

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

---

*На правах рукописи*

**ХАЗАНГЮЛЬ БАЛАГАДАШ КЫЗЫ ПИРИЕВА**

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОГО КОМПОНЕНТА  
БЕНЗИНА ИЗ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ГАЗОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА  
НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ Ni, Co, Cr**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии технических наук

**БАКУ – 2017**

Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

**Научный руководитель:** *д.т.н., проф. Касимов А.А.*  
**Научный консультант:** *академик Азизов А.Г.*

**Официальные оппоненты:**  
*доктор технических наук*  
*Мамедова Т.А.*

*доктор химических наук,*  
*профессор Эфенди А.Дж.*

**Ведущая организация:** *Азерб. Государственный Университет*  
*Нефти и Промышленности, Кафедра*  
*«Физической и аналитической химии»*  
*и «Химия и технология переработки*  
*нефти и газа»*

Защита состоится «28» апреля 2017 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета Д\_01.031 в Институте нефтехимических процессов Национальной Академии Наук Азербайджана (А 1025, г.Баку, пр.Ходжалы,30) e-mail: [azmea-nkpi@box.az](mailto:azmea-nkpi@box.az), [anipcp@dcacs.science.az](mailto:anipcp@dcacs.science.az).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана.

Автореферат разослан «27» марта 2017 г.

**Ученый секретарь**  
**Диссертационного совета,**  
**доктор химических наук,**  
**профессор**

**М.Д.Ибрагимова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Количество автомобилей в мире уже превысило миллиард единиц и продолжает увеличиваться. Автомобильный транспорт является основным источником загрязнения воздуха городов токсичными веществами (до 90% и более). Международный опыт показывает, что одним из наиболее эффективных способов снижения количества вредных выбросов автотранспорта является поэтапный переход на применение автотранспортных средств и топлив, отвечающих более жестким экологическим нормативам. В связи с этим представляется целесообразным увеличение содержания в автобензинах алкилата, состоящего практически нацело из изопарафинов, который имея, высокое октановое число по исследовательскому методу, обладает низкой чувствительностью. Алкилат удовлетворяет технико-эксплуатационным и экологическим требованиям предъявляемым современными европейскими и американскими стандартами на топливо для автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

До последнего времени значительная часть углеводородных нефтяных газов использовалась лишь в качестве технологического топлива и не находила применения для синтеза химических продуктов. Разработка процессов с участием углеводородов  $C_3$ - $C_4$  представляет собой перспективную задачу современной химической промышленности, что вызвано необходимостью переработки выбросов газообразных углеводородов в регионах добычи нефти и газа. Такая переработка улучшит экологическую обстановку и решит проблему энерго- и ресурсосбережения.

Неуклонный рост потребления моторных топлив и связанное с этим углубление переработки нефти требует развитие вторичных процессов переработки, которые сопровождаются значительным выходом побочных газообразных продуктов. Легкое углеводородное сырьё представляет собой смесь насыщенных и непредельных углеводородов фракций  $C_3$ - $C_4$ . Таким образом, все более актуальной становится задача комплексной переработки всех углеводородных компонентов нефтяных газов, что приведёт к снижению расхода невозполнимых природных ресурсов и получению ценных химических продуктов. Наиболее эффективное и рациональное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов –

синтез жидких углеводородов, например, высокооктановой добавки к бензинам.

**Целью работы** является изучение процесса получения высокооктанового компонента бензина из газов каталитического крекинга, содержащие олефиновые и парафиновые углеводороды  $C_3$ - $C_4$ .

Для достижения этой цели решены следующие задачи:

-установлены оптимальные условия ведения процесса на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном Ni, Co, Cr, позволяющий проводить реакции дегидрирования и алкилирования парафиновых углеводородов,

-изучен состав исходного и модифицированного цеолитсодержащего катализатора,

-изучены закономерности реакции алкилирования парафинов на цеолитсодержащем катализаторе и установлен механизм протекания процесса,

- разработана математическая модель процесса получения жидких продуктов реакции из газов каталитического крекинга с учётом концентрационных и тепловых потоков,

-проведено испытание процесса на укрупнённой пилотной установке и выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки.

**Научная новизна** проводимых исследований заключается в:

- получении жидких продуктов реакции, обладающих высокими октановыми числами (85-90п) на промышленном цеолитсодержащем катализаторе Омникат-210П, модифицированном оксидами металлов Ni, Co, Cr в количестве ~ 5%, ведущие реакцию дегидрирования парафиновых углеводородов  $C_3$ - $C_4$  в соответствующие олефины, которые совместно с олефиновыми углеводородами, содержащимися в сырье, участвуют в реакции алкилирования парафинов  $C_3$ - $C_4$ ;

- использовании в качестве сырья углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга без их предварительного разделения;

- составлении регрессионного уравнения, которое позволило охарактеризовать влияние технологических параметров на выход жидких продуктов реакции.;

- обосновании предполагаемого механизма протекания процесса и изучении направлений превращения олефинов и парафинов, содержащихся в газах каталитического крекинга;

- составлении кинетической модели процесса, установке констант скоростей, энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций;

- разработке полной математической модели процесса превращения  $C_3$ - $C_4$  углеводородов в жидкие продукты реакции с учётом концентрационных и тепловых потоков в реакторе со стационарным слоем катализатора, позволяющим оптимизировать процесс получения жидких продуктов реакции, заключающийся в изучении процесса получения высокооктанового компонента по высоте слоя катализатора или от времени контакта.

**Практическая ценность.** Разработанный цеолитсодержащий катализатор, модифицированный Ni, Co, Cr может быть использован при создании промышленного процесса алкилирования парафиновых углеводородов с целью получения высокооктанового компонента бензинов. Разработанную математическую модель можно применить при проектировании опытно-промышленной установки. Использование в процессе 3-х реакторов позволит осуществлять процесс в непрерывных условиях, что чрезвычайно важно с практической точки зрения. В результате проведенных исследований рекомендован процесс для получения высокооктанового компонента к бензинам:

- выход жидких продуктов на исходное сырьё составляет 82-86 % масс., октановое число находится на уровне 91п по исследовательскому методу;

- себестоимость полученного продукта на 16 ман/т ниже по сравнению с процессом получения жидких углеводородов на гомогенных катализаторах ( $H_2SO_4$  и HF);

- получение жидких продуктов из газов каталитического крекинга увеличит глубину переработки нефти в светлые нефтепродукты, рекомендуемый процесс в значительной степени улучшит экологическую обстановку в результате отказа от жидких кислотных катализаторов.

**Личный вклад автора.** Соискателю принадлежат основные идеи, определение цели и направления проведения исследований, непосредственное участие в постановке и проведении эксперимента, анализ, систематизация и обсуждение полученных результатов,

формулировка основных выводов научной и практической ценности диссертации.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных трудов, в том числе 8 статей в научно-технических журналах и 9 тезисов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались в виде устных и стендовых докладов на: Республиканской научной конференции на тему «Актуальные проблемы химии», посвященной 91-летию юбилею общенационального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2014); на Республиканской научно-практической конференции, посвящённой 100- летию юбилею академика С.Д. Мехтиева (Баку, 2014); II Международной конференции «Energy, regional integration and socio-economic development» (Баку, 2014); I Международной конференции молодых ученых и специалистов «The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (Earth, Technical and Chemical)» (Баку, 2014); II Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014); Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею академика Тогрула Шахтагинского (Баку, 2015); IX Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (Баку, 2016); конференции, посвящённой 80-летию Института Катализа и Неорганической Химии имени М. Нагиева (Баку, 2016).

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 158 страницах, состоит из введения, 5-и глав, включающих 42 таблиц, 32 рисунка и списка литературы, включающего 195 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлена краткая характеристика современного состояния проблемы производства жидких продуктов из олефинсодержащих газов, обоснована актуальность темы, сформулированы её цель и задачи, охарактеризована научная и практическая значимость результатов исследований.

**В первой главе** диссертации представлен литературный обзор о современном состоянии производства высокооктанового бензина, обозначены основные экологические требования к качеству производимых моторных топлив. Проанализированы литературные

источники по вопросам производства высокооктанового моторного топлива на серноокислотном, фтористоводородном, ионно-жидкостных и твердых катализаторах. Отмечено, что новым подходом к решению поставленной задачи может служить разработка новых катализаторов.

**Во второй главе** приводится описание технологической схемы лабораторной установки по превращению углеводородов  $C_3-C_4$ , содержащихся в газах каталитического крекинга в высокооктановый компонент бензина (рис 1.)

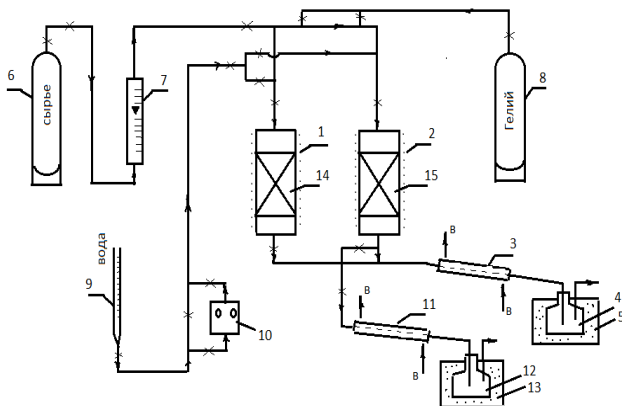


Рис.1. Принципиальная технологическая схема лабораторной установки: 1,2-реакторы; 3,11-холодильники; 4,12-приемные емкости; 5,13-сосуды с сухим льдом; 6-баллон исходного сырья; 7-ротаметр; 8-баллон инертного газа; 9-бюретка для дистиллированной воды; 10-водяной насос; 14,15-зона катализатора

Реактор в режимных условиях работает в течении 30 мин. После 30 мин. реактор 1. переключается на режим десорбции углеводородов адсорбированных на катализаторе. Десорбция проводится водяным паром. Вода из бюретки 9 насосом подается в реактор 1. После десорбции продуктов реакции с катализатора 14 реактор 1 продувается инертным газом(в частности гелием) в течении 10-15минут. Скорость подачи инертного газа соответствует скорости подачи исходного сырья. Десорбция продуктов реакции с катализатора проводится в режиме 200-400°C в течении 30 мин в присутствии водяного пара.

После продувки десорбирующихся углеводородов с катализатора в систему подается воздух для проведения регенерации катализатора от адсорбирующихся высококипящих углеводородов с поверхности катализатора. Регенерация катализатора проводится при температуре 500-550°C до полного отсутствия в газах регенерации CO<sub>2</sub> (~30мин.). После проведения регенерации реактор 1 продувается инертным газом (гелием)

При этом второй реактор, который работал в режиме алкилирования переключается на режим десорбции, продувки и регенерации. Переключение с первого реактора на второй и обратно осуществляется системой клапанов, что позволяет отключать реактора, работающие в разных режимах.

Испытание процесса проводили на укрупнённой пилотной установке (рис 2).

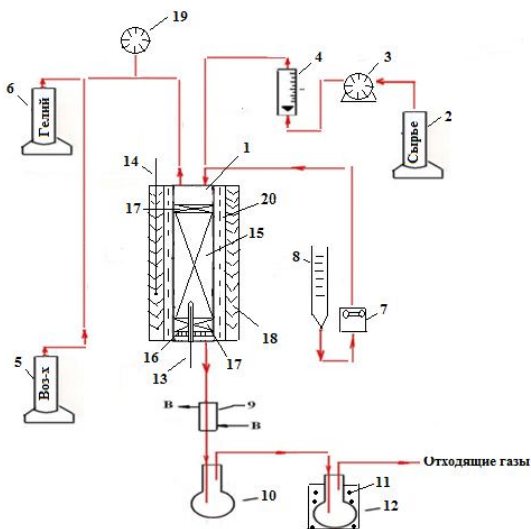


Рис.2. Принципиальная технологическая схема укрупнённой пилотной установки: 1-реактор(внутренний диаметр 34,2 мм; высота 931мм); 2- баллон исходного сырья; 7- водяной насос; 13- термопара внутренняя (глубина погружения в слой катализатора 80мм); 17- насадка

В реактор загружен катализатор (15) в количестве 270 см<sup>3</sup>, при этом высота слоя катализатора составляет 437мм. Катализатор



представляет собой шарики диаметром 3-4мм. Под слой катализатора засыпана насадка (кольца Рашига) высотой 136мм, а на слой катализатора высотой 64мм (17). Насадка на слой катализатора засыпается с целью прогрева в этой зоне сырья. Насадка, которая загружается в реактор под слой катализатора, необходима для создания давления, что позволяет равномерно распределить потоки сырья по сечению реактора. Температура внутри реакционной зоны контролируется термопарой (13).

В качестве катализатора использовали промышленный цеолитсодержащий катализатор Омникат-210П, дополнительно модифицированный металлами Ni,Co,Cr в количестве 4,92%. В качестве связующего использовали  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 11,5%. Катализатор готовили путём смешения нитратов солей выбранных металлов и  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  с промышленным цеолитсодержащим катализатором Омникат-210П. Модификаторы вносили в катализатор с целью их участия в реакции дегидрирования парафинов  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , что позволяет вовлечь в реакцию алкилирования и олефины  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , образующиеся при реакции дегидрирования парафинов  $\text{C}_3\text{-C}_4$ .

Исходный и модифицированный катализаторы были изучены методом элементного анализа (ICP). С помощью этого метода определено количество металлов, входящих в состав катализаторов. Концентрация Al в составе исходного катализатора составляет ~ 22,52%, концентрация Na ~ 0,127%. Концентрации металлов Ni, Co, Cr внесенные в состав исходного катализатора практически совпадают со значениями, полученными в результате анализа (Ni ~1,53%, Cr ~ 1,51%, Co ~ 1,53%).

Исходный и модифицированный катализаторы изучены методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (рис.3 и 4). В составе исходного цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 45,6%,  $\text{SiO}_2$  – 44,9%  $\text{CeO}_2$  – 0,258%, Cl – 0,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,42%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 2,77%, MgO - 0,755%,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 0,272%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  – 0,145%,  $\text{SO}_3$  – 0,187%,  $\text{TiO}_2$  – 3,02%. В составе модифицированного Ni, Co, Cr катализатора дополнительно содержатся оксиды CoO – 3,91%, NiO – 4,59%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 4,08%.

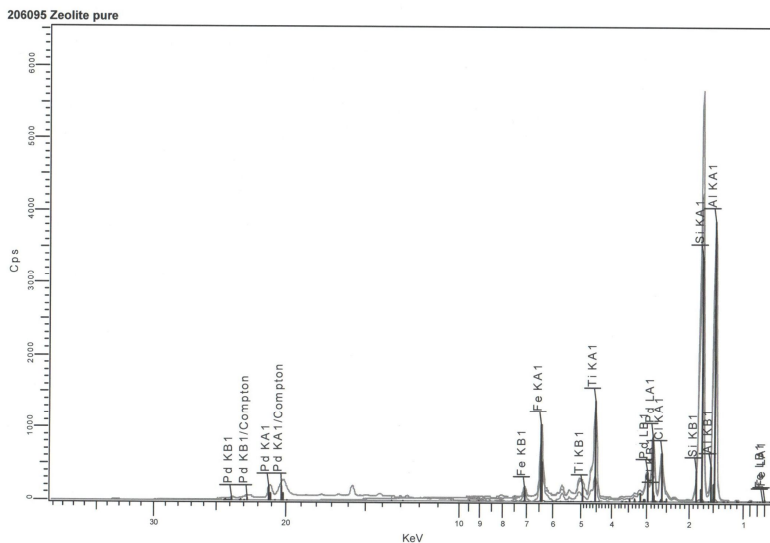


Рис.3. Рентгенофлуоресцентный спектр исходного цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П

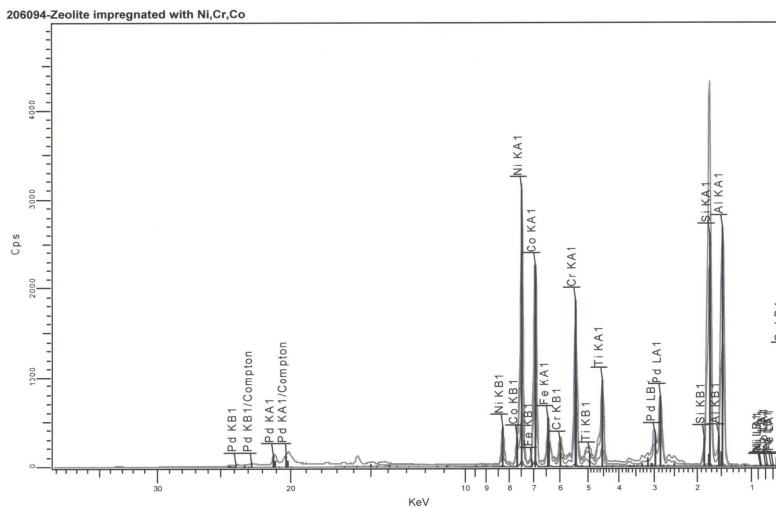


Рис.4. Рентгенофлуоресцентный спектр цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П, модифицированного Ni, Co, Cr

**В третьей главе** приводятся результаты термодинамического анализа процесса получения высокооктанового компонента бензина из газов каталитического крекинга. Из рассмотренных значений изобарно-изотермических потенциалов реакций и значений констант равновесия следует отметить, что в процессе преимущественно протекают реакции дегидрирования пропана, изобутана, н-бутана, алкилирование пропана, н-бутана и изобутана пропиленом, алкилирование изобутана и н-бутана бутиленами, изомеризация изобутена, димеризация пропилена.

Рассчитаны равновесные выходы продуктов реакций. Из значений равновесного выхода следует, реакции алкилирования протекают с большей вероятностью по сравнению с другими реакциями. По мере повышения температуры от 280 до 400<sup>0</sup>С активность катализатора в направлении реакции алкилирования снижается, а в направлении реакций дегидрирования, изомеризации и расщепления увеличивается.

Изучено влияние объёмной скорости подачи сырья и температуры на выход жидких продуктов реакции и на скорость превращения парафинов C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, и-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Выход жидких продуктов реакции на единицу массы катализатора приводится в таблице 1.

Таблица 1

Выход жидких продуктов реакции на единицу массы катализатора, г/г

Температура, °С	Объёмная скорость, V, ч <sup>-1</sup>	Количество углеводородов в сырье, г/Г <sub>кат.</sub>		Съём жидких углеводородов г/Г <sub>кат.</sub>	Выход жидких продуктов на сырье, % масс.
		парафины	олефины		
260	13,11	0,0083	0,013	0,004	23
	62,2	0,0587	0,05	0,086	81
	150	0,18	0,158	0,297	86
300	100	0,9	0,145	0,15	75
	153,01	0,1389	0,1956	0,25	76
	263,8	0,1558	0,2482	0,24	73
420	80,8	0,059	0,05	0,052	48,9
	127,6	0,0908	0,0789	0,089	56
	287,0	0,186	0,1585	0,185	52,61

Увеличение объёмной скорости подачи сырья с  $13,11 \text{ ч}^{-1}$  до  $150 \text{ ч}^{-1}$  при температуре  $260^\circ\text{C}$  приводит к увеличению выхода жидких продуктов на исходное сырьё от 23 до 86 % масс. При увеличении температуры наблюдается реакция дегидрирования парафинов до соответствующих олефинов, которые затем вступают в реакцию алкилирования совместно с  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\sum\text{C}_4\text{H}_8$ , содержащимися в сырье. В связи с этим выход жидких продуктов при температуре  $260^\circ\text{C}$  растёт от 0,004 до 0,29 г, при температуре  $300^\circ\text{C}$  от  $\sim 0,15$  до 0,25 г, а при температуре  $420^\circ\text{C}$  от  $\sim 0,05$  до 0,185 г с 1 г катализатора. При температуре  $420^\circ\text{C}$  и низких объёмных скоростях в реакцию алкилирования в основном вовлекаются олефины  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , содержащиеся в сырье, а при высоких значениях объёмных скоростей в реакцию алкилирования вовлекаются как олефины сырья, так и олефины, образующиеся в зоне реакций.

Материальный баланс процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, приведён в таблице 2. Условия проведения процесса:  $t - 260^\circ\text{C}$ ,  $V^t - 150 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\tau_k - 24\text{с}$ , при этом выход жидких продуктов реакции - 86,07 % масс., октановое число продуктов составляет 91 п по исследовательскому методу.

Таблица 2

Материальный баланс процесса в изотермическом реакторе

Углеводороды	Подано	Получено		
	газы кат.крекинга, г/ч	конт. газ, г/ч	жидкие прод. реакции, г/ч	
$\text{H}_2$	-	0,0026	парафины	0,777
$\sum\text{C}_2$	0,067	0,015	и-парафины	16,46
$\text{C}_3\text{H}_8$	8,945	2,07	олефины	-
$\text{C}_3\text{H}_6$	12,116	-	нафтены	0,988
и- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	10,16	1,75	алкил ароматика	13,833
н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	1,725	0,34	высококипящие угл-ды	1,492
$\sum \text{C}_4\text{H}_8$	5,6765	0,065		
$\sum\text{C}_5\text{H}_{12}$	0,231	-		
			кокс	1,1269
$\sum$	38,9205	4,2436		33,5

Изучив состав контактного газа и жидких продуктов реакции можно предположить механизм протекания процесса превращения олефиновых и парафиновых углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга. Исследуемый процесс представляет собой каталитическое превращение низкомолекулярных углеводородов, в результате которого протекают реакции алкилирования, дегидрирования, димеризации, циклизации, дегидроциклизации и изомеризации. Предполагаемый механизм приводится на рис. 5.

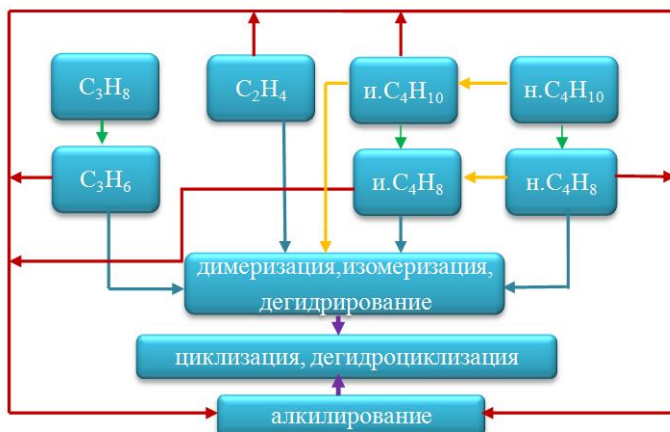


Рис. 5 Предполагаемый механизм протекания процесса

В таблице 3 представлен состав жидких продуктов реакции, анализ проведен на хроматографе «Auto System XL». В составе водного конденсата, полученного при десорбции углеводородов с поверхности катализатора, установлено наличие ароматических углеводородов в количестве 14,2 г/л. Анализ проводили на хроматомасспектрометре Varian Saturn 2100T.

Таблица. 3

Состав жидких продуктов реакции

углеводороды	% масс.	% об.
парафины	2,319	2,303
и-парафины	49,144	55,959
нафтены	2,948	2,836
ароматика	41,291	34,718
$\Sigma C_{14+}$	4,298	4,184

Изучено влияние соотношения и-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> к олефинам и парафинам С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> на выход жидких продуктов (табл.4). В результате проведённых исследований установлено, что максимальный выход (88,8% масс.) достигается при соотношении и-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> к  $\Sigma$ С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> в пределах 0,8. При этом октановое число жидких продуктов составляет 88,3п (ИМ).

Таблица 4

Изменение выхода жидких продуктов реакции в зависимости от количества олефинов и парафинов в исходном сырье  
( $t - 300^{\circ}\text{C}$ ;  $V_{\text{кат}} - 164 \text{ см}^3$ ;  $V_{\text{об.ск.}}^t - 100 \text{ л} \times \text{л}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$ ;  $P - 0,1 \text{ МПа}$ )

Соотношение		Октановое число по ИМ,п.	Выход жидких угл. на исходное сырьё, % масс.
и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> : $\Sigma$ С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0,3	88,5	77,5
	0,41	88,4	83
	0,8	88,3	88,8
и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> :н.С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	1,2	87,5	85,6
	1,48	86,8	86,5
	1,7	86,0	87,5
и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> :С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0,3	78,5	75,3
	0,6	86,0	77,5
	0,8	75,3	80,1
и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> :С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	1,1	80,0	75,3
	1,4	76,0	77,5
	1,6	75,3	78,5

На выход жидких продуктов и на его октановое число влияет и степень дегидрирования парафинов С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>, содержащихся в исходном сырье, так как в этом случае в значительной степени увеличивается количество алкилирующего агента.

**В четвертой главе** приводятся результаты исследований кинетических зависимостей процесса, установлен механизм протекания процесса. Предложено регрессионное уравнение, которое позволило найти оптимальные значения входных параметров: температуру (260°C) и объёмную скорость подачи сырья (160ч<sup>-1</sup>), при которых максимальный выход жидких продуктов на исходное сырьё

составляет 86,08 % масс. При найденных оптимальных значениях входных переменных были проведены кинетические исследования.

Исследование кинетических закономерностей процесса проводили в лабораторном реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора в изотермических условиях в интервале температур 260-420°C и при объёмной скорости подачи газовой смеси 30-264ч<sup>-1</sup>, времени контакта 5-25с. Для выявления основных закономерностей процесса было изучено влияние условий протекания реакции на образование жидких продуктов. Выявленные закономерности позволили предположить вероятный механизм, на основании которого были составлены стехиометрические соотношения, описывающие отдельные реакции, участвующие в процессе из которой справедливы кинетические уравнения в соответствии с законом действующих масс:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum k_i \cdot C_i^{n_i} \cdot K_i^{adc} \quad \text{где, } C_i\text{—концентрации пропана, пропилена, водорода, изобутана, изобутилена, н.бутана, н.бутена, пентана, этилена, метана, жидких продуктов (C}_8\text{H}_{18}, \text{C}_6\text{H}_{14}, \text{C}_7\text{H}_{16}), \text{ моль/л; } k_i\text{—}$$

константа скорости отдельных реакций; n<sub>i</sub>-порядок реакции; K<sub>i</sub><sup>adc</sup> – адсорбционный коэффициент, τ – время контакта, сек.

Расчёт кинетических констант проводили с использованием алгоритма поиска минимума функции многих переменных, включавшего модифицированный метод решения дифференциальных уравнений Рунге-Кутта высокого порядка. Результаты расчёта констант скорости приведены в таблице 5.

Для математического описания процесса кинетическую модель (1-11) необходимо дополнить уравнением теплового баланса (1) и гидродинамики (2).

$$\frac{dT}{d\tau} = - \frac{1}{C_p(T)} \sum \Delta H_i \cdot \frac{dC_i}{d\tau} \quad (1)$$

$$\frac{dP}{d\tau} = - \left( \frac{150}{Re} + 1,75 \right) \cdot 0,968 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

Для моделирования адиабатического реактора выбран аппарат с неподвижным слоем катализатора объёмом 20 м<sup>3</sup>, диаметром частиц катализатора d<sub>к</sub>=2• 10<sup>3</sup>м; линейной скоростью газовой смеси U<sub>0</sub>=0,1 м/с; плотностью паров газа = 0,45 кг/м<sup>3</sup>, динамической вязкостью

$\mu = 6,5 \cdot 10^{-7}$  кг/м; плотностью слоя = 685 кг/м<sup>3</sup>, кажущейся плотностью  $\rho_k = 411$  кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 5

Кинетические параметры процесса получения жидких продуктов из газов каталитического крекинга

$k_i$	260°C	300°C	420°C	$E_i$ , кал/моль	$K_{oi}$
$k_1, \text{сек}^{-1}$	$1,545 \cdot 10^{-3}$	0,00254	$802,7 \cdot 10^{-5}$	7556,7	$0,194 \cdot 10^1$
$k_2, \text{л/моль}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$3,52 \cdot 10^{-5}$	24,65	12803,5	$0,269 \cdot 10^1$
$k_3, \text{л/моль}$	0,0011	0,00176	0,00522	7145,3	$0,937 \cdot 10^0$
$k_4, \text{сек}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$69,3 \cdot 10^{-5}$	15767,9	$0,652 \cdot 10^2$
$k_5, \text{сек}^{-1}$	$0,128 \cdot 10^{-5}$	$0,211 \cdot 10^{-5}$	$0,667 \cdot 10^{-5}$	7579,2	$0,164 \cdot 10^{-2}$
$k_6, \text{сек}^{-1}$	$0,159 \cdot 10^{-5}$	$0,408 \cdot 10^{-5}$	3,554	14226,7	$0,109 \cdot 10^1$
$k_7, \text{л/моль}$	$29,6 \cdot 10^{-5}$	$45,5 \cdot 10^{-5}$	0,00123	6542,5	$0,142 \cdot 10^0$
$k_8, \text{л/моль}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$16,7 \cdot 10^{-5}$	12523,6	$0,149 \cdot 10^1$
$k_9, \text{л/моль}$	$34,8 \cdot 10^{-5}$	0,00068	0,003197	10145,7	$0,518 \cdot 10^1$
$k_{10}, \text{л/моль}$	0,0229	0,0606	0,5715	14754,2	$0,257 \cdot 10^3$
$k_{11}, \text{л/моль}$	0,00426	0,00758	0,0286	8725,7	$0,161 \cdot 10^2$
$k_{12}, \text{л/моль}$	0,00117	$184,5 \cdot 10^{-5}$	$527 \cdot 10^{-5}$	6907,6	$0,796 \cdot 10^0$
$k_{13}, \text{сек}^{-1}$	0,00567	$844 \cdot 10^{-5}$	0,0210	6014,1	$0,166 \cdot 10^1$
$k_{14}, \text{сек}^{-1}$	$1,128 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	4,2	6044,26	$0,34 \cdot 10^{-2}$
$k_{15}, \text{л/моль}$	0,00242	0,00422	0,0152	8427,4	$0,69 \cdot 10^1$
$k_{16}, \text{л/моль}$	0,894	1,327	3,295	5980,2	$0,253 \cdot 10^3$
$k_{17}, \text{л/моль}$	$115,6 \cdot 10^{-5}$	$289 \cdot 10^{-5}$	0,0239	13906	$0,582 \cdot 10^3$
$n_1=0,937; n_2=0,817; n_3=0,91; n_4=0,77; n_5=0,98; n_6=0,87; n_7=0,99; n_8=0,93; n_9=0,99$					
$k_i^{adc}$	260°C	300°C	420°C	$Q_i$ , кал/моль	$K_{oi}$
$k_1^{adc}$	1,359	1,14	0,76	-2658,7	$0,11 \cdot 10^0$
$k_2^{adc}$	1,33	1,16	0,848	-2063	$0,189 \cdot 10^0$
$k_4^{adc}$	1,269	1,099	0,79	-2174,5	$0,163 \cdot 10^0$
$k_5^{adc}$	0,533	0,364	0,151	-5784,3	$0,226 \cdot 10^{-2}$
$k_6^{adc}$	0,956	0,864	0,684	-1541,3	$0,223 \cdot 10^0$
$k_7^{adc}$	0,937	0,768	0,486	-3010,5	$0,546 \cdot 10^{-1}$
$k_8^{adc}$	0,9	0,459	0,09587	-10309,3	$0,537 \cdot 10^{-4}$
$k_9^{adc}$	0,6934	0,387	0,1009	-8838,2	$0,165 \cdot 10^{-3}$

Полученную систему дифференциальных уравнений решали на персональном компьютере методом Рунге-Кутты высокого порядка.

Совместное решение систем нелинейных дифференциальных уравнений позволило определить расчётные профили концентраций, температуры и давления. Температура по слою катализатора снижается на 8°C, а перепад давления составляет 0,015 атм.

Возможность применения модели реактора идеального вытеснения для рассматриваемого реакторного процесса проверено путём расчёта диффузионного и теплового критерия Пекле для



потока на входе в реактор алкилирования. Полученные значения Пекле ( $Pe_T / Pe_D = 0,91 \div 1,22$ ) говорят о том, что потоки переноса тепла и вещества в реакторе значительно преобладают над диффузионными. Сравнение значений вклада диффузии и вклада химической реакции в изменение концентрации реагентов внутри зерен катализатора диаметром 20 мм показывает, что внутренняя диффузия реагентов протекает значительно быстрее химической реакции.

**В пятой главе** представлены результаты исследований превращения углеводородов сырья на пилотной установке при 300-330°C и 37-232,3 ч<sup>-1</sup>. По мере увеличения объёмной скорости выход жидких продуктов снижается. При 310°C и 65,3 ч<sup>-1</sup> наблюдается наибольший выход жидких продуктов реакции, который составляет 72 % масс. Установлено снижение активности катализатора по мере увеличения времени работы катализатора. С увеличением времени отбора пробы от 4 до 120 минут, выход жидких продуктов снижается от 84,2 до 32,4 % масс. Активность катализатора снижается вследствие адсорбции на поверхности высокомолекулярных углеводородов, образующихся в результате алкилирования парафинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> олефинами C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и димеризации C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и ΣC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

Материальный баланс процесса превращения углеводородов в жидкие продукты реакции на пилотной установке приводится в табл. 6. Условия проведения процесса: t – 310°C, V<sup>t</sup> – 65,3 ч<sup>-1</sup>, выход жидких продуктов реакции – 72 % масс., кокс ~ 3,5% масс.

Таблица 6

Материальный баланс процесса в адиабатическом реакторе на пилотной установке

Углеводороды	Подано, г/ч		Получено, г/ч	
	газы кат.крекинга	конт. газ	жидкие прод. реакции	
H <sub>2</sub>	-	0,012	парафины	0,33
CH <sub>4</sub>	-	0,033	и-парафины	6,93
ΣC <sub>2</sub>	-	0,275	олефины	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,2	1,574	нафтены	0,42
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7,8	-	алкил ароматика	5,82
и- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,7	2,37	высококипящие угл-ды	0,6
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,8	0,55		
Σ C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,08	-		

			кокс	0,686
$\Sigma$	19,6	4,814		14,1

Проведено технико-экономическое обоснование процесса. Применение нового процесса на специально разработанном катализаторе является технологически и экономически перспективным. Снижение себестоимости бензина, полученного на модифицированном катализаторе, по сравнению с алкилатом, полученным на жидком катализаторе составляет 16 манат/тонн.

## ВЫВОДЫ

1. Найдены оптимальные условия проведения процесса в изотермическом реакторе. Выход жидких продуктов на сырьё при 260°C ( $V_{\text{об.ск}}^t = 150 \text{ ч}^{-1}$ ) составляет 86% масс.
2. Установлен предполагаемый механизм протекания процесса с учетом состава сырья, контактного газа и жидких продуктов реакции. На модифицированном катализаторе протекают реакции алкилирования, дегидрирования, димеризации, олигомеризации, циклизации, дегидроциклизации и изомеризации.
3. Максимальный выход жидких продуктов наблюдается при соотношении и-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> к C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> равном 0,8. При этом выход жидких углеводородов на исходное сырьё составляет 88,8%. Октановое число по исследовательскому методу находится на уровне 88,3п.
4. Проведен термодинамический анализ процесса превращения C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводородов. Рассчитаны константы равновесия, равновесные выходы продуктов реакции при температурах 280-400°C. Из значений изобарно-изотермических потенциалов рассматриваемых реакций следует, что скорость реакции дегидрирования при повышении температуры от 280 до 400°C увеличивается, а скорость реакции алкилирования уменьшается.
5. Впервые выявлена математическая зависимость параметров оптимизации от входных независимых переменных в виде регрессионного уравнения, позволившая найти оптимальные значения температуры (260°C) и объёмной скорости (160ч<sup>-1</sup>), при которых максимальный выход жидких продуктов на исходное сырьё составляет 86,08 % масс., что совпадает со значениями экспериментальных данных.

6. Составлены кинетические уравнения процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга в жидкие продукты реакции. Рассчитаны энергии активации, предэкспоненциальные множители, константы скорости реакции и установлены порядки реакции.
7. Установлено, что скорость химических реакций алкилирования  $C_3$ - $C_4$  парафинов с олефинами  $C_3$ - $C_4$  (0,0078-2,38) не тормозится скоростью диффузии  $C_3$ - $C_4$  углеводородов внутрь зерна катализатора (172,1-234,9).
8. Разработана математическая модель процесса получения жидких продуктов из  $C_3$ - $C_4$  газов в адиабатическом реакторе. Решение математической модели с учётом материальных и тепловых потоков позволило установить изменения температуры по высоте слоя катализатора. Температура при времени контакта 25с понижается на  $8^\circ\text{C}$ , а перепад давления составляет 0,015 атм.
9. Изучена скорость превращения  $C_3$ - $C_4$  углеводородов в интервале температур  $300$ - $330^\circ\text{C}$  и при объёмных скоростях  $37$ - $232,3\text{ч}^{-1}$  на пилотной установке. Установлено, что наибольший выход жидких продуктов реакции (72 % масс.) достигается при температуре  $310^\circ\text{C}$  и объёмной скорости  $65,3\text{ч}^{-1}$ .
10. Проведено технико-экономическое обоснование процесса и установлено, что снижение себестоимости бензина, полученного на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе, по сравнению с алкилатом, полученным на жидком катализаторе составляет 16 манат.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Джамалова С.А., Азизов А.Г., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х., Исмаилова З.Р. Исследование процесса превращения  $C_3$ - $C_4$  углеводородов в жидкие продукты на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе // Химическая технология, 2014, № 6, с.278-283
2. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Азизов А.Г., Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Зейналова С.Х. Зависимость выхода жидких продуктов реакции алкилирования на цеолитсодержащем модифицированном Ni, Cr, Co катализаторе со связующим  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  от количества олефиновых и парафиновых углеводородов в

- исходном сырье // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 3, с. 7-12
3. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Джамалова С.А., Исмаилова З.Р., Зейналова С.Х. Изучение влияния соотношения и-С<sub>4</sub>H<sub>10</sub> к олефинам C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на выход жидких продуктов реакции // Экологическая химия, 2014, Т.23, № 4, с.242-248.
  4. Пириева Х.Б., Касимов А.А., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х., Нуриев Ш.А. Изучение влияние количества олефинов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в исходном сырье на изменение выхода жидких продуктов реакции. Тезисы докладов Республиканской Научной конференции, посв.100-лет-нему юбилею ак. С.Д.Мехтиева, Баку, 2014, с.77-78
  5. Piriyeva Kh.B., Kasimov A.A., Azizov A.G., Gadjizade S.M. The character of change of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> parafin and olefin hydrocarbons on zeolite catalyst modified by Ni, Cr, Co depending on the reaction conditions / 2<sup>nd</sup> International Conference on Energy Regional Integral and Socio-Economic Development. Baku, 2014, p.57-58
  6. Пириева Х.Б. Ümummilli lider Heydər Əliyevin 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın Aktual Problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransının materialları, 2014, s.156
  7. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Азизов А.Г., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х. Синтез высокооктановых компонентов к бензинам на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе / II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Самара, 2014, Том II, с.124
  8. Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р. Алкилирование парафиновых углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, содержащихся в газах каталитического крекинга в зависимости от температуры и объёмной скорости подачи сырья / I Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Роль междисциплинарного подхода в решении актуальных проблем фундаментальных и прикладных наук». Баку, 2014, с.346-347
  9. Пириева Х.Б., Джавадова М.Н., Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Худиева И.А., Урбан О.Б., Эльдарова С.Г. Процесс получения высокооктанового компонента бензинов на базе газов каталитического крекинга // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, № 1, с.64-69
  10. Джавадова М.Н., Пириева Х.Б., Касимов А.А., Аскерзаде С.М., Эльдарова С.Г., Джамалова С.А., Худиева И.А., Гаджизаде С.А., Зейналова С.А., Исмаилова З.Р. Способ получения

- высокооктанового компонента автобензинов на новом твердом катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, 2015, №11, с.6-10
11. Джафаров Р.П., Пириева Х.Б., Касимов А.А. Математическое описание процесса получения жидких продуктов из газов каталитического крекинга / Республиканская научная конференция, посвященная 90-летию академика Т. Шахтагтинского, 2015, с. 207
  12. Исмаилова З.Р., Пириева Х.Б., Касимов А.А. Термодинамический анализ процесса получения высокооктанового компонента бензина из газов каталитического крекинга // Физическая химия, 2016, Т.90, №3, с.344-349
  13. Piriyeva H.B., Jamalova S.A., Kasimov A.A. Testing conversion process of hydrocarbons, contained in the catalytic cracking gases on enlarged pilot installation // Journal of Advances in Chemistry, 2016, V.12, № 7, pp. 4179-4182
  14. Джафаров Р.П., Пириева Х.Б., Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Зейналова С.Х., Исмаилова З.Р. Применение методов математической статистики для исследования процесса получения жидких продуктов из газов каталитического крекинга // Мир нефтепродуктов, 2016, № 9, с. 23-29
  15. Аскер-заде С.М., Касимов А.А., Джавадова М.Н., Пириева Х.Б., Урбан О.Б., Худиева И.А., Эльдарова С.Г. К вопросу переработки газов каталитического крекинга / IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии. Баку, 2016, с.160
  16. Джафаров Р.П., Касимов А.А., Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Зейналова С.Х. Кинетические закономерности и механизм процесса получения жидких продуктов из газов каталитического крекинга / Материалы конгресса посв.80-летию Института Катализа и Неорганической Химии имени М.Нагиева. Баку, 2016, с.269-270
  17. Касимов А.А., Джафаров Р.П., Пириева Х.Б., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Зейналова С.Х. Расчёт адиабатического реактора для процесса получения жидких продуктов из газов каталитического крекинга / Материалы конгресса посв.80-летию Института Катализа и Неорганической Химии имени М.Нагиева. Баку, 2016, с.226

## Piriyeva Xəzangül Balaqadaş qızı

### **Co,Ni,Cr ilə modifikasiya olunmuş seolittərkibli katalizatorun iştirakı ilə katalitik krekinqin C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> qazlarından yüksək oktanlı benzin komponentinin alınması**

#### **XÜLASƏ**

Seolittərkibli sənaye katalizatoru Omnikat-210P əsasında Ni, Co, Cr oksidləri ilə modifikasiya olunmuş katalizator hazırlanmışdır. Tədqiqatlar izotermik və adiabatik reaktorlarda aparılmışdır. Prosesin termodinamik analizi aparılmış, tarazlıq sabitlərinin, izobar-izotermik potensialların, reaksiyaların tarazlıq çıxışlarının qiymətləri hesablanmışdır. Temperaturun və həcmi sürətin katalitik krekinq qazlarının tərkibindəki karbohidrogenlərin çevrilməsinə təsiri öyrənilmişdir. Prosesin texnoloji parametrlərinin ( $t$ ,  $V$ ,  $\tau$ ) maye məhsullarının çıxımına təsirinə öyrənilməsi üçün istifadə edilən izotermik reaktorda aparılan tədqiqatlar nəticəsində katalitik krekinq qazlarının tərkibindəki karbohidrogenlərin çevrilmə prosesinin aparılmasının optimal şəraiti ( $t=260$ ,  $V_t=160\text{q}^{-1}$ ) müəyyən edilmişdir. Prosesin getmə mexanizmi öyrənilmişdir, prosesin kinetik modeli, istilik və konsentrasiya axınları nəzərə alınmaqla prosesin tam riyazi modeli tərtib edilmişdir. Reaksiyaların sürət sabitlərinin, aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri təyin edilmişdir. Prosesin istilik effekti hesablanmışdır. Katalizator layının hündürlüyü boyu temperatur və qatılıq profilləri hesablanmışdır. Məlum olmuşdur ki, reaksiya zonasında temperatur  $8^\circ\text{C}$ , təzyiq isə  $0.015$  atm azalır. Adiabatik şəraitdə işləyən reaktorda  $310^\circ\text{C}$  temperaturda və  $65,3\text{s}^{-1}$  həcmi sürətdə maye məhsulların ən yüksək çıxımı  $72\%$  kütlə təşkil edir.

Maye məhsulları «Auto System XL» xromatoqrafında, su kondensatı Varian Saturn 2100T,3900 GC/MS xrommasspektrometrində analiz edilmişdir. Maye məhsullarının tərkibində  $2,4\%$  parafin,  $51,4\%$  i.parafin,  $3,1\%$  naften,  $41,3\%$  kütlə miqradında aromatik karbohidrogenlər təyin edilmişdir. Məhsulun oktan ədədi 91punkt təşkil edir.

Prosesin texniki-iqtisadi hesablaması aparılmışdır. Bu prosesin sənayedə tədqiqindən əldə ediləcək gəlir  $16\text{man/tonn}$  təşkil edir.

## Piriyeva Khazangul Balaqadash

### Obtaining high-octane gasoline component from C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> catalytic cracking gases on the zeolite catalyst modified with Ni, Co, Cr

#### SUMMARY

On the base of zeolite catalyst Omnikat 210P modified with Ni, Co, Cr was prepared the new catalyst. Investigations were carried out in an isothermal and adiabatic reactors. Thermodynamic study of the process has been studied, the values of equilibrium constants, isobaric-isothermal potential, equilibrium reactions outputs has been calculated. The transformations of hydrocarbons contained in the catalytic cracking gases depending on the temperature and the volumetric feed rate has been studied. As a result of researches carried out in the isothermal reactor for studying the influence of process parameters ( $t$ ,  $V$ ,  $\tau$ ) on the yield of the liquid products the reaction optimum conditions ( $t = 260^\circ\text{C}$ ,  $V_t = 160 \text{ h}^{-1}$ ) of the conversion process of the hydrocarbons, contained in gases for catalytic cracking, has been established. The mechanism of the process was studied, kinetic equations and complete mathematical model of the process, taking into account the concentration and thermal fluxes has been developed. The values of reaction rate constants, activation energies and reaction orders has been defined. The value of the thermal process effect was established. The concentration and temperature profiles along the height of the catalyst layer was studied. The temperature in the reaction zone is reduced to  $8^\circ\text{C}$ , and the pressure drop is 0,015 bar.

The highest yield of the liquid products in the adiabatic reactor is 72% by weight at a temperature of  $310^\circ\text{C}$  and a volumetric velocity  $65,3 \text{ h}^{-1}$ .

Analysis of the liquid products was performed on chromatography «Auto System XL», and water condensation on chrommasspektrometre Varian Saturn 2100T, 3900 GC / MS. The results of analysis show that, the liquid products consist of, by weight%: paraffins - 2.4; i.paraffins - 51.4; naphthenes - 3.1; aromatics - 41.3. The octane number is 91RON.

The feasibility study of the process was carried out and found that the reduction in the cost of gasoline, obtained on the recommended catalyst compared to gasoline obtained in a homogeneous catalyst is 16 man/t.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA  
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**XƏZANGÜL BALAQADAŞ QIZI PİRİYEVƏ**

**NI, CO, CR İLƏ MODİFİKASİYA OLUNMUŞ SEOLİTTƏRKİBLİ  
KATALİZATORUN İŞTİRAKINDA C3-C4 TƏRKİBLİ QAZLARDAN  
YÜKSƏK OKTANLI BENZİN KOMPONENTİNİN ALINMASI**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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



**BAKI – 2017**