

КАТАЛИЗАТОРЫ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Латофат Махкамова

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Саида Абдукаримова

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Низомиддин Ёдгоров

*PhD, Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова, Узбекистан, Ташкент*

Аннотация: Процесс каталитического риформинга является основным процессом получения ароматических углеводородов для приготовления автомобильных бензинов и выделения индивидуальных углеводородов. Сырьем каталитического риформинга при производстве автомобильных бензинов является прямогонная бензиновая фракция с температурой кипения 100–180°C. При снижении температуры кипения менее 100°C происходит увеличение циклогексана в сырьевой смеси, что приводит к высокому выходу бензола в стабильном катализате, содержание которого не должно превышать 1 об. % в товарном бензине согласно требованиям технического регламента Таможенного союза. В связи с этим фракцию с температурами кипения 62–100°C используют для получения бензол-толуол-ксилольной смеси, либо продают в качестве полуфабриката.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, цеоформинг, н-гептан, циклогексан

Ключевой целью переработки нефти и сопутствующих нефтепродуктов является увеличение степени переработки сырья. При этом важно минимизировать энергетические и материальные затраты при построении новых технологий и исследований катализаторов с высокой активностью [1]. В настоящее время особый интерес среди исследований наблюдается в области развития цеолитсодержащих каталитических систем в процессах переработки и нефтехимии [2, 3]. Из-за высокой активности, селективности в реакциях конверсии углеводородов, развитой удельной поверхности и уникальным молекулярно-ситовым и кислотным свойствам – они находят широкое применение в каталитическом риформинге, крекинге, гидрокрекинге, превращении спиртов в ценные компоненты химической промышленности [4]. Известна [5] работа по превращению н-гексана на модифицированных медью,

цинком, железом цеолитах типа пентасил с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 33$ при отсутствии водорода в реакционной среде. Также известен способ [6] получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ на модели двухстадийного процесса риформинга с применением высокоактивных цеолитов со структурой ZSM-5 (тип MFI) и ZSM-11 (тип MEL) при температурах контактирования $440\text{--}550^\circ\text{C}$ и давлении $0.3\text{--}4.0$ МПа в присутствии водородсодержащего газа. Проводились работы [7] по двухстадийному риформингу гидроочищенной нефти $30\text{--}220^\circ\text{C}$ с использованием цеолита ZSM-5 при температуре проведения процесса $500\text{--}650^\circ\text{C}$ с отношением массового расхода катализатора к массовому расходу углеводородов от 5 до 30.

Лабораторные исследования проводились на двух различных установках: лабораторная установка проточного типа (рис. 1) и лабораторная установка с точной регулировкой (рис. 2). Экспериментальный цикл включал следующие этапы: 1) активация катализатора в токе инертного газа; 2) установление параметров проведения процесса; 3) подача сырья в реактор и проведение каталитического превращения; 4) сбор продуктов превращения и их анализ; 5) регенерация катализатора в токе воздуха. На лабораторной установке проточного типа была проанализирована следующая углеводородная смесь: н-гексан = 25 мас. %, н-гептан = 50 мас. %, циклогексан = 25 мас. %. Эксперименты проводились в интервале температур каталитического риформинга $400\text{--}500^\circ\text{C}$. На лабораторной установке с точной регулировкой был изучен процесс превращения н-гексана при избыточном давлении, минимальной объемной скорости подачи сырья и постоянной подаче инертного газа носителя азота. Температурный интервал исследования превращения н-гексана составил $300\text{--}500^\circ\text{C}$, давление 11.6 кгс/см². Подача инертного газа носителя в систему производилась из стационарного баллона через редуцирующий клапан. Испытываемый катализатор в объеме 5 см³ загружали в вертикальный цилиндр, расположенный в средней части реактора. Температура процесса измерялась термопарой, опущенной в слой катализатора через стальную трубку.

Проведено исследование активности модифицированных и не модифицированных цеолитов в реакции каталитического риформинга модельных углеводородов. На установке проточного типа определены основные направления превращения гексан-гептановой смеси на цеолите типа ZSM-5 при отсутствии водородсодержащего газа, отсутствии избыточного давления и максимально возможной объемной скорости. Н-гексан, н-гептан и циклогексан составляют большую долю во фракции $62\text{--}100^\circ\text{C}$ и являются модельными для данной фракции. При этом на данной лабораторной установке обеспечивается равномерная подача сырья при бесконечно возможном времени контакта сырья с катализатором, так как не используется газ носитель. Повышение температур

более 500°C не целесообразно в связи с повышением крекинга. Результаты превращения модельной углеводородной смеси приведены в табл. 1. На лабораторной установке с точной регулировкой изучено направления превращения n-гексана на цеолите типа ZSM-5, модифицированного солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответственно, при повышенных температурах, давлении и сокращении времени контакта сырья с катализатором. Исследования проводились в интервале температур от 300 до 500°C. Избыточное давление эксперимента составило 11.6 кгс/см². Объемная скорость подачи составила 0.24 ч⁻¹. Расчет производился по следующей формуле:

$$v = L V$$

где v – объемная скорость подачи, ч⁻¹; L – расход сырья, см³/ч; V – объем катализатора см³.

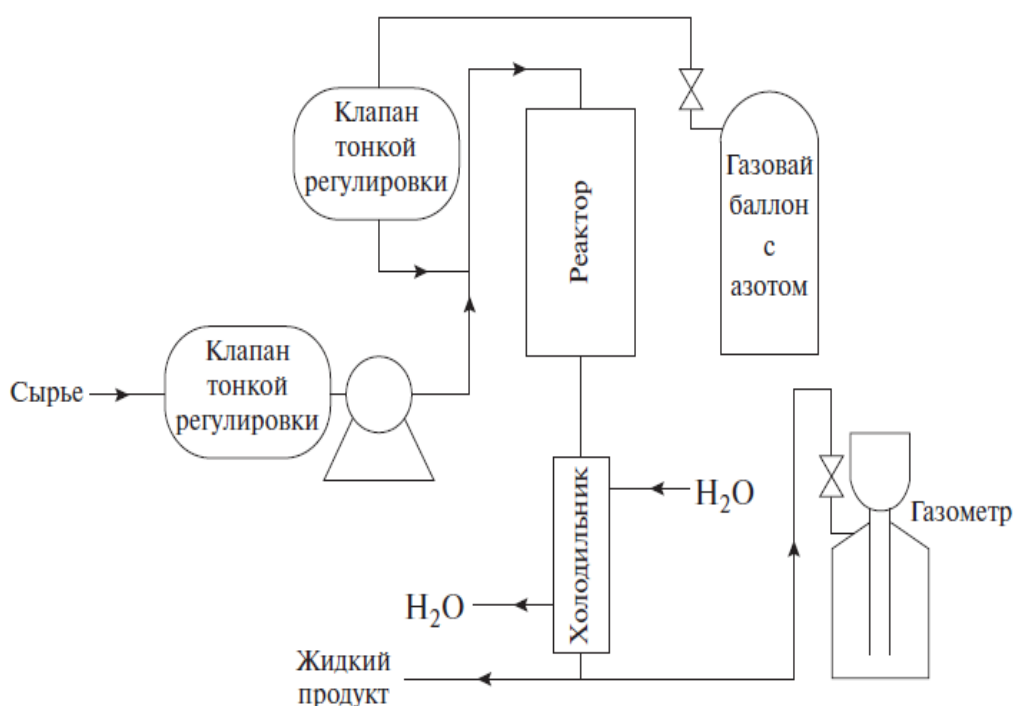


Рис. 1. Схема лабораторной установки с точной регулировкой

Таблица 1. Углеводородный анализ продуктов превращения модельной углеводородной смеси на установке проточного типа

$T, ^\circ\text{C}$	400	450	500
$A, \text{мас. \%}$	41	54	72
Продукты превращения в жидком состоянии			
$G_{Ar}, \text{мас. \%}$	43	69	75
$G_{Is}, \text{мас. \%}$	13	20	13
$G_{Alk}, \text{мас. \%}$	24	1	1
$G_{Ol}, \text{мас. \%}$	3	1	1
Продукты превращения в газовом состоянии			

N ₂ , об. %	9.0	6.8	4.0
H ₂ , об. %	3.3	8.0	6.5
CH ₄ , об. %	5.8	14.0	22.0
C ₂ H ₄ , об. %	5.7	15.8	2.0

Из табл. 1 видно, что при исследовании модельной смеси углеводородов на установке проточного типа с ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения до 71.9%. Расчет степени превращения (А, мас. %) производился следующим образом:

Таблица 2. Углеводородный анализ продуктов превращения н-гексана на установке точной регулировки

T, °C	350	400	450
A, мас. %	41	54	72
Продукты превращения в жидком состоянии			
G _{Ar} , мас. %	0.1	0.4	15.3
G _{Is} , мас. %	2.4	2.5	10.7
G _{Alk} , мас. %	90.8	84.3	55.8
G _{Ol} , мас. %	1.6	4	5.4
Продукты превращения в газовом состоянии			
N ₂ , об. %	4.7	3.3	4.9
H ₂ , об. %	0	0	7.2
CH ₄ , об. %	0	0	5.7
C ₂ H ₄ , об. %	0	8.7	8.1

При температуре 450°C наблюдается высокая доля ароматических соединений в продуктах превращения – 70.5 мас. %, изомерных углеводородов – 19.7 мас. % и водорода – 8 мас. %, потребность которого постоянно возрастает в связи с развитием гидрогенизационных процессов. При этом из табл. 3 видно, что основную долю ароматических соединений составляют толуол и ксилол, ограничение которых в смесевых автомобильных бензинах не более 35 об. %

Изучение превращения н-гексана на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных солями висмута и хрома в количестве 2 и 1 мас. % соответственно, и изучение превращения гексан-гептановой смеси на немодифицированных цеолитах ZSM-5 показало, что цеолитные системы активно участвуют в реакциях крекинга, изомеризации и ароматизации. Все исследования проводились при отсутствии водородсодержащего газа, что исключает участие циркуляционного водорода в каталитических реакциях. При этом при риформинге гексан-гептановой смеси на установке проточного типа наблюдается высокий выход ароматических углеводородов: 70–75 мас. %

жидкого продукта при температурах 450–500°C. Нафтеновые углеводороды полностью превращаются в ароматические. Доля парафиновых углеводородов в жидком продукте не превышает 2 мас. %. Однако большинство парафиновых углеводородов вступает в реакцию крекинга, в связи с чем выход жидких продуктов при данных температурах составляет всего 30 мас. %, что крайне мало.

Главным преимуществом может являться исключение использования дорого водородсодержащего газа и применения драгоценных металлов в катализаторах процесса риформинга. Влияние металлических центров висмута и хрома в реакционной зоне заметно в повышении содержания углеводородов олефинового ряда до 6.6 мас. % при 400°C

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Имашев У.Б., Тюрин А.А., Удалова Е.А. Особенности развития процесса каталитического риформинга в России // Башк. хим. журн. 2010. Т. 44. № 4. С. 184.
2. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. Investigating sweetening low octane HC fracturing process with organically modified zeolite catalysts // Ekspozitsiya Neft Gaz. 2012. № 6. P. 24. [Зеленская Е.А, Зеленская Т.В. Исследование процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть Газ. 2012. № 6. С. 24.]
3. Кузьмина Р.И., Зайкин М.А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов // Изв. Саратов. ун-в. Нов. сер. Сер. Хим. Биол. Экол. 2017. Т. 17. № 1. С. 24.
4. Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 1. P. 71. [Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теор. осн. хим. технол. 2014. Т. 48. № 1. С. 77.]
5. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mirzai D.I., Akhmedov E.I., Azmamedova K.H.M., Dadasheva S.S. Conversion of n-hexane and straight-run gasoline over modified pentasil zeolites // Oil Gas Chem. 2018. № 1. P. 33. [Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мирзаи Д.И., Ахмедов Э.И., Азмамедова Х.М., Дадашева С.С. Превращение n-гексана и прямогонной бензиновой фракции на модифицированных пентасилах // НефтеГазХимия. 2018. № 1. С. 33.]
6. Степанов В.Г. Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов. Пат. 2704006 РФ. 2019.
7. Фанже Б., Кудиль А., Паго А., Корруайе Р., Фернандес Ж. Способ получения легких олефинов и ВТХ с применением установки каталитического крекинга, обрабатывающей тяжелое сырье типа VGO глубокой гидроочистки, в комбинации с установкой каталитического риформинга и ароматическим комплексом, обрабатывающим сырье типа нефти. Пат. 2672913 РФ. 2018