

УДК 541.12 б. 13;665.26: 665.658:62

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА

БЕЗВОДОРДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПФК-9

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского

Рассматривается процесс безводородных превращений модельных соединений (гексан и тетрадекан) и бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе ПФК-9, содержащем РЭ, Ni, Mo, фосфор и цеолит. Степень превращения углеводородов, состав образующихся соединений определяются молекулярной массой углеводорода и условиями проведения процесса. Показано, что после переработки бензиновой фракции октановое число облагороженного бензина повышается от 73,1 до 78,2-85,3 (И.М.).

Известно, что в нефтепереработке постоянно испытывается дефицит водорода. В связи с этим большое внимание уделяется процессам безводородной переработки различных видов углеводородного сырья: процессам цеоформинг и цеокат. С этой целью широко используются цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные металлами переходных групп: элементы с переменной валентностью.

Безводородная переработка низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах, проявляющих высокую активность и селективность в реакциях изомеризации, алкилирования, дегидрирования и дегидроциклизации углеводородов, является одним из наиболее перспективных способов получения высокооктановых автомобильных бензинов [1-7]. Исследования процессов безводородного облагораживания низкооктановых бензиновых фракций в настоящее время направлены на разработку новых эффективных и стабильных каталитических систем, позволяющих получать высокооктановые бензины.

Ранее нами проведено исследование превращений тетрадекана в отсутствии водорода на РЭ/ Al_2O_3 -катализаторе, модифицированном природным и синтетическим цеолитами — клиноптилолитом и ZSM [8-10]. В данной работе рассматривается процесс безводородных превращений н-алканов (гексан и тетрадекан) и бензиновой фракции нефти на полиметаллическом катализаторе ПФК-9, содержащем РЭ, Ni, Mo, фосфор и цеолит.

Экспериментальная часть

В работе изучены свойства катализатора ПФК-9 в процессе безводородной переработки гексана, тетрадекана и бензиновой фракции. Катализатор синтезирован на основе Н-формы цеолита ZSM-методом пропитки Al_2O_3 +ZSM-композиции водорастворимыми солями модифицирующих добавок. Кристалличность цеолита 92-93 %.

Процесс переработки гексана, тетрадекана и бензиновой фракции на катализаторе ПФК-9 изучали в проточной установке в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 300-500 °C, давлении = 0,1 МПа, при объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹. Перед испытаниями катализатор обрабатывали в токе воздуха при температуре 500 °C, охлаждали до комнатной температуры, продували аргоном до полного удаления воздуха и затем устанавливали необходимую температуру опыта. Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли хроматографически на приборе «ХРОМАТЕК-КРИСТАЛЛ».

Результаты и обсуждение

Как видно из данных, представленных в таблице 1, конверсия гексана при безводородной его переработке на катализаторе ПФК-9 при температуре 350 °C составляет 58,8%.

В продуктах реакции содержатся н-парафины C₁-C₆, изо-алканы C₄-C₆, ароматические углеводороды, небольшое количество олефинов C₄-C₆ и наftenовых соединений. Кроме того, образуется водород. Количество газообразных углеводородов равно 88,4%, жидкофазных – 11,6%. При 350 °C в жидким катализате обнаружено 53,6 % парафинов, 11,4 % изо-алканов, 35,0% ароматических углеводородов.

Таблица 1. Влияние температуры на процесс безводородного превращения гексана на катализаторе ПФК-9

Газовая фаза				
Продукты реакции%	350° С	380°С	400°С	450°С
Парафины C ₁ -C ₄	80,8	77,9	76,7	80,4
Олефины C ₂ -C ₄	2,8	2,2	4,1	1,7
Изопарафины	15,5	18,6	16,9	11,6
Нафтены	0,4	0,2	0,6	0,1
Ароматические углеводороды	0,1	0,1	0,4	0,2
Содержания водорода	0,5	1,0	1,2	6,0
Выход газовой фазы	88,4	89,6	90,9	93,3
Выход жидкой фазы	11,6	10,4	9,1	6,7
Жидкая фаза				
Продукты реакции %	350°C	380°C	400°C	450°C
ΣПарафинов	53,6	40,3	26,9	24,9
ΣИзо-алканов	11,4	13,5	27,1	24,8
ΣОлефинов	-	4,2	-	-
ΣАроматических углеводородов	35,0	36,4	40,6	45,7
ΣНафтеновых углеводородов	-	5,4	5,2	4,5
Конверсия	58,8	72,8	74,6	89,0
Октановое число по исследовательскому методу	55,1	65,7	76,2	86,9
Октановое число по моторному методу	61,4	67,0	80,8	83,7
Примечание – Р=0,1МПа, V=1,5ч ⁻¹				

Исследовано влияние температуры на степень конверсии гексана, качественный и количественный состав образующихся соединений. Выявлено, что степень конверсии гексана при безводородной переработке на катализаторе ПФК-9 в интервале 350-450°С растет от 58,8 до 89,0%. С ростом температуры крекирующие направления превращений н-гексана усиливаются. Количество жидких продуктов понижается до 6,7% при 450 °С. В этих условиях выход н-парафинов снижается до 24,9%, ароматических углеводородов растет до 45,7%. Содержание изоалканов с ростом температуры меняется экстремально, достигая максимального значения (27,1%) при 400 °С, а затем снижается до 24,8% при 450°С. Нафтеновые углеводороды появляются при 380 °С, их выход колеблется в пределах 4,5-5,4 %. Октановое число жидкого катализата в температурном интервале 350-450°С меняется по исследовательскому методу от 55,1 до 86,9, а по моторному – от 61,4 до 83,7%.

В интервале 350-450°С в газовой фазе преобладают C₁-C₄-парафины (77,9-80,8 %) и изопарафины, выход которых с ростом температуры снижается от 15,5 % (350°C) до 11,6% (450°C). Кроме того, обнаружены олефины C₂-C₄ (1,7-4,1 %), незначительное количество ароматических и нафтеновых углеводородов 0,1-0,4 % и 0,1-0,6 % соответственно. Выход водорода в этих условиях меняется от 0,5 до 6,0%.

С целью выявления поведения более тяжелых н-алканов в процессе безводородной переработки катализаторе ПФК-9 был исследован крекинг тетрадекана (таблица 2). Исследования превращений тетрадекана на катализаторе ПФК-9 показали, что степень конверсии углеводорода и состав образующихся соединений в значительной степени определяются температурой реакции.

Установлено, что в интервале 300 – 450°С конверсия тетрадекана практически не зависит от температуры и составляет ≈ 100,0 %. В этих условиях выход жидкой фазы снижается от 80,0 до 53,3 %. Состав жидкого катализата существенно зависит от температуры проведения процесса.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс безводородного превращения тетрадекана на катализаторе ПФК-9

<i>Газовая фаза</i>			
Продукты, %	350 °C	400 °C	450 °C
Парафины C ₁ -C ₄	60,7	62,6	81,7
Олефины	15,4	8,2	3,2
Изопарафины	21,6	23,0	6,2
Нафтены	0,1	0,1	0,2
Ароматические углеводороды	0,07	0,06	0,1
Содержание водорода	2,0	6,0	8,5
<i>Жидкая фаза</i>			
Продукты, %	350 °C	400 °C	450 °C
ΣПарафинов C ₅ -C ₁₄	35,9	29,9	8,7
ΣИзоалканов C ₅ -C ₁₄	23,1	27,6	43,5
ΣОлефинов C ₅ -C ₁₀	21,1	19,6	14,6
ΣАроматических углеводородов	0,8	11,0	28,1
ΣНаftenовых углеводородов	18,5	11,8	5,1
Конверсия	99,9	99,0	100,0
Выход газовой фазы	20,0	26,7	48,7
Выход жидкой фазы	80,0	73,3	53,3

Примечание- P=0,1 МПа, V_{об}=1,5 ч⁻¹

При изменении температуры от 350 до 450°C содержание парафинов C₅-C₁₄ снижается от 35,9 до 8,7 %, олефинов C₅-C₁₀- от 21,1 до 14,6 %, наftenовых углеводородов – от 18,5 до 5,6 %. Доля изоалканов растет до 43,5 % при 450°C Особенно заметное влияние температура процесса оказывает на процесс ароматизации: выход ароматических углеводородов растет от 0,8 % (350°C) до 28,1 % (450°C).

При безводородной переработке тетрадекана в газовой фазе преобладают н-парафины C₁-C₄, содержание которых в интервале 350-450°C растет от 60,7 до 81,7 %. При температуре 350-400°C имеется 21,6-23,0 % изо-парафинов и 15,4-8,2 % олефинов, с ростом температуры до 450°C их количество существенно снижается – до 6,2 и 3,2 % соответственно.

Анализ полученных результатов показывает, что в равных условиях (450°C, 0,1МПа, V=1,5ч⁻¹) степень конверсии углеводородов с увеличением молекулярной массы возрастает: гексан (89,0%) < тетрадекан (100,0%). Вероятно, это связано с тем, что с ростом длины цепи углеводородов повышается их адсорбционная способность за счет снижение энергии связи С-С и возможности большого числа разрывов С-С, С-Н связи и перемещения C_xH_y-групп и др

Количественный состав продуктов безводородных превращений также определяется молекулярной массой углеводорода. Так, в равных условиях (450°C) в случае гексана образуется незначительное количество олефинов: ≈1,7% в газовой фазе, тогда как для тетрадекана их выход в жидкой составляющей катализата достигает 14,6%. Количество образующихся изоалканов при переработке тетрадекана также значительно выше, чем для гексана: 43,5 и 24,8% соответственно. Однако образование ароматических соединений более характерно для более легкого углеводорода – гексана (45,7%), чем для тетрадекана (28,1%).

Как уже отмечалось, одним из наиболее перспективных способов получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов является безводородный процесс переработки прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах.

В этой связи проведено изучение поведения катализатора ПФК-9 при безводородной переработке реального сырья – бензиновой фракции нефти.

Безводородная переработка прямогонной бензиновой фракции на катализаторе ПФК-9 проводилась при температурах 350-500°C, объемной скорости 1,5 ч⁻¹, давлении 0,1 МПа (табл. 3). В

составе исходного прямогонного бензина содержится 33,2% Σ парафинов C_5-C_{10} , 28,8% Σ изоалканов C_5-C_{10} , 0,3% Σ олефинов C_5-C_8 , 4,5% Σ ароматических углеводородов, 33,1% Σ нафтеновых углеводородов. Октановое число по исследовательскому методу = 73,1, по моторному методу – 54,1.

Таблица 3. Влияние температуры на процесс безводородного превращения бензина на катализаторе ПФК-9.

Жидкая фаза						
Продукты, %	Исходная бензиновая фракция	350°C	380°C	400°C	450°C	500°C
Σ Парaffинов	33,2	30,4	28,2	25,5	23,5	21,7
Σ Изоалканов	28,8	21,9	26,1	32,4	33,1	29,9
Σ Олефинов	0,3	1,9	1,1	23	3,0	4,8
Σ Ароматических углеводородов	4,5	14,1	17,1	15,9	14,8	20,7
Σ Нафтеновых углеводородов	33,1	27,7	27,6	23,9	23,2	22,6
Выход газовой фазы		23,0	45,3	30,0	60,0	80,0
Выход жидкой фазы		77,0	54,7	70,0	40,0	20,0
Октановое число по исследовательскому методу	73,1	78,2	81,6	82,7	83,4	85,3
Октановое число по моторному методу	54,1	63,0	57,3	59,5	59,5	60,4
Газовая фаза						
Продукты, %		350°C	380°C	400°C	450°C	500°C
Парафины C_1-C_4		74,9	70,2	75,5	83,5	88,5
Олефины C_2-C_4		3,1	2,0	1,8	1,7	0,5
Изопарафины C_4-C_7		18,9	20,9	20,0	9,4	3,3
Нафтины C_5-C_8		2,0	4,7	1,1	2,7	1,9
Ароматические углеводороды C_6-C_7 углеводороды		0,06	0,6	0,09	0,7	2,7
Примечание – $P=0,1$ МПа, $V=1,5$ ч ⁻¹						

С повышением температуры от 350 до 500°C выход жидкого катализата меняется от 77,0 до 20,0 %. В этих условиях содержание олефинов в катализате растет от 1,9 до 4,8 %, ароматических углеводородов – от 14,1 до 20,7 %. Концентрация изоалканов возрастает от 21,9 до 33,1 % при подъеме температуры до 450°C, несколько снижаясь (до 29,9%) при 500°C. Кроме того, в катализате обнаружено незначительное количество олефинов 1,9-4,8 %, которые образуются при дегидрировании парафинов. Необходимо отметить, что олефины имеют высокие октановые числа и их содержание в бензинах может достигать 18,0 % (Евро-4). Октановое число облагороженного бензина повышается от 73,1 до 78,2-85,3 (И.М.) и от 54,1 до 63,0-60,4 (М.М.).

Повышение октановых чисел прямогонного бензина происходит, в основном, за счет увеличения ароматических углеводородов, олефинов и изоалканов (таблица 3). Присутствие этих соединений в продуктах переработки бензина указывает на одновременное и параллельное протекание реакций дегидроциклизации, дегидрирования, изомеризации и крекинга. С ростом температуры процесса скорость этих реакций значительно возрастает.

Определены оптимальные условия проведения процесса переработки прямогонного бензина на катализаторе ПФК-9: 400°C, $V=1,5$ ч⁻¹, $P=0,1$ МПа. При облагораживания прямогонного бензина в оптимальных условиях октановое число повышается от 54,3 до 59,5 (М.М.) от 57,1 до 82,7 (И.М.). Выход облагороженного бензина на катализаторе ПФК-9 составляет 70,0%.

Структура и состав образующихся продуктов при переработке модельных н-алканов и бензиновой фракции нефти свидетельствует о развитии на катализаторах нескольких направлений превращения парафинов: одновременно и параллельно протекают несколько реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных состояний олефинов. В дальнейшем, в зависимости от природы активного центра катализатора, развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового катализитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 49-59.
- 2 Восмериков А.В., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Антонова Н.В., Вагин А.И., Ерофеев В.И. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
- 3 Ахметов А.Ф., Карапун О.Н. Превращения прямогонных бензиновых фракций на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 3. – С. 30-31.
- 4 Восмериков А.В., Величкина Л.М., Вагин А.И. Ароматизация октана прямогонной бензиновой фракции на цеолитном катализаторе типа пентасила // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 2. – С. 30-34.
- 5 Клинов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.В., Коденов Е.Г., Ечевский Г.В., Гарифзянов Г.Г., Гарифзянова Г.Г., Яруллин М.Р. Процесс получения моторных топлив на катализаторе ИК – 30 – БИМТ // Химия и технология топлив и масел – 2005. – № 5. – С. 20-22.
- 6 Ечевский Г.В. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В.Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 31-35.
- 7 Ечевский Г.В., Клинов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденов Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянов Г.Г., Гарифзянов Г.Г. Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения высококачественных моторных топлив из средних нефтяных дистиллятов и газовых конденсатов – БИМТ // Катализ в промышленности – 2003. – № 2. – С. 60-66.
- 8 Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Закумбаева Г.Д. Безводородное облагораживание низкосортных бензиновых фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 9. – С. 7-11.
- 9 Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 1. – С. 8-12.
- 10 Величкина Л.М., Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Ермаков А.Е. Облагораживание низкооктановых бензиновых фракций на никельсодержащих железо-алюмо-силикатах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 11. – С. 11-16.

References

- 1 Stepanov V.G., Ione K.G. *Kataliz v promishlennosti*, 2003 № 2, 49-59 (in Russ.).
 2 Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Korobisina L.L., Vagin A.I., Erofeev V. I. *Neftepererabotka i neftehimia* , 1997, № 2, 16-19 (in Russ.).
 3 Ahmetov A.F., Karatun O.N. *Himia i tehnologija topliv i macel*, 2002, № 3, 30-31 (in Russ.).
 4 Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Vagin A.I., *Neftepererabotka i neftehimia* , 1999, № 2, 30-34 (in Russ.).
 5 Klimov O.V., Kihtanin O.V. Aksenov D.V., Kodenov E.G., Echtvski G.V.,
Himia i tehnologija topliv i macel, 2005, № 5, 20-22 (in Russ.).
 6 Echtvski G. V., *Rossiski himicheski journal*, 2003, XLVII, № 6, 31-35 (in Russ.).
 7 Echtvski G. V., Klimov O. V., Kihtanin O. V. Aksenov D. V., Kodenov E. G.,
Kataliz v promishlennosti, 2003, № 2, 60-66 (in Russ.).
 8 Tuktin B., Shapovalova L.B., Omarova A.A., Zakumbaeva G.D., *Neftepererabotka i neftehimia* , 2009, № 9, 7-11 (in Russ.).
 9 Stepanov V.G., Ione K.G., *Himia i tehnologija topliv i macel*, 2000, № 1, 8-12 (in Russ.).
 10 Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Korobisina L.L., Ermakov A.E.,
Neftepererabotka i neftehimia , 2002, № 11, 11-16 (in Russ.).

Туктин Б., Шаповалова Л.Б.

ТҮРЛЕНДІРЛІГЕН ПФК-9 КАТАЛИЗАТОРЫНДА
ҚӨМІРСУТЕКТЕРДІ СҮТЕКСІЗ ӨҢДЕУ

Құрамында РЗЭ, Ni, Mo, фосфор мен цеолит бар, полиметалды ПФК-9 катализаторында бензин фракциясының және модельдік қосылыстардың (гексан және тетрадекан) сутексіз өңдеу үдерісі қарастырылады. Қемірсүтектердің өзгеріске ұшырау дөрежесі, пайда болған қосылыстардың құрамы – процестің жүргізілу жағдайы мен қемірсүтектердің массасына байланысты. Бензин фракциясын өндегеннен кейін жақсартылған бензиннің октан саны 73,1-ден 78,2-85,3-ке дейін артатындығы көрсетілді.

Tuktin B.T., Shapovalova L.B.

THE ANHYDROGENOUS PROCESSING
OF THE HYDROCARBONS OVER MODIFIED CATALYST ПФК-9

The anhydrogenous processing of the C₄-C₁₄-alkynes and benzene fraction have been investigated on polymetalic ПФК-9 catalyst. The ПФК-9 catalyst was containing Ni, Mo, P and zeolite ZSM. The conversion of the hydrocarbons and the composition of formed products depended on the molecular weight of the alkynes and the process conditions. It was shown that the octane number of benzene raised on 73,1 to 78,2-85,3.