

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ НЕФТИ

На правах рукописи

С. М. АЛИЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКОЙ ПРОДУКТОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ
В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель —
доктор техн. наук, проф.
Г. М. МАМЕДАЛИЕВ

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР
Баку — 1958

10
А1

Киргизский филиал АН СССР

Защита состоится *1-ого окт.* 1958 г. в Институте
нефти Академии наук Азербайджанской ССР
(гор. Баку, 6-я Хребтовая, 5)
Автореферат разослан *5 сентября* 1958 г.

134518
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

Решениями майского Пленума ЦК КПСС об ускорении развития химической промышленности предусмотрено значительное расширение ассортимента и производства синтетических волокон, пластических масс, синтетического каучука, смол, моющих средств, ядохимикатов, красителей и других ценных продуктов органического синтеза. При разрешении этих важнейших задач возникает настоятельная необходимость в поисках новых направлений рационального производства низкомолекулярных ароматических углеводородов.

Основными источниками получения ароматических углеводородов являются нефть и каменноугольная смола. Ресурсы ароматических углеводородов в продуктах коксования угля незначительны и не в состоянии удовлетворить все возрастающую потребность промышленности в бензоле, толуоле и ксилолах.

Высокотемпературный пиролиз нефтяных фракций и углеводородных газов, осуществляемый в промышленности с целью получения этилена и других непредельных углеводородов сопровождается образованием смолы, богатой содержанием ароматических углеводородов. Сравнительно низкий выход бензола, толуола и особенно ксилолов на пиролизуемое сырье и применение примитивного метода реагентной очистки делают малорентабельным процесс извлечения ароматических углеводородов из продуктов пирогенетического распада нефтяного сырья.

Каталитический риформинг бензинов и получение ароматических концентратов под давлением водорода в присутствии окисных и окисно-металлических катализаторов в современном их виде применимы к бензиновым и лигроиновым фракциям отдельных нефтей. Для обес-

печения удовлетворительной и продолжительной работы катализаторов риформинга необходима предварительная очистка сырья от сернистых, азотистых, кислородных и мышьяковистых соединений и непредельных углеводородов, что значительно усложняет технологию и отрицательно влияет на экономику процесса ароматизации. В силу указанных причин дистилляты термического крекинга не нашли широкого применения в качестве исходного сырья в этом процессе.

В реферируемой работе представлены основные результаты исследований по изучению процесса получения низкомолекулярных ароматических углеводородов на базе каталитической переработки продуктов промышленных установок термического крекинга и пиролизного производства.

В 1950 г. Г. М. Мамедалиевым был изучен процесс синтеза толуола каталитическим пиролизом нефтяных дистиллятов в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами. Развивая дальше эти исследования, мы подвергли изучению процесс каталитической ароматизации продуктов термического крекинга в присутствии отдельных индивидуальных ароматических углеводородов, сырых ароматических фракций и легких масел пиролизных производств.

Диссертация изложена на 212 страницах и содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, заключение и библиографию. В литературной части рассмотрены перспективы применения и дан критический обзор промышленных процессов получения ароматических углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Сырье

В качестве сырья были использованы пресдистиллят, керосин и флегма термического крекинга. Ароматическим компонентом исходной смеси служили бензол, толуол, сырые ароматические фракции и легкие масла пиролиза различного нефтяного сырья.

Был изучен структурно-групповой химический состав пресдистиллята и керосина термического крекинга; не-

предельные углеводороды этих продуктов селективно гидрировались на промышленном образце никелевого катализатора (никель на кизельгуре). Было найдено, что пресдистиллят термического крекинга содержит ~60% алканов, 6% цикланов, 3—4% ароматических углеводородов, 8% алкенов, 19% цикленов и около 3—4% фенилалкенов. В керосине термического крекинга содержание алканов составляло около 46%, цикланов — 17%, ароматических углеводородов — 6—7%, алкенов — 1—2%, цикленов — 1—2% и фенилалкенов — 27—28%.

Начало кипения крекинг-флегмы — 150°С. Содержание фракций, выкипающих до 320°С, 23 вес %, удельный вес — 0,9260, сульфуремость — 75%, йодное число — 26.

Сырые бензольная, толуольная и ксилольные фракции легкого масла пиролиза тяжелого дистиллятного сырья выкипали в широких интервалах температур и, в зависимости от пределов кипения, содержали от 27 до 42% непредельных соединений. Алканы и цикланы в них практически отсутствовали.

Исследованиями А. В. Топчиева и Г. М. Мамедалиева было установлено, что непредельные углеводороды жидких продуктов, получаемых при пиролизе и коксовании угля, представляют собой главным образом соединения циклического строения.

Сырая бензольная фракция (40—140°С) содержала 52% бензола, 18% толуола и 3% ароматических углеводородов C_8 . Количество толуола и ксилолов в сырой толуольной фракции (89—143°С) соответственно было равно 63 и 10%. Сырая ксилольная фракция (108—195°С) отличалась содержанием значительного количества непредельных углеводородов (~42%) и полиалкилбензолов. Общее количество ксилолов и этилбензола не превышало 19—20%.

Легкие масла, полученные при пиролизе этан-пропановой фракции и гудрона, практически не содержали алканов и цикланов. Количество непредельных соединений в них соответственно составляло 26 и 28%, бензола — 51,5 и 23%, толуола — 15 и 21%, ароматических углеводородов C_8 —2,5 и 9%, C_9 и выше—5 и 19 вес. %.

Спектральные анализы фракции (136—145° С) легкого масла пиролиза углеводородных газов показали, что она содержит около 70—75% стирола, 15% этилбензола и 10% метаксилола. Содержание пара- и ортоксилола было ~ 5%. Более высококипящие фракции легкого масла характеризуются высоким содержанием индена и производных стирола.

Легкое масло пиролиза тяжелых соляровых фракций характеризовалось содержанием 31% непредельных углеводородов, 19% бензола, 29% толуола и 13—14% ксилолов и этилбензола. Количество алканов и цикланов в нем колебалось от 2,5 до 4%.

II. Аппаратура и методика исследования

Опыты проводились на лабораторной установке проточного реактора под давлением. Полученные в опытах жидкие продукты подвергались четкой ректификации. Для катализата и его узких целевых фракций были проведены определения сульфидности, йодного и бромного чисел, удельного веса, коэффициента рефракции, молекулярного веса и другие анализы. Количественное определение изомерных ксилолов и этилбензола во фракции (136—144° С) проводилось окислением упомянутой фракции щелочным раствором перманганата калия по Ульману.

В продуктах, полученных при оптимальных условиях процесса, содержание пара-, орто-, метаксилола и этилбензола определялось снятием спектров узких фракций методом комбинационного рассеяния света.

Были проведены анализы газообразных продуктов. Определение отлагающегося на поверхности катализатора кокса производилось путем сжигания последнего.

III. Каталитическая ароматизация дистиллятов термического крекинга в присутствии бензола

Исследовано влияние различных факторов на процесс каталитической переработки смеси дистиллятов термического крекинга с бензолом и установлено оптимальное значение параметров процесса ароматизации.

Изучение эффективности применения различных контактов показало, что окись алюминия, силикагель, алюмомолибденовый катализатор и пемза не способствуют глубокой ароматизации углеводородов исходного крекинг-дистиллята. Значительный эффект ароматизации с образованием низкомолекулярных ароматических углеводородов был достигнут при применении в качестве катализатора синтетических алюмосиликатов.

При 450° С, 15 атм каталитическая переработка пресдистиллята и керосина термического крекинга в смеси с бензолом при практически полном отсутствии газообразных продуктов приводит к образованию 75—90%, считая на крекинг-дистиллят, стабильного глубоко ароматизированного бензина. Выход толуола на исходный дистиллят колеблется в пределах 11—17%, ксилолов и этилбензола 12—19%, ароматических углеводородов C₉ и выше 17—23 вес %. Расхода бензола при этом не наблюдается.

При атмосферном давлении и температуре 525° С прирост бензола достигает 36% на флегму. Выход низкомолекулярных алкилароматических углеводородов при этом равен 15—20% на израсходованное сырье.

Применение умеренно-повышенного давления 15—25 атм (температура 525—550° С) направляет процесс в сторону увеличения выхода низкомолекулярных алкилароматических углеводородов. В зависимости от состава исходного сырья выход легкого бензина, выкипающего до 76° С, колеблется в пределах 3—10%, толуола — 21—30%, ароматических углеводородов C₈ — 15—23% и алкилароматической фракции (149—205° С) 8—24 вес%. на крекинг-дистиллят. При этих условиях происходит частичное алкилирование бензола, и расход его на сумму алкилароматических углеводородов колеблется в пределах 11—32 вес%. Смесь ароматических углеводородов C₈ состоит из 22—24% параксилола, 29—32% ортоксилола, 42—46% метаксилола и сравнительно небольшого количества этилбензола. Высокая концентрация ароматических углеводородов в катализате позволяет выделить бензол, толуол и ксилолы путем четкой ректификации, без применения для этой цели азеотропного, азеотропно-экстракционного методов извлечения. Наличие бензола в

зоне реакции благоприятствует ароматизации углеводородов крекинг-дистиллята и обуславливает высокий выход низкомолекулярных ароматических углеводородов.

IV. Получение ксилолов каталитической переработкой дистиллятов термического крекинга в присутствии толуола

Каталитическая переработка продуктов термического крекинга в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами, как было установлено, сопровождается образованием значительных количеств толуола, ксилолов и других алкилбензолов. При этом в оптимальных условиях ксилольного режима процесса в образовании ксилолов наряду с реакциями ароматизации углеводородов исходного дистиллята заметное участие принимала также и реакция деструктивного алкилирования бензола.

Затем в результате изомерного превращения в смеси трех изомерных ксилолов устанавливалось практически равновесное соотношение их концентрации. Далее было проведено исследование по каталитической переработке дистиллятов термического крекинга также и в присутствии толуола над синтетическими алюмосиликатами. Было изучено влияние температуры, давления, скорости, продолжительности цикла и установлено оптимальное значение параметров ксилольного режима процесса. При оптимальной температуре 525°C , давлении 15 атм , скорости подачи сырья $0,5\text{ л/л}\cdot\text{час}$ и продолжительности цикла $30\text{—}60$ мин. однократная переработка смеси крекинг-дистиллята с толуолом (весовое соотношение их $1:2$) сопровождается глубокой конверсией углеводородов сырья с образованием значительных количеств бензола и его гомологов. В зависимости от состава сырья выход легкого бензина (до 76°C), бензола, ксилолов и алкилароматического компонента ($149\text{—}200^{\circ}\text{C}$), считая на крекинг-дистиллят, соответственно колеблется в пределах $7\text{—}16\%$, $16\text{—}20\%$, $29\text{—}44\%$ и $29\text{—}35\text{ вес}\%$. Расход толуола составляет $22\text{—}44\text{ вес}\%$ на общее количество полученных ароматических углеводородов.

Каталитическая переработка смеси керосина термического крекинга с метаксилолом, при их весовом соотношении $1:2$, приводит к образованию $25,8\%$ ортоксилола,

$17,4\%$ параксилола, $16,7\%$ толуола и $18,9\%$ высокооктанового компонента бензина (считая на израсходованное общее количество керосина и метаксилола). Степень превращения метаксилола при этом равна 64% .

Результаты этих исследований также показали, что наличие в смеси ароматического компонента (толуола и метаксилола) способствует ароматизации углеводородов исходных крекинг-дистиллятов, заметно снижает выход газообразных продуктов ($4,1\text{—}4,6\%$) и кокса ($3,1\text{—}4,5\%$). Частично происходит деструктивное алкилирование и дисмутация толуола, а также изомерное превращение метаксилола. На основе реакции перераспределения водорода достигается глубокая стабилизация непредельных соединений, и полученные целевые ароматические фракции по стабильности удовлетворяют требованиям стандартного продукта. Бромные числа их составляют $0,1\text{—}0,2$.

V. Каталитическая ароматизация дистиллятов термического крекинга в присутствии сырых ароматических фракций и легких масел различного пиролизного производства

При температуре $525\text{—}550^{\circ}\text{C}$, давлении $15\text{—}25\text{ атм}$, скорости $0,5\text{ л/л}\cdot\text{час}$ и продолжительности цикла $30\text{—}60$ мин. в процессе каталитической переработки прес-дистиллята, керосина и флегмы термического крекинга в присутствии сырых ароматических фракций и легких масел различного пиролизного производства, наряду со стабилизацией непредельных соединений, происходит глубокая ароматизация углеводородов дистиллятов термического крекинга. Однократная переработка керосина и флегмы термического крекинга в смеси с легким маслом пиролиза этан-пропановой фракции приводит к образованию $79\text{—}80\%$ высокоароматизированного бензина и в том числе $38\text{—}40\%$ бензола, $14\text{—}15\%$ толуола и $8\text{—}13\%$ ксилолов и этилбензола на перерабатываемое сырье. Выход газа и кокса при этом соответственно составляет $3,7\text{—}3,8\%$ и $4,6\text{—}5,4\%$.

Исследование ксилольной фракции ($136\text{—}144^{\circ}\text{C}$) полученных катализаторов показало, что смесь ароматических углеводородов C_8 состоит из $23\text{—}25\%$ параксилола,

30—35% ортоксилола, 37—44% метаксилола и некоторого сравнительно небольшого количества этилбензола.

Суммарный выход ароматических углеводородов C_6 — C_8 увеличивается в 1,5—2,6 раза по сравнению с потенциальным содержанием этих углеводородов в исходной смеси.

В полученных продуктах непредельные соединения практически отсутствуют, и выделение бензола, толуола и ксилолов осуществляется методом четкой ректификации без применения реагентной очистки.

Процесс каталитической переработки смеси дистиллятов термического крекинга с легким маслом пиролиза позволяет по сравнению с промышленным методом сернокислотной очистки легкого масла увеличить выход ароматических углеводородов в 2,5—3 раза.

Газообразные продукты процесса ароматизации главным образом состоят из метана и его гомологов, водорода и небольшого количества (1—3%) непредельных углеводородов.

VI. Каталитическая ароматизация индивидуальных углеводородов в присутствии бензола

При каталитической переработке дистиллятов термического крекинга наличие в смеси бензола, толуола, сырых ароматических фракций и легкого масла пиролиза, как было показано выше, способствует ароматизации углеводородов исходного сырья. В отличие от этого каталитическая переработка дистиллятов термического крекинга, проведенная без подачи в систему ароматического компонента, не приводила к получению заметных количеств низкомолекулярных ароматических углеводородов, и процесс сопровождался образованием большого количества газа и кокса.

С целью изучения механизма реакции ароматизации в оптимальных условиях была проведена серия опытов с отдельными индивидуальными углеводородами в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами.

Парафины (n-гептан, 2, 2, 4-триметилпентан, n-гексадекан). Имеющиеся в литературе данные по изучению взаимодействия парафиновых углеводородов с бен-

золом преимущественно получены в условиях температур и давления, благоприятствующих течению всевозможных реакций деструктивного превращения. Нами было исследовано каталитическое превращение *n*-гептана, 2, 2, 4-триметилпентана и *n*-гексадекана в присутствии бензола над алюмосиликатами и установлено, что при температуре 525°С применение давления 15 атм благоприятствует ароматизации парафиновых углеводородов. Реакция деструктивного алкилирования бензола при этом имеет подчиненное значение. Жидкие продукты реакции не содержали непредельных соединений, и йодные числа их были равны нулю.

По мере роста молекулярного веса исходного парафинового углеводорода отмечалось некоторое снижение выхода жидких продуктов, однако наряду с этим наблюдалось заметное увеличение концентрации ароматических углеводородов в катализате. Выход катализата, газа и кокса соответственно колебался в пределах 90—94%, 3,6—5,3% и 1—3,9 вес%.

Исследование деароматизированной части катализата показало, что последняя в основном состоит из низкокипящих углеводородов, представляющих собой продукты крекинга исходного углеводорода и изомерного превращения полученных при этом соединений. В продуктах реакции, полученных при температуре 475—500°С, было обнаружено некоторое количество высококипящих парафиновых углеводородов, которое, очевидно, образуется за счет реакции автодеструктивного алкилирования исходного углеводорода. Для сравнения при этих условиях были проведены опыты по каталитическому превращению *n*-гептана в чистом виде. Отдельные опыты проводились также по каталитической переработке *n*-гептана в присутствии азота. Было установлено, что каталитическое превращение *n*-гептана, без наличия в смеси бензола, не сопровождается образованием заметных количеств низкомолекулярных ароматических углеводородов. Процесс характеризуется глубоким распадом *n*-гептана; наряду с этим важное значение приобретает реакция перераспределения водорода и изомерное превращение полученных в результате крекинга низкокипящих алифатических соединений. Выход катализата, газа и кокса соответственно, равен 40, 42,5 и 16,5%.

При каталитической переработке *n*-гептана в присутствии азота также не наблюдается заметная ароматизация исходного углеводорода. Полученный катализат в основном состоял из непрореагировавшего *n*-гептана. Сульфидность его — 1,1%, йодное число — 2,6. Выход катализата составляет 37,1%, газа — 55,7% и кокса — 3,9 вес%.

Сравнение полученных данных с результатами опытов, проведенных по каталитической переработке *n*-гептана в присутствии бензола, показывает, что наличие ароматического компонента в смеси подавляет реакцию каталитического распада исходного углеводорода, значительно снижает выход газообразных продуктов, кокса и направляет процесс в сторону ароматизации *n*-гептана.

Данные о выходе ароматических углеводородов, полученные при каталитической переработке *n*-гептана, 2, 2, 4-триметилпентана и *n*-гексадекана в присутствии бензола приведены в табл. 1.

Таблица 1

Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов в присутствии бензола.
(Условия: температура — 525° С, давление — 15 атм, скорость — 0,5 л/л·час, весовое соотношение парафинового углеводорода и бензола — 1:2)

Исходный алкан	Выход алкилароматических углеводородов на исходный алкан, вес %				Расход бензола, вес %	
	C ₇	C ₈	C ₉ и выше	всего	на ис-	на ис-
					ход-ную смесь	ход-ный алкан
<i>n</i> -гептан	15,4	19,8	19,5	54,7	2,5	7,5
2, 2, 4-триметилпентан (изооктан)	14,7	23,6	18,8	57,1	1,4	4,2
<i>n</i> -гексадекан (цетан)	9,3	22,9	23,5	55,7	0,6	1,8

Нафтены (циклогексан, метилциклогексан, ортодиметилциклогексан, изопропилциклогексан и др.). Нафтенновые углеводороды были получены на лабораторной установке проточного типа путем гидрирования соответ-

ствующих ароматических углеводородов. Гидрирование проводилось на промышленном образце никелевого катализатора при атмосферном давлении и температуре 180—200° С.

В работе была использована также деароматизированная фракция (92—200° С) тяжелой балаханской нефти, содержащей 87,2% цикланов и 12,8% алканов. Опыты по каталитическому превращению нафтенных углеводородов в присутствии бензола проводились при давлении 15 атм, скорости 0,5 л/л·час, продолжительности цикла — 30—40 мин. Весовое соотношение нафтенного углеводорода и бензола в смеси было 1:2, температура изменялась в интервале 450—550° С. Выход катализата газа и кокса, в зависимости от исходного циклана и условий опыта, колебался в пределах 92,6—98%, 0,1—

Таблица 2

Каталитическая ароматизация нафтенных углеводородов в присутствии бензола.
(Условия: температура — 525° С, давление — 15 атм, скорость — 0,5 л/л·час, весовое соотношение нафтенного углеводорода и бензола — 1:2)

Исходный циклан	Выход алкилбензолов на исходный циклан, вес %				Расход бензола на исходный циклан, вес %
	C ₇	C ₈	C ₉ и выше	всего	
Циклогексан	5,4	11,8	12,2	29,4	5
Метилциклогексан	14,7	20,1	18,6	53,4	12
Ортодиметилциклогексан	24,6	31,8	11,0	67,4	13
Изопропилциклогексан	14,6	30,0	32,6	77,2	16
Деароматизированная фракция (92—200° С) тяжелой балаханской нефти	22,7	35,3	25,3	83,3	15

4,1% и 0,7—2,9 вес%. Жидкие продукты опытов представляли собой смесь ароматических и нафтенных углеводородов. Непредельные углеводороды в катализате отсутствовали. Путем избирательного дегидрирования нафтенной части фракции (60—95° С) на платиновом

катализаторе было установлено, что степень превращения исходного циклогексана в метилциклопентан составляет около 38 вес %.

Данные о выходах ароматических углеводородов, полученные при каталитической переработке нафтеновых углеводородов в присутствии бензола над алюмосиликатами, приведены в табл. 2.

Каталитическое превращение метилциклогексана в чистом виде (без наличия в сырье бензола) сопровождалось образованием 16—17% ароматических углеводородов, считая на исходный метилциклогексан.

Таблица 3

Каталитическая ароматизация олефиновых углеводородов в присутствии бензола.
(Условия: температура—525° С, давление—15 атм, скорость—0,5 л/л·час, весовое соотношение олефина и бензола—1 : 2)

Исходный олефин	Выход алкилбензолов на исходный олефин, вес %				Расход бензола на полученные алкилароматические углеводороды, вес %
	C ₇	C ₈	C ₉ и выше	всего	
Изоамилены	18,9	17,5	22,3	58,7	49,0
n-октилен	16,6	20,1	31,6	68,3	16,3

Олефины (изоамилены и n-октилен). Исходные олефины были получены дегидратацией изоамилового и вторичного октилового спиртов на окиси алюминия при 360—365° С.

Каталитическая переработка n-октилена и смеси изоамиленов в присутствии бензола приводит к образованию продукта, состоящего из 94—99% ароматических и 1—6% парафиновых углеводородов. Данные о выходе алкилбензолов приведены в табл. 3.

Каталитическое превращение n-октилена (без введения в реакцию бензола) приводит лишь к незначительному образованию ароматических углеводородов (10—12%). Происходит глубокий распад исходного олефина

с образованием значительных количеств газообразных продуктов и кокса.

Циклогексен. Циклогексен был получен дегидратацией циклогексанола на окиси алюминия при 360—365° С. Жидкие продукты, полученные при каталитической переработке смеси циклогексена с бензолом, состояли из смеси ароматических, пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов.

В табл. 4 приведены выходы ароматических углеводородов, полученные при различных температурах.

При 400° С происходит частичное алкилирование бензола, и расход его на циклогексен составляет 16%. При более высоких температурах, наряду с образованием алкилароматических углеводородов, происходит некоторое увеличение выхода бензола.

Для сравнения при 530° С и 15 атм был проведен опыт с циклогексеном в чистом виде (без подачи в смесь бензола). Общее содержание ароматических углеводородов в полученном катализате составляло около 20% на исходный циклогексен.

Таблица 4

Каталитическая ароматизация циклогексена в присутствии бензола
(Условия: давление—15 атм, скорость 0,5 л/л·час, продолжительность—30 мин., весовое соотношение циклогексена и бензола—1 : 2)

Температура, °С	Выход ароматических углеводородов на циклогексен, вес %				
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉ и выше	всего
400	—	5,3	7,6	26,1	39,0
450	8,1	7,0	10,7	23,5	49,3
530	6,0	18,4	16,1	21,7	62,2

Результаты проведенных исследований показывают, что присутствие ароматического компонента в реакционной среде значительно способствует ароматизации парафиновых, нафтеновых, алифатических и циклических непредельных углеводородов. Наряду с этим процесс

характеризуется также протеканием реакций деструктивного, автодеструктивного алкилирования, изомеризации, гидрокрекинга и перераспределения водорода. В работе приведены схемы предполагаемого механизма этих превращений.

Выводы

1. Исследован процесс каталитической переработки продуктов термического крекинга и пиролиза нефти и определены оптимальные условия ароматизации содержащихся в них углеводородов.

2. Установлено, что наличие ароматического компонента (бензола, толуола и др.) в исходной смеси способствует глубокой ароматизации углеводородов сырья.

3. Показано, что при оптимальной температуре 525—550°С и скорости — 0,5—0,75 л/л·час применение умеренно-повышенного давления (15—25 атм) направляет процесс в сторону максимального образования толуола, ксилолов и других низкомолекулярных алкилбензолов.

4. Установлено, что при 400—500°С и 5—15 атм каталитическая переработка смеси прессдистиллята, керосина и флегмы термического крекинга с бензолом приводит к образованию 75—95% бензина, в котором содержание алкилароматических углеводородов составляет 50—60 вес%.

5. В условиях толуольно-ксилольного режима процесса каталитическая переработка продуктов термического крекинга в смеси с бензолом при их весовом соотношении 1:2 в зависимости от состава исходного сырья приводит к образованию 21—30% толуола, 15—23% ксилолов, 8—24% алкилароматической фракции (149—205°С) и 3—10 вес% легкой бензиновой фракции, выкипающей до 76°С, считая на исходный дистиллят. Расход бензола на сумму алкилароматических углеводородов колеблется в пределах 11—32 вес%.

6. При каталитической ароматизации дистиллятов термического крекинга в присутствии толуола (температура 525°С, давление — 15 атм, весовое соотношение крекинг-дистиллята и толуола — 1:2) в зависимости от состава сырья выход бензола, ксилолов и алкилароматического компонента (149—200°С) на крекинг-дистиллят

составляет 16—20, 29—44 и 29—35 вес% соответственно. Расход толуола на сумму полученных ароматических углеводородов колеблется в пределах 22—44%.

7. В процессе каталитической переработки продуктов термического крекинга в присутствии сырых ароматических фракций и легких масел различного пиролизного производства достигается полная стабилизация непредельных соединений и глубокая ароматизация углеводородов исходных дистиллятов. Выход высокоароматизированной фракции с концом кипения 205°С, в зависимости от состава исходного дистиллята, колеблется в пределах 77—92%, в том числе выход бензола — 11—40%, толуола — 14—33% и ксилолов 7—21,4 вес% на сырье. Суммарный выход ароматических углеводородов C₆—C₈ увеличивается в 1,5—2,6 раза по сравнению с потенциальным содержанием этих углеводородов в исходной смеси. Смесь ароматических углеводородов C₆ состоит из 20—23% параксилола, 30—35% ортоксилола, 40—46% метаксилола и сравнительно небольшого количества этилбензола.

8. Изучен процесс каталитического превращения различных классов индивидуальных углеводородов в присутствии бензола над алюмосиликатами и показано, что наличие ароматического компонента способствует ароматизации использованных в работе парафиновых, нафтеновых, алифатических и циклических непредельных углеводородов. При этом в образовании алкилароматических углеводородов важное значение приобретают реакции дегидроциклизации алканов и алкенов, дегидрирование цикланов и цикленов. В ходе процесса бензол или толуол частично подвергаются деструктивному алкилированию с образованием ксилолов и других алкилароматических углеводородов. Наряду с упомянутыми реакциями происходит также гидрокрекинг и изомерное превращение полученных углеводородов.

9. Высокая концентрация ароматических углеводородов в катализате и отсутствие непредельных соединений позволяют получить из него бензол, толуол и ксилолы путем фракционного разделения без применения азеотропного или азеотропно-экстракционного методов извлечения.

10. Изученный процесс каталитической переработки продуктов термической деструкции нефти над алюмосиликатами имеет ряд преимуществ перед существующими методами производства ароматических углеводородов, и его широкое практическое применение позволит увеличить ресурсы бензола, толуола, ксилолов и других низкомолекулярных алкилбензолов.

Результаты проведенных исследований доложены и обсуждены на аспирантской конференции, всесоюзном совещании по проблеме «Замена пищевых жиров, идущих на технические цели, синтетическими продуктами» и на конференции молодых ученых Института нефти Академии наук Азербайджанской ССР в 1957 г. Содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. С. М. Алиев. Азербайджанское нефтяное хозяйство, Азнефтеиздат, № 3, 33, 1957.
2. Г. М. Мамедалиев и С. М. Алиев. ДАН СССР, 118, № 5, 950, 1958.
3. Г. М. Мамедалиев и С. М. Алиев. Труды ^{Нефти} Института АН Азерб. ССР, т. 5, 1958.

Подписано к печати 9/VIII 1958. Формат бумаги $4 \times 108\frac{1}{32}$.
Бум. лист. 0,3. Печ. лист 1,025 Уч.-изд. лист 0,94. ФГ 12728
Заказ 356. Тираж 150.

Типография „Красный Восток“ Министерства культуры
Азербайджанской ССР. Баку, ул. Ази Асланова, 80.