30	70 : 15 : 15
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	863	867	855,2	855,8	865,8
2. Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /С	5,9	5,8	5,6	5,8	5,7
3. Фракционный состав, °С: 50 %-выкипает 96 %- выкипает	270 350	284 352	281 350	280 350	278 350
4. Ароматические углеводороды, %, об.	31,0	32,0	22,0	25,0	29,0
5. Температура вспышки в закрытом тигле, °С	78	77	81	81	80
6. Количество общей серы, %, масс.	0,1091	0,1095	0,1128	0,1292	0,1157
7. Йодное число, гJ ₂ /100 г топ.	9,1	11,7	9,8	15,2	13,1
8. Кислотность, мг КОН/100 см ³	0,08	0,08	0,06	0,06	0,06
9. Температура замерзания, °С	-26	-27	-20	-21	-25
10. Коксуемость 10 %-ного остатка, %	0,065	0,065	0,07	0,07	0,07
11. Количество фактических смол, мг/100 см ³	16,0	18,0	4,5	8,0	13,0
12. Содержание углеводов, %:					
ароматических	40,0	47,1	33,6	38,3	42,7
нафтеновых	27,0	22,3	24,5	24,7	23,5
парафиновых	33,0	30,6	41,9	37,0	33,8
13. Цетановое число	42,0	40,0	43,9	43,7	41,0

Полученные композиции ДТ с различным содержанием вторичных газойлей подвергались на I стадии гидроочистке с целью удаления гетероатомов (S,N, O) на промышленных Co и Mo-содержащих катализаторах (ГКД-205, АГКД-400БН) при T = 340 °С, P = 4,0 МПа, V = 1,0 ч⁻¹. Качественный и химический состав полученных гидроочищенных ДТ и смесей на его основе представлены в табл. 3.

Как видно, содержание общей серы в прямогонном ДТ на I стадии снизилось от 0,1065 % (табл. 1) до 0,0158 % (табл. 3), т.е. на 85,1 %, а для смеси ДТ : ЛГКК = 70 : 30 снизилось от 0,1095 % до 0,0250 %, т.е. на 77,2 %.

Таблица 3

Физико-химические свойства ДТ и композиций на его основе после гидроочистки (катализаторе АГКД-400БН)

Показатели	ДТ	ДТ : ЛГКК		ДТ : ЛГК		ДТ : ЛГКК : ЛГК
		80 : 20	70 : 30	80 : 20	70 : 30	70 : 15 : 15
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	853,8	854	854	854	854,1	854
2. Кинематическая вязкость, при 20°С, мм ² /С	5,7	5,8	5,8	5,8	5,8	5,7
3. Фракционный состав, °С:						
50 %-ная перегонка	278	274	272	276	277	275
96 %-ная перегонка	336	339	335	336	337	336
4. Температура вспышки, °С	78	66	64	78	70	76
5. Количество ароматических углеводородов, %, об.	18	16	20	18	19	18
6. Общее количество серы, % масс.	0,0158	0,0250	0,0250	0,0310	0,0300	0,0300
7. Температура замерзания, °С	-26	-26	-27	-26	-26	-27
8. Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива	0	0	0	0	0	0
9. Йодное число, г J ₂ на 100 г топлива	1,5	1,5	1,6	1,5	3,34	1,8
10. Коксуемость 10 %-ного остатка, %	0,009	0,008	0,009	0,055	0,019	0,008
11. Испытание на медной пластине	в ы д е р ж и в а е т					
12. Фактически смол, в 100 см ³ топлива, мг	2,7	3,0	5,0	5,0	5,4	5,0
13. Содержание углеводородов, %:						
ароматических	28,0	38,4	39,0	27,6	25,9	26,8
нафтеновых	32,6	24,0	24,0	36,1	33,3	35,7
парафиновых	39,4	37,6	37,0	36,3	40,8	37,5
14. Цетановое число	48	47,5	47	48	48	48,0

Количество ароматических углеводородов уменьшилось для смеси ДТ:ЛГКК=70:30 от 32 до 20 %. Цетановое число увеличилось до 47 п.

Ниже, в табл. 4, представлены результаты исследования 1 стадии-процесса гидроочистки ДТ на катализаторе ГКД-205.

Таблица 4

Физико-химические свойства ДТ и композиций на его основе после проведения процесса гидроочистки (катализатор ГКД-205)

Показатели	ДТ	ДТ : ЛГКК		ДТ : ЛГК		ДТ : ЛГКК : ЛГК
		80 : 20	70 : 30	80 : 20	70 : 30	70 : 15 : 15
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	854	854	854	854	854	854
2. Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /С	5,7	5,5	5,2	5,7	5,7	5,5
3. Фракционный состав, °С:						
50 %-ная перегонка	279	275	275	282	283	280
96 %-ная перегонка	348	350	340	350	348	350
4. Температура вспышки, °С	78	64	62	78	78	74
5. Количество ароматических углеводородов, %, объем	18	20	22	20	20	20
6. Общее количество серы, %, масс.	0,0100	0,0128	0,0147	0,0134	0,0160	0,0150
7. Температура замерзания, °С	-26	-27	-28	-29	-32	-26
8. Йодное число, г J ₂ на 100 г топлива	1,5	1,4	1,8	1,3	1,7	1,5
9. Коксуемость 10%-ного остатка, %	0,009	0,005	0,007	0,008	0,006	0,005
10. Испытание на медной пластине	выдерживает					
11. Фактические смол, мг/100 см ³ топлива	4,0	3,0	5,0	4,0	6,0	6,0
12. Содержание углеводородов, %:						
ароматических	25,1	38,3	39,1	27,6	25,9	26,0
нафтеновых	32,5	24,7	23,0	36,1	33,3	39,0
парафиновых	42,4	37,0	37,9	36,3	40,8	35,0
13. Цетановое число	49	49	48	49	48,5	48

Аналогичные зависимости были получены при использовании катализатора гидроочистки ГКД-205. Содержание общей серы и ароматических углеводородов в ДТ и снизилось от 0,1065 до 0,0100 % и от 20 до 18 % соответственно. Для смеси ДТ : ЛГКК = 70 : 30 содержание серы уменьшилось от 0,1095 до 0,0147 %, а ароматических углеводородов от 32 до 22 %.

Таким образом, процесс гидроочистки дизельного топлива улуч-

шает свойства, но полученные топлива не отвечают современным требованиям по содержанию ароматики и серы. Поэтому композиции полученные на основе ДТ подвергнуты глубокому гидрированию на катализаторе ГР-3(2 стадия). Полученные результаты сведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Результаты глубокого гидрирования ДТ и композиций на его основе на катализаторе ГР-3, после процесса гидроочистки на катализаторе АГКД-400БН

Показатели	ДТ	ДТ : ЛГКК		ДТ : ЛГК		ДТ : ЛГКК : ЛГК
		80 : 20	70 : 30	80 : 20	70 : 30	70 : 15 : 15
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	850,0	850,0	851,2	850,0	850,0	850,0
2. Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /С	4,9	4,8	5,2	5,6	5,7	5,3
3. Фракционный состав, °С:						
50 %-ная перегонка	276	265	275	275	276	276
90 %-ная перегонка	335	335	337	330	331	337
96 %-ная перегонка	342	341	347	350	349	350
4. Количество ароматических углеводородов, %, объем	7,0	8,0	9,0	9,0	9,0	9,0
5. Температура вспышки, °С	70	64	68	70	69	75
6. Общее количество серы, % масс.	0,0005	0,0007	0,001	0,0009	0,0009	0,001
7. Количество смолы фактически, на 100 см ³ топлива, мг	1,6	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0
8. Температура замерзания, °С	-27	-27	-27	-27	-26	-27
9. Испытание на медной пластине	в ы д е р ж и в а е т					
10. Цетановое число	52	52	51	50	51	52

После стадии гидрирование на катализаторе ГР-3 содержание общей серы для смешанного топлив снизилось до 0,0009 %, а для прямогонного ДТ до 0,0005 %.

Эксперименты показали, что наиболее приемлемой является композиция с соотношением ДТ : ЛГКК : ЛГК = 70 : 15 : 15, при переработке которой в две стадии(гидроочистка и гидрирование), были получены положительные результаты по основным показателям: содержанию серы – 0,0010 %, масс., количеству ароматических углеводородов – 9 %, цетановому числу 51-52 п., что соответствует показателям Евро-5.

Таблица 6

Результаты глубокого гидрирования ДТ и композиций на его основе на катализаторе ГР-3, после процесса гидроочистки на катализаторе ГКД-205

Показатели	ДТ	ДТ : ЛГКК		ДТ : ЛГК		ДТ : ЛГКК : ЛГК
		80 : 20	70 : 30	80 : 20	70 : 30	70 : 15 : 15
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	849,1	850,9	859,8	850,0	850,0	850,0
2. Кинематическая вязкость, при 20 °С, мм ² /С	5,0	5,3	5,3	5,6	5,6	5,3
3. Фракционный состав, °С:						
50 %-ная перегонка	276	275	278	275	275	276
90 %-ная перегонка	332	333	332	330	331	336
96 %-ная перегонка	350	348	347	350	349	348
4. Количество ароматических углеводородов, %, объем	8,0	9,0	9,0	8,0	9,0	9,0
4. Температура вспышки, °С	70	64	64	75	70	79
5. Общее количество серы, %, масс.	0,0005	0,0100	0,0105	0,0008	0,0009	0,0006
6. Количество смолы фактически, на 100 см ³ топлива, мг	1,7	2,2	2,3	2,8	2,7	2,5
7. Температура замерзания, °С	-26	-36	-37	-27	-26	-32
8. Коксуемость 10 %-ного остатка, %	0	0	0	0	0	0
9. Содержание углеводов, %:						
ароматических	8,0	10,0	12,0	9,0	10,0	9,0
нафтеновых	39,8	45,3	45,2	47,8	46,5	48,7
парафиновых	42,2	44,7	42,8	43,2	43,5	42,3
10. Цетановое число	52	51	51	52	51	51

Физико-химическими методами анализа была изучена структура катализаторов до и после гидроочистки. Результаты термогравиметрического анализа катализатора АГКД-400БН показали, что при нагревании до 900 °С наблюдается потеря массы образца на 2,8 % за счет удаления адсорбционной воды. После процесса гидроочистки потеря массы образца увеличивается до 4,5 % за счет выжига коксовых отложений. Рентген фазный анализ (РФА) катализатора до процесса гидроочистки показали присутствие оксидных фаз (NiO, MoO₄, Ni₂P₃, MoP_x), после процесса гидроочистки были обнаружены сульфидные фазы этих металлов (рис. 1-2).

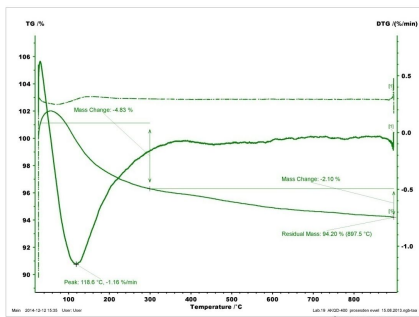


Рис. 1. Термогравиметрический спектр катализатора АГКД-400БН до процесса гидроочистки

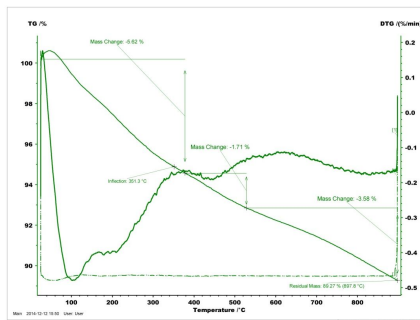


Рис. 2 Термогравиметрический спектр катализатора АГКД-400БН после процесса гидроочистки ДТ

Разработана кинетическая модель процесса гидроочистки серосодержащих дизельного фракций (рис. 3-5).

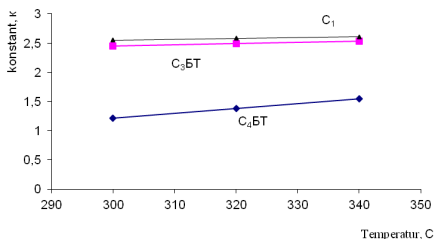


Рис. 3. Зависимость констант скоростей C_2BT от температуры

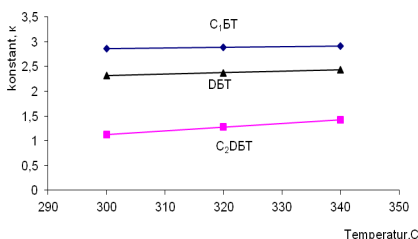


Рис. 4. Зависимость констант скоростей для продуктов C_1DB

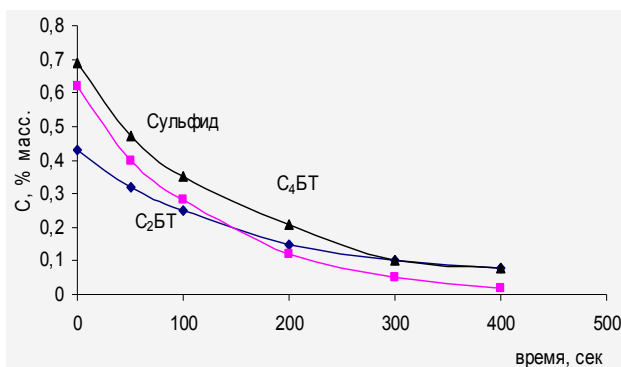


Рис. 5. Кинетические кривые процесса гидрообессеривания

Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных и расчетных значений скоростей подтверждает адекватность модели. Полученные величины констант скоростей превращения индивидуальных серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данном типе катализатора.

Принципиальная технологическая схема пилотной установки для процесса получения ДТ представлена на рис. 6 (ИНХП, установка Венгерского типа).

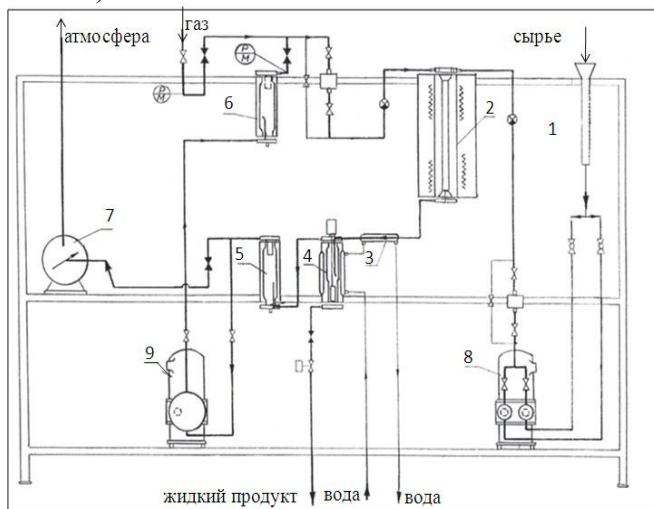


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема процесса гидроочистки и гидрирования. 1 – дозатор подачи сырья; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – сепаратор; 5 – буферная емкость; 6 – газовый фильтр; 7 – счетчик; 8 – измерительный насос; 9 – компрессор (насос для циркуляции газа)

2. Получение экологического безопасного ДТ с использованием нанокатализаторов

С целью получения экологически безопасного ДТ изучен процесс гидроочистки композиций ДТ на основе смеси азербайджанских нефтей и вторичных продуктов их переработки – ЛГКК и ЛГК с применением наноструктурированных цеолитсодержащих катализаторов (1-3 нм), содержащих до 1,5 % благородных металлов Pt и Pd, цеолита

ZSM, синтезированных в институте катализа им. ак. Г.К. Борескова СО РАН.

Результаты гидроочистки смесей ДТ на данных катализаторах представлены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

Результаты испытаний катализатора ЭК-2009/118-1
($P = 4,0$ МПа, $V = 0,5$ ч⁻¹)

Показатели	Фракция ДТ (сырье)	Опыты			Композиции ДТ, опыты			
		1	2	3	ДТ+ЛГКК 70 : 30	1	2	3
1. Условия процесса: Т – °С Н ₂ – л/л	- - -	300 1000	300 500	280 500	- -	340 500	320 500	280 500
2. Плотность при 20 °С, кг/м ³	849	844	844	843	865	848	840	849
3. Фракционный состав, °С: 50 %-ная перегонка 96 %-ная перегонка	272 343	268 332	275 335	269 346	269 344	276 358	276 352	269 350
4. Количество серы, %, масс.	0,1065	0,0048	0,0044	0,0056	0,1900	0,0110	0,0225	0,0120
5. Кислотность, мг /КОН на 100 см ³ топлива	2,2	-	-	-	4,9	-	-	-
6. Ароматические углеводороды, % об.	18	16,5	14	9	28	22	21	19
7. Цетановое число	46	46,2	47	48,5	42	43,8	43	45

Как видно из указанных табл. 7 и 8, наилучшие результаты были получены на катализаторах: ЭК-2009/118-1 и ЭК-2010/118-1. При этом содержание серы в полученном ДТ снизилось с 0,1065 до 0,0028 % и с 0,0044 до 0,0048 %, степень гидрообессеривания составила 95,5- 97,3 %. Показано, что наноструктурированные катализаторы при температуре процесса гидроочистки (320-340 °С) способствуют разложению сырья с образованием до 50 % газов и легких фракций.

Таблица 8

Результаты испытаний наноструктурированного катализатора
ЭК-2010/118-1 (P = 4,0 МПа, V = 0,5 ч⁻¹)

Показатели	ДТ (сырье)	Опыты			Композиции ДТ, опыты			
		1	2	3	ДТ+ ЛГКК 80 : 20	4	ДТ+ ЛГКК 70 : 30	5
1. Условия процесса: Т – °С Н ₂ – л/л	- -	300 500	300 500	280 500	- -	300 500	- -	300 500
2. Плотность при 20°С, кг/м ³	849,6	854,9	847,9	846,6	861,2	836,5	866,2	859,5
3. Фракционный состав, °С: начало кипения 50 %-ная перегонка 96 %-ная перегонка	186 295 360	84 295 364	79 299 365	80 298 360	168 288 365	99 292 365	184 280 360	118 277 365
4. Количество серы, %, масс.	0,1065	0,0032	0,0028	0,0078	0,1286	0,0078	0,1320	0,0058
5. Кислотность, мг /КОН на 100 см ³ топлива	16	12	14	10,5	20	19,5	27	22
6. Ароматические углеводороды, % об.	2,68	6,13	5,9	5,87	6,74	5,04	6,15	5,1
7. Цетановое число	45	47,7	46	48,2	45,25	44,46	43,91	44

Оптимальной температурой процесса гидроочистки является температура 280-300 °С, давление 4,0 МПа; объемная скорость подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹; расход водородсодержащего газа 500 л/л.

Учитывая, что состав наноструктурированных катализаторов на 98,5-99,5 % состоит из носителей: цеолита ZSM (15 %), оксида алюминия 83,5 %, в других катализаторах: цеолита 15 %, оксида алюминия ~70 % и бентонита до 15 %, на поверхности которых распылялись благородные металлы Pt (1,0 %) и Pd (0,5 %) позволившие получить экологически безопасное дизельное топливо в смеси с продуктами вторичной переработки – ЛГКК и ЛГК, взятых в соотношении 70 : 15 : 15 в одну стадию.

Результаты опытных испытаний двухстадийного процесса получения дизельного топлива послужили основанием для внедрения указанного процесса в промышленных условиях с одновременным уточ-

нением технологических параметров процессов гидроочистки и гидрирования с применением вышеуказанных катализаторов. Испытания проведены на участке № 100 комплекса каталитического крекинга Г-43-107М БНП завода им. Г. Алиева в отдельных реакторах при соответствующих режимах. Полученные результаты легли в основу выдачи промышленного регламента на производство экологически безопасного ДТ.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый двухстадийный процесс получения дизельных топлив из смеси азербайджанских нефтей с использованием до 30 % продуктов вторичной переработки нефтяного сырья – легких газойлевых фракций каталитического крекинга и коксования в смеси с прямогонной дизельной фракцией с последующей гидроочисткой и гидрированием полученных топливных композиций.
2. Установлено, что наиболее активными катализаторами для получения экологически чистых ДТ являются промышленные катализаторы гидроочистки АГКД-400БН и ГКД-205 и катализатор гидрирования ГР-3.
3. Найдены оптимальные условия двухстадийного процесса получения ДТ с продуктами вторичной переработки (ЛГКК и ЛГК): $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$; $P_{\text{H}_2} = 4,0 \text{ МПа}$; $\text{H}_2 - 500 \text{ л/л}$. При этом степень гидрообессеривания ДТ достигает 97-98 %, степень гидрирования ароматических углеводородов 83-89 %, цетановое число увеличивается от 45-46 до 51-52 п.
4. Впервые для гидроочистки ДТ и их композиций применены новые наноструктурированные каталитические системы, разработанные в институте катализа им. Борескова (г. Новосибирск, РФ): ЭК-2009/118-1; ЭК-2010/118-1; ЭК-2010/118-3; ЭК-2010/118-4; носители ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеолит – ZSM и бентонит), пропитанные платиной (Pt-1 %) и палладием (Pd-0,5 %).
5. Установлено, что катализаторы ЭК-2009/118-1 и ЭК-2010/118-1 позволяют снизить содержание серы в полученном ДТ до 28-48 ppm за одну стадию. Степень гидрообессеривания составляет 95,5-97,4 %. Определены количество и строение ароматических углеводородов в составе композиций ДТ методами УФ- и ИК-спектроскопии.
6. Проведено математическое моделирование двухстадийного про-

- Гусейнова С.Ш. Получение экологически чистого дизельного топлива из смеси Азербайджанских нефтей на промышленных и наноструктурированных катализаторах // Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (сборник трудов ИНХП НАНА) 2010, Баку – «Элм», с. 45-52
6. Алиева С.Г., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Аббасов Я.А., Ящник С.А., Исмагилов З.Р., Гусейнова С.Ш. Получение сверхмалосернистых дизельных топлив на наноструктурированных катализаторах / Экологический вестник России (ЭВР), 2011, № 6, с. 8-10
 7. Алиева С.Г., Гусейнова С.Ш. Получение экологических дизельных топлив из смеси Азербайджанских нефтей процессом гидроочистки / Ümummilli lider N. Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant magistr və gənc tədqiqatçıların V Respublika elmi konfransının materialları, Bakı 2011, s. 141
 8. Əliyeva S.Q., Qasımsadə E.Ə., Hüseynova S.Ş. Orta və az dövrlü dizel mühərriklərində istifadə olunan motor yanacaqlarının alınması və tətbiqi // Elm və innovasiya jurnalı, 2011, № 3 (7), s. 40
 9. Aliyeva S.G., Ghuseynova S.Sh. Production of ecological diesel fuel from the mixture of Azerbaijan oils / International Kongress Fachmesse Euro-Eco Hannover 2011. p. 11
 10. Алиева С.Г., Исмаилов Э.Г., Юсифов Ю.Г., Гусейнова С.Ш. Получение сверхмалосернистых дизельных топлив на наноструктурированных катализаторах / Сборник материалов I Российского Нефтяного Конгресса 14-16 марта 2011, Москва, ЦМТ, с. 138
 11. Гусейнова С.Ш. Получение перспективных дизельных топлив из смеси Азербайджанских нефтей / Материалы научной конференции докторантов Национальной Академии Наук Азербайджана, 2011, с. 83
 12. Алиева С.Г., Гасымов В.И., Байрамова М.Н., Ахмедханова М.Ш., Гусейнова С.Ш. Получение экологического дизельного топлива из смеси малосернистых азербайджанских нефтей / IV Российская Конференция Актуальные Проблемы Нефтехимии, Москва 2012
 13. Алиева С.Г., Гулиева Э.М., Гасымов В.И., Гусейнова С.Ш. Получение экологически чистых дизельных топлив из смеси Азербайджанских нефтей с применением гидрогенизационных

- процессов / I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı / H.Əliyevin 90 illik yubileyi 17-21 aprel, 2013-cü il Bakı, s. 123
14. Джафаров Р.П., Алиева С.Г., Гусейнова С.Ш. Математическое описание процесса гидроочистки и гидрирования при получении дизельного топлива, отвечающего требованиям Евро-5 // Технология нефти и газа, 2013, № 6, с. 26-29
 15. Джафаров Р.П., Алиева С.Г., Гусейнова С.Ш. Показатели качества гидроочистки и гидрирования дистиллятов дизельного топлива на основе смеси азербайджанских нефтей // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2013, № 11, с. 63-65
 16. Əliyeva S.Q., Hüseynova S.Ş., Quliyeva E.M. Şahdəniz yatağının kondensatından reaktiv yanacağına alınması // Neft kimyası və neft emalı prosesləri, 2013, № 4, s. 339-342
 17. Алиева С.Г., Гулиева Е.М., Гусейнова С.Ш. Расширение ресурсов дизельного топлива за счет продуктов вторичного происхождения полученных из смеси Азербайджанских нефтей / ECO 2014 2nd International Conference on Energy, Regional Integration, and Socio-Economic Development, Baku 2014, p. 30
 18. Алиева С.Г., Назаров И.Г., Курбанова З.М., Гулиева Э.М., Гусейнова С.Ш., Байрамова М.Н. Синтез и исследование цетаноповышающих присадок // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, 2014, № 4, с. 359-363

Səidə Şamo qızı Hüseynova

Azərbaycan neftlərindən perspektiv tələblərə cavab verən dizel yanacağıının alınma texnologiyasının tədqiqi

XÜLASƏ

Azərbaycan neftlərinin qarışığından istehsal olunmuş ilkin emalın dizel fraksiyası və 30 %-ə qədər istifadə olunmuş neft xammalının təkrar emal prosesləri məhsulları - katalitik krəkinq (KKYQ) və kokslaşmanın yüngül qazoylları (KYQ) əsasında ekoloji təhlükəsiz dizel yanacağılarının alınmasının yeni, iki mərhələli katalitik prosesi işlənilib hazırlanmışdır. АГҚД-400БН, ГҚД-205 və ГР-3 sənaye katalizatorlarından istifadə etməklə dizel yanacağı kompozisiyalarının hidrotəmizlənməsi ($T = 320-340 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4,0 \text{ MPa}$, $V = 0,5-1,0 \text{ saat}^{-1}$) və hidrogenləşməsi prosesləri ($T = 300-320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4,0 \text{ MPa}$, $V = 0,5-1,0 \text{ saat}^{-1}$) üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Tərkibində 10 ppm kükürd, 9-10 % aromatik karbohidrogen olan, 51-53 setan ədədinə malik alınmış dizel yanacağı Avro-5 ekoloji standartın tələblərinə cavab verir.

REA Kataliz İnstitutunda sintez edilmiş daşıyıcıları $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bentonit və Цеолар olan Pt, Pd-tərkibli katalizatorlardan istifadə etməklə bir mərhələdə ekoloji təhlükəsiz dizel yanacağılarının alınması prosesi tədqiq olunmuşdur.

Müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarından – RFA, İQ- və UB-spektroskopiya üsullarından istifadə etməklə hidrotəmizləmə prosesindən əvvəl və sonra katalizatorların faza tərkibi, dizel yanacağılarının tərkibində polialkilaromatik karbohidrogenlərin kimyəvi tərkibi öyrənilmişdir.

Setan ədədinin yüksək, kükürd və polialkilaromatik karbohidrogenlərin miqdarının minimum qiymətinə uyğun gələn, təcrübə nəticələr əsasında reqresiya tənlikləri şəklində optimallaşdırma parametrlərinin asılı olmayan giriş dəyişənlərindən riyazi asılılığı işlənilib hazırlanmışdır.

Təklif olunan prosesin texniki-iqtisadi qiymətləndirilməsi aparılmış və 1,5 mln.ton/il həcmində ekoloji təhlükəsiz dizel yanacağıının alınması zamanı gəlirin ildə 355 mln. AZN təşkil etməsi müəyyən edilmişdir.

Saida Shamo Huseynova

The research of obtaining technology of diesel fuels that meet the prospective requirements of Azerbaijani crude oils

SUMMARY

A new two-step catalytic process of obtaining ecologically safe diesel fuels on the basis of straight-run diesel fuel fraction from a mixture of Azeri oil, involving up to 30 % of the products of secondary processing of crude oil – light gas oil of catalytic cracking (LGCC) and light coker gas oil (LCG) has been developed. The optimal conditions for the hydrotreating process DF compositions ($T = 320-340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4.0\text{ MPa}$, $V = 0,5-1,0\text{ h}^{-1}$) and the hydrogenation process ($T = 300-320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4.0\text{ MPa}$, $V = 0,5-1,0\text{ h}^{-1}$) using a commercial catalysts АГКД-400БН, ГКД-205 and ГР-3 have been determined. The obtained DF with total sulfur content of 10 ppm, of the aromatic polycyclic hydrocarbons 9-10 %, with a cetane number 51-53 n. meet ecological standards of Euro-5. The process of producing DF with Pt, Pd-containing catalysts based on carriers $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Tseokar, bentonite, synthesized at the Institute of Catalysis (Novosibirsk) allowed to yield of ecological safety DF in a single step has been investigated.

With the use of modern physical and chemical methods of research have been studied the phase composition of the catalysts before and after the hydrotreating process, the chemical composition of polyalkylaromatic hydrocarbons in DF by IR and UV spectroscopy.

Based on the experimental data there has been developed a mathematical dependence of optimization parameters from input independent variables in the form of the regression equation at which the high values of cetane number and the minimum value of the content of sulfur and aromatic hydrocarbons are achieved.

The technical and economic assessment of the proposed process has been shown. The profit from the use of the technology for production of ecologically safe DF in a volume of 1.5 mln. tons/y is 355 AZN million per year.

Сдано в набор:
Формат бумаги: 60×90 1/16
Тираж: 100 экземпляров

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

Əlyazma hüququnda

SƏİDƏ ŞAMO QIZI HÜSEYNOVA

AZƏRBAYCAN NEFTLƏRİNDƏN PERSPEKTIV TƏLƏBLƏRƏ
CAVAB VERƏN DİZEL YANACAĞININ ALINMASI
TEKNOLOGİYASININ TƏDQIQI

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

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2015