

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

---

*На правах рукописи*

**АЙГЮЛЬ НОВРУЗ ГЫЗЫ КАЗЫМОВА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ  
НА БАЗЕ БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА,  
РИФОРМИНГА И КОКСОВАНИЯ**

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

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по техническим наукам

**Баку – 2014**

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

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

**А.Д. Гусейнова**

**Научный консультант:**

академик Академии наук Азербайджана,

доктор технических наук, профессор

**М.И. Рустамов**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор,

заслуженный деятель науки

**М.Р. Байрамов**

доктор технических наук

**Г.А. Гусейнова**

Ведущая организация:

Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева

Защита состоится «13» июня 2014 г. в 13<sup>00</sup> 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: «07» мая 2014 года

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01.031

доктор химических наук, профессор

**М.Д. Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** От качества нефтяных моторных топлив зависят работоспособность техники и экологическое состояние окружающей среды, особенно в крупных мегаполисах. Поэтому во всех странах мира проблеме улучшения эксплуатационных и экологических свойств моторных топлив уделяется все большее внимание.

Концепция развития нефтеперерабатывающей промышленности Азербайджана предусматривает необходимым в качестве первоочередной задачи повысить глубину переработки нефти, разработать новые высокоэффективные и экологически чистые процессы и технологии для улучшения качества автомобильных бензинов с доведением их до уровня международных стандартов.

Для получения топлив, которые по своим экологическим характеристикам отвечали бы требованиям мировых стандартов, необходимо существенно снизить содержание серы, бензола, ароматических углеводородов в компонентах товарных бензинов, т.е. получить компоненты бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

Основными компонентами высокооктановых товарных бензинов являются риформаты и бензин каталитического крекинга (БКК). Бензины каталитического риформинга (БКР) характеризуются практически отсутствием содержания серы и олефинов. Однако имеют ряд существенных недостатков, таких как высокое содержание ароматических углеводородов (в том числе бензола) и утяжеленный фракционный состав, а также неблагоприятное распределение октановых характеристик по фракционному составу бензина риформинга.

Этот фактор определяет необходимость доведения качества риформата до уровня, позволяющего вовлекать его в состав товарного бензина без ухудшения качества последнего по современным спецификациям.

БКК характеризуется низким содержанием бензола и суммарной ароматики, благоприятным фракционным составом. Однако вовлечение БКК в товарный бензин приводит к ухудшению его характеристик по содержанию серы, в связи с чем требуется улучшение его качества.

В этой связи весьма актуально производство товарных бензинов, соответствующих международным нормам, на базе улучшенных фракций БКК, БКР, коксования, а также добавки оксигенатов.

**Цель работы.** Целью данной работы является решение важной

народно-хозяйственной проблемы получения высокооктановых автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами в соответствии с европейскими стандартами путем исследования, разработки научных основ и модернизации процессов каталитического крекинга (КК), риформинга, деструктивной гидроизомеризации и использования высокооктановой добавки оксигенатов к бензинам.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие научно-исследовательские задачи:

- исследование процесса деструктивной гидроизомеризации бензина прямой гонки (БПГ); получение риформата улучшенного фракционного состава с низким содержанием бензола;
- разработка технологии улучшения качества бензина коксования (БК); повышение октанового числа, снижение содержания олефиновых углеводородов;
- улучшение качества БКК, снижение содержания серы;
- улучшение качества бензина риформинга (БР); снижение содержания ароматических углеводородов, снижение содержания бензола;
- получение высокооктановых экологически чистых бензинов путем компаундирования БКК, риформинга улучшенного качества с добавкой оксигенатов.

**Научная новизна.** Впервые в республике показана возможность получения высокооктанового бензина, отвечающего требованиям Европейских спецификаций Евро-4 и Евро-5 путем компаундирования БКК, БКР улучшенного качества с добавкой оксигенатов.

Установлено, что разделение БКК на олефинсодержащую (н.к.-120 °С) и серосодержащую высококипящую (120 °С к.к.) фракции с последующей гидроочисткой последней и компаундированием гидрогенизата с первой фракцией позволило получить бензин с содержанием серы 0,002 % масс. и октановым числом 81,6 п. по м.м.

Исследован и впервые предложен процесс снижения ароматических углеводородов и бензола до 0,5 % масс. в БР путем деструктивной гидроизомеризации (фр. 85-185 °С) БПГ, разделение гидрогенизата на изокомпонент (фр. н.к.-85 °С) и фр. 85-185 °С с последующим риформингом фракции 85-185 °С и компаундированием риформата с фр. н.к.-85 °С.

Изучен процесс улучшения качества БК путем подачи его в верхнюю зону реактора КК на частично закоксованный катализатор.

Разработан процесс снижения содержания ароматических углеводородов и бензола до 1,0 % масс. в БР путем четкого фракционирования

ния сырья риформинга на фракции н.к.-85 °С и 85 °С-к.к., риформинг фракции 85 °С-к.к. проведен в мягких условиях с последующим компаундированием с фр. н.к.-85 °С и добавлением октаноповышающей добавки.

**Практическая ценность.** Результаты проведенных исследований позволяют в практической плоскости решать актуальные для республики задачи по получению высокооктанового бензина, отвечающего требованиям Европейских спецификаций Евро-4 и Евро-5.

Разработанную технологию можно внедрить на БНПЗ им. Г. Алиева на существующих установках КК, риформинга, коксования с незначительными дооборудованием последних.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ, из которых 7 статей и 6 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были заслушаны и обсуждены на республиканских и международных научно-технических конференциях и симпозиумах: VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии (Баку, 2012), Akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans (Bakı, 2008), Научной конференции докторантов национальной академии наук Азербайджана (май 2011 год), Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Каталитиз в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», г. Баку, 28-30 сентября, 2010 г., The 1<sup>th</sup> International Chemistry and Chemical Engineering Conference (2013, Baku).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 153 страницах, состоит из введения, трех глав, включающих 44 таблицы, 8 рисунков и списка литературы из 166 наименований.

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

**В первой главе** обобщены литературные данные, приведены основные способы получения компонентов современных автомобильных бензинов, изложен обзор существующих и перспективных требований к автомобильным бензинам с улучшенными экологическими свойствами, анализ которых показал необходимость уменьшения ароматических углеводородов, особенно бензола, серы и использования кислородосодержащих добавок (оксигенатов).

**Во второй главе** описывается методика определения физико-химических свойств сырья, продуктов реакции и используемых ката-

лизаторов, представлены схемы установок риформинга и крекинга.

**В третьей главе** диссертационной работы приведены и обсуждены результаты экспериментальных исследований по изучению процесса гидроочистки тяжелой фракции БКК с использованием катализатора АГКД-400БН, исследования деструктивной гидроизомеризации фракции (85-к.к.) БПГ с использованием цеолитсодержащего Ni-Al-Si-го катализатора, а также риформинга полученной фракции гидроизомеризата, выкипающей выше 85 °С.

Приведены и обсуждены экспериментальные результаты риформинга бензина (фр. 85-к.к.), выделенного четкой ректификацией, а также результаты улучшения качества БК.

В специальном разделе приводятся результаты по исследованию добавки оксигенатов к бензину, в качестве которой был взят ДИПЭ.

Изложены результаты исследований по компаундированию товарных бензинов, приготовленных на базе бензинов КК, риформинга, коксования улучшенного качества, легкой бензиновой фракции с оксигенатной добавкой ДИПЭ, отвечающих требованиям Евро-5.

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

Работа выполнена в соответствии с рабочей программой ИНХП НАНА 10/2006, регистрационный номер 0106Az00012.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Гидрообессеривание бензина каталитического крекинга**

БКК является одним из многотоннажных бензинов и основным поставщиком сернистых соединений в состав товарного бензина.

Для решения проблемы снижения сернистых соединений проводят гидроочистку БКК. Однако одновременно с гидрогенолизом сернистых соединений протекает реакция насыщения высокооктановых олефиновых углеводородов, что сопровождается значительным снижением ОЧ на 5-6 п по ММ и на 10-15 п. по И.М. С целью сохранения ОЧ БКК разделяли на две фракции: н.к.-120 °С и 120 °С-к.к. (табл. 1). Малосернистая низкокипящая фракция н.к.-120 °С характеризуется высоким содержанием высокооктановых олефиновых углеводородов. Высокосернистая тяжелая фракция 120 °С-к.к. содержит незначительное количество олефиновых углеводородов и высокое содержание сернистых соединений до 0,02 % масс. и должна быть подвергнута гидроочистке без снижения ОЧ.

Таблица 1

## Качество легкого и тяжелого БКК

Показатели	Легкий БКК, фр. н.к.-120 °С	Тяжелый БКК фр. 120 °С-к.к.
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	671	800-809
Фракционный состав, °С:		
н.к.	35	119
10 %	57	129
50 %	75	145
90 %	101	183
к.к.	127	201
Групповой углеводородный состав, % масс.:		
парафины	7,1	2,7
i-парафины	49,9	19,9
олефины	27,3	0
нафтенy	11,1	11,9
ароматика, в т.ч.	4,6	65,5
бензол	0,87	-
Молекулярный вес	80,5	120
Сера, % масс.	0,0040	0,02
ОЧ (по м.м.)	80,5	80,9

Получаемую тяжелую фракцию БКК, выкипающую в пределах 120 °С-к.к., подвергли гидрированию на промышленном катализаторе АГКД-400БН при давлении 3-3,5 МПа, температуре 310-350 °С, объемной скорости подачи сырья 1-3 ч<sup>-1</sup>.

Полученная при оптимальных условиях (Т = 340 °С, соотношение Н<sub>2</sub> : сырье – 350 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), гидроочищенная тяжелая бензиновая фракция (120 °С-к.к.) с содержанием серы 0,001 % смешивалась с легкой бензиновой фракцией КК с содержанием серы – 0,004 % в соотношении 1 : 1. При смешивании легкой фракции БКК с тяжелой фракцией в соотношении 1 : 1, содержание серы снизилось от 0,012 до 0,002 %.

При этом октановая характеристика полученной смеси незначительно повысилась (табл. 2).

Реализация процесса гидрообессеривания тяжелой бензиновой фракции КК на БНПЗ им. Г. Алиева на блоке гидроочистки 100 установки Г-43-107 в присутствии высокоактивного промышленного катализатора АГКД-400БН позволит обеспечить выработку автомобильного БКК с содержанием серы не более 0,002 %.

Таблица 2

Показатели качества смеси фр. н.к.-120 °С и гидроочищенной фр. 120 °С-к.к. БКК

Показатели	Смесь фр. н.к.-120°С БКК + гидроочищенная фр. 120 °С-к.к.
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	733
Фракционный состав, °С	
н.к.	39
10 % выкипает при температуре	55
50 % выкипает при температуре	118
90 % выкипает при температуре	191
к.к.	200
Выкипаемость, %	97
Групповой у/в состав, % масс.:	
олефиновые	12,0
парафиновые	5,7
i-парафины	42,1
ароматические	29,5
в том числе бензол	0,55
нафтеновые	10,7
Октановое число (по м.м.)	81,7
Молекулярный вес	93
Содержание серы, % масс.	0,002
Фактические смолы, мг/100 мл	4

Последующее смешение гидрооблагороженного БКК с мало-сернистыми компонентами – БР, изомеризатами и др. обеспечит требуемое содержание серы в товарном бензине (не более 0,001 % масс.) Евро-4.

## 2. Исследование процесса деструктивной гидроизомеризации прямогонной бензиновой фракции 85-185 °С

Исследован процесс деструктивной гидроизомеризации низкооктановых бензиновых фракций на разработанном цеолитсодержащем Ni-Al-Si-катализаторе с высокодисперсным распределением никеля.

В качестве сырья взята низкооктановая прямогонная бензиновая фракция 85-185 °С, с содержанием ароматических 14,06 % масс. и практическим отсутствием бензола.

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 200 см<sup>3</sup> при T = 340-400 °С, P = 6 МПа, V = 1 ч<sup>-1</sup>, отношении H<sub>2</sub> : сырье 1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.



Данные из табл. 3 показывают, что с повышением температуры до 380 °С выход изокомпонента фр. н.к.-85 °С достигает 32,2 % масс., затем несколько снижается; выход газообразных углеводородов растет непрерывно; отношение изо- : н- для углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> уменьшается.

Таблица 3

Влияние температуры на показатели процесса деструктивной гидроизомеризации фракции 85-185 °С

Показатели	Температура 360 °С			
	340	360	380	400
Выход углеводородов, % масс.				
газ (всего):	16,1	22,3	37,4	42,2
метан, этан	0	0,1	0,6	1,0
Пропан	4,4	6,0	14,0	17,2
Изобутан	8,9	11,7	15,9	16,0
н-бутан	2,8	4,5	6,9	8,0
Изокомпонент (н.к.-85 °С)				
Всего:	19,5	26,4	32,2	31,2
Изопентан	9,0	12,8	16,9	16,6
н-пентан	0,9	1,4	2,0	2,1
2,3 –диметилбутан + 2-метилпентан	3,9	4,6	4,8	4,9
3-метилпентан	1,3	2,7	3,0	2,9
н-гексан	0,7	1,0	1,3	1,4
2,4-диметилпентан	0,3	0,3	0,6	0,5
Метилциклопентан	3,4	3,6	3,5	2,7
Бензол	0	0	0,1	0,1
фракция > 85 °С	64,4	51,3	30,4	26,6
Соотношение изобутан : н-бутан	3,2	2,6	2,3	2,0
изопентан : н-пентан	10,0	9,1	8,5	7,9
изогексан : н-гексан	7,4	6,8	5,7	5,2
Октановое число изокомпонента (по м.м. в чистом виде)	86,5	86	86	85,5

Благодаря большому содержанию изопарафиновых углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> октановое число изокомпонента достигает 86-87 (по м.м. в чистом виде). Он может быть использован как высокооктановый компонент автомобильного бензина АИ-93. При оптимальных условиях (Т = 360 °С, Р = 6 МПа, V = 1 ч<sup>-1</sup>) наряду с изокомпонентом получается значительное количество углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (22,3 % масс.), из которых изобутан составляет – 12 % масс. Его можно использовать для производства МТБЭ.

### 3. Риформинг фракции 85-185 °С, выделенной из гидроизомеризата БПГ

В табл. 4 приведены материальный баланс и качественные показатели продукта, полученного при риформинге бензиновой фракции 85-185 °С (выделенного четкой ректификацией из гидроизомеризата) в температурном диапазоне от 475 °С до 520 °С при  $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ ;  $P = 0,8 \text{ МПа}$ . С повышением температуры увеличивается выход ароматических углеводородов и бензола от 69 до 86 и от 0,62 до 2,62 % масс. соответственно, поэтому оптимальной температурой выбрана 475 °С, при которой выход ароматических УВ и бензола является минимальным – 69 % и 0,62 % соответственно.

Таблица 4

Качество риформатов полученных при каталитическом риформинге (КР) фракции 85-180 °С

Показатели \ Температура, °С	475	500	520
Выход продуктов риформинга, % масс.			
стабильный риформат	88,5	85	78
водород	2,3	2,4	2,55
Качественные показатели риформата:			
плотность, 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	796	808	829
фракционный состав, °С			
н.к.	59	57	55
10 %	102	97	94
50 %	130	129	131
90 %	173	176	179
к.к.	208	211	218
Молекулярный вес	103	102	99
Углеводородный состав, % масс.:			
непредельные	0	0	0
ароматические, в том числе:	69	73,5	86
бензол	0,62	0,73	2,62
толуол	17,71	18,0	27,99
нафтены, в том числе:	2,88	2,45	1,27
C <sub>6</sub>	0,85	0,4	0,23
парафины (н-гексан)	27,27 (0,91)	23,65 (0,9)	12,73 (0,88)
Октановое число			
по ММ	85,5	89	95,5
по ИМ	95,5	99	101

Таким образом, для снижения содержания общей ароматики и бен-

зола до 0,5 % масс. в БР предлагается:

– проведение деструктивной гидроизомеризации прямогонной бензиновой фракции 85-185 °С и разделение гидроизомеризата на изокомпонент (фракция н.к.-85 °С) и фракцию 85-185 °С;

– проведение риформинга фракции 85-185 °С, полученной в процессе гидроизомеризации, при мягком режиме (475 °С) для избежания деметилирования высокомолекулярных ароматических углеводородов, приводящих к образованию бензола;

– получение высокооктанового бензина с содержанием бензола до 0,5 % масс. и ароматических углеводородов – 51 % масс. путем смешения полученного изокомпонента с БР в соотношении 25 : 75 (табл. 5).

Таблица 5

Показатели компаундирования высокооктанового бензина

Компоненты	Концент. комп., % масс.	Аром. у/в, % масс.	Бензол, % масс.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Октановое число	
					н.м.	м.м.
Риформат, (при 475 °С) фр. > 85° С	75	69	0,62	793	95,0	85,5
Изокомпонент фр. н.к.-85 °С	25,0	0	0	700		86,5
Компаунд	100	51,26	0,46	769,6	95,0	85,76

Разработанная технология может быть реализована на нефтеперерабатывающих предприятиях топливного профиля.

#### 4. Улучшение качества бензина риформинга

С целью снижения содержания бензола в составе БР, проведена четкая ректификация БПГ (н.к.-180 °С) с установки № 15 БНЗ им. Г. Алиева на фракции н.к.-85 °С и 85-180 °С, качественная характеристики которых приведены в табл. 6.

Анализ индивидуального углеводородного состава сырья (фр. 85-180 °С) процесса риформинга, выделенного четкой ректификацией на лабораторной установке (табл. 7) показывает, что содержание в нем бензолообразующих углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> составляет до 0,66 % масс. против 11,6-12,7 % масс. в сырье риформинга (85-180 °С), выделенного с промышленной установки. Отсюда видно, что на промышленной установке идет нечеткое разделение бензина н.к.-180 °С на фракции н.к.-85 и 85-к.к. и в легкую бензиновую фракцию н.к.-85° С не полностью переходят бензолообразующие углеводороды.

Выделенная четкой ректификацией тяжелая бензиновая фракция 85-180 °С, подвергалась КР (табл. 7) с целью выяснения влияния тем-

пературы (мягкий и жесткий режим) на основные показатели процесса (образования ароматических углеводородов и бензола).

Таблица 6

Характеристика фракций н.к.-180 °С, н.к.-85 °С, 85-180 °С БПГ

Показатели	н.к.-180 °С	н.к.-85 °С	85-180 °С
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	720	690	748
Фракционный состав, °С:			
н.к.	46	32	87
10 %	75	50	100
50 %	121	67	127
90 %	165	79	167
к.к.	194	87	190
Содержание в сырье, % об.:			
н.к.-85 °С	17 (16,5 % масс.)		
н.к.-90 °С	22 (21,4 % масс.)		
н.к.-95 °С	29,6 (28,7 % масс.)		
Средний молекулярный вес	97,43	79	112,04
УВ состав, % масс.:			
непредельные	0	0	0
ароматические, в т.ч.	10,92	3,0	14,07
бензол	0,778	3,0	0
толуол	1,936	0	3,59
нафтены, в т.ч.:	36,08	39,47	35,58
С <sub>6</sub>	8,02	35,2	0,66
С <sub>7</sub>	10,32	2	16,34
парафины, в т.ч.	53,0	57,53	50,35
С <sub>6</sub> (н-гексан)	(4,6)	(26,2)	(0)
Октановое число:			
м.м.	46,0	69,5	43
и.м.			49
С добавкой присадки		78,8	

До риформинга фракция 85-185 °С, выделенная четкой ректификацией, подвергалась гидроочистке на промышленном катализаторе АГКД-400БН (табл. 7) при давлении 3 МПа, температуре 280 °С, объемной скорости подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>, соотношении циркулирующего водородсодержащего газа и сырья – 350 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Процесс риформинга проведен при температурах 475, 490, 520 °С, давлении 0,8 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>, количестве циркулирующего водородсодержащего газа составило 1000 л/л сырья.

Как видно из табл. 7, содержание бензола в риформате, при мягком режиме (при T = 475 °С) составляет 0,6 % масс. против 6,7, полученном при использовании аналогичной фракции с промышленной

установки.

Таблица 7

Сравнение показателей КР фр. 85-185 °С, полученной четкой ректификацией на лабораторной установке, и КР фр. 85-185 °С с установки № 23 НПЗ им. Г. Алиева при одинаковых условиях ( $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$ ,  $P = 0,8 \text{ МПа}$ )

Показатели	Показатели КР, полученной четкой ректификацией на лабораторной установке			Показатели КР с установки № 23 НПЗ им. Г. Алиева		
	Температура, °С					
	475	490	520	475	490	520
Выход продуктов риформинга, % масс.:						
стабильного риформата	88	86	78	89	85,5	80
водорода	2,3	2,4	2,55	2,4	2,5	2,65
Характеристика риформата						
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	793	807	829	793	795	815
Фракционный состав, °С:						
н.к.	58	58	54	66	58	53
10 %	103	99	95	82	79	78
50 %	129	128	130	124	124	125
90 %	170	175	180	171	169	165
к.к.	209	210	220	212	210	220
Средний молекулярный вес	102,64	102	99	96,2	95	94
Углеводородный состав, % масс.:						
непредельные	0	0	0	0	0	0
ароматические, в т.ч.:	68,5	74,0	86,9	69,85	76	85,8
бензол	0,6	0,75	2,6	6,7	8,0	9,26
толуол	17,71	16,38	27,99	18,35	21,5	25,06
нафтены, в т.ч.:	2,9	2,5	0,77	1,81	1,7	0,62
С <sub>6</sub>	0,85	0,4	0,23	0,66	0,31	0,195
парафины	28,6	23,5	12,33	28,34	22,3	13,58
(н-гексан)	(0,91)	(0,9)	(0,88)	(2,74)	(19)	(1,42)
Октановое число:						
м.м.	86,5	87,5	95	86	88	94,4
и.м.	95,5	97	101	96	98	100

В процессе КР высокое октановое число риформата получается благодаря высокому содержанию ароматических углеводородов (около 70 %) при допустимой пока норме до 40 %.

Так как на НПЗ им. Г. Алиева нет установки изомеризации и алкилирования, то с целью достижения равномерного распределения ОЧ по фракциям, снижения ароматических углеводородов в БР, а также для сохранения октан-тонн бензинового фонда НПЗ, выделенную

легкую бензиновую фракцию н.к.-85 °С предлагается применять в качестве компонента в риформат после добавления октаноповышающих малотоксичных присадок, при этом ОЧ фр. н.к.-85 °С повышается от 69,5 до 79 п. по ММ.

Таким образом, на основе риформата и легкой бензиновой фракции н.к.-85 °С для снижения содержания общей ароматики, бензола, а также для повышения равномерности распределения октанового числа по фракциям в товарном бензине АИ-95 нами предлагается:

- четкое фракционирование сырья риформинга с выводом легкой фракции (фр. н.к.-85 °С), содержащей бензолообразующие углеводороды;

- проведение риформинга при более низкой температуре (мягкий режим) для избежания дегидроциклизации парафинов и деметилирования высокомолекулярных ароматических углеводородов, приводящих к образованию бензола;

- введение в риформат легкой бензиновой фракции (фр. н.к.-85 °С) с добавкой малотоксичной октаноповышающей присадки.

Ниже приведен компонентный состав бензина АИ-95 с вовлечением фр. н.к.-85 °С, присадки и БР (табл. 8).

Таблица 8

Результаты компаундирования бензинов

Наименование	% масс. от количества производимого продукта	Ароматические углеводороды, %	Бензол, %	Октановое число	
				и.м	м.м.
Фр. н.к.-85 °С с присадкой	20	3,0	3,0		79
БКР	80	68,5	0,6	95,5	86,5
компаунд	100	55,0	1,08	95,0	85,0

При этом содержание общей ароматики и бензола составляет 55,0 и 1,08 %, что соответствует требованиям Евро-стандарта.

## 5. Облагораживания БК

Основными параметрами, снижающими моторные характеристики БК, являются высокое содержание линейных олефинов.

В результате дальнейших проведенных экспериментов по облагораживанию БК было установлено, что переработка БК на частично закоксованном катализаторе КК в реакторе КК обеспечивает его эффективную переработку, не затрагивая при этом основные режимные параметры КК вакуумного газойля (ВГ).

Исходя из чего, предлагается подача БК на частично закоксован-

ный катализатор в верхнюю зону реактора при КК ВГ.

Анализ показал, что при подаче БК вверх реактора до 5 % масс., в пересчете на ВГ при одинаковых условиях выход БКК увеличивается до 8,5 % масс., то есть наблюдается увеличение выхода БКК от ВГ.

Качественные показатели БКК при подаче вверх реактора БК представлены в табл. 9.

Таблица 9

Качественные показатели БКК с подачей БК вверх реактора

Наименование показателей	Ст. бензин	
	490 °С	510°С
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	723,8	740
Фракционный состав, % об.		
н.к., °С	32	31
10 %	47	46
50 %	102	104
90 %	185	187
к.к., °С	199	198
Перегнано всего. % об.	97	98
Содержание серы, % масс.	0,044	0,03
Йодное число, г J/100 мл сырья	46	44
Групповой у/в состав, % масс.		
непредельные	18,5	17,0
ароматические	24,5	27,7
в том числе бензол	0,5	0,6
нафтеновые	9,7	8,3
парафиновые	2,5	3,0
i-парафиновые	44,8	44,0
Октановое число	82,5	83

По качественным показателям полученный БКК идентичен такому при КК ВГ. При этом содержание непредельных уменьшается почти в двое, что приводит к улучшению стабильности.

Таким образом, подача БК в верх реактора КК способствует улучшению стабильности и значительному (до 8,5 % масс.) увеличению выхода БКК с одновременным повышением ОЧ на 3 п. М.М (ОЧ 83 п. М.М).

## **6. Диизопропиловый эфир как перспективная оксигенатная добавка для производства высокооктановых бензинов**

В качестве добавки был использован диизопропиловый эфир с ОЧ ОЧ 95-96 п. М.М. в составе топливной композиции на базе БКК, БР улучшенного качества с добавлением фр. н.к.-85 °С БПГ в количестве 5, 10, 15 % масс. (табл. 10). Прирост ОЧ (Δ М.М.) при добавлении 5,

10, 15 % масс. добавки составляет 1-3 пункта.

Таблица 10

Результаты испытаний образцов топливной композиции, содержащих ДИПЭ

Показатели	Исходный бензин	Концентрация ДИПЭ в составе образцов топливной композиции, % масс.		
		5	10	15
по м.м.	82,0	83,0	84,2	85,2
по и.м.	92,0	93,0	94,0	95,0

## 7. Получение высокооктанового экологически чистого бензина

Несмотря на то, что азербайджанские нефти являются малосернистыми и высококачественными, в настоящее время выпускаемые бензины АИ-92, АИ-95 по качеству значительно уступают мировым стандартам (табл. 11).

Таблица 11

Характеристика бензинов А-80, АИ-92, АИ-95, выпускаемых на НПЗ им. Г. Алиева

Название показателей	Марка бензина		
	А-80	АИ-92	АИ-95
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	760	773	785
Фракционный состав, °С			
н.к.	38	41	37
10 %	63	68	72
50 %	105	110	114
90 %	180	187	190
к.к.	202	206	206
Углеводородный состав, % масс.			
н-парафиновые	19,2	6,0	6,6
изо-парафиновые	40,8	33,6	26,0
олефиновые	4,7	10,1	3,7
нафтеновые	13,5	8,1	6,2
ароматические	21,8	42,2	57,5
в том числе бензол	1,57	1,70	3,2
Содержание серы, % масс.	0,03	0,03	0,025

Так как в составе вышеприведенных бензинов содержание токсичных компонентов – серы и бензола не соответствует стандартам Евро-4 и -5, то нами были проведены исследования по получению экологически чистых компонентов бензинов и разработана рецептура приготовления товарных бензинов.

В качестве компонентов товарного бензина были использованы: низкооктановая фр. н.к.-85 °С БПГ, с добавкой октаноповышающей



присадки, увеличивающей ОЧ от 66 до 78 п. М.М.; риформат мягкого режима после четкой ректификации БПГ, содержащий 0,64 % бензола; БКК с подачей БК вверх реактора с ОЧ 83 М.М.

На основе выше представленных бензиновых фракций разработана рецептура товарных бензинов с вовлечением в их состав кислородсодержащих соединений – диизопропилового эфира, удовлетворяющая требованиям Евро-3, Евро-4 и Евро-5.

Рецептуры компаундирования и характеристика товарных бензинов АИ-95 приведены в табл. 12.

Таблица 12

Состав и характеристика полученных товарных бензинов АИ-95

Образцы	Исх. октановое число по м.м.	Количество, % масс.	Расчетное октановое число	Содержание в компонентах, % масс.		Содержание в компаунде, % масс.	
				Ар. у/в	Бензол	Ар. у/в	Бензол
<b>Рецептура 1</b>							
<i>Бензин риформинга</i>	86,5	30	84,75	68,5	0,64	33,46	0,9
БКК с подачей БК вверх реактора	83	45		27,7	0,6		
Фр. н.к.-85 °С с октаноповышающей присадкой	78	15		3	3		
Диизопропиловый эфир	96	10		0	0		
<b>Рецептура 2</b>							
<i>Бензин риформинга</i>	85,5	40	85,9	68,5	0,64	37,3	0,75
БКК с подачей БК вверх реактора	83	35		27,7	0,6		
Диизопропиловый эфир	96	15		0	0		
Фр. н.к.-85 °С с октаноповышающей присадкой	79	10		3	3		
<b>Рецептура 3</b>							
<i>Бензин риформинга</i>	85,5	35	85,5	68,5	0,64	35,35	0,76
БКК с подачей БК вверх реактора	83	40		27,7	0,6		
<i>Диизопропиловый эфир</i>	96	15		0	0		
Фр. н.к.-85 °С с октаноповышающей присадкой	78	10		3	3		

В табл. 12 приведены три варианта рецептуры смешения компонентов для получения товарного автомобильного бензина с ОЧ 95 п.И.М.

Для полученных вариантов рецептур рассчитано допустимое содержание ароматических углеводородов и бензола, которое позволит получить товарный автомобильный бензин класса 3 (максимальное содержание ароматических углеводородов и бензола составляет соответственно до 35 и 1,0 % об.) с ОЧ 95 п.И.М.

Во всех компаунд-бензинах содержание серы не превышает 10 ppm.

Проведенные исследования компаундов товарных бензинов подтверждают возможность организации производства товарных бензинов с улучшенными экологическими свойствами, отвечающих перспективным требованиям, предъявляемых к моторным топливам.

Из состава товарных бензинов исключен низкокачественный БК, так как он подается вверх реактора КК с получением высокооктанового бензина.

Не снижая ресурсы общего бензинового фонда и с увеличением среднего октанового числа всего объема бензинового фонда завода (что позволяет увеличить октан-тонны общего бензинового фонда при работе всех установок), составлены компаунды и выданы рекомендации для производства товарного автомобильного бензинов, отвечающих Евростандартам с содержанием бензола не более 1 % масс. и серы не более 10 ppm и низким содержанием общей ароматики в пределах 33,4-37,3 %.

## ВЫВОДЫ

1. Результаты исследований по обессериванию БКК показали возможность получения бензина с содержанием серы 0,002 % и октановым числом 81,6 п. по м.м. в чистом виде путем гидроочистки фракции бензина > 120 °С с высоким содержанием серы и компаундирования гидрогенизата с фракцией < 120 °С.
2. Установлено снижение содержание ароматических углеводородов до 51 % и бензола до 0,5 % в БР путем деструктивной гидроизомеризации (фр. 85-185 °С) БПГ, разделения гидроизомеризата на изокомпонент (фр.н.к.-85 °С) и фр. > 85 °С, с последующим смешением риформата с изокомпонентом.
3. Для улучшения качества БК и расширения ресурсов сырья с целью получения экологически чистых высокооктановых бензинов было предложено подавать БК в верхнюю зону реактора КК на частично закоксованный катализатор.
4. Установлено снижение содержания ароматических углеводородов до 55 % и бензола до 1,0 % в БР путем четкого фракционирования сырья риформинга на фракции н.к.-85 °С и 85-185 °С, риформинга фракции 85-185 °С при мягких условиях (475 °С) с последующим смешением фракции н.к.-85 °С риформата с октаноповышающей присадкой.
5. В результате проведенных научно-исследовательских работ показано улучшение качества БКК, риформинга, коксования и лег-

кой бензиновой фракции н.к.-85 °С, что обеспечило производство товарных бензинов с улучшенными экологическими показателями, отвечающими перспективным требованиям к моторным топливам. Для улучшения эксплуатационных свойств в полученные автомобильные бензины дополнительно введен оксигенат ДИПЭ.

6. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований на базе БКК гидроочищенного ВГ жесткого режима с подачей бензина коксования вверх реактора, четкой ректификацией сырья (БПГ) на фракции н.к.-85 °С и 85-185 °С с последующим риформингом фр. 85 - 185°С и добавлением октаноповышающей присадки и оксигената (ДИПЭ) составлены компаунды и решена важнейшая научно-техническая проблема увеличения выхода бензина с улучшенными экологическими показателями, удовлетворяющая требованиям Евро-4 и Евро-5.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:**

1. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Казимова А.Н. Получение бензина и дизельного топлива, отвечающих экологическим требованиям, путем процесса гидроочистки / Akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans, Bakı, 2008, с. 184-185
2. Рустамов М.И., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Абад-заде Х.И., Казимова А.Н. Очистка смеси тяжелого бензина каталитического крекинга с дизельной фракцией от серы путем гидрогенизации // Азербайджанское нефтяное хозяйство (АНХ), № 10, Баку, 2009 г., с. 28-33
3. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Гасымова З.А., Мухтарова Г.С., Казимова А.Н. Новое решение проблемы снижения содержания бензола в риформате до 0,5 % масс. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, № 3 (43), с. 219-224
4. Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Казимова А.Н., Гусейнова Р.И. Деструктивная гидроизомеризация вторичных бензиновых фракций на бифункциональном катализаторе / Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку, 2010, с. 239-240

5. Казимова А.Н. Деструктивная гидроизомеризация бензина прямой перегонки / Материалы научной конференции докторантов национальной академии наук Азербайджана, 2011, Баку, с. 68-70
6. Гусейнова А.Д., Рустамов М.И., Абад-заде Х.И., Казимова А.Н. Получение высококачественного автомобильного бензина на базе смеси бензина коксования // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, № 1(49). с. 74-79
7. Абад-заде Х.И., Гасымова З.А., Мухтарова Г.С., Казимова А.Н. Деструктивная гидроизомеризация – способ снижения содержания бензола в товарном бензине // Химия и технология топлив и масел, 2012, № 2, с. 31-33
8. Рустамов М.И., Гусейнова А. Дж., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Казимова А.Н. Пути снижения содержания бензола в составе бензина риформинга / VIII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, 2012, с. 12
9. Исмаилов Э.А., Ибрагимов Р.Г., Абад-заде Х.И., Казимова А.Н., Рустамов М.И. Диизопропиловый эфир как перспективная оксигенатная добавка для производства высокооктановых бензинов // Journal of Qafqaz University, 2013, Volume 1, № 1, p. 63-68
10. Гусейнова И.С., Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Гусейнова А.Д., Казимова А.Н., Алиева Н.Р., Рустамов М.И. Получение автомобильного бензина перспективного качества / The 1<sup>th</sup> International Chemistry and Chemical Engineering Conference, Baku, 2013, p. 683-686
11. Абад-заде Х.И., Ибрагимов Р.Г., Казимова А.Н. Влияние фракционного состава вакуумного отгона в процессе легкого гидрокрекинга на качество полученного дизельного топлива / The 1<sup>th</sup> International Chemistry and Chemical Engineering Conference, 2013, Baku, p. 687-689
12. Исмаилов Э.А., Ибрагимов Р.Г., Абад-заде Х.И., Казимова А.Н. Получение экологически чистого автомобильного бензина // Азербайджанское нефтяное хозяйство 2014, № 3, с. 51-57
13. Абад-заде Х.И., Керимова А.Н., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х. Облагораживание бензина коксования / VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии посвященная 80-летию Института Нефтехимических Процессов им. Ю. Мамедалиева, 2009, с. 84-86

## **Aygül Novruz qızı Kazımova**

Katalitik krekinq, riforminq və kokslaşma proseslərindən alınan benzinlərdən ekoloji təmiz avtomobil benzinlərinin alınma texnologiyasının tədqiqi

### **XÜLASƏ**

Əmtəə benzinin komponentlərinin katalitik krekinq, riforminq və kokslaşma benzinləri ekoloji xarakteristikasının yaxşılaşdırılması üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. Katalitik krekinq benzini tərkibində kükürdün miqdarını azaltmaq məqsədi ilə olefintərkiibli (ş.b.-120 °C) fraksiyaya və ağır (> 120 °C) yəni kükürdün əksər hissəsi toplanmış, fraksiyaya ayrılmışdır. Ağır fraksiyanın 310 – 350 °C temperaturda və 3-3,5 MPa təzyiqdə hidrotəmizlənməsi aparılmış və kükürdün miqdarı 0,002 %-ə qədər azalmışdır.

Riforminq benzininin tərkibində aromatik karbohidrogenlərin və benzolun miqdarını azaltmaq üçün riforminqin xammalı – birbaşa distillə benzininin 85-185 °C fraksiyasının destruktiv hidroizomerləşməsi aparılmışdır. Alınan hidroizomerizat mülayim şəraitdə (475 °C) riforminqə uğradılmış və bu zaman benzolun və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı uyğun olaraq 0,5 % və 51 %-ə qədər azalmışdır.

Benzolun və aromatik karbohidrogenlərin miqdarına uyğun olaraq 1 %-ə və 55 %-ə qədər azaltmağın yollarından biri birbaşa distillə benzinini dəqiq fraksiyalaşdırıb, sonradan onun 85-180 °C fraksiyasını mülayim şəraitdə riforminqə uğratmaqdan ibarətdir.

Katalitik krekinq xammalının ehtiyatını genişləndirmək və kokslaşma benzinin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün kokslaşma benzinini katalitik krekinq reaktorunun yuxarı hissəsindən vermək tövsiyə olunur, bu zaman oktən ədədi 1,5-2ədəd və benzinin çıxımı isə 8,5 % artır.

Aparılan tədqiqatların əsasında yumşaq rejimdə dəqiq rektifikasiya olunmuş riforminq benzini, reaktorun yuxarı hissəsindən kokslaşma benzini verdikdə alınan katalitik krekinq benzini, birbaşa distillə benzininin q.b.-85 °C fraksiyası əsasında oktanyüksəldici aşqar və “Sintezkauçuk” İB-də (Sumqayıt şəhəri) yerli xammal əsasında istehsal olunan DİPE qatmaqla əmtəə benzininin resepturası tövsiyə olunur.

## **Aygul Novruz Kazimova**

Investigation of the obtaining technology of the ecological clean automobile gazolines on the base of gazolines of the processes catalytic cracking, reforming and coking.

### **SUMMARY**

The investigations have been conducted on improving of the ecological characteristic components of marketable gasoline: gasoline of catalytic cracking, reforming and coking.

On purpose of reducing BKK sulfur content had been separated to the olefin-containing fraction (b.b.-120 °C) and heavy fraction (> 120 °C) in which concentrated the large amount of the total sulfur in content. Has been hydrotreated the heavy fraction in 310-350 °C and pressure of 3-3,5 MPa, sulfur content reduced to 0,002 %.

For reducing content of aromatic hydrocarbons and benzene in BP were conducted destructive hydroisomerization of reforming feedstock – fraction 85-185 °C straight distilled gasoline with the subsequent reforming of feedstock in mild mode (475 °C), content of benzene and aromatic hydrocarbons accordingly reduced to 0,5 % and 55 %.

The one of the ways of accordingly reducing of benzene and aromatic hydrocarbons content to 1,0 % and to 55 % is also the well-defined fractionation of straight distilled gasoline with the subsequent reforming fr. 85-180 °C in mild mode.

For expansion of feedstock resources of catalytic cracking and improvement of quality of coking gasoline are recommended to supply of coking gasoline to the top of the reactor of catalytic cracking, at the same time observed increase of ON to 1,5-2 p.

On the basis of conducted investigations are recommended the composition of marketable gasoline on the base of reforming gasoline with well-defined rectification in mild mode, CCG (catalytic cracking gasoline) with the yield of coking gasoline of the top of the reactor, gasoline fr. b.b.-85 °C with addition octane-increasing additives and DIPE on the base of feedstock of local production of PA “Sintezkauchuk” (Sumqait city).



Сдано в набор: 05.05.2014  
Формат бумаги: 60×90 1/16  
Тираж: 100 экземпляров

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

---

*Əlyazma hüququnda*

**AYGÜL NOVRUZ QIZI KAZIMOVA**

**KATALİTİK KREKİNG, RİFORMİNG VƏ KOKSLAŞMA**  
**PROSESLƏRİNDƏN ALINAN BENZİNLƏRDƏN EKOLOJİ TƏMİZ**  
**AVTOMOBİL BENZİNLƏRİNİN ALINMA TEXNOLOGİYASININ**  
**TƏDQIQI**

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

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almağ üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

**Bakı – 2014**