

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

**В.М Капустин <sup>\*</sup>, Н.Н Амиров, Р.Г.Ибрагимов**

*РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина <sup>\*</sup>,  
Бакинский нефтеперерабатывающий завод им. Г.А.Алиева*

*Изучено влияние озонсодержащей добавки в качестве активатора процесса катализитического крекинга.*

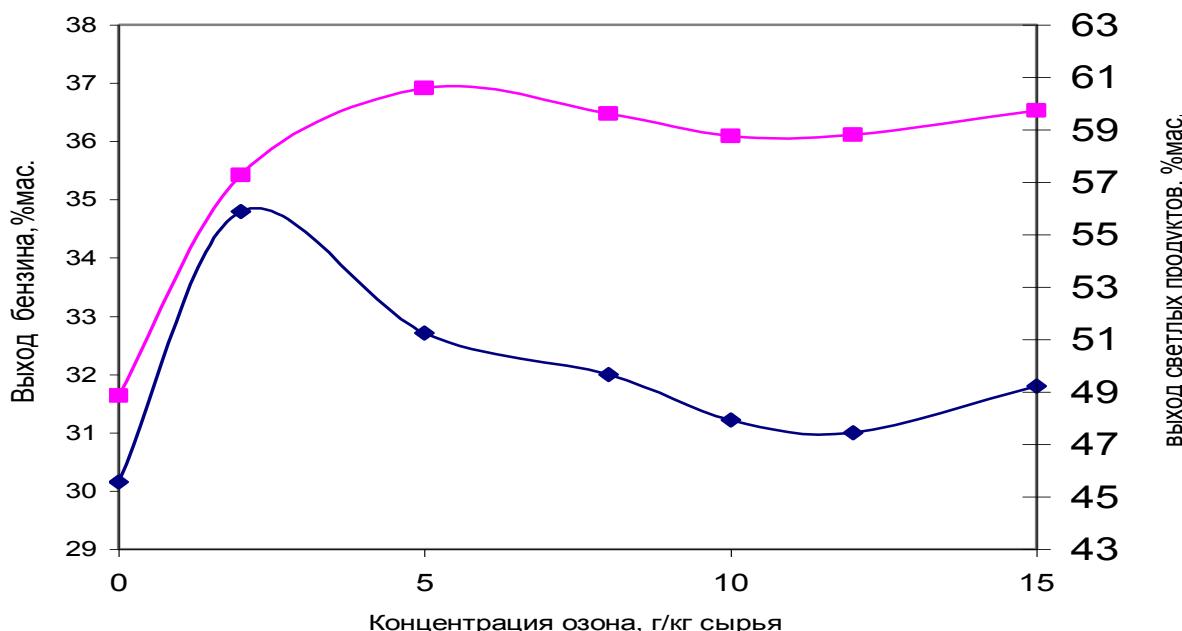
Одним из эффективных видов воздействия на процесс каталитического крекинга является введение активирующих добавок в сырье.

Активирующие добавки могут быть различной природы. В качестве добавки применяют, например доноры водорода, что приводит к значительному снижению выхода кокса, увеличивает выход целевых продуктов и улучшает их качества [1]. Для этого используют одноатомные спирты, алифатические эфиры, легкие парафины и олефиновые углеводороды, альдегиды, кетоны, содержащие в своем составе не менее 13-25% мас. водорода.

Нами в качестве добавки был использован вакуумный дистиллят (сырье каталитического крекинга), предварительно обработанный озоном.

Обработка осуществлялась на лабораторной установке. Количество поглощенного вакуумным дистиллятом озона определялось по количеству озона, выработанного озонатором и количеством озона, не поглощенного вакуумным дистиллятом, т.е. озоном, прошедшим через реактор с вакуумным отгоном и поглощенного абсорбером. Для исследований были приготовлены композиции сырья с озонсодержащей добавкой с концентрациями озона 2, 5, 8, 10, 12 и 15 г/кг сырья.

Результаты исследования подтвердили, что присутствие добавки в сырье приводит к изменению материального баланса каталитического крекинга. Экспериментальные данные представлены на рис. 1-4.



**Рис.1.** Влияние концентрации озона в вакуумном газойле на выход бензина и светлых нефтепродуктов.

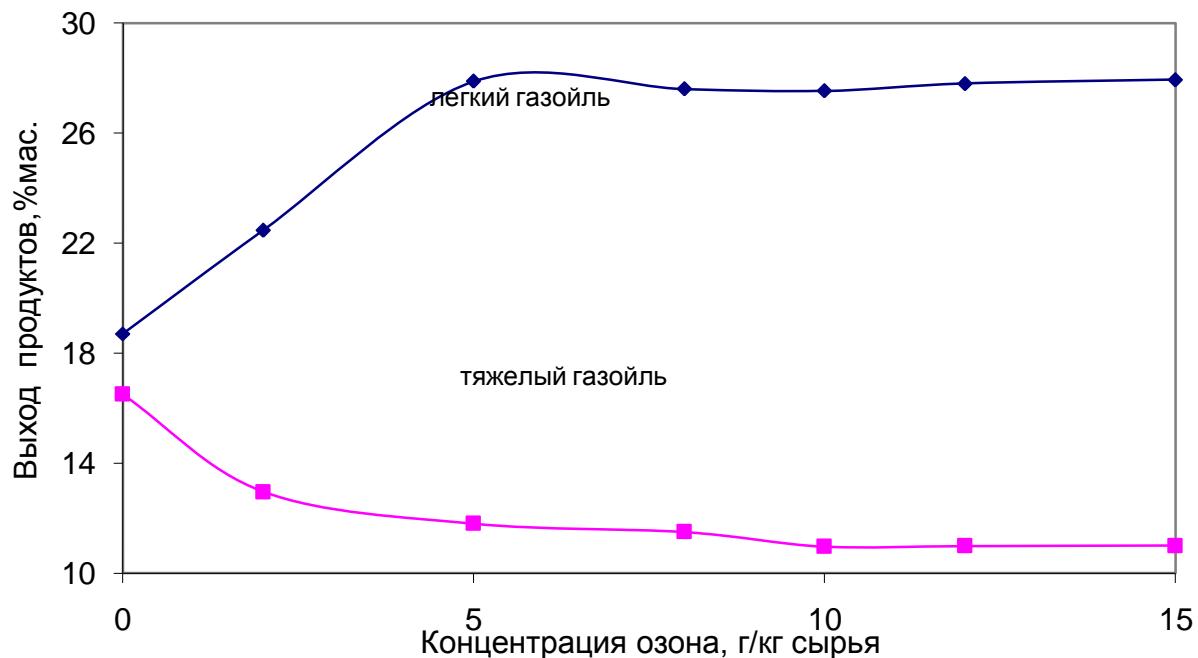


Рис. 2. Влияние концентрации озона в вакуумном газойле на выход легкого и тяжелого газойля.

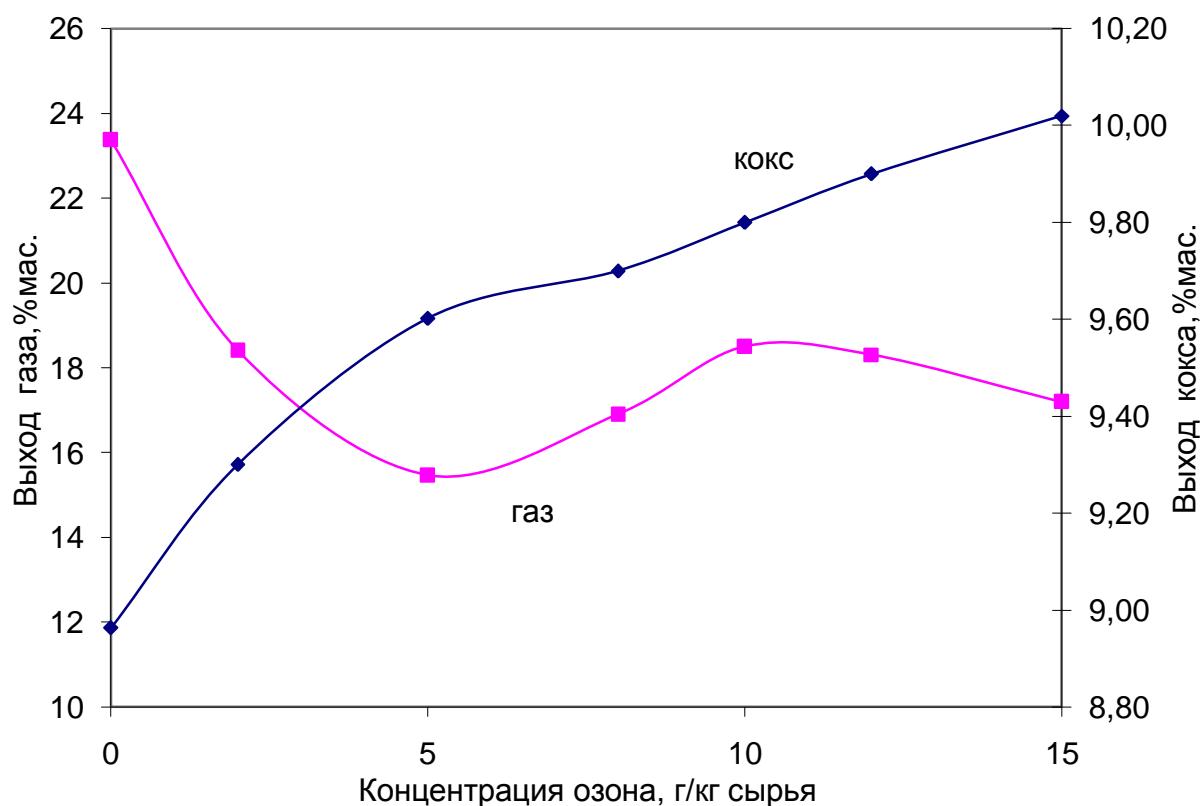


Рис.3. Влияние концентрации озона в вакуумном газойле на выход газа и кокса каталитического крекинга.

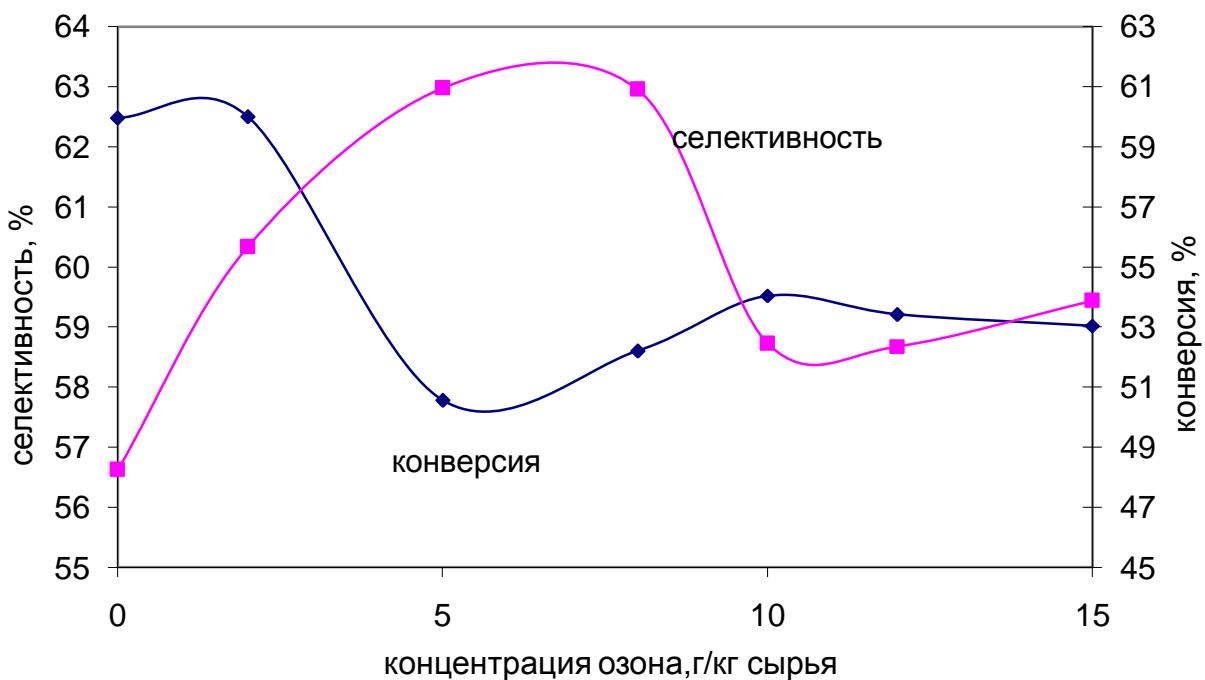


Рис.4. Влияние концентрации озона в вакуумном газойле на конверсию и селективность.

Из полученных данных видно, что при концентрации озона 2 г/кг сырья наблюдается увеличение выхода бензина почти на 5% масс. (4,64% масс.) (рис.1). Выход газа и тяжелого газойля уменьшается (рис.2-3), выход кокса увеличивается незначительно (на 0,34% масс.)(рис.3). В целом эта концентрация является самой благоприятной из исследуемых количеств озона в системе.

С увеличением концентрации добавки в системе наблюдается тенденция к росту образования кокса на катализаторе (рис.3). Увеличение выхода кокса, вероятно, связано с повышенной активностью коксообразующих соединений.

При озонировании озониды преимущественно образуются из би-, полиароматических и сернистых соединений. В наибольшем количестве эти соединения содержатся в смолисто-асфальтеновой группе углеводородов [2].

Би- и полициклические кислородсодержащие соединения, полученные в процессе озонолиза являются термически не

стабильными. При высоких температурах они распадаются с образованием атомарного кислорода и активного радикала. В связи с повышенной химической активностью образовавшихся радикалов тяжелых углеводородов, наблюдается увеличение коксообразования на поверхности катализатора. Увеличение общего выхода кокса обусловлено увеличением «хемосорбционного» кокса.

Как видно из рис.4 оптимальным интервалом концентраций озона, с точки зрения повышения селективности процесса каталитического крекинга является 2-8 г/кг сырья.

Был изучен групповой углеводородный состав продуктов, полученных из сырья, содержащего 2 г/кг озонсодержащей добавки и продуктов, полученных из исходного сырья.

Результаты исследования группового состава, полученные хроматографическими методами, представлены на рис.5-8.

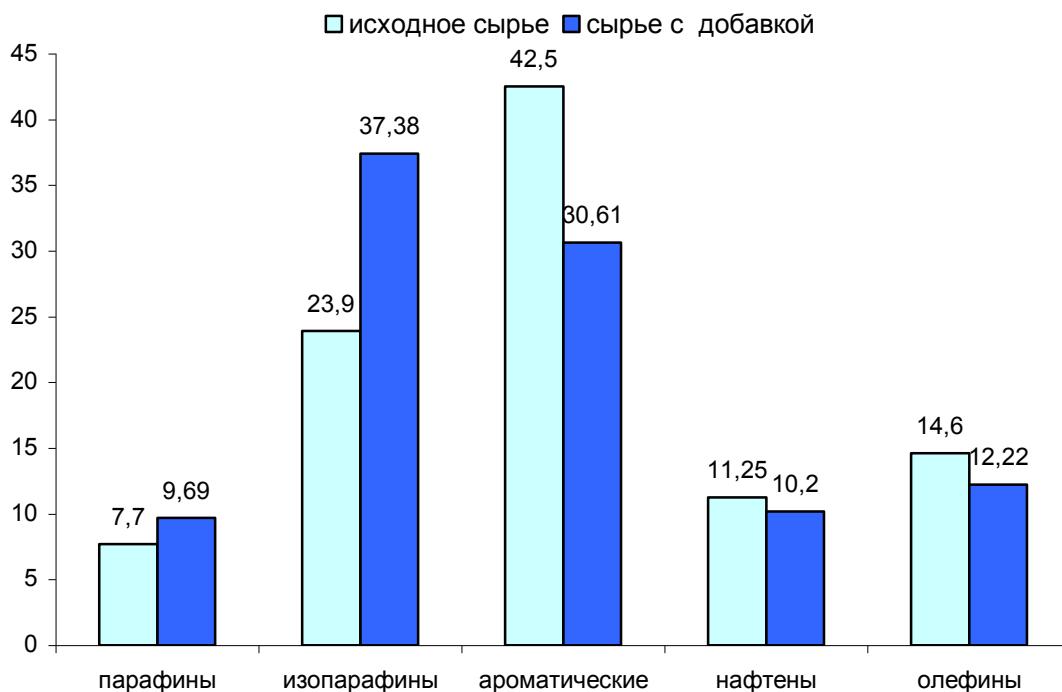


Рис. 5. Групповой углеводородный состав бензина

Бензины, полученные из сырья с добавкой, содержат большее количество парафиновых, изопарафиновых углеводородов, в них значительно снижается количество ароматических и олефиновых углеводородов (рис.5).

Изменение группового углеводородного состава наблюдается также и в широкой дизельной фракции (210–350°C). Анализ результатов группового углеводородного состава показал, что для этой

фракции содержание парафино-нафтеновых углеводородов изменилось незначительно (на 0,53% масс.). Содержание во фр. 210–350°C, полученной из исходного сырья,mono-, bi-, и полициклических групп углеводородов, составляет 13,21; 34,63; 17,14% масс. соответственно. Во фракции, полученной из сырья с озонсодержащей добавкой, mono-, bi- и полициклические группы углеводородов составили 7,59; 43,86; 8,44% масс.

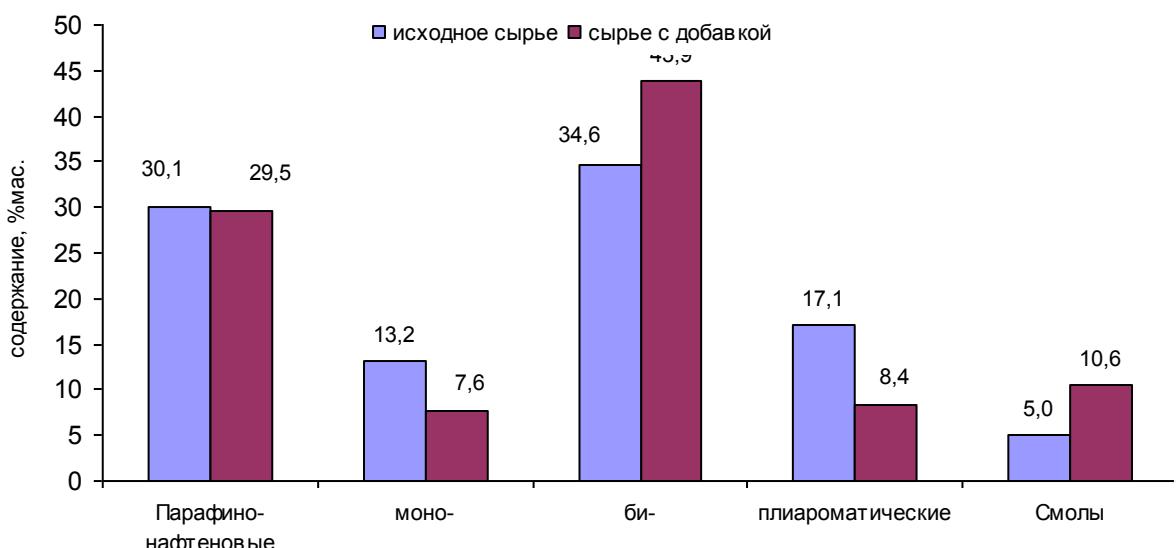


Рис.6. Групповой углеводородный состав легкого газоilyя

Увеличение количества смол в легком газоилье, полученном из сырья с озонсодержащей добавкой, по-видимому, происходит вследствие большей склонности этого сырья к реакциям алкилирования, полимеризации, а также

конденсации ароматических углеводородов. Тяжелый газоиль подвергся более глубоким изменениям группового углеводородного состава (рис.7). Содержание парафино-нафтеновых углеводородов заметно увеличивается, ароматических уменьшается.

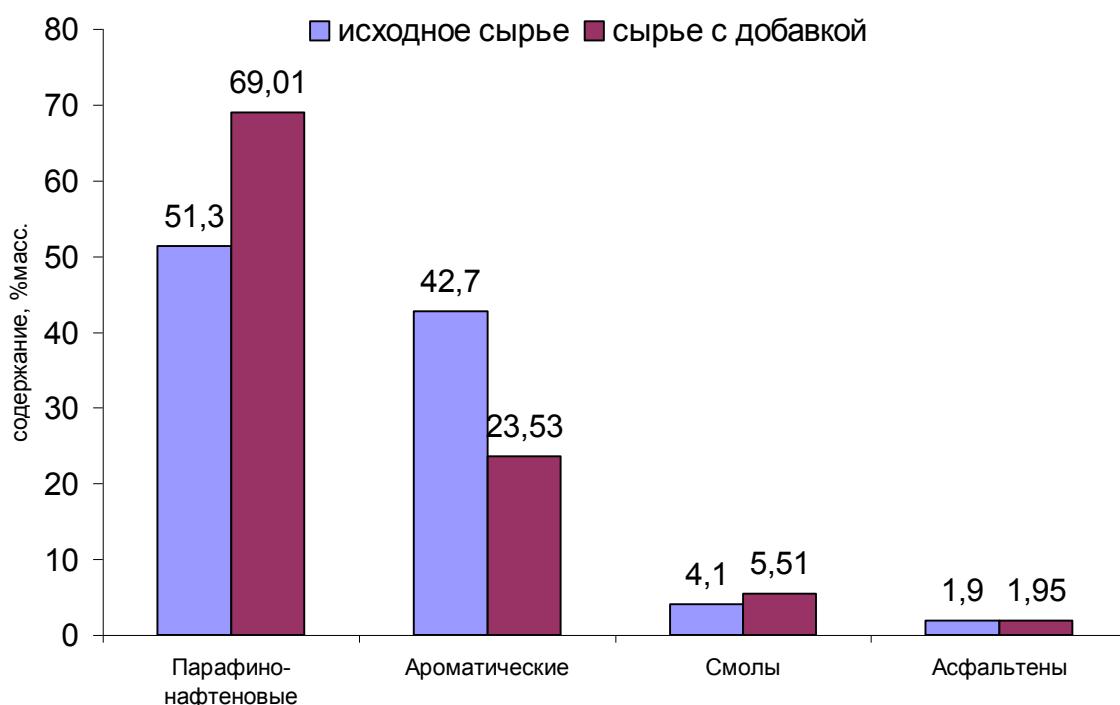


Рис.7. Групповой углеводородный состав тяжелого газоиля

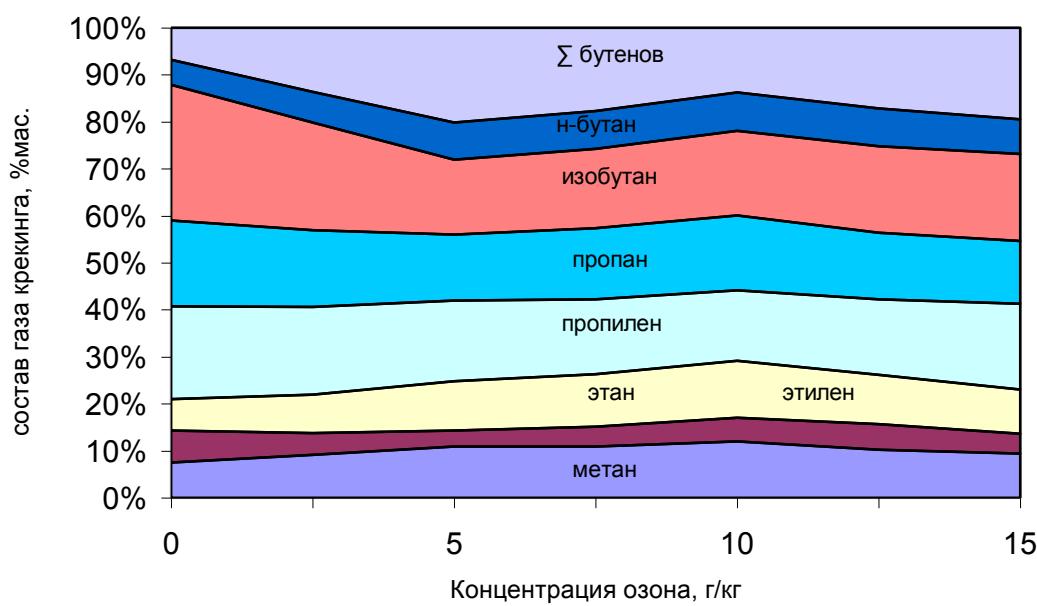


Рис.8. Химический состав газа

Введение добавки в сырье приводит к изменению группового углеводородного состава газа. Необходимо отметить, что наличие в сырье озонсодержащей добавки приводит к изменению выхода ценных компонентов газа, таких как изобутан, пропилен, содержание суммы бутенов увеличивается, также увеличивается выход этилена, этана, метана. Для получения газа с большим содержанием пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций наиболее благоприятной является содержание

озонсодержащей добавки 5 г/кг сырья. Таким образом, исследования показали перспективность использования озонсодержащей добавки в качестве активатора процесса каталитического крекинга.

К сожалению, до настоящего времени существует фактор, препятствующий полномасштабной промышленной реализации найденных новых возможностей озонолиза. Это весьма ограниченная мощность серийно выпускающихся генераторов  $O_3$  для водоочистки [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пугач И.А., Злотников М.Л. и др. Каталитический крекинг нефтяного остаточного сырья. Тематический обзор ЦНИИТЭНефтехим, М. 1979. 55с.
2. Камъянов В.Ф. Озонолиз в нефтепереработке. // «Технологии ТЭК». 2005. №1 (20). С. 32.

#### *OZON-TƏRKİBLİ ƏLAVƏNİN KATALİTİK KREKİΝQ MƏHSULLARININ ÇIXIMINA TƏSİRİ*

*V.M.Kapustin, N.N.Əmirov, R.H.Ibrahimov*

*Məqalədə ozon-tərkibli əlavənin katalitik krekiñq məhsullarının çıxımına təsiri öyrənilib. Ozon-tərkibli əlavə oksigen tərkibli aşgar kimi katalitik kreking prosesinin intensivləşdiricisi kimi göstərilib.*

#### **THE INFLUENCE OF OZONE-CONTAINING ADDITIVE ON CATALYTIC CRACKING PRODUCT YIELD**

**V.M.Kapustin, N.N.Amirov, R.H.Ibrahimov**

*The influence of ozone-containing additive on catalytic cracking product yield has been studied in the work. Efficiency of ozone-containing additive as activator of catalytic cracking has been shown.*