

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

---

*На правах рукописи*

**ИРАДА АРИФ ГЫЗЫ ХАЛАФОВА**

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И СМЕСИ ЕГО  
С МАЗУТОМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

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 Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии и Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

**А.Д. Гусейнова**

**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 «18» апреля 2014 г. в 10<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: «12» марта 2014 года

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01.031

**М.Д. Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одной из основных задач мировой нефтепереработки является организация многотоннажного производства высококачественных экологически безопасных автомобильных бензинов.

Современный этап развития нефтеперерабатывающей промышленности характеризуется увеличивающимся дефицитом традиционных сырьевых ресурсов, увеличением доли высоковязких и высокозастывающих нефтей в общем объеме добываемой нефти и ростом потребления светлых нефтепродуктов. В этой связи становится очевидным является необходимость углубления переработки нефти путем вовлечения в переработку тяжелых нефтяных остатков для получения моторных топлив.

Базовым процессом получения светлых моторных топлив является процесс каталитического крекинга (КК). В последнее время проводятся многочисленные исследования по интенсификации этого процесса с целью увеличения выхода и улучшения качества получаемых нефтепродуктов. Интенсификация процесса КК ведется как в направлении усовершенствования самой его технологии, так и разработки и внедрения новых катализаторов, проявляющих высокую активность, селективность и стабильность.

Известны способы химического и физического воздействия на процесс КК с целью его интенсификации и повышения выхода целевых продуктов.

В последние годы усилился интерес к малоэнергетическим физическим воздействиям на вещество, позволяющим перестраивать его структуру. В качестве внешних воздействий, влияющих на структуру веществ, в том числе и нефтяных дисперсных систем, могут быть использованы различные варианты электрических, магнитных, вибрационных и т.п. полей. При этом сравнительно легко достигаются эффекты, обусловленные изменением надмолекулярной структуры веществ. Использование этих воздействий позволяет, например, разрушить за небольшой промежуток времени имеющиеся в системе нефтяные ассоциаты и поддерживать это состояние системы в течение длительного времени.

В связи с этим большой интерес представляет применение в процессе КК предварительной магнитной обработки сырья – вакуумного газойля (ВГ), выделенного из азербайджанских нефтей, его смесей с мазутом, и самих катализаторов процесса, выявление воздействия

магнитного поля (МП) на структурные особенности катализатора, размеры частиц исходного сырья, их реологические и парамагнитные характеристики и, следовательно, на выход и качество целевых продуктов.

**Цель работы.** Основной целью диссертационной работы является интенсификация процесса КК путем воздействия на сырьё и катализатор постоянным магнитным полем.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

– изучение воздействия МП на структурные особенности катализатора и состояние тяжелого нефтяного сырья (ТНС) – мазута и его смесей с ВГ.

– изучение влияния МП на основные показатели процесса крекинга ВГ и его смесей с мазутом и на выход и качество целевых продуктов.

– изучение влияния МП с индукцией 0,25-0,30 Тл на дисперсные и парамагнитные характеристики мазута и его смесей с ВГ;

– изучение гидродинамики микросферического промышленного катализатора Омникат-210П, под воздействием постоянного МП;

– изучение влияния МП на процесс КК:

а) с предварительной магнитной обработки катализатора;

б) с предварительной магнитной обработки сырья КК-смеси ВГ и мазута;

с) с совместной предварительной магнитной обработки и катализатора, и сырья.

Также были проведены исследования для определения оптимального соотношения компонентов смесового сырья (ВГ + мазут) с целью получения максимального выхода топливных фракций.

**Научная новизна работы.** Исследовано влияние воздействия постоянного МП в стационарном режиме на дисперсные и магнитные характеристики сырья – смеси ВГ с мазутом. Впервые:

– изучено влияние МП на гидродинамику псевдооживленного слоя мелкодисперсного катализатора крекинга.

– изучен процесс КК ВГ с предварительной магнитной обработкой как катализатора, так и сырья;

– установлено, что магнитная обработка катализатора в процессе крекинга чистого ВГ позволяет увеличить выход светлых нефтепродуктов на 10,5 %, а в процессе крекинга смесового сырья (ВГ + 10 % мазута) – на 17,7 %;

– показано, что при увеличении концентрации мазута в смеси до 20 % наибольший эффект достигается в случае обработки магнитным

полем только сырья.

– установлено, что проведение процесса КК с предварительной обработкой магнитным полем сырья, катализатора и при их совместной обработке приводит к значительному различию по выходам и качеству получаемых нефтепродуктов.

– изучено влияние МП на конверсию сырья, выход и качество получаемых продуктов. Определены оптимальные параметры проведения процесса при воздействии постоянного МП.

– установлено, что образцы катализаторов, подвергнутые воздействию МП в течение 24 часов, заметно изменяют углеводородный состав продуктов процесса КК ВГ с мазутом, благодаря высокой дисперсности каталитически активных фаз и содержанию большей части каталитически активного элемента – железа (68,1 %) на поверхности и в приповерхностных слоях образцов катализатора.

**Практическая ценность работы.** Разработан процесс КК ВГ, позволяющий дополнительно получать светлые нефтепродукты путем воздействия постоянного МП как на ВГ и на его смеси с мазутом. Это позволяет увеличить глубину переработки нефти. Результаты исследования КК смеси ВГ с мазутом в МП могут быть заложены в основу технологии получения высококачественных моторных топлив.

Практическая ценность заключается в расширении ресурсов сырья КК за счет вовлечения в переработку тяжелого нефтяного сырья. Магнитная обработка утяжеленного сырья рекомендуется как эффективный технологический приём для регулирования его реологических свойств и как способ его подготовки к дальнейшей переработке.

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: XVIII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» г. Казань, 2011; XV Республиканской научной конференции докторантов и молодых ученых, г. Баку, 2011; University of Glasgow between the 28th August and the 2nd September 2011; «Azərikimya» İB-nin təşkilatçılığı ilə gənc kimyaçıların elmi konfransı, 06.10.2011-ci il (III yer təltif olunur); Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии Баку-2012; 1<sup>st</sup> International Chemistry and Chemical Engineering Conference 17-21 april 2013, Baku Azerbaijan; XVII Республиканской научной конференции докторантов и молодых ученых, г. Баку, 2013.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 трудов, в том числе 12 статей и 5 тезисов докладов.

**Структура и объём работы.** Диссертация изложена на 154 стра-

нице, состоит из списка условных сокращений, введения, 7 глав, включающих 54 таблиц, 35 рисунков и списка литературы из 149 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность и области применения разработанной технологии.

В главе I представлен литературный обзор по процессам, углубляющим переработку нефти. Отмечена ключевая роль процесса КК в производстве высококачественных моторных топлив. Рассмотрены основные пути интенсификации процесса КК как путём совершенствования катализаторов, введением различных активирующих добавок, так и физическим воздействием на сырьё и катализаторы с использованием различных вариантов электрических, магнитных, вибрационных и т.п. полей. Показаны особенности воздействия постоянного МП на сырьё и катализаторы процесса КК.

В главе II представлена методика исследований, даны характеристики сырья и катализаторов, схемы и методика проведения исследований на лабораторных и пилотных установках.

В главе III методами динамического рассеяния света (ДРС) и УФ-спектроскопии изучено влияние МП на физическое состояние и дисперсность утяжеленного нефтяного сырья (смесь ВГ и мазута) и показано, что воздействие МП на растворы нефтяного сырья в н-гексане приводит к диспергированию частиц до 1,2 нм, и это состояние системы стабильно во времени. С использованием этих методов в сочетании с методом ЭПР-спектроскопии выявлен механизм воздействия МП на дисперсность и магнетизм нефтяного сырья.

В главе IV приведены результаты исследования влияния МП на гидродинамику кипящего слоя образцов промышленного цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П. Показано, что обработка МП образцов катализатора приводит к образованию равномерного псевдооживленного слоя при меньшем расходе псевдооживляющего агента, и способствует более эффективному перемешиванию частиц сырья и, как следствие, повышению выхода продуктов реакции.

В главе V исследовано влияние МП непосредственно на процесс КК как чистого ВГ, так и его смесей с мазутом. Отмечено, что выход бензиновой и дизельной фракций зависит от совместной или отдельной обработки МП сырья и катализатора. Наилучшие результаты получены при обработке МП только катализатора, при этом выход светлых фракций увеличивался на 17,7 % масс. при переработке смеси ВГ

с мазутом.

В главах VI, VII изучены основные физико-химические, эксплуатационные характеристики полученных компонентов моторных топлив с целью получения экологически безопасных автомобильных бензинов.

Диссертация завершается выводами, в которых резюмированы основные результаты исследований, и списком цитированной литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Изучение влияния МП на тяжелое нефтяное сырье

Изучено воздействие МП напряженностью 0,25-0,30 Тл на дисперсность и строение тяжелого нефтяного сырья – ВГ и его смесей с мазутом методами ДРС и УФ-спектроскопии. Полученные данные сведены в табл. 1 и представлены в виде графиков зависимости значений распределения по плотности  $q(J)$  и диаметра частиц от состава нефтяного сырья (рис. 1, 2).

Для растворов мазута в н-гексане определено, что размер частиц и распределение их по плотности  $q(J)$  заметно изменяется при воздействии МП. В толуольных растворах исходного мазута до и после магнитного воздействия размер частиц не превышал 1,3 нм. Было показано, что в образцах смеси ВГ с мазутом (95 : 5) без магнитного воздействия размер определяемых частиц колеблется от 36,9 до 5541,7 нм.

Таблица 1

Размер частиц для исходных (-) и прошедших магнитную обработку (+) образцов мазута и его смесей с ВГ в растворах гексана и толуола

Название	Median, nm	Mode, nm	Geo mean, nm	Geo var., nm <sup>2</sup>	Dif. Coef., m <sup>2</sup> /s	q, %
Мазут (-) : гексан	639,5	624,7	740,5	1,17	$2,12 \cdot 10^{-12}$	25
Мазут (-) : толуол	1,3	1,1	1,4	1,05	$1,21 \cdot 10^{-9}$	30
Мазут (+) : гексан	474,3	472,9	575,4	1,3179	$2,89 \cdot 10^{-12}$	16
Мазут (+) : толуол	1,3	1,1	1,4	1,05	$1,21 \cdot 10^{-9}$	55
ВГ + мазут (-) : гексан	37,7	36,9	38,6	1,07	$3,59 \cdot 10^{-11}$	30
ВГ + мазут (-) : гексан, через 10 мин.	5541,7	«—»	5540,0	1,00	$2,45 \cdot 10^{-13}$	110
ВГ + мазут (+) : гексан, через 30 мин.	1,1	1,1	1,2	1,004	$1,20 \cdot 10^{-9}$	55

Магнитное воздействие на сырье приводит к диспергированию частиц до 1,2 нм и это состояние системы стабильно во времени. УФ исследования показали, что наблюдаемые в спектре полосы характер-

ны для  $\pi$ - $\pi$  переходов в структуре асфальтенов, а изменения в образцах, подвергнутых магнитному воздействию (сдвиг в длинноволновую сторону), обусловлены дроблением кластеров асфальтеновых структур.

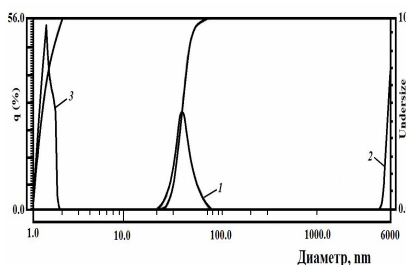


Рис. 1. Спектры динамического рассеяния света для образцов ВГ с мазутом (95:5) в гексане: 1 – исходный, 2 – исходный через 10 минут, 3 – образцы, прошедшие магнитную обработку

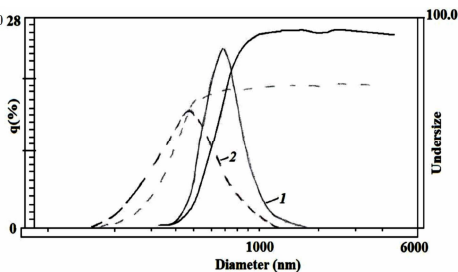


Рис. 2. Спектр динамического рассеяния света растворов мазута в гексане: 1 – исходный, 2 – прошедший магнитную обработку 0,25-0,30 Тл в течение 24 часов

Для установления механизма влияния МП на магнитное состояние катализатора и реакционной смеси использовали метод ЭПР-спектроскопии. Магнитно-резонансные характеристики наблюдаемых сигналов ЭПР приведены в табл. 2.

В исходных образцах сигнал ЭПР не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии асфальтеновых и асфальтеноподобных структур. В образце исходный продукт + мазут регистрируется довольно сильный сигнал от органических парамагнитных центров (ПМЦ), параметры которых свидетельствуют, что он обусловлен в основном углеводородными ароматическими структурами полисопряжения. Введение в исходный продукт 15-20 % мазута приводит к повышению концентрации органических ПМЦ.

При этом наблюдается и некоторое повышение регистрируемой интенсивности спектра ионов ванадила (в пересчете на мазут). Таким образом, данные ЭПР свидетельствуют, что при добавлении мазута к ВГ имеет место межмолекулярное взаимодействие его с исходным, неотработанным продуктом, приводящее к образованию надмолекулярных ассоциатов больших размеров.



Таблица 2

## Магнитно-резонансные характеристики исследованных образцов смесей газойля и мазута

Процентное соотношение компонентов «газойль/мазут»	Органический радикал						VO <sup>2+</sup>			
	$\Delta H$ (0,1 мВт)	$\Delta H$ (100 мВт)	g (0,1 мВт)	g (100 мВт)	I, $\times 10^{17}$ , спин/г	A/A <sub>0</sub>	$\Delta H$ (0,1 мВт)	$\Delta H$ (100 мВт)	I, $\times 10^{17}$ , спин/г	A/A <sub>0</sub>
100/0	Сигнал отсутствует									
95/5	7,5	7,8	2,0030	2,0031	4,8	4,4	9,6	10,5	0,55	8,8
85/15	7,5	7,8	2,0030	2,0032	9,7	4,2	9,6	10,5	1,1	9,8
0/100	7,2	7,3	2,0029	2,0032	17,0	5,3	9,9	11,3	5,1	13,9
После магнитной обработки										
95/5	7,4	7,9	2,0030	2,0032	18,8	5,3	9,8	10,7	3,1	10,7
85/15	7,4	7,9	2,0029	2,0032	20,0	5,1	10,9	10,7	4,4	15,2
0/100	7,2	7,3	2,0030	2,0032	20,0	4,9	9,5	11,9	4,9	11,5

Примечание. A/A<sub>0</sub> – отношение интенсивностей сигналов, зарегистрированных при мощностях 0,1 и 100 мВт, подаваемых на образец с клистрона

Воздействие магнитной обработки на сырье объясняется тем, что в составе мазута имеются асфальтеновые и асфальтеноподобные структуры, обладающие магнетизмом, т. е. отличным от нуля электронным спином. При помещении их в МП имеет место взаимодействие электронного спина этих структур с магнитным полем (эффект Зеемана). В результате попеременного включения/выключения МП дисперсность этих структур может заметно измениться. Исследования показывают, что эти структуры являются наиболее восприимчивыми магнитной обработке и путем воздействия МП, регулируя время воздействия на сырье и напряженность МП можно управлять дисперсностью и магнитным состоянием системы. Таким образом, введением определенной концентрации мазута в реакционную среду и приложением внешнего МП можно изменить магнитные характеристики реакционной смеси и тем самым заметно повысить стимулирующую эффективность мазута на процесс.

## 2. Влияние МП на гидродинамику «кипящего слоя» промышленного катализатора КК

В качестве катализатора для процесса каталитического крекинга вакуумного газойля использовался промышленный катализатор Ом-

никат-210П, содержащий в своем составе Al, Si, щелочные, щелочно-земельные металлы, а также переходные элементы побочной подгруппы VIII группы Fe, Co, Ni, являющиеся ферромагнетиками, содержание которых в катализаторе составляет 7540 ppm.

Гидродинамика псевдоожижения описывается зависимостями гидравлического сопротивления слоя твердых частиц катализатора  $\Delta P$  (мм. вод. ст.) от скорости подачи псевдоожижающего агента (воздуха)  $W$  (м/с). Исследовалась фракция катализатора Омникат-210П размерами частиц 65-80 мкм и насыпной плотностью 0,65 г/мм<sup>3</sup>.

На рис. 3 и 4 представлены кривые псевдоожижения исходного и обработанного МП индукцией 0,25-0,30 Тл образцов катализаторов.

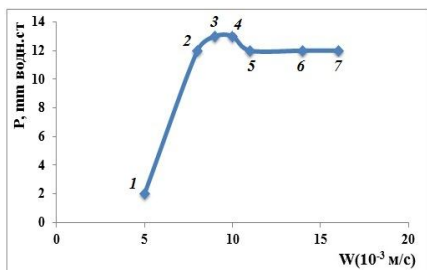


Рис. 3. Зависимость скорости потока воздуха  $W$  от потери давления  $\Delta P$  для катализатора без воздействия МП

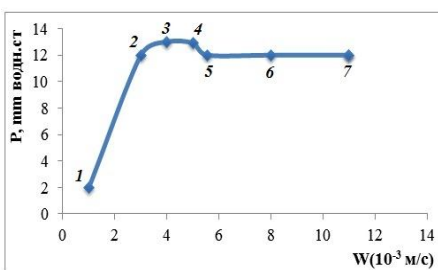


Рис. 4. Зависимость скорости потока воздуха  $W$  от потери давления  $\Delta P$  для катализатора под воздействием МП

Зависимость между потерей давления  $\Delta P$  от скорости подачи воздуха  $W$  при малых скоростях до определенного уровня, от точки 1 до точки 2, меняется по прямолинейному закону. В точке 2 скорость подачи воздуха будет критической скоростью фильтрации  $W_k$ . В зоне между точками 2-3 наблюдается увеличение объема слоя на 5-10 %, т.е. уменьшение плотности слоя и нарушение его гомогенности. Начало псевдоожижения слоя начинается при скорости подачи воздуха, равной  $10 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с между точками 3 и 4.

При дальнейшем увеличении скорости потока перепад давления в слое остается постоянным (точки 5-7), и линия кривой псевдоожижения идет параллельно оси абсцисс. Постоянство значения перепада давления в слое (участок 5-7) характеризуется равенством гидродинамического давления и веса слоя, приходящегося на единицу площади его поперечного сечения, и сохраняется до значения  $W_B$ , соответствующего скорости витания, выше которой после точки 7 частицы уно-

сятся из слоя, и наступает режим пневмотранспорта.

В случае применения магнитообработанного катализатора наблюдалась иная картина. Переход от режима фильтрации (точки 1-2) в режим начала псевдооживления (точки 3-4) наблюдается при более низком значении скорости подачи агента  $W_{кр}$ .

Как видно из рис. 4, МП почти в два раза ускоряет достижение переходного периода от режима фильтрации в режим псевдооживления: от  $W = 10 \cdot 10^{-3}$  м/с для исходного катализатора до  $W = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с для магнитообработанного.

Визуальные наблюдения показали, что перемешивание частиц газокатализаторного потока идет более эффективно в присутствии МП и при этом формируется равномерный псевдооживленный слой, который характеризуется одинаковой концентрацией твердых частиц во всем объеме слоя и ее постоянством в потоке и во времени, что приводит к повышению выхода целевых продуктов, увеличению селективности и производительности катализатора.

Данные рентгенофлуоресцентной микроскопии (XGT-7000, Horiba) также показали, что после магнитного воздействия изменилось распределение элементов в составе катализатора Омникат-210П по глубине слоя. Анализ химического состава как отработанных, так и не отработанных образцов показывает наличие 5-ти главных компонентов:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $La_2O_3$ . Анализ же полученного послыонного спектра этих элементов показывает изменение глубины флуоресцентного излучения на La и Fe порядка 20-30 % масс. относительно исходного катализатора. Таким образом, в процессе магнитной обработки изменяется элементный состав поверхности и приповерхностных слоев катализатора.

### **3. Изучение влияния МП на процесс КК ВГ и его смесей с мазутом**

Изучен процесс КК ВГ и его смесей с мазутом, обработанных магнитным полем как отдельно, так и совместно с катализатором.

В табл. 3 приведены результаты процесса КК негидроочищенного ВГ в диапазоне 450-520 °С при скорости подачи сырья  $V = 1,0 \text{ ч}^{-1}$  без воздействия МП.

С повышением температуры выход газа и кокса увеличивается, выход бензиновой фракции проходит через максимум, дизельной – через минимум, а выход тяжелого газойля уменьшается. Конверсия сырья также увеличивается. Оптимальной является температура 500 °С, при которой выход бензиновой и дизельной фракции составляет 40,1 и 20,3 % соответственно на сырьё, выход светлых моторных топлив ра-

вен 60,4 %.

Таблица 3

Показатели процесса КК негидроочищенного ВГ (Омникат-210П)

Показатели	Температура, °С		
	450	500	520
Получено, % масс.:			
Газ крекинга	14,8	19,2	20,1
Катализат	80,0	75,3	74,3
Фр. н.к.-190 °С	32,3	40,1	38,0
Фр. 190-350 °С	21,4	20,3	22,0
Фр. выше 350 °С	26,3	14,8	13,0
Сумма светлых н/п	53,7	60,4	60,0
Кокс	3,2	3,4	3,6
Потери	2,0	2,1	2,0
Конверсия, %	73,7	85,2	87,0
Итого:	100,0	100	100

С целью расширения ресурсов сырья для процесса КК использовались смеси ВГ с добавками 10 % прямогонного мазута.

В табл. 4 представлен материальный баланс процесса КК смесового сырья при  $T = 500\text{ °С}$  и  $V = 1,0\text{ ч}$ .

Таблица 4

Материальный баланс процесса КК смесового сырья

Показатели	Значение
Взято: сырьё ВГ + 10 % мазута	100
Получено, % масс.:	
Газ крекинга	17,5
Катализат	77,2
Фр. н.к.-190 °С	37,3
Фр. 190-350 °С	30,1
Фр. выше 350 °С	9,8
Кокс	3,5
Потери	2,0
Итого:	100
Конверсия, %	88,2
Выход светлых нефтепродуктов	67,4

Как видно из табл. 4, при добавлении в состав сырья 10 % мазута выход светлых моторных топлив увеличивается на 7 %.

В работе проведены исследования с целью изучения влияния МП напряженностью 0,25-0,3 Тл на КК ВГ и его смесей с мазутом. Для этого магнитной обработке подвергались отдельно катализатор и сырьё, а также проводилась их совместная обработка магнитным полем.

Результаты экспериментов по влиянию МП на КК ВГ при темпера-

туре 450 °С представлены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние МП на процесс КК ВГ (Т = 450 °С, V = 1,0 ч<sup>-1</sup>)

Показатели	ВГ без МП	Магнитная обработка (0,25-0,30 Тл)		
		сырьё (+) катализатор (-)	сырьё (-) катализатор (+)	сырьё (+) катализатор (+)
Взято:				
ВГ	100	100	100	100
Получено, % масс.				
Газ крекинга	14,8	18,0	10,1	13,8
Жидкие продукты, в т.ч.	80,0	76,8	85,0	81,0
Фр. н.к.-190 °С	32,3	28,5	40,5	35
Фр. 190-350 °С	21,4	13,7	23,7	19,2
Фр. выше 350 °С	26,3	34,6	20,9	28,8
Кокс	3,2	3,3	3,0	3,2
Потери	2,0	2,0	1,9	2,0
Сумма светлых фракций	53,7	42,2	64,2	54,2
Конверсия, %	73,7	65,4	79,2	71,2

Примечание: (+) – обработано МП; (-) – не обработано МП

Как видно, при обработке магнитным полем только ВГ выход светлых фракций при крекинге магнитообработанного сырья уменьшился от 53,7 % до 42,2 %, т.е. на 11,5 %.

При воздействии МП только на катализатор, выход жидких продуктов значительно увеличивается – до 85,0 %, и сумма светлых фракций повышается до 64,2 %, т.е. на 10,5 %. В случае предварительной обработки как сырья, так и катализатора выход светлых нефтепродуктов составляет 54,2 %, что практически не отличается от исходного необработанного МП ВГ.

На рис. 5 представлены зависимости выходов бензиновой, дизельной фракций и тяжелого газойля от способа обработки магнитным полем сырья и катализатора.

Как видно из рис. 5, выход бензиновой фракции во всех случаях обработки МП превышает выход остальных продуктов крекинга.

Совместная обработка МП и сырья, и катализатора приводит к нейтрализации воздействия обоих факторов и практически не влияет на показатели процесса, в то время как обработка МП только катализатора повышает выход светлых нефтепродуктов на 10,5 %, в том числе бензина на 8,2 % и дизельной фракции на 2,3 %.

В табл. 6 представлен углеводородный состав бензиновых фракций, полученных при КК чистого ВГ без обработки МП, с обработкой МП только катализатора, с обработкой МП и сырья, и катализатора.

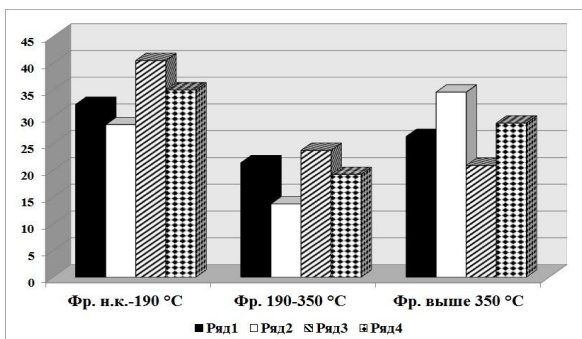


Рис. 5. Влияние МП на выход целевых продуктов. 1 – исходное сырьё (ВГ) без обработки МП; 2 – сырьё (+) катализатор (-); 3 – сырьё (-) катализатор (+); 4 – сырьё (+) катализатор (+)

Таблица 6

Углеводородный состав бензиновых фракций, полученных при воздействии МП на крекинг ВГ

Групповой углеводородный состав	Показатели (% масс.)		
	сырьё (-); катализатор (-)	сырьё (-); катализатор (+)	сырьё (+); катализатор (+)
Парафины	5,44	4,13	3,93
Изо-парафины	11,80	14,8	15,7
Олефины	44,91	42,83	38,70
Нафтены	7,57	8,67	7,98
Ароматика	30,30	29,57	33,69
Итого:	100,00	100,00	100,00

В составе бензиновой фракции, полученной при КК чистого ВГ без воздействия МП на систему, содержится значительное количество олефинов – до 45 % и ароматики – до 30,3 %. В наименьшем количестве представлены парафины и нафтены.

Воздействие МП на систему (сырьё и катализатор) приводит к изменению углеводородного состава бензиновых фракций. Во всех случаях возрастает количество изопарафинов на 2-4 %, уменьшается количество олефинов на 6-7 %. Количество ароматических углеводородов уменьшается только в случае обработки МП катализатора.

Аналогичная картина наблюдается и при воздействии МП на КК смесового сырья: ВГ + 10 % мазута. Добавки мазута, содержащего поликонденсированную ароматику (углеводороды фенантренового и нафталинового рядов) повышают парамагнетизм сырья. В табл. 7, представлены результаты воздействия МП на КК смесового сырья при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 1,0\text{ ч}^{-1}$ .

Как видно, для смесового сырья в случае обработки МП только сырьё выход светлых снижается на 20,2 % и составляет 44,2 %, причем

понижение выхода светлых происходит за счет резкого уменьшения количества дизельной фракции.

Таблица 7

Влияние МП на процесс КК смесового сырья (ВГ + 10 % мазута)

Показатели, % масс.	Сырье: ВГ + 10 % мазут без МП	Магнитная обработка (0,25-0,30 Тл)		
		сырьё (+) катализатор (-)	сырьё (-) катализатор (+)	сырьё (+) катализатор +
Получено, %				
Газ крекинга	17,5	15,5	4,4	17,8
Жидкие продукты, в т.ч.	77,2	79,5	90,3	76,9
Фр. н.к.-190 °С	29,3	20,6	26,8	28,6
Фр. 190-350 °С	35,1	23,6	55,3	36,2
Фр. выше 350 °С	12,8	35,1	8,7	11,6
Кокс	3,3	3,3	2,9	3,2
Потери	2,0	1,9	2,1	2,1
Итого:	100	100	100	100
Конверсия, %	87,2	64,7	91,8	88,4
Сумма светлых н/п	64,4	44,2	82,1	64,8

При обработке МП только катализатора выход светлых повышается на 17,7 % и достигает 82,1 %, т.е. воздействие МП на смесовое сырье с добавкой 10 % мазута имеет более выраженный характер по сравнению с крекингом чистого ВГ.

При КК как чистого, так и смесового сырья в случае обработки МП катализатора наблюдается повышение выхода среднестиллятных фракций (бензиновых и дизельных) на 10,5-17,7 % масс.

Химический состав бензиновых фракций, полученных при КК смесового сырья (ВГ + 10 % мазута) без обработки МП и при обработке МП и сырья и катализатора представлен в табл. 8.

При утяжелении сырья – введением 10 % мазута в состав ВГ – значительно повышается содержание ароматики – от 30,3 (табл. 6) до 47,9 %.

Воздействие МП на сырье и катализатор приводит к изменению углеводородного состава: наблюдается повышение количества изопарафинов – на 6,1 % и олефинов – на 11,7 %. Количество ароматических углеводородов уменьшается на 15,1 %.

Показано, что МП индукцией 0,25-0,3 Тл существенно влияет на процесс КК. При обработке МП образцы катализаторов проявляют значительную каталитическую активность при крекинге смеси ВГ с

мазутом.

Таблица 8

Угледородный состав бензиновых фракций, полученных при воздействии МП на КК смеси ВГ + 10 % мазута

Групповой угледородный состав	Показатели	
	сырье (-), катализатор (-)	сырье (+), катализатор (+)
Парафины	10,44	5,15
Изо-парафины	10,70	16,84
Олефины	25,28	36,98
Нафтены	5,64	8,057
Ароматика	47,94	32,85
Итого:	100,00	100,00

Возможно, это обусловлено высокой степенью однородности распределения каталитически активных магнитных железосодержащих структур, на что указывают данные рентгенофлуоресцентной микроскопии и ЭПР – около 70 % железа фиксируется на поверхности катализатора после проведения процесса в течение 30 мин.

#### **4. Улучшение экологических характеристик бензиновых фракций, полученных при воздействии МП на процесс КК**

Изучено распределение сернистых соединений в бензинах, полученных при КК смеси ВГ с мазутом при обработке МП катализатора. Содержание общей серы в сырье – ВГ + 10 % мазут составляет 2670 ppm, а в бензиновых фракциях 392-384 ppm (табл. 9). Остальная часть серы распределена в тяжёлых фракциях, а также отлагается на поверхности катализатора.

С целью сохранения октанового числа бензин разделяли на лёгкую и тяжелую фракции. Проводили гидроочистку тяжелой фракции бензина 130°C -к.к. с содержанием серы 825 ppm при давлении H<sub>2</sub>-содержащего газа 3,5-4 МПа и температуре 300 °С При этом содержание общей серы снижается до 80 ppm.

Выделенную легкую фракцию и гидроочищенную тяжелую фракцию смешивают по балансу (60 и 40 %) и направляют на компаундирование для получения товарного бензина. При этом содержание общей серы снижается до 35-32 ppm, что соответствует стандартам Евро-4. Потери по октановому числу минимальны и не превышают 0,5 пункта.



Таблица 9

Распределение серы в бензиновых фракциях ( $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 1,0\text{ ч}^{-1}$ )

Показатели, % масс.	Сырьё: ВГ + 10 % мазут без МП	Магнитная обработка (0,25-0,30 Тл)		
		сырьё (+) катализатор (-)	сырьё (-) катализатор (+)	сырьё (+) катализатор (+)
Получено, %				
Газ крекинга	17,5	15,5	4,4	17,8
Жидкие продукты, в т.ч.:	77,2	79,5	90,3	76,9
Фр. н.к.-190 °С	29,3	25,6	26,8	28,6
Фр. 190-350 °С	35,1	18,6	55,3	36,2
Фр. выше 350 °С	12,8	35,3	8,2	11,6
Сумма светлых фракций	64,4	44,2	82,1	64,8
Сера во фр. н.к.-190 °С, ppm	2670	392	388	384

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние МП на состав нефтяных дисперсных систем (смесей ВГ с мазутом), и установлено, что воздействие внешнего МП приводит к диспергированию больших кластеров асфальтовых структур размером от 6000 нм до 1,2 нм, и это воздействие стабильно во времени.
2. Показано, что обнаруженные спектры ЭПР ВГ с мазутом обусловлены парамагнитными асфальтовыми структурами, интенсивность которых усиливается при обработке сырья МП.
3. Найдено, что образцы катализаторов (Омникат-210П), подвергнутые воздействию МП, влияют на процесс КК благодаря высокой удельной поверхности и высокой степени гомогенного распределения каталитически активного элемента железа (68,1 %) на поверхности и в приповерхностных слоях образцов.  
Установлено, что магнитообработанные образцы катализаторов проявляют повышенную активность в разрыве С-С связи при крекинге смеси ВГ с мазутом.
4. Сочетанием методов рентгенофазового анализа и термогравиметрии исследована термическая стабильность полученных образцов и показано, что образцы катализатора, регенерированные после КК смесей ВГ с мазутом, практически восстанавливают исходный фазовый состав.
5. Изучена гидродинамика псевдооживленного слоя мелкодисперсного катализатора и установлено, что МП в два раза ускоряет достижение переходного периода от режима фильтрации в режим

псевдооживления при меньшем расходе псевдооживляющего агента, повышает качество псевдооживленного слоя, переводя его в разряд равномерного, что приводит к повышению выхода целевых продуктов и увеличению селективности.

6. Изучено влияние МП на КК ВГ и его смесей с мазутом. Лучшие результаты получены при обработке МП катализатора: выход светлых нефтепродуктов (бензиновой и дизельной фракций) при крекинге чистого ВГ увеличивался на 10,5 %, а при крекинге смеси ВГ с мазутом – на 17,7 %.
7. Применение магнитного поля позволяет снизить температуру процесса с 500 до 450 °С при одновременном увеличении выхода целевых продуктов на 5-15 %.
8. Воздействие МП на процесс КК ВГ и его смесей с мазутом приводит к изменению углеводородного состава бензиновых фракций. Количество изопарафинов и олефинов возрастает на 6,1 % и 11,7%, ароматических углеводородов уменьшается на 15,1 %.
9. Изучено распределение сернистых соединений в бензиновых фракциях, полученных при крекинге смеси ВГ с мазутом при обработке МП катализатора. Проведена селективная гидроочистка тяжелой фракции бензина (130 °С-к.к.) на катализаторе ГКД-205 при 300 °С и  $P_{H_2} = 4$  МПа. Содержание сернистых соединений снизилось от 388 в исходной фракции до 32 ppm в товарном бензине практически без изменения октанового числа бензина.

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

1. Khalafova I.A., Aboul-Fotouh T.M., Adjamov K.Y., Huseynova I.S. The production of environmental and clean high octane number gasolines based on the catalytic cracking and reforming processes / The 4<sup>th</sup> International conference refining China, 2010, p. 212-218
2. Халафова И.А., Абуль-Футух Т.М., Алиева Н.Т. Интенсификация процесса каталитического крекинга // Азербайджанский Химический журнал, г. Баку № 1, 2010, с. 161-165
3. Халафова И.А. Исследование по интенсификации процессов деасфальтизации и каталитического крекинга в магнитном поле // Экоэнергетика, г. Баку, № 3, 2010, с. 19-30
4. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Мартынова Г.С., Фараджева С.К., Исмаилов Э.Г. Влияние магнитного поля на состояние тяжелого нефтяного сырья / XVIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», г. Казань,

2011

5. Халафова И.А. Исследование влияния магнитного поля на процесс деасфальтизации гудрона / XV Республиканская научная конференция докторантов и молодых ученых, г. Баку, 2011, с.45-47
6. Халафова И.А., Поладов Ф.М., Ахундов Э.А. Investigation of influence of the magnetic field on the catalytic cracking process of gasoline of coking / University of Glasgow between the 28<sup>th</sup> August and the 2<sup>nd</sup> September 2011, p. 12
7. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Поладов Ф.М., Аджамов К.Ю. Использование постоянного магнитного поля для интенсификации процесса каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия, г. Москва, 2012, № 6, с. 20-22
8. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Поладов Ф.М., Юнусов С.Г. Исследование процесса каталитического облагораживания бензина коксования // Химия и технология топлив и масел, г. Москва, 2012, № 4, с. 24-26
9. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Юнусов С.Г. Улучшение экологических свойств бензинов каталитического крекинга // Экоэнергетика, г. Баку, 2011, № 4, с. 11-16
10. Халафова И.А. Влияние магнитного поля на состояние тяжелого нефтяного сырья и катализатор каталитического крекинга / Azərikimya İB-nin təşkilatçılığı ilə gənc kimyaçıların elmi konfransı, 06.10.2011-ci il (III yer təltif olunur), s.105-124
11. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Ахундов Э.А., Поладов Ф.М., Мирзоев Л.М. Крекинг вакуумного отгона в смеси с мазутом на микросферическом катализаторе ДА-250 // Известия высших технических учебных заведений Азербайджана № 2 (78) 2012, с. 31-35
12. Халафова И.А., Исмаилов Э.Г., Поладов Ф.М., Мартынова Г.С., Мирзоева Л.М. Влияние магнитного поля на состоянии вакуумного газойля, мазута и их смесей // Мир нефтепродуктов, Вестник нефтяных компаний, Москва, 2012, № 7, с. 24-28
13. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Исмаилов Э.Г. Изучение влияния МП на состав и структуру смесей мазута и газойля из Бакинских нефтей / VIII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, г. Баку, 2012, с. 256-257
14. Poladov F.M., Xələfova İ.A., Mürsəlova L.A. Laboratoriya qurğusunda katalizatorun psevdoqaynar layında hidrodinamikanın öyrənilməsi / VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı, Bakı ş., 2012. s. 157-159
15. Мирзоева Л.М., Юнусов С.Г., Мирзабекова В.Х., Халафова И.А.

- Оксигенаты – как высокооктановые добавки к автомобильным бензинам // Экоэнергетика, научно-технический журнал, 2012, г. Баку № 4, с. 15-29
16. Халафова И.А. Интенсификация деструктивных каталитических процессов энергией постоянного магнитного поля / 1<sup>st</sup> International Chemistry and Chemical Engineering Conference 17-21 april 2013, Baku Azerbaijan, с. 965-973
  17. Халафова И.А. Исследование интенсификации процесса каталитического крекинга влиянием магнитного поля на состояние вакуумного газойля, мазута и их смесей / XVII Республиканская научная конференция докторантов и молодых ученых, г. Баку, 2013, с. 35-37

## Xələfova İrada Arif qızı

Maqnit sahəsinin təsiri ilə vakuum qazoylunun və onun mazut ilə qarışığı əsasında katalitik krekinq prosesinin intensivləşdirilməsi

### XÜLASƏ

İnduktivliyi 0,25-0,30 Tl sabit maqnit sahəsinin neft dispers sistemlərinin (vakuum qazoylu ilə mazutun qarışığı) tərkibinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, maqnit sahəsi asfaltenlərin struktur klasterlarını dispersləşdirir və ölçülərini 6000 nm-dən 1,2 nm-ə çatdırır.

Göstərilmişdir ki, vakuum qazoylu ilə mazutun qarışığının EPR spektrlərində paramaqnit asfalten strukturuna uyğun siqnallar müəyyən olunmuşdur hansı ki, xammalın maqnit sahəsi ilə işlənməsi zamanı onun intensivliyi artır.

Xırdadispersli katalizatorun qaynar layın hidrodinamikası öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, maqnit sahəsi filtrləmə rejimindən qaynama rejiminə keçməni 2 dəfə sürətləndirir və bu zaman qaynama agenti az sərf olunur və bu zaman qaynar layın keyfiyyəti, onu bərabər ölçüyə keçirdikdə yüksəlir. Vakuum qazoylunun və onun mazutla qarışığının katalitik krekinqinə maqnit sahəsinin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, katalizator nümunələri maqnit sahəsinin təsirindən sonra vakuum qazoylunun mazutla qarışığının katalitik krekinqi zamanı C-C rabitəsinin qırılma aktivliyini artırır: açıq neft məhsullarının (benzin və dizel fraksiyası) çıxımı təmiz vakuum qazoylunun krekinqi zamanı 10,5 %, ancaq vakuum qazoylu ilə mazutun qarışığının krekinqi zamanı isə 17,7% artır. Maqnit sahəsinin tətbiq edilməsi prosesin temperaturunu 500-dən 450 C qədər azalır və eyni zamanda məqsədli məhsulların çıxımı 5-15% artırır.

Vakuum qazoylu və onun mazutla qarışığının katalitik krekinqi prosesinə maqnit sahəsinin təsiri həmçinin benzin fraksiyalarının karbohidrogen tərkibinin dəyişməsinə qətib çıxarır, bu zaman izoparafinlər və olifinlər artır, aromatik karbohidrogenlər isə azalır.

## **Khalafova Irada Arif qizi**

Intensification of catalytic cracking of vacuum gas oil and fuel oil mixture thereof with a magnetic field

### **SUMMARY**

An effect of a constant magnetic field inductance 0.25-0.30 Tl on the composition of petroleum disperse systems (vacuum gas oil mixtures with fuel oil) was studied and it was found that the magnetic field leads to the dispersion of clusters of asphaltene structures ranging from 6000 nm to 1.2 nm.

It is shown that in the Electron Spin Resonance (ESR) spectra for mixtures of vacuum gas oil with fuel oil signals due to paramagnetic asphaltene structure were detected, the intensity of which have studied the hydrodynamics of a fluidized bed of fine catalyst and it was identified that the magnetic field accelerates achievement of the transition period from seepage in the fluidization regime 2 times faster with less flow rate of the fluidizing agent, improves the quality of the fluidized bed, turning it into the category of uniform.

The influence of magnetic field on the catalytic cracking of vacuum gas oil and fuel oil mixtures thereof was studied. It was determined that that the catalyst samples after exposure to a magnetic field exhibit enhanced activity in breaking the S – S bond in the catalytic cracking of vacuum gas oil mixture with fuel oil: the output of light oil products (gasoline and diesel fractions) in the cracking of pure vacuum gasoil increased by 10.5 % and in the cracking of vacuum gas oil mixture of fuel oil – by 17.7 %. It is getting intensive when processing raw magnetic field.

Application of magnetic fields allows reducing the processing temperature from 500 to 450 °C while increasing the yield of the desired product by 5-15 %.

Effects of magnetic fields on the process of catalytic cracking of vacuum gas oil and fuel oil mixtures also leads to a change in the hydrocarbon composition of gasoline fractions: increase of isoparaffins and reduction of aromatic olefins and aromatic hydrocarbons.

Сдано в набор: 21.10.2013  
Формат бумаги: 60×90 1/16  
Тираж: 100 экземпляров

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

---

*Əlyazma hüququnda*

**İRADƏ ARİF qızı XƏLƏFOVA**

**MAQNIT SAHƏSİNİN TƏSİRİ İLƏ VAKUUM**  
**QAZOYLUNUN VƏ ONUN MAZUT İLƏ QARIŞIĞI**  
**ƏSASINDA KATALİTİK KREKİNG PROSESİNİN**  
**İNTENSİVLƏŞDİRİLMƏSİ**

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

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

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

**Bakı – 2014**