

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

На правах рукописи

ЛЮДМИЛА МУСАЕВНА МИРЗОЕВА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ
ТОПЛИВ И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ТЕРМООКСИ-
ЛИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОС-
ТАТКОВ**

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 технических наук

Баку – 2015

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

Консультанты:

академик Академии наук Азербайджана
доктор технических наук, профессор

Рустамов М.И.
Гусейнова А.Д.

Официальные оппоненты:

член-корр. НАНА, д.т.н., проф.

Самедова Ф.И.

доктор химических наук, проф.

Мамедов С.Э.

доктор химических наук

Мамедханова С.А.

Ведущая организация: Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М.Ф. Нагиева

Защита состоится «30» октября 2015 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: «23» сентября 2015 года

Ученый секретарь Диссертационного Совета D 01.031

д.х.н., профессор



М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В мировой нефтеперерабатывающей промышленности произошли значительные изменения, связанные с резким увеличением спроса на транспортные топлива, что привело к необходимости повышения эффективности использования нефти за счёт вовлечения в переработку тяжёлых нефтяных остатков (ТНО). Данные виды сырья характеризуются низким соотношением Н : С и высоким содержанием тяжелых металлов, вызывающим серьёзные затруднения при их дальнейшей переработке, целью которой является увеличение соотношения Н : С, что достигается либо повышением содержания водорода, либо снижением содержания углерода в сырье и в продуктах переработки. ТНО составляют обычно 25-30 % от сырой нефти, но их доля постоянно растёт в связи с увеличением добычи тяжёлых нефтей, близких по составу к мазутам и полугудронам, поэтому разработка эффективных методов переработки ТНО имеет большое практическое значение, так как позволит полнее использовать химический потенциал нефти и существенно углубить её переработку.

Существующие способы переработки ТНО позволяют довести глубину переработки нефти до 75-85 %. Дальнейшее повышение глубины переработки связано с увеличением количества и мощности гидрогенизационных установок и необходимостью обеспечения их достаточным количеством водорода, необходимого либо для гидрооблагораживания исходного сырья, либо продуктов реакции, в основном компонентов моторных топлив, требования к экологическим характеристикам которых постоянно ужесточаются.

В связи с вышеуказанным растёт большая потребность в водороде, которую невозможно удовлетворить традиционными способами – паровой конверсией нефти, газификацией нефтяных остатков и др. При этом необходимо пересмотреть баланс водорода и дополнительные источники его получения.

Выбор способа переработки ТНО для каждого НПЗ зависит от характерных особенностей региона, качества исходного сырья, потребности в определённых видах топлива. В зависимости от качества сырья (содержания металлов, азота и серы) применяются различные подходы к его переработке. Гидрогенизационные процессы переработки ТНО сопряжены с рядом трудностей, обусловленных созданием стойких катализаторов, сложным аппаратурным оформлением,

рассчитанным на эксплуатацию под давлением H_2 до 20 и более МПа, что связано с большими капитальными и эксплуатационными затратами.

В связи с этим разработана более простых, надежных в эксплуатации и менее дорогостоящих термических и термокаталитических процессов, позволяющих перерабатывать ТНО с одновременным производством водорода, а также процессов и методов повышения качества моторных топлив и улучшения их экологических характеристик, является весьма актуальной проблемой.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХП НАН Азербайджана (№ гос. регистрации 0106 Az 00012).

Цель работы. Разработка малозатратной технологии переработки ТНО на металлооксидных катализаторах (Fe-оксидных, NiO- и CuO-цементосодержащих на основе алюмокальциевых носителей – таллюмов) с одновременным получением светлых моторных топлив и водородсодержащего газа.

Изучение основных закономерностей процесса на катализаторах, стойких к отравлению смолисто-асфальтовыми веществами (САВ), тяжелыми металлами и обладающих высокой механической прочностью и устойчивостью к закоксуыванию, улучшение экологических характеристик получаемых моторных топлив до уровня современных международных стандартов. В соответствие с поставленной целью сформулированы следующие задачи:

- разработка технологии процесса термоокислительной переработки ТНО для получения светлых моторных топлив, концентрированного ВСГ и сырья для нефтехимии;
- выбор каталитических систем и установление оптимальных параметров процесса для получения максимального количества светлых дистиллятов;
- изучение деметаллизирующих, деасфальтизирующих и обесесривающих свойств применяемых катализаторов;
- определение основных физико-химических и эксплуатационных характеристик получаемых моторных топлив;
- улучшение экологических характеристик получаемых моторных топлив.

Научная новизна. Разработаны научные основы процесса термоокислительной переработки ТНО на металлооксидных и цементосо-

державших катализаторах на основе алюмокальциевых носителей с получением светлых моторных топлив и водородсодержащего газа:

- впервые изучен процесс термоокислительной переработки гудрона на железоксидных катализаторах с получением светлых дистиллятов и водородсодержащего газа;

- изучено влияние технологических параметров процесса в режимах крекинга и пиролиза;

- исследован двухстадийный процесс переработки гудрона по топливному варианту, позволяющий получить компоненты моторных топлив и водородсодержащий газ;

- изучены кинетические зависимости коксо- и газообразования, морфология коксовых отложений, срок службы железоксидного катализатора;

- впервые для переработки ТНО применены NiO- и CuO-цементосодержащие катализаторы на основе алюмокальциевых носителей (талюмов);

- изучены закономерности формирования объёмных и поверхностных свойств NiO- и CuO-цементосодержащих катализаторов под влиянием отдельных стадий процесса;

- впервые в качестве катализаторов для переработки ТНО использован красный шлам, содержащий 60-70 % Fe_2O_3 – отход гянджинского алюминиевого завода (Азербайджан), проявляющий высокую каталитическую активность по разрыву C–C связей;

- разработаны методы окислительного обессеривания бензинов каталитического крекинга пероксидом водорода с использованием Mo- и Co-содержащих катализаторов в стационарном и проточном режимах.

Практическая ценность работы. Разработана малозатратная технология переработки ТНО на металлооксидных катализаторах для получения моторных топлив и водородсодержащего газа. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть заложены в основу перспективного процесса термокаталитической переработки ТНО любого качества, вплоть до высокосернистых и высоковязких, позволяющего осуществлять их безостаточную переработку.

Личное участие автора. Автору принадлежат постановка задач и основных направлений исследований, обработка, систематизация и обсуждение результатов, непосредственное участие в постановке и проведении экспериментальных и опытно-промышленных испыта-

ний.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и доложены на следующих конференциях, симпозиумах и совещаниях: Всесоюзном совещании по дезактивации и регенерации катализаторов (Уфа, 1989 г.); XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989 г.); V Нефтехимическом Симпозиума соц. стран (Бургас, Сентябрь, 1986 г.); Межотраслевом семинаре по атомно-водородной энергетике и технологии (Москва, ИАЭ им. Курчатова, 1988 г.); Республиканском совещании по каталитическому крекинг (Баку, Октябрь, 1990 г.); IX-ом международном конгрессе по энергии и окружающей среде (США, Майями Бич, 1989 г.); IX международном конгрессе по водородной энергетике (Париж, 1992 г.); XIII Международном Нефтяном Конгрессе (Нью-Йорк, Торонто, 1991 г.); Бакинской Международной конференции по нефтехимии им. акад. Мамедалиева (Баку 1996, 1998, 2000, 2002, 2005, 2009, 2010 гг.); Second Baku International Symposium (Baku Azerbaijan Republic, August 17-20, 1993 г.); IX конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева (г. Звенигород, 7-10 Октябрь 2008 г.); симпозиуме «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010 г., 28-30 сентябрь); 1-ой Международной конференции по химии и химической инженерии (Баку, 2013, 17-21 апрель).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 59 научных трудов, в том числе 32 статьи и 3 изобретения.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 294 страницах, состоит из введения, 7 глав, включающих 133 таблиц, 47 рисунков и списка литературы из 304 наименований.

Во введении обоснована актуальность проблемы переработки ТНО, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В I главе приведён анализ научной и патентной литературы, отражающий современное состояние мирового рынка нефти, его неоднородность, и основные тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности. Проанализированы основные способы переработки тяжелого нефтяного сырья – термические, термокаталитические, гидрогенизационные, перечислены их преимущества и недостатки с учётом качества сырья и потребности в определённых видах топлив. На основании литературных данных обозначены цель и задачи исследо-

вания.

Во II главе описывается методика проведения экспериментов. Описаны применявшиеся в ходе лабораторных исследований установки, характеристика сырья и используемых катализаторов, а также методы анализов, применяемые в процессе исследований.

В III главе приведены результаты исследования по переработке ТНО при использовании катализаторов на основе оксидов железа, способных проводить как крекинг тяжелого нефтяного сырья, так и генерировать водород при воздействии на них водяным паром. Представлены результаты по переработке гудрона по топливному и нефтехимическому вариантам.

Изучена кинетика коксо- и газообразования в зависимости от режимных параметров процесса, морфология коксовых отложений, а также срок службы применяемого катализатора.

В IV главе приведены результаты исследований по переработке ТНО в системе со стационарным слоем NiO- и CuO-цементосодержащих катализаторов, полученных на основе алюмокальциевых носителей и цементов. Описана методика синтеза NiO- и CuO-цементосодержащих катализаторов на основе моно- и диалюминатов кальция ($\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA}) + \text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$) и приведены результаты исследования фазового состояния поверхности и объема катализаторов под влиянием отдельных стадий процесса.

В V главе представлены результаты экспериментов по снижению содержания сернистых соединений в бензинах каталитического крекинга как методом селективной гидроочистки с применением промышленных катализаторов ГКД-205 и S-12, так и методом окислительного обессеривания пероксидом водорода с использованием гетерогенных катализаторов, содержащих ионы переходных металлов VI и VIII групп. Представлены методы снижения содержания бензола в составе бензина риформинга.

В VI главе приведены данные по процессу глубокой гидроочистки бензина коксования (с содержанием серы 1450 ppm) на промышленных катализаторах ГКД-205 (I стадия) и S-12 (II стадия) с целью использования его в качестве сырья для процесса риформинга. Определены оптимальные условия процесса как для совместной, так и раздельной гидроочистки бензина коксования с бензином прямой гонки. Показано, что при использовании катализатора S-12 в условиях одноступенчатого процесса гидроочистки бензина коксования (без разбавления прямогонным бензином) содержание серы снижается от 1450

до 1,7 ppm, степень гидрообессеривания достигает 99,8 %. Дальнейшая гидроочистка бензина позволяет снизить содержание серы до 0,43 ppm, что соответствует нормам для сырья риформинга – не более 0,5 ppm.

В VII главе представлены результаты исследования физико-химических и эксплуатационных свойства основных компонентов товарных бензинов – БКК, БР, БПГ, БК и с учетом их выработки и технологических возможностей установок, существующих на НПЗ Баку, предложена рецептура для производства автомобильных бензинов различных марок.

Диссертация завершается выводами и списком цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование процесса термоокислительной переработки ТНО на железоокисидных катализаторах с целью получения компонентов моторных топлив и водородсодержащего газа

Основой процесса являются окислительно-восстановительные превращения железоокисидного контакта Fe_3O_4 , выполняющего роль теплоносителя и катализатора на стадиях крекинга тяжелого сырья с образованием газа, жидких продуктов и последующей газификации отложившегося на катализаторе кокса с образованием водородсодержащего газа (ВСГ).

Предлагаемый процесс в зависимости от соотношения ТНО: Fe_3O_4 и режимных показателей процесса может быть направлен на получение: а) водорода при соотношении ТНО: $Fe_3O_4 < 0,2$; б) низших олефинов C_2-C_4 в режиме пиролиза; с) максимального количества моторных топлив.

В качестве катализатора использованы оксиды железа Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и промышленные катализаторы К-22 и К-24, в качестве сырья – атмосферные и вакуумные остатки смеси азербайджанских нефтей (табл. 1).

Газообразные и жидкие продукты разложения ТНО, а также кокс являются эффективными восстановителями железоокисидных контактов (Fe_3O_4). При стехиометрическом соотношении ТНО: $Fe_3O_4 < 0,2$ происходит восстановление контакта до низших степеней окисления (+ 2; 0). С увеличением времени пребывания закоксованного катализатора в реакторе растет степень его восстановления. Оптимальное

время пребывания зависит от температуры процесса и составляет 25-30 мин. При подаче на второй стадии водяного пара происходит окисление восстановленного контакта до исходной формы Fe_3O_4 и образование водорода.

Таблица 1

Показатели качества сырья

Показатели	Сырьё	
	мазут	гудрон
Плотность, $кг/м^3$ при 20 °С	939,4	982,3
Коксуюмость по Конрадсону, % масс.	5,7	12,1
Средняя молекулярная масса	478	590
Элементный состав (% масс.):		
Углерод	87,6	88,4
Водород	12,0	10,1
Соотношение С : Н	7,3	8,7
Содержание общей серы, % масс.	0,3	1,0
Содержание асфальтенов, % масс.	2,8	8,04
Содержание смол, % масс.	10,26	19,44
Содержание парафинов, % масс.	-	9,1
Температура застывания, °С	3,8	33,8

Изучены кинетические закономерности реакции взаимодействия водяного пара с закоксованным катализатором при различных температурных режимах (рис. 1).

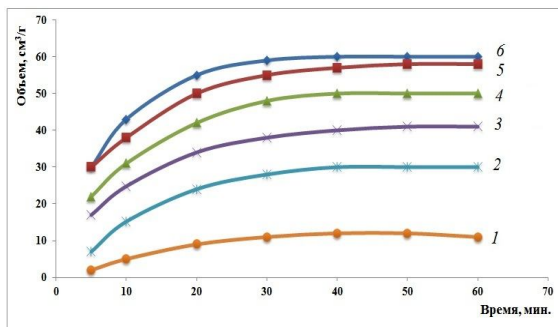


Рис. 1. Кинетические кривые образования водорода при реакции водяного пара с восстановленным катализатором Fe_3O_4 при различных температурах: 1 – 400 °С, 2 – 500 °С, 3 – 600 °С, 4 – 700 °С, 5 – 800 °С, 6 – 900 °С

Скорость образования водорода в значительной степени зависит от температуры (реакция сильно эндотермична). Выход водорода в начальный момент времени (первые 10 мин.) достигает 92 % на пропущенный пар. В табл. 2 приведен материальный баланс процесса получения водорода термокаталитической переработкой гудрона на железоксидном катализаторе при 750 °С.

В газе I стадии содержится большое количество оксидов углерода (60, 2 % масс.), что свидетельствует об эффективном восстановлении исходной окисленной формы катализатора. Водяной пар подается на II стадию процесса для генерации водорода. Содержание водорода в газе II стадии после отмывки от кислых газов достигает 96-98 % об. Выход ВСГ составляет 24 % масс. в расчёте на углеводородную часть баланса (гудрон).

Таблица 2

Показатели процесса получения водорода из ТНО (ТНО : $Fe_3O_4 < 0,2$)

Компоненты	Выход, % масс.
Гудрон (% масс.)	100
Вода	117
Получено (% масс.):	
Газ I стадии, в т. ч.:	68,5
H_2	2,2
$\Sigma CO + CO_2$	60,2
Углеводороды C_1-C_4	6,1
Жидкие продукты (%масс.)	66,0
Газ II стадии:	24,0
H_2	13,6
$CO + CO_2$	9,6
CH_4	0,7
Вода	58,5
Итого:	217

В качестве сырья для процесса (восстановителя) можно использовать более тяжелые остатки, в том числе битумы и гудроугольные суспензии.

При переработке ТНО в режиме высокотемпературного крекинга – пиролиза процесс проводили в температурном интервале 500-800 °С и массовой скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ (I стадия). Установлено, что на первой стадии происходит крекинг гудрона с образованием газообразных и жидких продуктов и значительного количества кокса. На II стадии процесса протекает реакция разложение водяного пара на закоксованном катализаторе с образованием ВСГ (табл. 3).

С повышением температуры выход газа I стадии и содержание в нём низших олефинов увеличивается до 60,0 % и 34,02 % соответственно. Выход жидких продуктов (катализата) уменьшается, но при этом количество среднестиллятных фракций увеличивается, выход тяжелого газойля уменьшается (рис. 2). Газ I стадии (газ пиролиза) содержит значительное количество олефинов C_2-C_4 .

Таблица 3

Показатели процесса пиролиза гудрона
с газификацией закоксованного катализатора К-22

Компоненты	Температура, °С			
	500	600	700	800
Взято (% масс.):				
Гудрон	100	100	100	100
Вода	50	50	50	50
Получено:				
Газ пиролиза, % масс. в т. ч.:	8,50	25,6	40,20	59,80
H ₂	0,50	0,60	0,70	1,60
CH ₄	1,30	3,80	6,40	11,50
C ₂ H ₆	0,93	4,40	3,60	10,24
C ₂ H ₄	1,87	5,00	10,10	15,36
C ₃ H ₈	0,60	1,17	1,80	1,95
C ₃ H ₆	1,62	5,63	9,30	12,65
ΣC ₄ H ₁₀	0,63	1,04	1,07	0,59
ΣC ₄ H ₈	0,92	3,36	5,03	5,91
ΣCO + CO ₂	0,10	0,50	2,00	2,20
H ₂ S	0,03	0,10	0,20	0,30
Сумма олефинов	4,41	14,00	25,43	34,02
Жидкие продукты	75,20	66,00	58,10	40,5
ВСГ	28,30	31,50	20,60	17,20
Остаточный кокс и потери	3,60	2,90	1,80	1,20
Вода	34,40	24,00	29,40	32,80
Итого:	150,00	150,00	150,00	150,00

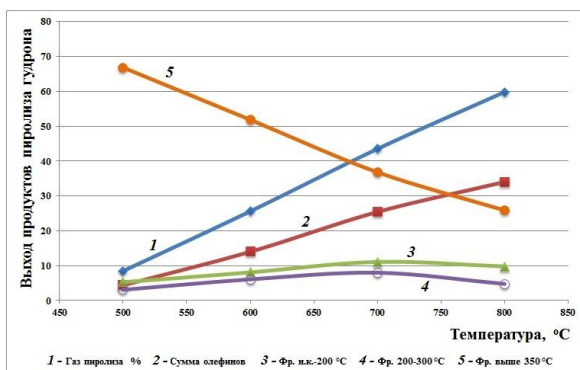


Рис. 2. Влияние температуры на выход продуктов пиролиза гудрона

Содержание изобутилена в бутан-бутиленовой фракции составляет 70-80 %. Бензиновые фракции были подвергнуты гидрокаталитическому облагораживанию для получения высококачественных бензинов. Фракция 200-350 °С после гидроочистки может использоваться

как компонент дизельного топлива. Выход кокса на I стадии достигает 19-20 % масс. на сырье. Количество газов I стадии с возрастанием температуры резко увеличивается и достигает 60 % масс. при 800 °С. Выход фр. н.к.-200 °С проходит через максимум при 650 °С.

Стадия разложения водяного пара на закоксованном катализаторе осуществлялась при температуре 500-800°С. Данные о составе газа II стадии представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние температуры I стадии на состав ВСГ при газификации закоксованного катализатора

Компоненты	Температура, °С			
	500	600	700	800
Выход газа. на сырье, % масс.	28,3	31,5	20,5	17,9
Состав, % об.:				
H ₂	50,51	52,65	76,23	82,89
CO	36,36	34,29	10,50	5,92
CO ₂	12,61	12,23	12,74	10,85
CH ₄	0,52	0,83	0,53	0,34
Выход H ₂ на сырье, % масс.	14,3	16,5	15,6	15,9

С повышением температуры I стадии улучшаются условия испарения и десорбции продуктов процесса и переход их в продукты, уходящие из реактора. В связи с этим выход ВСГ с повышением температуры уменьшается, а содержание водорода в газе II стадии значительно увеличивается и достигает 82,89 % об.

Количество водорода, полученного при термokatалитической переработке ТНО, в 3-4 раза превышает необходимое для проведения гидрооблагораживания полученных дистиллятных фракций.

Изучено влияние добавок солей щелочных металлов (Na, K), обладающих каталитической активностью, на газифицирующую способность катализаторов на основе Fe₂O₃.

Содержание H₂ с учетом выхода и состава газа повышается от 12,6 до 42,15 % (табл. 5).

Как следует из табл. 5, процесс газификации ускоряется в присутствии карбонатов калия.

Осуществление процесса переработки гудрона в режиме пиролиза на железоксидных катализаторах позволяет получить на I стадии до 60 % масс. газа, содержащего свыше 34 % масс. низших олефинов, а на II стадии процесса при обработке закоксованного и восстановленного катализатора водяным паром, до 72,3 % водородсодержащего

газа с содержанием в его составе до 58,3 % об. водорода.

Таблица 5

Состав газа II стадии при 700 °С и $V = 1,5 \text{ ч}^{-1}$

Компоненты	Катализаторы			
	Fe ₂ O ₃	K-22	Fe ₂ O ₃ + 5% K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃ + 10% K ₂ CO ₃
Выход газа, %	16,4	20,6	45,8	72,3
Состав газа, % об.				
H ₂	77,0	76,2	68,0	58,3
CO	2,6	6,5	19,9	30,0
CO ₂	0,8	8,5	10,6	11,6
Углеводороды	10,6	8,8	1,2	-
Выход H ₂ , % масс.	12,6	15,7	31,14	42,15

Таким образом, предложенный процесс может быть позиционирован как процесс для получения олефинсодержащего газа – сырья для нефтехимии и водородсодержащего газа.

Исследована температурная зависимость скорости образования ВСГ при использовании катализаторов Fe₃O₄ и Fe₃O₄ + 10 % K₂CO₃. Определены величины энергии активации реакции газификации кокса с участием этих катализаторов (рис. 3). В первом случае (кривая 1) энергия активации $E_{\text{акт}} = 84,0 \text{ кДж/моль}$, реакция протекает в кинетической области. Во втором случае (кривая 2) аррениусовская зависимость $k = A e^{-E/RT}$ имеет более сложный характер. На рис. 3 видны две области: кинетическая ($E_{\text{акт}} = 61,3 \text{ кДж/моль}$) и диффузионная ($E_{\text{акт}} = 6,7 \text{ кДж/моль}$).

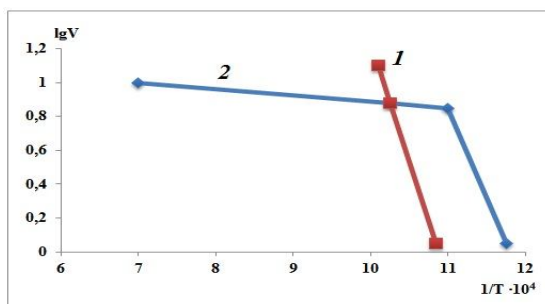


Рис. 3. Температурная зависимость скорости газификации кокса на катализаторах Fe₃O₄ (1) и Fe₃O₄ + 10 % K₂CO₃ (2)

Переход из одной области в другую соответствует температуре 707 °С.

2. Переработка ТНО с получением максимального количества моторных топлив

Для получения максимального количества светлых дистиллятов из

ТНО необходимо проведение процесса в мягких условиях с использованием на I-ой стадии железооксидного катализатора, на поверхности которого адсорбируется большая часть смолисто-асфальтовых веществ, трудноудаляемых металлоорганических и сероорганических соединений, а на II-ой стадии – использование цеолитсодержащего катализатора. Полученный катализат, представляющий собой подвижную жидкость с концом кипения 400-450 °С, поступает в реактор, где происходит его крекинг на промышленном цеолитсодержащем катализаторе (Цеокар-600) в стационарном режиме.

Материальный баланс процесса крекинга гудрона приведен в табл. 6.

Таблица 6

Материальный баланс крекинга гудрона на катализаторе К-22

Компоненты	Температура, °С			
	450	500	550	600
Взято, % масс.				
Гудрон	100	100	100	100
Получено, % масс.:				
газ крекинга	8,6	9,6	10,6	16,0
Катализат-1	87,2	86,5	83,1	77,2
Кокс	8,2	9,4	12,3	14,8
Итого:*	104	106	106	108

* В баланс вошел также кислород оксида железа (в составе оксидов углерода)

С повышением температуры количество газа закономерно возрастает, а выход катализата уменьшается от 87,2 до 77,2 %. Катализат, полученный при крекинге гудрона, подается в реактор, где происходил крекинг сырья на цеолитсодержащем катализаторе. Качество катализата представлено в табл. 7. Как следует из данных табл. 7, содержание серы снизилось на 40-60 %, коксуемость уменьшилась на 92,6 %, средняя молярная масса – в 1,73 раза.

Уменьшение коксуемости связано с тем, что высокомолекулярные вещества (асфальтены, смолы), адсорбируясь на поверхности катализатора, превращаются в кокс в результате реакций поликонденсации. Используемый катализатор обладает десульфурющей (содержание серы удаляется на 60 %) и деасфальтизирующей способностью (смолы и асфальтены удаляются на 100 %). Процесс идет с удалением избытка углерода (декарбонизация) и повышением отношения Н : С в жидких продуктах.

Таблица 7

Характеристика катализата, полученного при крекинге гудрона на катализаторе К-22

Показатели, % масс.	Температура, °С		
	450	500	550
Катализат, в т.ч.:	87,2	86,5	83,1
фр. н.к.-200 °С	9,36	11,43	12,47
фр. 200-350 °С	17,1	16,52	13,18
фр. > 350 °С	60,74	58,55	57,45
содержание серы	0,6	0,6	0,4
коксуемость	0,6	1,1	2,0
асфальтены	отсутствуют		
смолы	отсутствуют		
Молекулярная масса	342	355	373
Катализатор К-22:			
кокс	6,8	7,7	8,1
сера общая	0,3	0,3	0,6
в виде FeS	0,2	0,2	0,2

После I стадии крекинга гудрона закоксованный катализатор подвергали пароводяной газификации при 700 °С. Выход синтез-газа составил 13-15 % на сырьё.

Полученный катализат может быть вовлечен в дистиллятное сырьё каталитического крекинга-вакуумный газойль, либо перерабатываться самостоятельно.

Крекинг катализата осуществлялся при температуре 500 °С и $V = 1,5 \text{ ч}^{-1}$ в реакторе со стационарным слоем цеолитсодержащего катализатора Цеокар-600 (табл. 8).

Полученные жидкие продукты крекинга разгоняли по фракциям н.к.-200 °С, 200-350 °С и выше 350 °С. Фракция выше 350 °С частично возвращалась в процесс в качестве рецикла.

Максимальный выход бензиновой и дизельной фракций – 35,1 % и 29,3 % соответственно наблюдается при крекинге катализата, полученного при крекинге гудрона на I стадии при 500 °С на катализаторе К-22. Сумма светлых на катализат составляла 64,4 % и соответственно на гудрон (при выходе катализатора 86,5 %) 55,7 %.

Выход светлых продуктов с учётом рецикла (5-10 %) составил и 62-66 % масс. на гудрон. Установлено, что при выходе гудрона на нефть в количестве 25-30 % глубина переработки нефти увеличивается на 17-19 %.

Таблица 8

Крекинг катализата при 500 °С, V = 1,5 ч⁻¹

Компоненты, % масс.	Катализат-1*			
	I	II	III	IV
Взято:				
Катализат-1	100	100	100	100
Получено:				
Газ крекинга	7,2	8,2	8,9	9,0
Жидкие продукты, в т. ч.:	82,3	81,7	80,6	79,6
фр. н.к. -200 °С	11,3	35,1	29,3	22,3
фр. 200-350 °С	18,9	29,3	21,8	19,3
фр. > 350 °С	52,1	17,3	29,5	38,0
кокс + потери	10,5	9,6	10,5	11,4
Выход светлых на катализат,	30,2	64,4	51,1	41,6
Выход светлых на гудрон	24,8	55,7	41,2	33,2

* I, II, III, IV – катализаты, полученные при крекинге гудрона при температуре 450, 500, 550, 600 °С соответственно

Таким образом, в схеме глубокой переработки гудрона (по топливному варианту) возможно одну из стадий гидроподготовки сырья заменить адсорбционно-каталитической стадией с использованием менее дорогостоящего катализатора, обладающего большой деасфальтизирующей и десульферирующей способностью. В качестве таких катализаторов возможно использование железоксидных катализаторов.

Качественный состав бензиновой фракции представлен в табл. 9.

Таблица 9

Состав бензиновой фракции от процесса крекинга катализата-1

Показатели, % масс.	Катализат-1	
	II	IV
Состав:		
ароматические УВ	39,3	41,9
олефиновые УВ	26,8	26,3
парафинонафтяные УВ	33,9	31,8
Сера общая, %	0,067	0,081

Октановое число полученных бензинов составляет 82 п. ОЧМ и 91 п. ОЧИ. После гидроочистки данные бензины могут использоваться как компоненты товарных бензинов.

Регенерация закоксованного железоксидного катализатора проводилась также обработкой водяным паром с образованием в качестве конечного продукта ВСГ. Состав газа газификации представлен ниже в табл. 10.

Таблица 10

Выход и состав газа II ступени от температуры крекинга

Показатели	Температура I стадии крекинга, °С		
	500	550	600
Выход газа (% масс.)	12,8	13,5	15,1
Состав газа (% об.):			
H ₂	58,6	59,3	60,8
CO	12,4	12,0	11,17
CO ₂	28,1	27,7	26,4
CH ₄	0,9	1,0	1,1

3. Термоокислительная переработка ТНО в кипящем слое катализатора К-22 на укрупнённой опытно-промышленной установке

Технологические основы процесса переработки ТНО отрабатывались на укрупненной опытной установке на катализаторе К-22 при температуре 500-650°С и массовой скорости подачи сырья 1,0-1,5 ч⁻¹. В табл. 11 приведен материальный баланс крекинга гудрона в кипящем слое катализатора К-22 при различных температурах и массовых скоростях подачи сырья. Наибольший выход катализата 81,3 % получили при температуре 500 °С и V = 1,0 ч⁻¹.

Таблица 11

Выходы продуктов крекинга гудрона
в кипящем слое катализатора К-22

Компоненты, % масс.	V = 1,0 ч ⁻¹			V = 1,5 ч ⁻¹	
	500	550	600	650	550
Газ крекинга	8,1	13,0	22,8	29,6	10,2
Катализат-1	81,3	74,0	63,5	53,0	74,8
Кокс	8,1	9,0	8,0	11,0	12,0
Потери	3,5	4,0	5,7	6,4	3,0
Итого:	100	100	100	100	100

Показатели качества полученного катализата (% масс.): асфальтены отсутствуют, смолы – 3,24 %, коксумость 0,62 %, сера – 0,6 %. При подаче водяного пара при температуре 650-750 °С отложившийся на поверхности катализатора кокс подвергали газификации с образованием ВСГ состава (% об.): H₂ – 62,0; CO – 1,2; CO₂ – 36,0; CH₄ – 0,4; H₂S – 0,4.

Выход синтез-газа составлял 13-15 % на сырьё. Скорость газификации зависит от температуры первой стадии, с её увеличением ско-

рость образования ВСГ во II стадии повышается (рис. 4).

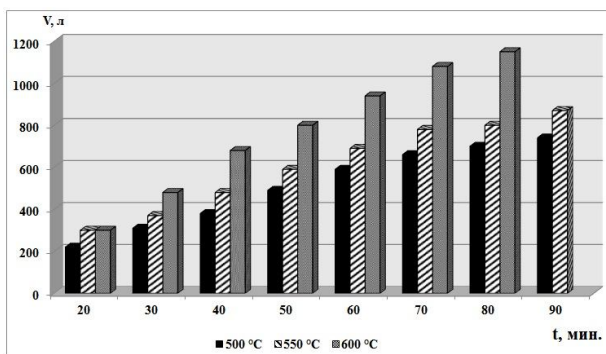


Рис. 4. Кинетические кривые газификации закоксованного катализатора К-22

Вторую ступень крекинга проводили в реакторах с кипящим слоем цеолитсодержащего катализатора при 500-650 °С и $V = 1,1-1,19 \text{ ч}^{-1}$.

В табл. 12 приведены данные по выходам продуктов крекинга катализата-1 на укрупненной опытной установке с кипящим слоем катализатора производительностью 10 кг/час по сырью.

Максимальный выход светлых нефтепродуктов при двухступенчатой переработке составил (% масс.): 28,7 бензиновой фракции и 22,9 дизельной фракции, в сумме 51,6 % в реакторе с кипящим слоем катализатора (без рецикла).

Анализ коксовых отложений показал, что кокс имеет два морфологических типа: пленочно-чешуйчатый, который зачехляет поверхность кристаллов катализатора, отделяясь от них при ультразвуковой обработке в процессе препарирования, и маслообразный, который не участвует в процессе газификации.

Таблица 12

Крекинг катализата-1 на катализаторе Цеокар-600 при 500 °С

Компоненты, % масс.	Массовая скорость, ч^{-1}			
	$V = 1,3$		$V = 1,18$	
	на катализат-1	смесь на гудрон	на катализат-1	на гудрон
Газ крекинга	16,9	13,8	19,0	14,1
Катализат-2, в т.ч.:	75,8	57,9	71,0	48,9
бензиновая фракция	35,2	28,7	33,9	25,1
дизельная фракция	28,22	22,9	25,7	19,0
тяжелый газойль	12,38	6,3	11,4	4,8
сумма светлых	63,42	51,6	59,6	44,1
кокс + потери	7,3	9,6	10,0	11,4
Итого:	100	81,3	100	74,0

4. Изучение влияния сернистых соединений и металлов, отложившихся на катализаторе, на выход и качество целевых продуктов

Сера неравномерно распределяется в продуктах процесса термоокислительной переработки ТНО (табл. 13).

Таблица 13

Распределение серы в продуктах крекинга гудрона с применением железоксидного катализатора

Продукты крекинга	Содержание серы в продуктах, % масс.	Распределение серы в продуктах, %
Сырье : гудрон	1,0	100
Газ крекинга	0,021	2,1
Катализат, фр. > 200 °С	0,347	34,7
бензиновая фракция	0,167	16,7
Катализатор закоксованный	0,465	46,5
Итого:	1,0	100,0

Наибольшее количество серы – 46,5 % и 34,7 % от исходного количества в сырье, оседает на закоксованном катализаторе в виде сульфида FeS и твердых сераорганических соединений, и в катализате. Содержание серы в бензиновой фракции составляет 16,7 % масс. от общей серы в гудроне.

Установлено, что после трех циклов крекинга гудрона на железоксидном катализаторе накапливается 0,012 % масс. ванадия и 0,025 % масс. никеля (на общую массу катализатора), а содержание этих металлов в катализате уменьшается почти на два порядка по сравнению с исходным гудроном, что указывает на явно выраженные деметаллизирующие свойства катализатора.

Технологическая схема совмещенного процесса термоокислительной переработки ТНО предусматривает стадии: крекинг ТНО, газификацию полученного кокса с подачей воды, регенерацию оставшегося кокса кислородом воздуха с поверхности катализатора.

С целью создания непрерывной технологии процесса переработки ТНО проведены технологические расчеты отдельных аппаратов и показано, что необходимо часть кокса (около 50 %) использовать в процессе газификации, а остальную часть – в регенераторе для получения дополнительного тепла и обеспечения замкнутого теплового баланса.

Принципиальная технологическая схема непрерывно действующей

установки переработки ТНО представлена на рис. 5.

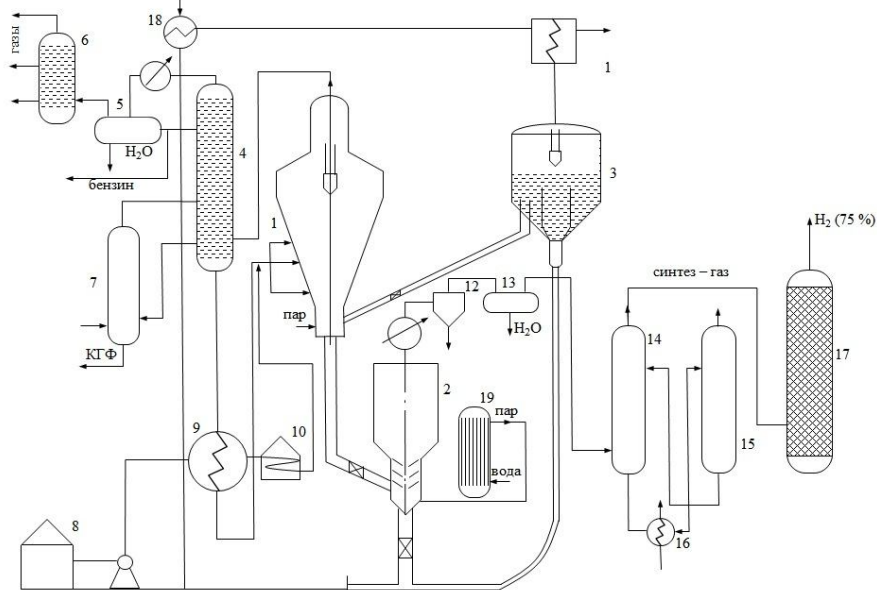


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема термоокислительной переработки ТНО с одновременным получением водорода. 1 – реактор крекинга, 2 –газификатор, 3 – регенератор, 4 – ректификационная колонна, 5 – газосепаратор, 6 – ГФУ, 7 – стриппинг-колонна, 8 – сборник ТНО, 9 – теплообменник, 10 – печь для нагрева, 11 – парогенераторы, 12 – циклон, 13 – сепаратор, 14 – абсорбер кислых газов (H_2S , SO_2), 15 – десорбер, 16 – нагреватель, 17 – метанатор, 18 – воздуходувка, 19 – котёл-утилизатор

В качестве катализаторов для переработки ТНО был использован отход алюминиевой промышленности – красный шлам состава (%): Fe_2O_3 – 46-50; SiO_2 – 7,03; Al_2O_3 – 20,34; CaO – 8,3; MgO – 2,56; TiO – 4,81; Cr_2O_3 – 6,47; V_2O_3 – 1,51 и др. (г. Гянджа), на основе которого приготовлены следующие образцы: образец 1 – шлам, содержащий 28 % MgO и 15 % K_2CO_3 ; образец 2 – шлам дополнительно содержащий 25 % Fe_2O_3

Термоокислительную переработку мазута проводили при температуре крекинга 550-600 °С, газификацию – при 700 °С (табл. 14).

В составе газа содержалось до 60-65 % низших олефинов C_2 - C_4 , он

может быть использован в качестве сырья для нефтехимии. Выход жидких продуктов на образце 1 достигал 80 %, а содержание бензиновой и дизельной фракций – 26,7 и 42,6 % соответственно и суммарный выход светлых на сырье составил 69,7 %.

Таблица 14

Переработка мазута при 550-600 °С и $V = 3,0 \text{ ч}^{-1}$

Показатели, % масс.	Красный шлам			
	Образец 1		Образец 2	
	Температура, °С			
	550	600	550	600
1. Газ I стадии, в т.ч.:	10,9	12,4	8,8	10,5
2. Жидкие продукты:	83,1	80,0	84,2	82,0
фр. н.к.-200 °С	20,3	26,8	21,0	27,9
фр. 200-350 °С	36,5	42,9	30,4	28,0
фр. > 350 °С	26,3	10,7	32,8	26,1
Выход светлых, %	56,8	69,7	51,4	55,9
3. Кокс + потери	6,0	7,6	7,0	7,5
4. Газ II стадии (% об.)	6,1	6,4	7,2	8,8
Н ₂	47,5	48,0	50,0	50,7
СО	12,1	13,6	4,2	3,9
СО ₂	40,4	38,4	45,8	45,4

В случае использования в качестве катализатора образца 2 (с 25 % Fe₂O₃) выход светлых уменьшился до 55,9 %, газифицирующая способность увеличилась незначительно.

Показатели качества бензиновых фракций представлены в табл. 15.

Содержание серы в бензине составило 500-550 ppm, против 3000 ppm в исходном сырье, и степень сероочистки достигла 83,3 %. Полученные бензиновые фракции после гидроочистки могут быть вовлечены в состав товарных бензинов.

Таблица 15

Показатели качества бензиновых фракций при крекинге мазута

Показатели, % масс.	Образец 1	Образец 2
Парафины	21,6	13,1
Нафтены	12,4	11,8
Олефины	27,1	28,9
Ароматика	38,9	46,2
Общая сера, ppm	500	550
Выкипаемость, % масс.	98,6	98,2

Плотность при 20 °С, кг/м ³	856	863
--	-----	-----

Таким образом, катализаторы, полученные на основе красного шлама, проявляют высокую каталитическую активность по разрыву С–С связи, выход моторных топлив при переработке мазута составил около 70 % масс. на сырьё.

5. Исследование процесса термоокислительной переработки ТНО на NiO(CuO)-цементосодержащих каталитических системах

В качестве катализаторов для переработки ТНО применены цементосодержащие катализаторы на основе алюмокальциевых носителей, отличающиеся высокой механической прочностью, термостабильностью и устойчивостью к закоксовыванию, обусловленную введением основных добавок – цементов.

Катализаторы получали путем смешения гидроксокарбонатов никеля (ГКН) и меди (ГКМ) с высокоглинозёмистым цементом – талюмом (моно- и диалюминаты кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA}) + \text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$). По этой методике были приготовлены образцы катализаторов: NiO (35 %) – талюм (65 %) и CuO (35 %) – талюм (65 %).

В качестве сырья использовали мазут, выход которого на нефть составил 48,2% (табл. 16).

Таблица 16
Качество мазута нефти месторождения «Нефть Дашлары»

Показатели	Значение
До 350 °С выкипает, % масс.	5,2
350-500 °С	46,2
500-520 °С	5,7
520-550 °С	7,4
Выше 550 °С	35,5
Сера общая, % масс.	0,32
Смолы, % масс.	19,11
Асфальтены, % масс.	1,96
Коксуемость по Конрадсону, %	3,71

Потенциальное содержание фракции 350-500 °С (вакуумный газойль) и выше 500 °С (гудрон) составляло на мазут 46,2 и 48,6 % соответственно.

Изучена область стабильной работы образца катализатора NiO (35 %) – талюм (65 %) при 600 °С. Активность катализатора повыша-

ется (катализатор разрабатывается) и стабилизируется (выходит на плато) к 5 циклу работы (1 цикл – 40 мин.) (рис. 6).

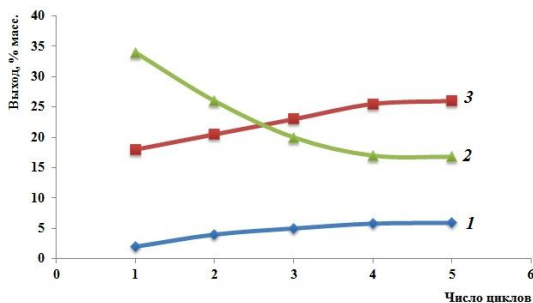


Рис. 6. Определение области стабильности NiO-содержащего катализатора при 600 °C: 1 – фр. н.к.-200 °C; 2 – фр. 200-350 °C; 3 – газ крекинга

Материальный баланс процесса по переработке мазута на NiO-цементосодержащем катализаторе представлен в табл. 17.

Таблица 17

Активность NiO-цементосодержащего катализатора при крекинге мазута при $V_{об.} = 2 \text{ ч}^{-1}$

Выход продуктов, % масс.	Температура, °C			
	500	550	600	650
Газ I стадии	15,5	20,7	20,9	21,0
фр. н.к.-200 °C	8,1	9,1	12,3	13,9
фр. 200-350 °C	24,0	23,80	23,5	22,3
Остаток > 350 °C	45,6	39,4	36,0	35,0
Кокс	6,8	7,0	7,3	7,8
Сумма светлых	32,1	32,9	35,8	36,2
Конверсия	55,4	60,6	64,0	65,0

Выход светлых фракций составил 32,1-36,2 %, конверсия не превышала 65 %. Повышение температуры приводит к увеличению выхода бензиновой фракции и газа I стадии (кривые 1 и 5), симбатному понижению дизельной фракции и тяжелого газойля (фр. 350-500 °C) (кривые 2 и 3) и уменьшению выхода остатка – фракции > 500 °C (кривая 4) (рис. 7).

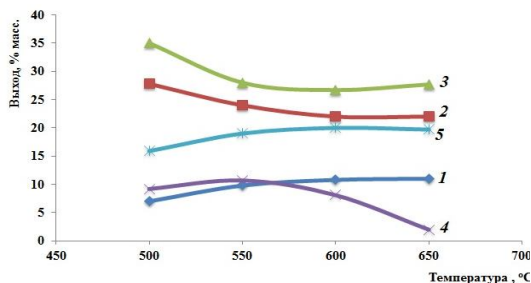


Рис. 7. Активность NiO-содержащего катализатора от температуры крекинга при $V_{об.} = 2 \text{ ч}^{-1}$: 1 – фр. н.к.-200 °С; 2 – фр. 200-350 °С; 3 – фр. 350-500 °С; 4 – остаток >500 °С; 5 – газ крекинга

Содержание тяжелого газойля (фр. 350-500 °С) уменьшилось от 35,0 до 26,2 % масс., а остатка > 500 °С от 47,6 до 3,5 % масс. на прореагировавшее сырье. В реакцию вступило от 24,4 до 41,6 % тяжелого газойля и от 83,1 до 92,8 % остатка > 500 °С от их потенциального содержания в мазуте. Наименьшему превращению в процессе подвергается тяжелый газойль, а наибольшему – остаток > 500 °С, который практически нацело подвергается конверсии, что свидетельствует о целесообразности применения указанных катализаторов при переработке тяжелого нефтяного сырья.

Установлено, что активность CuO-цементосодержащих катализаторов значительно ниже, чем NiO-цементосодержащих. Максимальный выход светлых фракций составил 24,6 % против 35,1 % на NiO – содержащем катализаторе при 500 °С. Отмечался повышенный выход кокса до 7,5 % масс.

Ниже в табл. 18, приведены фазовые составы исследованных катализаторов до и после термоокислительной переработки мазута, а также после газификации. Фазовый состав исходных катализаторов для однокомпонентных систем представлен соответственно фазами NiO и CuO. После крекинга во всех случаях происходит полное восстановление оксидных NiO и CuO-содержащих фаз до металлических. Фазы Ca_2 и $CaCO_3$ устойчивы к влиянию реакционной среды.

Таблица 18

Фазовый состав цементных катализаторов процесса термоокислительной переработки мазута

№	Химический состав, %	Исходный	После крекинга при 550 °С	После газификации	После регенерации
1	CuO (35) – талюм (65)	CuO, Ca_2 , $CaCO_3$	Cu, Ca_2 , $CaCO_3$	Cu, Ca_2	CuO, Ca_2
2	NiO (35) – талюм (65)	NiO, Ca_2 , $CaCO_3$	Ni, Ca_2 , $CaCO_3$	Ni, Ca_2 , $CaCO_3$	NiO, Ca_2 , Ni, Ca , $CaCO_3$

После газификации (II стадия) во всех случаях наблюдалась фаза Ca_2 , устойчивая к воздействию реакционной среды (табл. 18).

Установлено, что после регенерации не происходит полного возврата системы к исходному фазовому состоянию. Для образца 2 сосуществуют оксидная и металлическая фазы NiO и Ni^0 .

Проведенные эксперименты показали, что цементосодержащие катализаторы эффективны в конверсии высокомолекулярных фракций – тяжёлого газойля 350-500 °С и остатка выше 500 °С, и могут быть использованы в процессе каталитической очистки ТНО с целью подготовки высококачественного сырья для получения компонентов моторных топлив.

С целью получения максимального количества моторных топлив улучшенного качества проведена двухстадийная переработка мазута с использованием на I ступени цементосодержащего катализатора, а на II ступени – цеолитсодержащего катализатора (Цеокар-600). Выход катализата I ступени при 500 °С составил 81,74 % с содержанием в нём бензиновой и дизельной фракций 10,2 и 27,3 % соответственно (табл. 19). Катализат представлял собой подвижную жидкость с температурой начала кипения 80-85 °С и конца кипения 508-510 °С. В процессе крекинга значительная часть кокса, асфальтенов и смол отлагается на поверхности катализатора.

Таблица 19

Материальный баланс крекинга мазута
на NiO -цементосодержащем катализаторе ($V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$)

Показатели, %, масс.	500°С	550°С
Выход газа	11,06	18,0
Жидкие продукты, в.ч.:	81,74	74,0
фр. н.к.-200 °С	10,2	9,80
фр. 200-350 °С	27,3	24,0
фр. 350-500 °С	35,6	28,50
Остаток > 500 °С	8,64	12,0
Сумма светлых моторных топлив	37,5	33,8
Кокс	7,2	8,0

В табл. 20 представлена характеристика катализата (в сравнении с исходным сырьем).

Таблица 20

Сравнительная характеристика мазута и катализата I ступени

Показатели	Мазут	Катализат-1
------------	-------	-------------

Коксуюмость по Конрадсону, %	3,711	0,922
Вязкость, γ_{40} , мм ² /с	260,9	17,6
Содержание смол, %	20,01	4,29
Содержание асфальтенов, %	0,76	отсутст.
Содержание металлов, ppm	30	3,01
Сера общая, % масс.	0,32	0,04

Как видно из данных табл. 20, коксуюмость катализата понизилась в 4 раза, содержание металлов в 10 раз, серы в 8 раз, степень очистки от смол и асфальтенов составила 78,56 и 100 % соответственно. NiO-цементный катализатор оказался эффективным катализатором деме-таллизации и деасфальтизации, способствующий облагораживанию мазута за счет уменьшения содержания смолисто-асфальтовых и коксующихся веществ, а также металлов на его поверхности и обеспечи-вающий дальнейшую переработку мазута. Проведено накопление катализата I ступени (при 500 °С) и последующее его крекирование на цеолитсодержащем катализаторе Цеокар-600 при 550 °С, $V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$ (табл. 21).

Выход моторных топлив в пересчете на мазут по сумме двух стадий составил 71,62 % (без рецикла). ОЧМ полученного бензина равно 80,5 п.

Таблица 21

Совмещенный материальный баланс крекинга мазута

Показатели	I ст.:NiO- талюм	II ступень: Цеокар-600
Мазут	100,0	-
Катализат-1	-	81,74
Выход газа, %	11,06	9,75
H ₂	0,15	0,05
CH ₄	0,64	0,73
ΣC_2	2,13	1,14
CO ₂	2,11	1,88
ΣC_3	2,02	2,58
ΣC_4	4,01	3,41
Выход жидких продуктов, %	81,74	68,64
фр. н.к.-200 °С	10,2	31,63
фр. н.к.-200-350 °С	27,3	34,05
фр. > 350 °С	44,27	1,96
Кокс	7,20	3,35
Σ светлых моторных топлив	37,50	65,68
ΣC_5		5,94
ИТОГО:		71,62

Химический состав бензиновых фракций значительно различается между собой. Содержание парафинонафтеновых углеводородов в бензине II ступени по сравнению с I ступенью увеличилось в 1,9 раза, а непредельных уменьшилось в 1,6 раза (табл. 22).

Таким образом, применение 2-х ступенчатого крекинга мазута позволило увеличить выход светлых до 71,62 % и повысить качество получаемых дистиллятных фракций. В случае вовлечения в процесс в качестве рецикла до 15-20 % фр. выше 350 °С выход светлых увеличился до 82 %.

Таблица 22

Состав бензиновых фракций I и II ступени переработки мазута

Содержание УВ, %	I ступень (талюм)	II ступень (Цеокар-600)
парафинонафтеновые	22,8	42,6
олефиновые	37,0	22,9
ароматические	40,2	34,5
Октановое число, М.М.	78	80

Исследован процесс газификации гудрона коксумостью 12,1 %, на NiO (CuO)-цементосодержащих катализаторах при температуре 700 °С и подаче водяного пара в объёмном соотношении сырьё : H₂O, равном 1 : 1, при этом жидкие углеводороды практически не образовывались (табл. 23).

Таблица 23

Состав газа пароводяной газификации гудрона при 700° С

Показатели	Состав катализатора, % масс.			
	NiO – 50 CuO – 30 талюм – 20	NiO – 15 CuO – 20 талюм – 65	талюм (CaAl ₂ O ₄ + CaAl ₄ O ₇)	CuO – 35 талюм – 65
Гудрон	100,0	100,0	100,0	100,0
Вода	100,0	100,0	100,0	100,0
Выход газа*, % масс.	57,18	54,82	27,46	20,19
Выход газа, м ³ /кг сырья	1,5	1,3	0,32	0,24
Состав газа, % об.				
H ₂	50,18	49,75	48,91	49,0
CH ₄	2,30	1,29	1,70	1,5
CO	20,46	18,28	19,83	17,30
CO ₂	26,14	30,30	28,96	31,60
Углеводороды	0,92	0,48	0,6	0,6
Кокс	2,0	2,5	2,0	1,0
Жидкие продукты + сконденсированная	140,82	142,68	170,54	178,81

вода				
------	--	--	--	--

* с учетом на подаваемую воду

Установлена прямая зависимость выхода синтез-газа от содержания активного компонента NiO в составе катализатора.

С увеличением содержания Ni в составе катализатора увеличивается выход газа практически без изменения его состава. При содержании в катализаторе до 50 % NiO наблюдается максимальный выход газа – 57,18 %.

На рис. 8 представлены кинетические кривые выхода газа на данных катализаторах. Характер кривых показывает, что скорость газификации максимальна для NiO-цементного катализатора, содержащего 50 % активного компонента NiO.

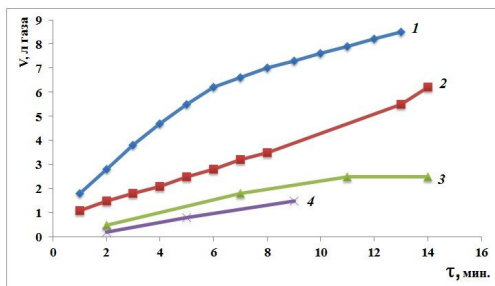


Рис. 8. Кинетические кривые пароводяной газификации гудрона при 700 °С на катализаторах, в %: 1 – NiO – 50, CuO – 30, талюм – 20; 2 – NiO – 15, CuO – 20, талюм – 65; 3 – талюм (CaAl₂O₄ + CuAl₄O₇); 4 – CuO – 35, талюм – 65

В табл. 24 представлены данные по газификации сырья с различным соотношением С : Н – мазута, гудрона и асфальта при 700 °С на NiO-цементосодержащем катализаторе (сырьё : вода = 1 : 1).

С увеличением соотношения С : Н выход газа и содержание водорода в нем уменьшаются, концентрация углеводородов незначительно повышается.

Таблица 24

Газификация тяжелых нефтяных остатков

Показатели	Соотношение С : Н		
	Мазуг	гудрон	асфальтит
Выход газа на сырье, м ³ /кг	2,11	1,50	1,16
Выход газа, %, масс. (на сырье)	98,2	80,5	76,9
Состав газа, % об.			
H ₂	60,90	50,18	45,78
CH ₄	1,44	2,30	4,27
CO	19,52	20,46	21,72
CO ₂	18,04	26,14	26,93

Углеводороды	0,1	0,92	1,3
--------------	-----	------	-----

Изучено влияние температуры в пределах 600-800 °С и добавки воды от 10 до 150 % на процесс газификации.

Выявлено, что добавка воды до 100 % способствует повышению выхода газа и увеличению содержания водорода в его составе.

Методами ТГ и ДТА определено содержание кокса на катализаторе и области его выгорания.

Максимальное содержание кокса 2,5 % (при $T_{\text{пиков}}^{\text{М}} = 405$ °С) наблюдалось при газификации на NiO-цементном катализаторе, минимальное содержание – 1 % (при $T_{\text{пиков}}^{\text{М}} = 310$ °С) на таломе, содержащем до 35 % активного компонента CuO. Коксовые отложения при пароводяной конденсации гудрона на чистом таломе составили 2 % при $T_{\text{пиков}}^{\text{М}} = 430$ °С.

Исходя из вышеизложенного, показана возможность газификации тяжелых нефтяных остатков вплоть до асфальтитов с выходом газа от 76,9 до 98,2 % с использованием цементосодержащих катализаторов.

Для получения технического водорода синтез-газ подвергают каталитической конверсии водяным паром. Образовавшийся газ тщательно очищается от оксидов углерода. Состав газа (% по объему): 97,0-97,5 H₂, 1,8-2,0 CH₄, 0,7-0,8 N₂, до 0,02 CO, до 0,005 CO₂. Расход сырья составил 4,2-4,5 т на 1 т H₂.

Таким образом, разработаны процессы термокatalитической переработки ТНО с применением катализаторов, стойких к закоксовыванию, обладающих деасфальтизирующими и десульфидирующими свойствами, позволяющие углубить переработку нефти до 17-19 %.

Одной из важнейших тенденций современной нефтепереработки является получение экологически безопасных моторных топлив с низким содержанием сернистых и ароматических соединений, в т. ч. бензола, соответствующих стандартам Евро-4, Евро-5.

6. Применение гидрогенизационных процессов для получения бензинов с низким содержанием серы, отвечающих перспективным требованиям

Проведены исследования по селективной гидроочистке БКК, вырабатываемого из смеси азербайджанских нефтей, с содержанием общей серы 200-240 ppm и ОЧ 80-81 п. по М.М.

С целью уменьшения потерь по октановому числу (ОЧ) БКК был

разделен на легкую н. к.-130 °С и тяжелую 130 °С-к. к. фракции, которые затем подвергали раздельной гидроочистке (табл. 25).

Меркаптановая сера концентрируется, в основном, в легкой фракции БКК (до 80 %), в которой находится большая часть высокооктановых моноолефиновых углеводородов (87,5 %), а общая сера – в тяжелой фракции. Её количество достигало здесь 365 ppm, что составляло около 73 % от содержания в исходном БКК.

До недавнего времени гидроочистке подвергали лишь тяжелую фракцию, содержащую тиофеновую серу и небольшое количество олефинов. Однако введение новых требований к автомобильным бензинам по содержанию серы привело к необходимости обессеривания и легкой фракции БКК.

Таблица 25

Распределение сернистых соединений в БКК и его фракциях

Показатели	Бензиновые фракции		
	Широкая 44-211 °С	н.к.-130 °С	130 °С-к.к.
Плотность, 20 кг/м ³	747	688	750
Общая сера:			
ppm	200	90	365
% масс.	100	27	73
Меркаптановая сера:			
ppm	30	40	15
% масс.	100	80	20
Олефины, % масс.:			
на сырье	9,6	14,0	3,0
на фракцию	100	87,5	12,5
Октановое число (М.М.)	81	83	80

Гидроочистку легкой фракции БКК проводили в реакторе со стационарным слоем гетерогенного катализатора (ГКД-205) при 300 °С и давлении Н₂ 1- 3 МПа (рис. 9). Как видно, гидрогенолиз меркаптановой серы значительно превышает гидрогенолиз общей серы и при давлении 3 МПа приближается к 100 %.

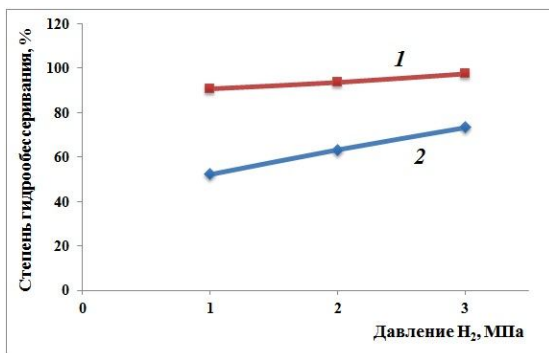


Рис. 9. Зависимость степени гидробессеривания легкой фр. н.к.-130 °С БКК от парциального давления H₂: 1 – меркаптановой серы; 2 – общей серы

Реакция насыщения олефинов также идет с большей скоростью, и степень гидрирования олефинов намного опережает гидрогенолиз общей серы (рис. 10), что приводит к снижению ОЧ гидрогенизата на 4,0-4,5 пункта, (рис. 11).

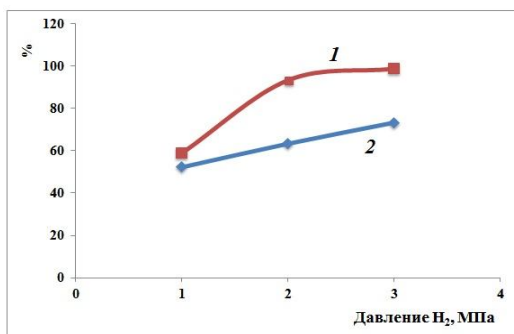


Рис. 10. Кинетические кривые: 1 – гидрирование олефинов, 2 – гидрогенолиз общей серы

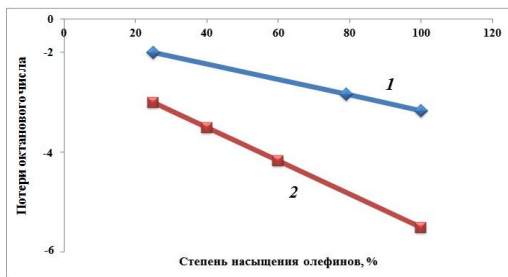


Рис. 11. Зависимость потерь по октановому числу от степени насыщения олефинов: 1 – по М.М.; 2 – по И.М.

При использовании алюмокобальтмолибденового катализатора S-12 степень гидроочистки общей и меркаптановой серы уменьшается с

повышением температуры от 70 до 150 °С (табл. 26).

Таблица 26

Гидроочистка легкой фракции БКК на катализаторе S-12, V=1,0 ч⁻¹

Показатели	Температура, °С					
	70		100		150	
	Давление H ₂ , МПа					
	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Сера (ppm):						
общая	24	21	37	35	40	38
меркаптановая	2,1	2,0	4,0	3,7	5,1	4,9
Степень гидрогенолиза, %						
общей серы	72,7	76,3	58,0	60,02	54,5	56,82
меркаптановой	93,0	93,3	86,6	87,6	81,1	83,6
Олефины, %	12,7	11,5	11,0	10,	9,5	9,0
Степень насыщения, %	9,2	17,85	21,43	28,57	32,14	42,8
ОЧМ	79,5	77,5	78,0	77,0	78,5	76,0

Содержание общей и меркаптановой серы в легкой фракции БКК при 70 °С и 0,5 МПа снижается до 24 и 2,1 ppm соответственно. При этом степень насыщения олефинов минимальна и достигает 9,2 %, что приводит к потере ОЧ не более чем на 0,5 пункта. Катализатор S-12 проявляет большую гидрообессеривающую активность, чем ГКД-205, в области низких температур. Содержание общей серы в легкой фракции снижается приблизительно в 4 раза, что в пересчете на БКК составляет 14,4 ppm.

Тяжелую фр. 130 °С-к.к. БКК подвергали гидроочистке на катализаторе S-12 при температуре 150 °С и давлении 1-2 МПа. Содержание общей серы при этом снизилось от 365 до 150-110 ppm. При смешении гидроочищенных легкой и тяжелой фракций БКК по балансу (60 и 40 % соответственно) и введении данного бензина в состав товарного в количестве 45-50 % содержание серы снизилось до 30 ppm, что соответствует стандартам Евро-4. Потери по октановому числу минимальны и не превышают 0,5 пункта.

7. Разработка альтернативных способов сероочистки бензинов каталитического крекинга

В настоящее время с целью минимизации потерь по ОЧ проводятся многочисленные исследования по разработке альтернативных методов удаления серы не в виде H₂S в восстановительной среде, а путем перевода ее в окисленную форму – в сульфат-ионы.

Изучен процесс окислительного обессеривания БКК с применени-

ем в качестве окислителя 35 % водного раствора пероксида водорода или его комплекса с карбамидом CO (NH₂)₂ в соотношении 1 : 1. В качестве растворителя использовали пиридин (C₆H₅N) или ацетонитрил (CH₃C≡N) и реакцию вели с добавлением 95 % муравьиной кислоты.

Исследования проведены на гетерогенных Mo, Co-содержащих катализаторах (табл. 27). Наилучшие результаты получены с использованием катализатора Mo/γ-Al₂O₃ в кислой среде, причем с увеличением количества муравьиной кислоты от 5 до 10 мл содержание остаточной серы уменьшилось почти в 2,5 раза – от 81 до 33 ppm, что позволило снизить содержание общей серы от 240 до 33 ppm и довести степень сероочистки до 83,5 %.

Изменение содержания остаточной серы зависит главным образом от изменения электродного окислительного потенциала системы и эти изменения связаны с природой иона, входящего в каталитическую систему и концентрацией протонов, создаваемых муравьиной кислотой.

Таблица 27
Показатели процесса сероочистки БКК на $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе (стартовая сера – 240 ppm)

Катализатор	Количество, г	Окислитель		Растворитель		Среда			Сера, ppm	Степень обессеривания, %	t , °С	τ , ч
		наименование	количество, г/мл	наименование	количество, мл	наименование	количество, мл	количество, мл				
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1	H_2O_2	4	Ацетонитрил	0,5	—	—	—	99	58,8	17	6
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1	КПВК	0,1	—	—	—	муравьиная кислота	5	81	66,3	18	6
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1	КПВК	0,1	—	—	—	муравьиная кислота	10	33	86,3	19	6
Мо/пепел. туф	1	H_2O_2	75	Ацетонитрил	1,0	—	—	—	130	45,8	16	76
Гомогенный катализатор (H_2MoO_4)	0,025	H_2O_2	10	—	—	—	муравьиная кислота	10	44	81,7	18-20	24

Увеличение концентрации муравьиной кислоты от 5 до 10 мл снижает величину остаточной серы в бензине примерно в 2,5 раза. Такой же окислительный эффект наблюдается при добавке 5 мл муравьиной кислоты к системе, содержащей катализатор $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Продолжительность процесса обессеривания БКК связана, в первую очередь, с образованием пероксидных комплексов в реакционной среде и переносом этих комплексов в восстановительную фазу. Наилучшие результаты получены в экспериментах, не превышающих 6 часов, на иммобилизованных системах (табл. 28).

Таблица 28

Влияние температуры на степень обессеривания БКК в стационарном режиме

Кол-во катализатора (г)	Окислитель H_2O_2 , мл	Муравьиная кислота, мл	Остаточная сера, ppm	Степень обессеривания, %	Температура, °C	Время, ч
0,1	4	10	33	86,25	17	6
0,1	4	10	27	88,27	30	6
0,1	4	10	25	89,6	50	6

Полученные данные показывают, что на 1 об. ед. сырья необходима окислительная фаза, содержащая 0,0025 г катализатора $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0,0025 мл комплекса $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1$ и 0,2 мл муравьиной кислоты, способствующая снижению содержания общей серы в бензине каталитического крекинга от 240 до 33 ppm за 6-7 часов.

Изучение химического состава БКК до и после процесса окислительного обессеривания показало, что сколь-либо значительных изменений в углеводородном составе бензинов не наблюдалось, октановое число практически не изменялось и находилось на уровне 82,0-82,3 пункта. Окисление углеродной цепи не наблюдалось. На ИК-спектрах образцов обнаруживаются только ОН-группы, принадлежащие воде.

Исследован процесс сероочистки пероксидом водорода БКК в проточной системе с использованием Mo - и Co -содержащих гетерогенных катализаторов в условиях непрерывной подачи реагентов при $V = 1 \text{ ч}^{-1}$ (табл. 29).

Оптимальной является температура 200 °C, при которой содержание серы снизилось от 240 до 46 ppm и степень обессеривания бензина составила 80,8 %.

К альтернативным методам сероочистки относятся и адсорбцион-

ные методы очистки на твердых поверхностях контактов и катализаторов.

Таблица 29

Влияние температуры на глубину окисления серы на катализаторе $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Исходная смесь		Т, °С	Продукты реакции						Остаточная сера, ppm	Степень сероочистки, %	Выход бензина, %
Бензин, мл	H_2O_2 , мл		Бензин		Вода		Газ				
			мл	%	мл	%	мл	%			
40	10	100	38	76,0	6,5	13,0	5,5	11,0	77	67,9	95,0
20	5	150	18,7	75,5	4,3	17,5	2,0	7,0	64	73,3	93,5
20	5	200	18,5	74,0	4,6	18,4	1,9	7,6	46	80,8	92,5
20	5	250	18,0	72,0	5,0	20,0	2,0	8,0	88	63,3	90,0
20	5	300	17,5	70,0	5,0	20,0	2,5	10,0	94	60,8	87,8
20	5	350	17,0	68,0	5,0	20,0	3,0	12,0	99	58,75	85,0

В качестве адсорбентов использованы Со- и Мо-содержащие катализаторы, а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эксперименты проведены в проточной системе при температурах 200 и 350 °С (табл. 30).

Таблица 30

Адсорбционный метод очистки БКК при $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$

Катализаторы	Содержание общей серы, ppm, при температуре, °С	
	200	350
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	54	41
$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48	28
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	39	12

Наилучшим адсорбентом для удаления серосодержащих соединений является катализатор $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание серы в этом случае уменьшилось от 240 до 12 ppm. Выход адсорбатов составляет 91-93 %. Глубина очистки (адсорбционная эффективность) достигает 95 %.

Проблема получения экологически безопасных автомобильных бензинов сводится к уменьшению в их составе наиболее токсичных ароматических углеводородов, том числе бензола, до 35 и 1 % соответственно.

Основным поставщиком бензола в товарных бензинах является бензин риформинга, содержание бензола в котором достигает 5-8 % масс.

Исследован процесс селективного гидрирования бензольной фракции н.к.-90 °С бензина риформинга на промышленном Ni-Cr-содержащем катализаторе и R-132 при температуре 200 °С, давлении

2,0-5,0 МПа при подаче водорода 500 нл/л.

Конверсия бензола во всех режимах составляла около 100 % (бензол практически полностью превращался в циклогексан, без изомеризации в метилциклопентан), что свидетельствует о высокой скорости реакции насыщения ароматических углеводородов.

С повышением температуры и давления усиливаются реакции изомеризации как парафиновых, так и ароматических структур. Содержание изопарафинов повышается до 61,5 %, а ОЧ бензольной фракции увеличивается до 74 п. по М.М.

Результаты исследований показали, что общая глубина гидрирования аренов и олефинов была близка к 100 % на обоих катализаторах, но в случае использования Ni-Cr катализатора имело место изомеризация продуктов насыщения – алканов, что сопровождалось повышением ОЧ бензольной фракции на 3-3,5 пункта.

Вырабатываемые на НПЗ товарные бензины являются сложной смесью полупродуктов, получаемых в различных процессах первичной и вторичной переработки нефти.

Бензиновый фонд республики состоит из бензина каталитического крекинга (БКК), бензина риформинга (БР), бензина прямой перегонки (БПГ) и бензина коксования (БК), получаемых на НПЗ Баку. В настоящее время для приготовления высокооктановых автомобильных бензинов предусматривается введение в их состав кислородсодержащих соединений (алифатических спиртов и простых эфиров), при условии, что общее содержание кислорода не будет превышать 2,7 % масс. на бензин.

Для выявления влияния оксигенатов на эксплуатационные свойства бензинов проведены моторные испытания стандартного компаунд-бензина (БПГ-10 %, БКК-50 %, БР-40 %) и его смесей с изопропиловым спиртом (ИПС) от 10 до 20 % на двигателе НАМИ-1, представляющим одноцилиндровый отсек ЗИЛ-130. При этом установлено, что: 1) экономичность работы двигателя повышается на 5- 8 % при работе на смеси, содержащей до 10 % спирта. 2) октановые числа оксигенатных бензинов повышаются на 3-5 пунктов (М.М.); 3) при содержании в смеси 15 % спирта показатели работы двигателя остаются на уровне исходного бензина; 4) двигатель работает удовлетворительно на всех смесях с содержанием ИПС спирта до 20 %.

Хроматографический анализ выхлопных газов при сжигании бензино-спиртовой смеси, показал, что токсичность выхлопных газов

уменьшается: содержание оксида углерода понижается в 3-4 раза, оксидов азота и углеводородов в 1,5-2 раза соответственно.

В Азербайджане имеются мощности по производству оксигенатов, а также запущен в строй завод по выпуску метанола (AzMeCo) мощностью 2000 т в сутки. Применение данных кислородсодержащих соединений в составе автомобильных бензинов делает возможным создание в Республике производства бензинов перспективного качества, соответствующих экологическим стандартам Евро-4 и Евро-5.

ВЫВОДЫ

1. Разработан процесс термокаталитической переработки ТНО (мазута и гудрона) на железоксидных катализаторах в нефтехимическом и топливном вариантах. Изучено влияние основных параметров процесса на выход и качество моторных топлив и концентрацию водорода в водородсодержащем газе (ВСГ).
2. Установлено, что проведение процесса в режиме пиролиза позволяет получить из гудрона до 60 % масс. олефинсодержащего газа с содержанием низших олефинов до 54-58 % масс. и ВСГ с содержанием водорода до 80 % об.
Изучено промотирующее влияние карбонатов щелочных металлов (до 10 %) на скорость газификации закоксованных катализаторов водяным паром. Выход ВСГ и содержание в нем H_2 увеличивается в 4,5 и 3,3 раза соответственно.
3. Показано, что переработка гудрона по топливному варианту позволяет получить на I стадии (с применением железоксидного катализатора) до 86 % катализата, в котором содержание серы снизилось в 2,5-3 раза, коксуемость в 11-14 раз, смолы и асфальтены отсутствуют, а на II стадии (с применением цеолитсодержащего катализатора) – получить до 55,7 % светлых дистиллятов на сырьё при увеличении глубины переработки нефти до 17-19 %.
4. Изучены кинетические закономерности коксо- и газообразования, морфология коксовых отложений, срок службы катализатора и распределение сернистых соединений в газообразных, жидких и твердых продуктах процесса.
5. Впервые установлена возможность применения цементосодержащих катализаторов на основе алюмокальциевых носителей (талюмов) в процессе термокаталитической переработки ТНО с целью получения компонентов моторных топлив и ВСГ.
Исследованы закономерности формирования объемных и поверх-

ностных свойств NiO(CuO)-цементосодержащих катализаторов под влиянием реакционной среды.

Изучена деасфальтизирующая и деметаллизирующая способность катализаторов. Показано, что при использовании NiO-цементосодержащих катализаторов содержание коксующихся веществ по сравнению с исходным сырьем снижается в 4 раза, смол – в 5 раз, металлов – в 10 раз, асфальтены отсутствуют. Выход светлых моторных топлив достигает 72,62 % масс. на сырьё.

6. Исследована активность NiO(CuO)-цементосодержащих катализаторов в процессе пароводяной конверсии ТНО (мазута, гудрона битума). Установлена прямая зависимость скорости газификации от содержания NiO-компонента в составе катализатора. Представлен оптимальный состав катализатора (NiO – 50 %; CuO – 30 %, таллом – 20 %), при котором выход синтез-газа составил для мазута, гудрона и асфальта 98,2; 80,5 и 76,9 % соответственно.
7. Впервые в качестве катализаторов для процесса термokatалитической переработки мазута использованы отходы алюминиевого завода (г. Гянджа) – красные шламы, содержащие до 60-70 % Fe₂O₃. Выход моторных топлив в процессе прямой переработки мазута при T = 550 °C и V = 3,0 ч⁻¹ составляет около 70 % масс. на сырьё.
8. Исследовано распределение и структура сернистых соединений в БКК и в его узких фракциях. Проведена раздельная гидроочистка легкой и тяжелой фракций БКК на катализаторах ГКД-205 и S-12. Показано, что при смешении гидроочищенных легкой и тяжелой фракций по балансу и введении полученного БКК в состав товарного бензина до 45-50 % содержание серы уменьшается от 240 до 30 ppm практически без изменения октанового числа.
9. Исследован процесс гидрирования и гидроизомеризации бензольной фракции БР на Ni-Cr-содержащих катализаторах при 200-300 °C и давлении 2-4 МПа. Определено, что в этих условиях бензол количественно превращается в циклогексан и метилциклопентан без снижения октанового числа риформата. Показано, что за счет скелетной гидроизомеризации n-алканов происходит увеличение ОЧ риформата на 2-3 пункта.
10. Изучен процесс окислительного обессеривания БКК пероксидом водорода на гетерогенных катализаторах, содержащих ионы Mo и Co, с использованием в качестве лиганд пиридина и ацетонитрила, а в качестве среды – муравьиной кислоты. Установлено, что на 1 об. ед. сырья необходима окислительная фа-

за, содержащая 0,0025 г катализатора $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 0,0025 мл комплекса $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 1$ и 0,2 мл муравьиной кислоты, способствующая снижению содержания общей серы в БКК от 240 до 33 ppm.

Исследован метод адсорбционного обессеривания БКК с использованием Co - и Mo -содержащих катализаторов, а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 300-350 °С, позволяющий снизить содержание общей серы от 240 до 12 ppm.

11. Изучены физико-химические и эксплуатационные свойства компонентов товарных бензинов – БКК, БР, БПГ, БК – и с учетом их выработки и технологических возможностей установок, существующих на НПЗ Баку, предложена рецептура для производства высокооктановых автомобильных бензинов различных марок с вовлечением в их состав в качестве оксигенатов – изопропилового спирта (ОЧМ 98) и диизопропилового эфира (ОЧМ 96).
12. Экспериментальные данные, полученные при разработке термоокислительного процесса переработки ТНО (гудрона), использованы при составлении принципиальной технологической схемы непрерывно действующей установки, позволяющей получать моторные топлива и H_2 -содержащий газ.
13. Экономический эффект от реализации процесса термоокислительной переработки гудрона в объеме 500 тыс. т/год составляет 36744,6 тыс. ман./год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М. Деструктивная переработка ТНО с одновременным производством H_2 / Тезисы доклада на V Нефтехим. Симпозиума соц. стран, Бургас, Сентябрь, 1986, С. 12
2. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М. Способ получения непредельных углеводородов и синтез-газа. Авторское свидетельство № 1461765 от 1.10.88 г. Б.И. № 8, 1989
3. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю. Деструктивная переработка гудрона на железоокисидных катализаторах // ХТТМ, 1988, № 4, с. 13-15
4. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Адигезалов С.Н., Ахвердиев Р.Б., Якерсон В.И., Гаджи-Касумов В.С. Способ переработки мазута.

Авторское свидетельство № 1567597 от 1.02.90 г.

5. Мурадов Н.З., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Адигезалов С.Н., Ганбаров Р.Ю. Термодеструктивная переработка ТНО с одновременным производством H_2 // Нефтехимия, 1988 г., т. 28, № 6 с. 776-785
6. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М. Термокаталитическая переработка ТНО с одновременным производством H_2 / 9-й Междунар. Конгресс по катализу, Калгари, Канада, 1988, С. 38
7. Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Адигезалов С.Н., Ганбаров Р.Ю. Деактивации и регенерация железохромкалиевых катализаторов в процессах переработки ТНО / Тезисы доклада на II Всесоюз. Совещании по проблемам деактивации катализаторов, Уфа, 1989, С. 63
8. Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Адигезалов С.Н., Ганбаров Р.Ю. Новый процесс термоокислительной переработки нефтяных остатков с участием железоокисных катализаторов / Рефераты докладов и сообщений, Т. 2. 14 Менделеевский съезд по общей приклад. химии «Наука», 1989, С. 9
9. Рустамов М.И., Ахвердиев Р.Б., Гусейнова А.Д., Гаджи-Касумов В.С., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю., Гусейнова М.К. Каталитический крекинг нефтяных остатков на катализаторах, полученных на основе активированных алюминиевых сплавов // Нефтехимия, 1990, № 6, т. 30, с. 801-806
10. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю., Мамедова А.Х., Акпабио Э.У. Производство H_2 в процессе переработки ТНО / Тезисы доклада 9-й Международ. конфер. по H_2 -энергетике, 1992, Париж, Франция, С. 15
11. Мирзоева Л.М., Гусейнова А.Д., Ганбаров Р.Ю., Гимаков И.А., Адигезалов С.Н. Каталитический пиролиз мазута на железохромкалиевых катализаторах // ХТТМ, № 7, 1990, с. 9-13
12. Гусейнова А.Д., Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю., Рустамов М.И. Влияние карбоната калия на регенерацию железоокисных катализаторов водяным паром // ХТТМ, № 5, 1992, с. 12-17
13. Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю., Ахвердиев Р.Б., Гусейнова А.Д., Гаджи-Касумов В.С., Мамедова А.Х. Катализаторы для термоокисленной переработки ТНО / Тезисы доклада на II Респ. сов. по кат. крекинг, Баку, 1990, С. 75
14. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Мамедова А.Х., Ахвердиев Р.Б.,

- Гаджи-Касумов В.С., Якерсон В.И., Сармурзина Р.Г., Гусейнова М.Г., Тимаков И.А. Влияние реакционной среды на характеристики Ni-содержащего оксидного катализатора термоокислительной переработки мазута // Нефтехимия, 1992, Т. 32, № 2, с. 125-129
15. Акпабио Э.У., Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Аджамов К.Ю., Мирзоев Р.С. Влияние коксовых отложений на катализаторы процесса термоокислительной переработки мазута на скорость окисления катализатора и образования H_2 в процессе газификации / Тезисы доклада на II Респ. сов. по кат. крекинг, Баку, Октябрь, 1990, С. 28
 16. Ахвердиев Р.Б., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гаджи-Касумов В.С., Мамедова А.Х., Ганбаров Р.Ю. Изменение физико-химических характеристик оксидного Ni-содержащего катализатора термоокислительной переработки мазута / Тезисы доклада на II Респ. сов. по кат. крекинг, Баку, Октябрь, 1990, С. 81
 17. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Ахвердиев Р.Б., Якерсон В.И., Ганбаров Р.Ю. Способ переработки мазута. Авт. свидетельство № 1715622 от 01.11.90 г.
 18. Гусейнова А.Д., Рустамов М.И., Мирзоева Л.М., Мурадов Н.З., Ганбаров Р.Ю. Получение топливных нефтепродуктов из нефтяных остатков / 13 Мировой Нефтяной Конгресс, 1991, Аргентина, с. 267-269
 19. Мурадов Н.З., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю. Экологически приемлемая переработка ТНО с одновременным производством H_2 // Сб. докладов IX-й Международ. конфер. по H_2 -энергетике, 1992, Париж, Франция
 20. Гусейнова А.Д., Рустамов М.И., Мирзоева Л.М., Алиев Э.Т. Thermooxidative Refining of Heavy oil Residues / Second Baku International Symposium. Baku Azerbaijan Republic, 1993, № 1, с. 35-38
 21. Гусейнова А.Д., Рустамов М.И., Мирзоева Л.М., Мурадов Н.З. Получение H_2 каталитической газификацией нефтяного кокса // Вопросы атомной науки и техники Серия: атомно-водородная энергетика и технология, 1989, № 1, с. 35-38
 22. Гусейнова А.Д., Рустамов М.И., Мирзоева Л.М., Ганбаров Р.Ю. Переработка гудрона на железохромкалиевых катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия, 1989, № 9, с. 22-24
 23. Ахвердиев Р.Б., Алиев Э.Т., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гаджи-Касумов В.С. Коксообразование при термоокислительной переработке мазута на алюминиевых сплавах, активированных Zn и

- Ga // Нефтехимия, 1995, т. 35, № 4, с. 359-363
24. Ахвердиев Р.Б., Мирзоева Л.М., Алиев Э.Т., Якерсон В.И., Голосман Е.З. Новые Ni-Cu цементные катализаторы термоокислительной переработки тяжелых нефтяных остатков // АНХ, 1994, №11-12, с. 17-21
 25. Гусейнова А.Д., Ахвердиев Р.Б., Мирзоева Л.М., Алиев Э.Т. Исследование оксидных NiO (CuO)- цементных катализаторов в процессе термоокислительной переработки мазута // Нефтехимия, 1996, № 5, с. 402-403
 26. Ахвердиев Р.Б., Якерсон В.И., Голосман Е.З., Мирзоева Л.М. Переработка тяжелых нефтяных остатков на NiO-CuO-цементосодержащих катализаторах / Тезисы докладов III Бакинской Международ. Мамедалиевской нефтехимической конференции. Баку, 1998, С. 199
 27. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М. Составление водо-бензиновых композиций на основе эмульгаторов растительного происхождения / Тезисы докладов IV Бакинской Мамедалиевской нефтехимической конференции. Баку, 2000, С. 119
 28. Ахвердиев Р.Б., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Оруджева Х.А., Якерсон В.И., Голосман Е.З. Фазовый состав никель (медь) цементосодержащих катализаторов переработки тяжелых нефтяных остатков // Азерб. химический журнал, № 3, 2000, с. 60-63
 29. Ахвердиев Р.Б., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М. Переработка нефтяных остатков на цементосодержащих катализаторах // Азерб. нефтяное хозяйство, 2001, № 3, с. 27-32
 30. Ахвердиев Р.Б., Мирзоева Л.М., Сармурзина Р.Г. Коксообразование при переработке мазута на катализаторах, активированных индием и галлием // Азерб. нефтяное хозяйство, 2001, № 7, с. 49-53
 31. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Сеидов З.Д., Мамедов Д.Н., Юнусов С.Г., Раджабова С.М. Пути получения автомобильных бензинов нового поколения // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, № 4 (11), 2002, с. 39-43
 32. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Раджабова С.М. Разработка вариантов получения бензинов риформинга с улучшенными экологическими характеристиками / Тезисы докладов V Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, 2002, Баку, с. 180
 33. Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова А.Д., Зейналова Н.С., Мамедова З.М. Пути улучшения качества бензина риформинга /

- Тезисы докладов VI Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 100-летию академика Ю.Г. Мамедалиева, 2005, Баку, С. 23
34. Мирзоева Л.М. Каталитическая демеркаптанализация легкой фракции бензина каталитического крекинга из смеси азербайджанских нефтей // Азерб. нефтяное хозяйство, АНХ № 11, 2005, с. 50-56
 35. Гусейнова И.С., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г. Гидроочистка бензина каталитического крекинга, полученного из смеси азербайджанских нефтей, на двухслойной каталитической системе / Материалы IX – конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева. г. Звенигород, 2008, С. 52
 36. Гусейнова И.С., Ашрафов Р.А., Юнусов С.Г., Мирзоева Л.М., Гусейнова А.Д. Алкилирование бензиновой фракции бензина риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. № 3-4, 2008, с. 120-126
 37. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Юнусов С.Г. Экологически безопасные бензины – залог чистоты воздуха // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2009, № 1, с. 65-69
 38. Hüseynova A.C., Mirzəyeva L.M., Yunusov S.H., Hüseynova İ.S., Əsrəfov R.Ə. Ekoloji təmiz avtomobil benzini komponentlərinin alınması // Azərbaycan neft təsərrüfatı jurnalı, 2009, № 10, s. 51-55
 39. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Аббасов М.Ф. Получение бензина каталитического крекинга с низким содержанием серы / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, 2009, Баку, с. 44-45
 40. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Ашрафов Р.А. Изучение возможностей снижения содержания бензола в бензинах риформинга // Азербайджанское нефтяное хозяйство, № 2, 2010, с. 55-58
 41. Мирзоева Л.М., Ашрафов Р.А., Оруджев Ю.Н., Гусейнова А.Д., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С. Современные требования к экологически чистым высокооктановым автомобильным бензинам // Экология и водное хозяйство, № 3, 2010, с. 20-29
 42. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С. Селективная очистка бензинов каталитического крекинга на промышленных катализаторах гидроочистки / Докл. симпозиума

- «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку, 2010, С. 12
43. Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Гусейнова А.Д., Джафаров Р.П., Юнусов С.Г. Математическое описание процесса гидроочистки легкой фракции бензина каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел, 2012, № 1, с. 28-30
44. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Аббасов М.Ф., Гусейнова И.С. Окислительное обессеривание пероксидом водорода бензинов каталитического крекинга, вырабатываемых из смеси бакинских нефтей // Нефтехимия, 2012, т. 52, № 2, с. 146-150
45. Hüseynova A.C., Mirzəyeva L.M., Hüseynova İ.S., Yunusov S.H., Əşrəfov R.Ə., Əliyeva N.R. Katalitik krekinq benzinin yüngül fraksiyası və bioetanol əsasında yüksəkoktanlı əlavənin alınması / Əli Quliyev adına konfrans, 2012, S. 18
46. Hüseynova A.C., Mirzəyeva L.M., Hüseynova İ.S., Aboul-Fotouh T.M., Yunusov S.H. R-164 sənaye katalizatorunun iştirakı ilə katalitik riforminq prosesinin tədqiqi / H. Əliyev adına ekologiya üzrə konfrans. 2012, S. 21
47. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Юнусов С.Г., Ашрафов Р.А., Казымова А.Н., Гаджиева Г.В., Азизов А.Г. Пути снижения содержания бензола в составе бензина риформинга / Доклад на VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, 2012, С. 19
48. Ашрафов Р.А., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С. Современное состояние производства экологически чистых высокооктановых автомобильных бензинов // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики, № 1, 2012, с. 38-41
49. Рустамов М.И., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Аббасов М.Ф., Гусейнова И.С. Изучение процесса окислительной сероочистки бензинов каталитического крекинга / Доклад на VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, 2012, С. 32
50. Мирзоева Л.М., Джафаров Р.П., Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Ашрафов Р.А., Талыбова Х.И., Аллахвердиев Д.И., Азизов Ал.Г. Оптимизация процесса снижения содержания бензола путем взаимодействия узких фракций бензина риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия, № 12, 2012, с. 16-18
51. Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Мирзабекова В.Х., Халафова И.А.

- Оксигенаты – как высокооктановые добавки к автомобильным бензинам // Экоэнергетика, № 4, 2012, с. 15-27
52. Мирзоева Л.М., Абдуль-Футух Т.М., Аджамов К.Ю., Гусейнова А.Д. Перспективные автомобильные бензины // АХЖ, 2009, № 1, с. 190-193
53. Мирзоева Л.М., Гусейнова А.Д., Юнусов С.Г. Изучение влияния режимов работы установок риформинга на содержание бензола в бензинах риформинга // АНХ, 2012, № 2, с. 13-16
54. Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Ашрафов Р.А., Бабаева Ф.А. Снижение содержания бензола в риформате путем взаимодействия его узких фракций // ХТТМ, 2012, № 5, с. 26-28
55. Мирзоева Л.М. Экологические аспекты на транспорте // АНХ, 2012, № 10, с. 69-76
56. Гусейнова И.С., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Казимова А.Н., Алиева Н.Р., Гусейнова А.Д., Рустамов М.И. Получение автомобильного бензина перспективного качества // The 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference. 2013, Baku, Azerbaijan, P. 683-686
57. Мирзоева Л.М. Окислительное обессеривание бензина каталитического крекинга // The 1th International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 2013, Baku, P. 914-916
58. Hüseynova A.C., Hüseynova İ.S., Mirzəyeva L.M., Yunusov S.H., Əliyeva N.R., Əbdülova Ş.N. Avtomobil benzinlərinin istehsalında katalitik kreqinq qazlarının istifadəsi / Ümummilli Lider HEYDƏR ƏLİYEVİN anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş “Kimyanın aktual problemləri” VII respublika Elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s. 131-132
59. Гусейнова А.Д., Л.М. Мирзоева, Юнусов С.Г., Гусейнова И.С., Абдулова Ш.Н., Талыбова Х.И. Этерификация биоэтанолам бензинов каталитического крекинга // Химия технология топлив и масел, 2013, № 5, с. 17-22

Lyudmila Musayevna Mirzəyeva

Ağır neft qalıqlarının termooksidləşdirici emalı prosesindən mühərrik yanacaqlarının və hidrogenərkibli qazın alınması texnologiyasının işlənilib hazırlanması

XÜLASƏ

Fe-oksidi katalizatorundan istifadə etməklə neft qalıqlarının termooksidləşdirici emalı prosesi işlənilib hazırlanmışdır, hansı ki, kokslaşan maddələrin əsas hissəsi, metallar və kükürd həmin katalizatorun səthinə adsorbsiya olunur və alınan məhsullar seolittərkibli katalizatorlarda krekinqə uğradılaraq 54,5 % kütlə motor yanacağı və 15-18 % kütlə hidrogenərkibli qaz alınmışdır. Fe-oksidi katalizatorlarının qazlaşdırıcılıq qabiliyyəti, koks və qazəmələgəlmənin kinetik qanunauyğunluğu, koks qalıqlarının morfolojiyası, katalizatorun işləmə müddəti öyrənilmişdir.

Motor yanacağı komponenti və hidrogenərkibli qaz almaq məqsədi ilə mazutun emalı prosesində NiO(CuO)-sementərkibli katalizatorların tətbiq edilməsinin mümkünlüyü müəyyən olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, NiO-sement katalizatorlarından istifadə etdikdə qətranın miqdarı – 5 dəfə, metallar – 10 dəfə azalmış, asfaltenlər isə yoxdur. Açıq motor yanacaqlarının çıxımı xammala görə 72,62 % kütlə olmuşdur. Katalitik krekinq benzinin ekoloji xassələrinin yaxşılaşdırılması üzrə tədqiqatlar aparılmışdır.

Müəyyən olunmuşdur ki, hidrotəmizlənmiş yüngül fraksiya ilə katalitik krekinqin ağır fraksiyasını balans üzrə qarışdırdıqda kükürdün miqdarı 240-dan 30 ppm-ə qədər aşağı düşür və bu zaman oktan ədədi azalmır.

300-350 °C temperaturda Co-və Mo- tərkibli heterogen katalizatorlardan istifadə etməklə katalitik krekinq benzininin adsorbsiya üsulu ilə kükürdsüzləşməsi işlənilib hazırlanmış və bu kükürdün miqdarını 240-dan 12 ppm-ə qədər azaltmağa imkan vermişdir.

Heydar Əliyev adına NEZ-də mövcud qurğuların texnoloji imkanlarını və istehsal gücünü nəzərə almaqla əmtəə benzinləri komponentlərinin fiziki-kimyəvi və istismar xassələri öyrənilmiş və tərkibinə oksigenat kimi izopropil spirti və diizopropil efiri daxil etməklə müxtəlif markalı, yüksək oktanlı avtomobil benzinlərinin istehsalı üçün reseptura təqdim edilmişdir.

Ludmila Musayevna Mirzoyeva

The development of technology for production of motor fuels and hydrogen-containing gas by the thermal oxidation of refining heavy oil residues

SUMMARY

There has been developed a process of thermal oxidation of refining oil residues using Fe oxide catalysts, adsorbing on the surface of most of the coked substances, metals, and sulfur, and subsequent cracking of the resultant product on a zeolite containing catalysts with obtaining up to 54.5 wt % of motor fuels and 15-18 wt % of hydrogen-containing gas (HCG).

There has been studied the ability of gasifying Fe-oxide catalysts, kinetic regularities of coke and gas formation, the morphology of coke deposits, the catalyst lifetime.

There has been ascertained the possibility of using NiO (CuO) of cement containing catalysts in the process of refining fuel oil to produce components of motor fuels and HCG. It was found that when using NiO-cement catalysts the contents of the tar has decreased 5 times, metals – 10 times, asphaltenes are absent. The yield of light motor fuels reaches 72.62 wt % for raw materials.

There have been studied the improvement of ecological characteristic of catalytic cracking gasoline (CCG). It is shown that by mixing hydrotreated of light and heavy fractions of CCG on the balance of the sulfur content is reduced from 240 to 30 ppm without reducing the octane number.

There has been developed the adsorptive method of desulfurization of CCG using heterogeneous -Co and Mo-containing catalysts at temperatures of 300-350 °C, that allows to reduce the sulfur content from 240 to 12 ppm.

There have been studied the physicochemical and operational properties of the components of commercial gasoline and taking into account their production and technological capabilities of units existing at the Baku Oil Refinery named after Heydar Aliyev, there has been proposed the formulation for the production of high-octane gasolines of different brands with involving in their composition isopropyl alcohol and diisopropyl ether as the oxygenates.

Сдано в набор: 21.09.2015
Формат бумаги: 60×90 1/16
Тираж: 100 экземпляров



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

Əlyazma hüququnda

LYUDMİLA MUSAYEVNA MİRZƏYEVA

AĞIR NEFT QALIQLARININ TERMOOKSIDLƏŞDIRICI EMALI
PROSESİNDƏN MÜHƏRRİK YANACAQLARININ VƏ
HİDROGENTƏRKİBLİ QAZIN ALINMASI TEXNOLOGİYASININ
İSLƏNİB HAZIRLANMASI

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

texnika elmləri doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

Bakı – 2015