

А. Р. Каримова (к.т.н., преп.)¹, А. Р. Давлетшин (к.т.н., доц.)²,
Ю. А. Хамзин (асп.)¹, М. У. Имашева (к.х.н., доц.)³

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СТРУКТУРЫ ZSM-5 И FAU НА КАЧЕСТВЕННЫЙ ВЫХОД ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

¹ кафедры газохимии и моделирования химико-технологических процессов

² кафедры технологии нефти и газа,

³ кафедры физической и органической химии,

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: albena90@mail.ru

A. R. Karimova, A. R. Davletshin, Yu. A. Khamzin, M. U. Imasheva

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ZEOLITE CATALYSTS ON THE STRUCTURE OF ZSM-5 AND FAU ON THE QUALITATIVE YIELD OF THE TARGET PRODUCTS IN THE PROCESSING OF STRAIGHT-RUN GASOLINES

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: albena90@mail.ru

Рассмотрен способ получения высокооктанового бензина из прямогонной бензиновой фракции с применением процессов цеоформинга и гидроконверсии прямогонных бензинов в углеводороды C₃–C₄ на цеолитах структуры FAU. Технология гидроконверсии прямогонного бензина с последующим дегидрированием полученных пропана и бутана до соответствующих олефинов является эффективной альтернативой получения углеводородов C₃–C₄ и обеспечивает исключение недостатков, имеющих в процессе пиролиза. Изучены зависимости выхода продукта и его октанового числа при использовании разных видов катализатора в процессе цеоформинга.

Ключевые слова: гидроконверсия; катализатор; нефтя; октановое число; олефины; пиролиз; прямогонный бензин; цеолиты; цеоформинг; сжиженный углеводородный газ.

Производство сжиженных углеводородных газов (СУГ) и нефти в России в период с 2011 по 2016 гг. выросло на 47.41% (рис. 1), дальнейшая тенденция к росту сохранится в том же объеме до 2025 г.^{1–3}.

За 26 лет мировое потребление сжиженных углеводородных газов выросло с 150 млн т в 1990 г. до 240 млн т в 2016 г. Во многих

A method for obtaining high-octane gasoline from a straight-run gasoline fraction using the processes of zeoforming and hydroconversion of straight-run gasolines into C₃–C₄ hydrocarbons on the FAU structure zeolites is considered. The technology of hydroconversion of straight-run gasoline with subsequent dehydration of the resulting propane and butane to the corresponding olefins is an effective alternative to the production of C₃–C₄ hydrocarbons and provides elimination of the shortcomings available in the pyrolysis process. The dependences of the yield of the product and its octane number on the use of different types of catalyst in the process of zeoforming were studied.

Key words: catalyst; liquefied petroleum gas; hydroconversion, naphtha; octane number; olefins; pyrolysis; straight run gasoline; zeolites; zeoforming.

странах мира (в том числе и в России) сжиженные газы используются для нужд хозяйства и промышленности уже несколько десятилетий. Высокая теплотворная способность, чистота сгорания, удобство хранения и транспортировки и возможность дальнейшей химической переработки обеспечивают их широкое применение — от моторного топлива до сырья для нефтехимических производств.

Дата поступления 28.05.18

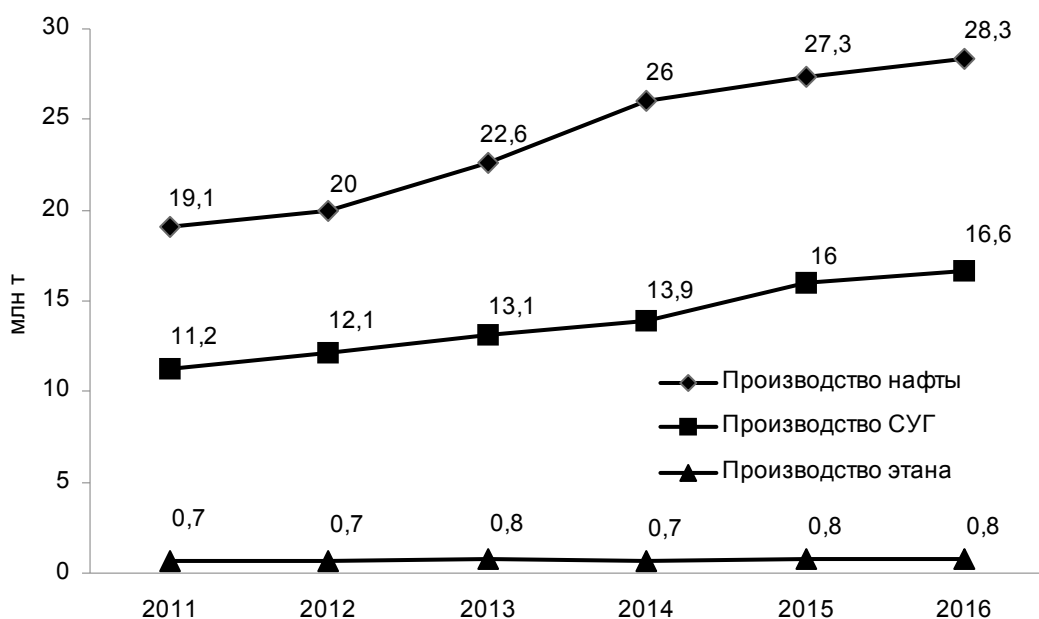


Рис.1. Производство нефтегазохимического сырья в России в 2011–2016 гг.

Основным источником нефти выступают нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). В связи с ее высоким выходом при переработке нефти средний российский НПЗ может производить объем, достаточный для обеспечения крупной пиролизной установки. Именно поэтому пиролизные установки, работающие преимущественно на нефти, интегрированы в структуру НПЗ. Более 20 млн т нефти ежегодно экспортируется, поскольку существующих мощностей по переработке в России недостаточно, чтобы производить конечный продукт. И это при том, что загрузка установок превышает 85%⁴. Полученная путем переработки нефти нефть не обладает детонационной стойкостью, так необходимой для работы двигателей внутреннего сгорания, поэтому большая ее часть поступает на установки каталитического риформинга с целью получения высокооктанового компонента бензина, а также в нефтехимический комплекс с целью получения низших олефинов (этилена, пропилена и бутиленов), основным процессом получения которых как в мире, так и в России, является пиролиз.

Перспективными направлениями использования прямогонных бензинов, позволяющими решить проблему монетизации нефти, является их переработка в высокооктановые бензины с применением процессов цеоформинга и гидроконверсии с целью получения сжиженных углеводородных газов C_3-C_4 , играющих постоянно возрастающую роль в мировом и российском нефтегазовом комплексе.

Процесс цеоформинга – промышленно освоенная технология производства высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах, разработанная научно-инженерным центром «Цеосит» Объединенного института катализа им. Г. К. Борескова. «Цеоформинг» требует меньшего объема инвестиций (на 25–35 % в зависимости от мощности), а также позволяет снизить эксплуатационные расходы (на 25–30 %)⁵.

Технология гидроконверсии прямогонного бензина в сжиженные углеводородные газы C_3-C_4 позволяет эффективно решить не только использование избыточных объемов нефти, но и обеспечить получение востребованного на мировом рынке энергоносителей товара. Пропан-бутан – энергоэффективное, экологичное и удобное в хранении топливо. Сочетание этих качеств с низкой по сравнению с автобензинами ценой, создает благоприятные условия для использования C_3-C_4 в качестве газомоторного топлива. В настоящий момент на долю C_3-C_4 используемого в качестве топлива приходится 12–12,5% от общей мировой структуры потребления СУГ. Но куда более выгодным способом применения СУГ является использование их в качестве сырья в нефтехимическом комплексе, ведь именно на нефтехимическую отрасль приходится самая большая доля мирового потребления СУГ – 22 %.

Гидроконверсия нефти является эффективной альтернативой получения углеводородов C_3-C_4 , а в сочетании с последующим получением из пропан-бутановой фракции соответствующих олефинов обеспечивает решение недостатков, имеющих в процессе пиролиза. Процесс гидроконверсии прямогонных бензинов с последующим дегидрированием продук-

вых бензинов на цеолитных катализаторах, разработанная научно-инженерным центром «Цеосит» Объединенного института катализа им. Г. К. Борескова. «Цеоформинг» требует меньшего объема инвестиций (на 25–35 % в зависимости от мощности), а также позволяет снизить эксплуатационные расходы (на 25–30 %)⁵.

тов обеспечивает выход олефинов до 56% по массе, в то время как при пиролизе того же сырья выход данных продуктов составляет 45% по массе. Также к преимуществам технологии гидроконверсии можно отнести простое аппаратное оформление и мягкие условия ведения процесса: температура в интервале 320–360 °С, давление 3 МПа и низкое соотношение водород:сырье (150 нм³/1 м³), тогда как в печах пиролиза температура достигает 840 °С, а давление на стадии компримирования пирогаза – до 4 МПа. Существенно снижает затраты на производство по данной технологии отсутствие в катализаторе драгоценных металлов ⁶. В случаях, когда это целесообразно, процесс гидроконверсии нефти может эксплуатироваться с целью получения пропана и бутана, а также высокооктанового компонента бензина, который не требует дальнейшего облагораживания. Осуществление и развитие данных альтернативных процессов во многом стало возможно благодаря разработке современных высокомолекулярных цеолитов структуры ZSM-5 и FAU, которые проявляют особые каталитические свойства.

В связи с вышесказанным, целью исследования было исследование влияния промышленных катализаторов и модифицированного цеолита на превращение прямогонной бензиновой фракции газового конденсата в моторные топлива.

Объекты и методы исследования

Характеристики катализаторов Кат-1 и Кат-2 приведены в табл. 1. Исследования проводили на лабораторной экспериментальной установке, предназначенной для изучения процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме (рис. 2) ⁷.

Для процесса цеоформинга производилась подача сырья в реактор с весовой скоростью

1,2 ч⁻¹ при температуре 350–430 °С и давлении 1,3 МПа, которое создавалось потоком сырья. В рамках исследования за ключевые показатели процесса приняты выход бензиновой фракции НК-180 °С и октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу (ОЧИМ).

Эксперимент состоял из двух пробегов, каждый из которых включал в себя 2 этапа: испытание до и после регенерации. Испытания катализаторов Кат-1 и Кат-2 проводились в температурном диапазоне 350–430 °С с шагом 10 °С. ОЧИМ поддерживалось при заданной температуре в интервале 91–89. После снижения данного показателя ниже 89 пунктов, температура в реакторе увеличивалась на 10 °С. После окончания испытания, в систему подавали азот под давлением 2.0 МПа. Нагрев реактора прекращался. После того, как температура в реакторе опускалась ниже 120 °С, останавливалась подача азота. Далее, после охлаждения системы до комнатной температуры, производилась выгрузка катализатора. Испытания после регенерации проводились при аналогичных рабочих условиях.

Исследование гидроконверсии прямогонной бензиновой фракции в углеводороды C₃–C₄ проводили в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора Кат-1 (Кат-2) при температуре 280–360 °С с шагом 20 °С и давлении 3 МПа, которое создавалось потоком ВСГ. Подача сырья в реактор производилась с весовой скоростью подачи сырья 1 ч⁻¹. Продолжительность пробега при каждой температуре составила 4 ч, после чего следовал отбор проб газообразных продуктов и повышение температуры со скоростью 5 °С/мин до следующей режимной точки. После отбора продуктов при максимальной температуре процесса 360 °С прекращался нагрев реактора и остановка подачи сырья и ВСГ в систему.

Таблица 1

Характеристики катализаторов Кат-1 и Кат-2

Показатель	Кат-1	Кат-2
Структурная форма	цеолит типа ZSM-5	цеолит типа ZSM-5
Диаметр гранул, мм	3.0-4.3	3.0-4.3
Доля гранул	до 3 мм – не более 9% более 15 мм – не более 12%	до 3 мм – не более 9% более 15 мм – не более 12%
Насыпная плотность, г/см ³	0.6 – 0.86	0.6 – 0.68
Удельная поверхность, м ² /г	не менее 300	не менее 300
Механическая прочность на раздавливание по образующей, МПа	не менее 5.0	не менее 4.2
Массовая доля цеолита, %	не менее 80	не менее 80
Массовые доли в порошке цеолита, %	оксид кремния 95.0 – 97.5 оксид алюминия 2.0 – 2.7 оксид натрия не более 0.05 оксид железа 0.5 – 1.0	оксид кремния 90.0 – 97.6 оксид алюминия 1.4 – 2.7 оксид натрия не более 0.1 оксид железа 0.35 – 1.25

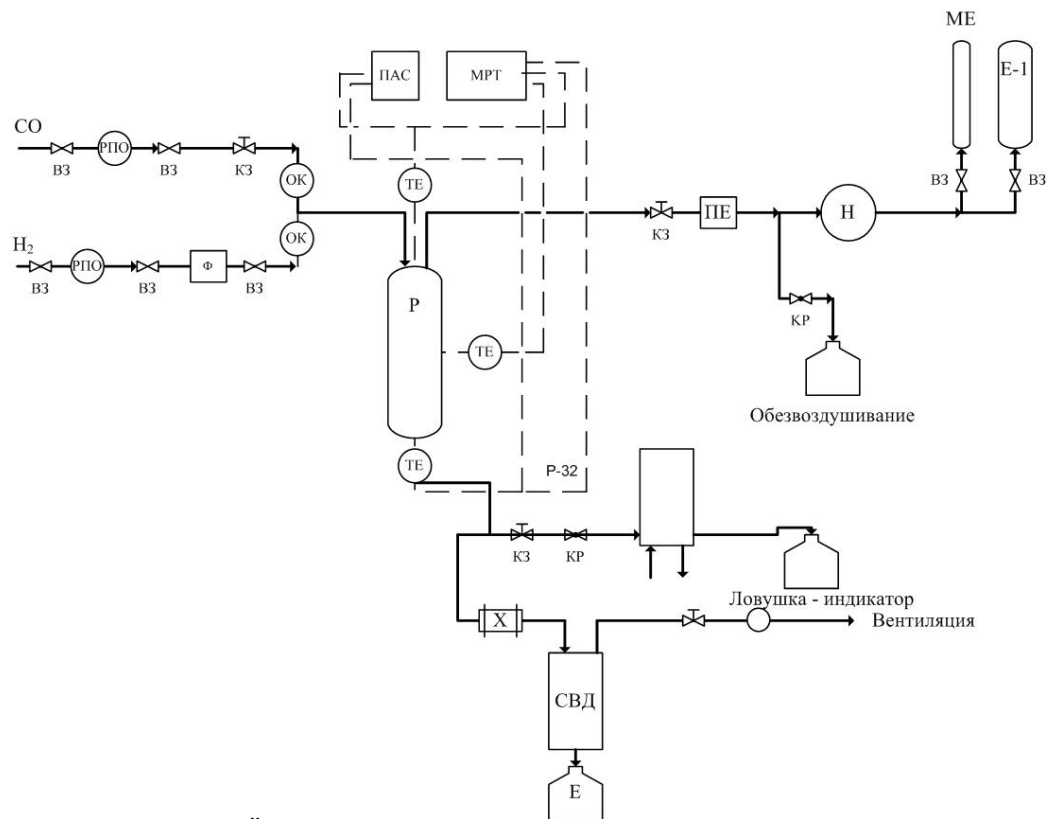


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

После чего следовало охлаждение реактора в токе азота до температуры 80 °С. Далее при достижении комнатной температуры выгружался катализатор.

Анализ исходного прямогонного бензина, а также продуктов превращения проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности на базе вычислительной программы «Хроматэк-Аналитик». Количественный анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе с помощью программы «Хроматэк-Аналитик». Точность определения продуктов реакции и исходного сырья газохроматографическим методом составляла $\pm 2.5\%$ отн. Управление режимами работы осуществлялось при помощи контроллера хроматографа и компьютера.

Результаты и их обсуждение

Цеоформинг

Целью данного эксперимента являлась изучение зависимости выхода продукта и октанового числа от используемого катализатора на основе цеолитов структурного типа ZSM-5

(Кат-1 и Кат-2). Экспериментальные данные приведены на рис. 3,4.

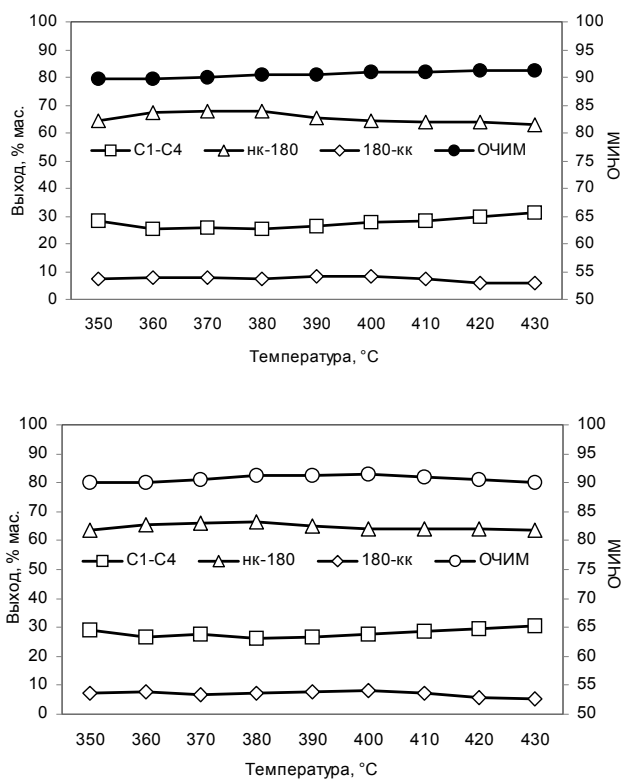


Рис. 3. Зависимость изменения выхода продуктов и ОЧИМ от температуры процесса для Кат-1: а – до регенерации; б – после регенерации.

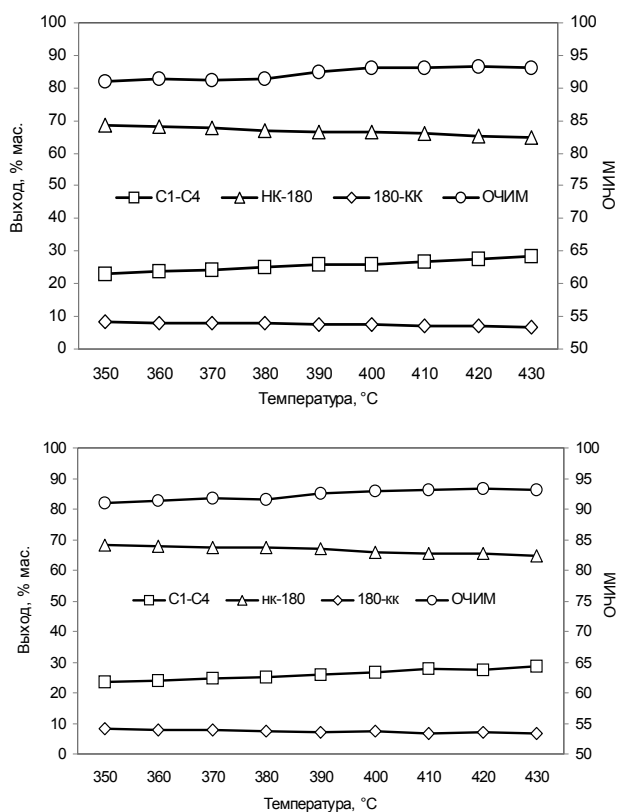


Рис. 4. Зависимость изменения выхода продуктов и ОЧИМ от температуры процесса для Кат-2: а – до регенерации; б – после регенерации.

Основными реакциями превращения углеводородов прямой бензиновой фракции являются реакции дегидрирования, изомеризации и дегидроциклизации с образованием изопарафиновых и ароматических углеводородов. Исходя из результатов эксперимента можно сказать, что выход бензиновой фракции НК-180 °С при использовании Кат-2 практически на 4.74% выше, чем при Кат-1. Также следует отметить увеличение содержания ароматических углеводородов, которое привело к повышению октанового числа на 2.30 пункта при использовании Кат-2. Улучшение показателей при эксплуатации катализатора Кат-2 можно объяснить его составом. В составе Кат-2 имеются соединения вольфрама, которые приводят к значительному увеличению общего количества кислотных центров. Эти центры способны активировать молекулы низших алканов и алкенов, ускоряя процесс их дегидрирования благодаря электроноакцепторным свойствам апротонного центра.

Гидроконверсия.

Цель эксперимента заключалась в изучении влияния температуры на выход продуктов процесса. Экспериментальные данные выхода продуктов приведены ниже в виде графика зависимости от температуры на рис. 5. При введении в цеолит 2% вольфрамвисмутата кобальта происходит значительное увеличение содержания аренов и бензола в катализаторе. Количество изопарафиновых углеводородов снижается до 31.83% по массе при 430 °С.

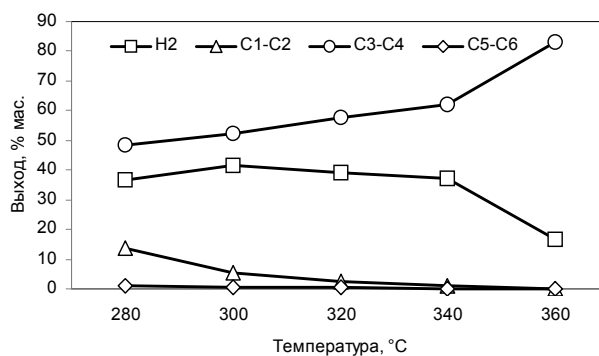


Рис. 5. Зависимость изменения состава продуктов реакции в зависимости от температуры.

Для первой стадии процесса характерны реакции разрыва углеводородной связи С–С, в результате чего образуются промежуточные олефиновые фрагменты, обладающие большим эндоэффектом. Для второй стадии характерны реакции перераспределения H_2 , в результате которых алкены превращаются в алканы и арены, обладающие большим экзоэффектом. В основном в ходе реакций перераспределения образуются алканы состава C_3-C_4 . Вместе с основными реакциями также протекают реакции алкилирования промежуточными олефиновыми фрагментами изоалканов и аренов, реакции изомеризации алканов и циклоалканов, реакции диспропорционирования и изомеризации аренов ⁸.

На основании анализа результатов эксперимента можно сделать вывод, что при повышении температуры от 280 до 360 °С выход целевых продуктов C_3-C_4 увеличивается на 20.48%, а содержание водорода и других предельных углеводородов уменьшается. Для наибольшего выхода C_3-C_4 необходимо вести процесс при более жестких условиях.

При грамотном интегрировании в производство представленных в данной работе процессов в ближайшем будущем можно сократить экспорт нефти и закрепить позицию России в нефтегазохимии на мировой арене.

Литература

1. Акишин Д.А., Тыртвов Е.С. Российская нефтехимия: перспективы роста // VYGON Consulting.— Декабрь 2017.— С.21-32.
2. Каримова А.Р., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмудова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеводородсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша // Баш. хим. ж.—2016.— Т.23, №2.— С.71-81.
3. Шириязданов Р.Р. Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на твердокислотном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.— 2009.— №5.— С.14-16.
4. Производство нефтегазохимического сырья в России // Статистический сборник ТЭК-2016.— 2017.— Июнь.— С.50.
5. Хомяков И.С., Боженкова Г.С., Брагина О.О. Исследование каталитической активности модифицированных высококремнеземных цеолитов типа MFI в процессе превращения прямогонных бензинов // Теоретические основы химической технологии.— 2018.— Т.52. №5.— С.562-566.
6. Гаязов Р.Ф., Гайсин Р.Р. Гидроконверсия прямогонной бензиновой фракции в углеводороды C₃-C₄ на цеолитах структуры FAU // Нефтегазопереработка.— 2017.— С.125-126.
7. Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Мурзабекова А.Б. Суперкислотные катализаторы на основе кислотного активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша // Нефтегазохимия.— 2017.— №3.— С.52-55
8. Мустафаева Р.М. Цеолитосодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов // Нефтехимия.— 2012.— №4.— С.18-34.

References

1. Akishin D.A, Tyrtov E.S. *Russian petrochemical industry: growth prospects* [Russian petrochemical industry: growth prospects]. VYGON Consulting, December 2017, pp.21-32.
2. Karimova A.R., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Makhmutova O.N., Telyashev E.H.G., Rakhimov M.N. *Protsessy XTL. Tekhnologicheskie aspekty pererabotki iskopaemogo i vozobnovlyаемого uglevododorodsoedержashhego syr'ya na osnove protsesssa Fishera-Tropsha. Soobshhenie 1. Syr'evaya baza i kataliticheskie osnovy protsesssa Fishera-Tropsha* [XTL Processes. Technological Aspects of Processing Fossil and Renewable Carbonaceous Feed by Fischer-Tropsch Process. 1. Resources and Catalytic Basis Fischer-Tropsch Process]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.2, pp.71-81.
3. Shiryazdanov R.R. *Alkilirovanie izobutana promyshlennoj butan-butilenovoy fraksiej na tverdokislotnom katalizatore* [Alkylation of isobutane in an industrial butane-butylene fraction on a solid acid catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technological achievements and best practices], 2009, no.5, pp.14-16.
4. *Production of oil and gas chemical raw materials in Russia* [Production of oil and gas chemical raw materials in Russia]. *Statistical compendium of the fuel and energy complex-2016* [Statistical compendium of the fuel and energy complex-2016], June 2017, p.50.
5. Khomyakov I.S., Bozhenkova G.S., Bragina O.O. *Issledovaniye kataliticheskoy aktivnosti modifitsirovannykh vysokokremnezemnykh tseolitov tipa mfi v protsesse prevrashcheniya pryamogonnykh benzinov* [Investigation of the catalytic activity of modified high-silica mfi zeolites in the process of conversion of straight-run gasoline]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundation of Chemical Engineering], 2018, vol.52, no.5, pp.562-566.
6. Gayazov RF, Gaisin R.R. Hydroconversion of the straight-run gasoline fraction to C₃-C₄ hydrocarbons on FAU structure zeolites [Hydroconversion of the straight-run gasoline fraction to C₃-C₄ hydrocarbons on FAU structure zeolites]. *Oil and gas processing* [Oil and gas processing], 2017, pp. 125-126.
7. Karimova A.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Murzabekova A.B. *Superkislotnye katalizatory na osnove kislotno aktivirovannogo montmorillonita v sinteze Fishera-Tropsha* [Superacid catalysts based on acid-activated montmorillonite in Fischer-Tropsch synthesis] *Neftegazokhimiya* [Oil and Gas Chemistry], 2017, no.3, pp.52-55.
8. Mustafayeva R.M. *Tseolitosoderzhashchiye katalizatory v protsessakh polucheniya aromaticheskikh uglevododorodov* [Zeolite-containing catalysts in the processes of obtaining aromatic hydrocarbons]. *Petrochemistry* [Petrochemistry], 2012, no.4, pp.18-34.