

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Б. ТУКТИН, Р. О. ОРЫНБАСАР

ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-АЛКАНОВ И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ПФК-6

Изучено превращение гексана, тетрадекана и дизельной фракции нефти на полифункциональном катализаторе ПФК-6 при варьировании температуры от 300 до 400°C ($P_{H_2} = 2$ МПа, $V_{об} = 3$ ч⁻¹, отношение $H_2/\text{сырье} = 200/1$). Показано, что катализатор ПФК-6 обладает высокой гидроизомеризующей и гидрообессеривающей активностью. В оптимальных условиях получено зимнее дизельное топливо с температурой застывания минус 50°C, остаточное содержание серы – 0,002%, что отвечает международному стандарту EN-590.

Автотранспорт в Республике Казахстан в середине 2009 года переведен на моторное топливо ЕВРО – II. Однако по аналитическим данным, бензин и дизельное топливо, выпускаемое нефтеперерабатывающими заводами РК, кроме Атырауского НПЗ, не соответствует этому стандарту по содержанию серы, бензола и ароматических углеводородов. Это связано с тем, что Шымкентский и Павлодарский НПЗ для переработки прямогонного бензина используют риформинг – процесс, продукты которого до 70% представляют собой ароматические углеводороды. Согласно стандарта ЕВРО-4, приведенного в табл. 1, содержание в бензине: олефинов не более – 18%, бензола – 1,0%, ароматических углеводородов – 35%, серы – 0,001%. В 2010 г. ЕвроСоюз, США, Япония и др. страны переходят на стандарт ЕВРО-5, где нормы вредных составляющих бензина еще более ужесточаются. Для улучшения качества бензина на НПЗ РК необходимо заменить риформинг процесс на

гидроизомеризацию [1–10]. Возможно совместное использование продукции этих двух технологий при компаундировании [1].

Внедрение современных технологий в переработку нефти и газа с получением высококачественного моторного топлива и продукции нефтехимического синтеза относится к важнейшей приоритетной задаче РК. Предполагается модернизация трех НПЗ (Шымкент, Атырау, Павлодар) и переход на новые каталитические технологии в процессах производства моторных топлив, отвечающих международным стандартам. Например, на Шымкентском НПЗ новая установка гидроизомеризации находится на стадии строительства. Однако наряду с этим необходимо решать вопрос о создании производства в РК новых эффективных полифункциональных катализаторов. Промышленный выпуск катализаторов в Казахстане не наложен. На опытно-экспериментальной базе ИОКЭ имеется полупромышленная установка по производству катализаторов.

Гидроочистка бензиновой и дизельной фракции на НПЗ РК проводится на старых импортных низкоактивных катализаторах, в связи с этим содержание серы, например, в дизтопливе, составляет 0,13% и превышает нормы: стандарт не более 0,001% (2008 г.). Дизельное топливо содержит большое количество ароматических и полициклических углеводородов, которые несут ответственность за высокую задымленность выхлопных газов. Содержание полициклических ароматических углеводородов, согласно стандарта EN-590, в 2008 г. не должно превышать 2% (табл. 2). В табл. 2 приведены международные стандарты EN-590 на период с 1993 по 2008 г. на качество дизельного топлива [3]. Из анализа таблицы следует, что дизельное топливо, выпускаемое НПЗ РК, не соответствует требованиям стандарта EN-590.

Таблица 1. Существующие и перспективные требования стран ЕС к бензинам

Показатели	2000–2004 гг.	2005–2009 гг.	2010 г. и далее
Фракционный состав, %, не менее:			
до 100°C	46	46	46
до 150°C	75	75	75
Содержание серы, ppm, не более:	150	50	30
Содержание, % об., не более:			
ароматических углеводородов	42	35	25
бензола	1,0	1,0	0,7
олефинов	1,8	18	15
оксигенатов:			
- по кислороду	2,7	2,7	2,7
- по МТБЭ	15,0	15,0	15,0

Таблица 2. Изменение требований к дизельному топливу стандарта EN 590 с 1993 по 2008 гг.

Показатели	1993 г.	1996 г.	2000 г.	2005 г.	2008 г.
Цетановое число, не менее	45	49	51	51	54-58
Плотность при 15°C, кг/м³	820-860	820-860	820-845	825-845	825-830
Содержание полициклических ароматических углеводородов, %, не более	Не нормируется		11		2
Содержание серы, % мас., не более	0,5 370	0,05 370	0,035 360	0,005 и 0,001 340-360	0,001 340-350
95% перегоняется до, °C					
Смазывающие свойства, мкм		Не нормируется		Не более 460	—

Для улучшения качества дизельного топлива необходима каталитическая переработка дизельной фракции нефти с целью уменьшения серы, ароматических углеводородов и повышения концентрации изоалканов [3–7].

В данной работе проведено исследование превращения модельных углеводородов (гексан, тетрадекан) и реальной дизельной фракции на катализаторе ПФК-6, при варьировании температуры опыта.

Экспериментальная часть

Цеолитсодержащий катализатор ПФК-6 был синтезирован при использовании в качестве носителя и связующего Al(OH)_3 , и содержит цеолит HZSM-5 (модуль-80). Катализатор готовился пропиткой смеси Al(OH)_3 и цеолита водными растворами соответствующих солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагревании на водянной бане и перемешивании смесь доводили до тестообразной массы, которую гранулировали в червячки диаметром 2-3мм, сушили при 150°C (4 ч), прокаливали при подъеме температуры от 200 до 500°C и выдерживали при 500°C в течение 5 часов. Приготовленный ката-

лизатор (10 мл) в смеси с кварцем (10 мл) помещали в реактор, под и над слоем катализатора загружали кварц (по 3 мл). Катализатор подвергали обработке серой при температуре 150°C и давлении 0,7 МПа в токе водорода в течение 3 ч. Далее повышали температуру до 200°C, давление до 2,0 МПа, этот режим сохраняли в течение 2 ч. Затем повышали температуру до 250°C (1 ч) и 320°C (2 ч) при давлении 2,0 МПа.

Исследования по переработке углеводородов проводили на установке проточного типа при варьировании температуры от 300 до 400°C, давлении 2 МПа, отношение H_2 :сырец – 200:1. Продукты реакции анализировали хроматографически на хроматографе ЛХМ-8Д с колонкой из г-оксида алюминия фирмы «Supelco». Топливо, полученное при переработке реальной дизельной фракции, было передано для определения содержания серы и температуры застывания в ТОО Oilset.

Обсуждение результатов

Превращение гексана на катализаторе ПФК-6 проводилось в интервале температур 300-400°C, при объемной скорости подачи гексана 3 ч⁻¹ (табл. 3).

Таблица 3. Превращение н-гексана на катализаторе ПФК-6
($P_{\text{H}_2} = 2$ МПа, $V_{\text{об}} = 3$ ч⁻¹, H_2 :сырец = 200:1)

Состав катализата, %	Температура процесса, °C					
	300	320	340	360	380	400
$\text{C}_1\text{-C}_4$ – н-алканы	7,8	8,8	29,7	42,8	58,8	60,0
н-алканы $\text{C}_5\text{-C}_6$	76,3	75,2	44,4	33,0	19,9	21,2
изоалканы $\text{C}_4\text{-C}_6$	15,9	16,0	24,4	24,2	21,3	18,8
Олефины C_6	–	–	1,5	–	–	–
Конверсия	22,5	23,1	58,0	64,5	71,3	75,9

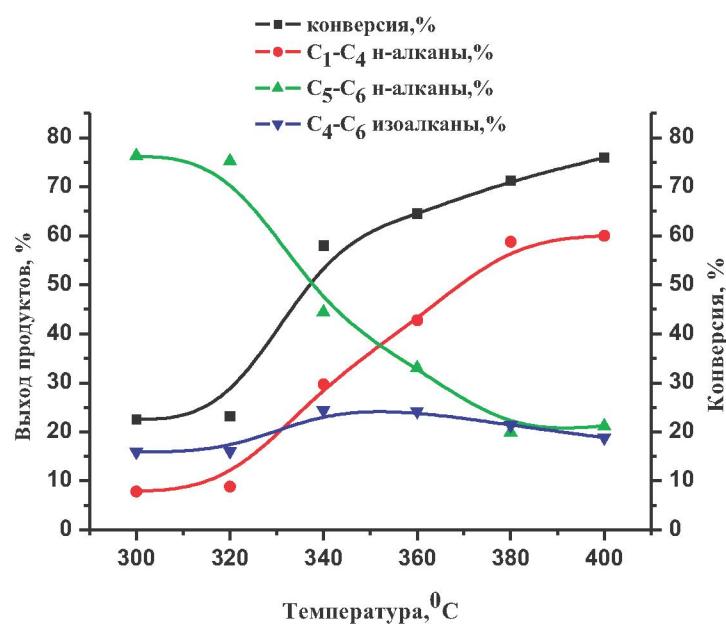


Рис. 1. Влияние температуры процесса на степень конверсии и выход продуктов при переработке гексана на катализаторе ПФК-6

На рис. 1 приведены данные по степени конверсии гексана и выходу продуктов реакции при варьировании температуры. Из рисунка видно, что с ростом температуры степень конверсии гексана возрастает от 22,5 до 75,9%. В продуктах реакции обнаружены: изоалканы C₄-C₆, количества которых растет с температурой в интервале 300–340°C от 15,9 до 24,4%. Дальнейший рост температуры приводит к снижению выхода изомеров от 24,4 (340°C) до 18,8% (400°C). Содержание н-алканов C₅-C₆ с ростом температуры снижается от 76,3% (300°C) до 19,9% (380°C) и мало изменяется при повышении t_{оп}. Содержание легких C₁-C₄ углеводородов в продуктах реакции возрастает от 7,8% до 60,0% с ростом температуры, т.е при высоких температурах резко возрастает крекинг гексана по >C—C<-связи.

Как следует из табл. 3, оптимальной температурой превращения гексана с получением 24,4% изоалканов, 1,5% олефинов и 44,4% н-алканов

является 340°C (P_{H₂} = 2 МПа, V = 3 ч⁻¹, H₂:сыре = 200:1). Переработка н-гексана на катализаторе ПФК-6 с получением октанообразующих компонентов (олефины, изоалканы) протекает в мягких условиях, что является показателем высокой активности катализатора. Образование газообразных легких C₁-C₄-алканов при 340°C составляет 29,7%, они могут быть использованы как бытовой газ или сырье для нефтехимического синтеза.

Тетрадекан является модельным углеводородом, представляющим собой алканы, входящие в состав дизельной фракции нефти. В связи с этим в работе было изучено превращение тетрадекана на катализаторе ПФК-6 при варьировании температуры от 300 до 400°C (P_{H₂} = 2 МПа, V = 3 ч⁻¹, H₂:сыре = 200:1) (табл. 4).

Конверсия тетрадекана с ростом температуры растет от 76,7 до 99,8% (P_{H₂} = 2 МПа, V = 3 ч⁻¹, H₂:сыре = 200:1). Из табл. 4 следует, что в

Таблица 4. Превращение тетрадекана на катализаторе ПФК-6 (P_{H₂} = 2 МПа, V_{оп} = 3 ч⁻¹, H₂:сыре = 200:1)

Состав катализата, %	Температура процесса, °C					
	300	320	340	360	380	400
C ₁ -C ₁₄ н-алканы	66,2	62,5	59,6	65,1	64,3	62,7
C ₄ -C ₁₄ изоалканы	22,5	23,3	23,1	18,3	19,2	23,5
ароматические углеводороды	2,9	2,9	1,5	1,0	0,6	0,5
C ₄ -C ₉ олефины	8,4	11,3	15,8	15,6	15,9	13,3
Конверсия	76,7	96,8	98,7	98,9	99,6	99,8

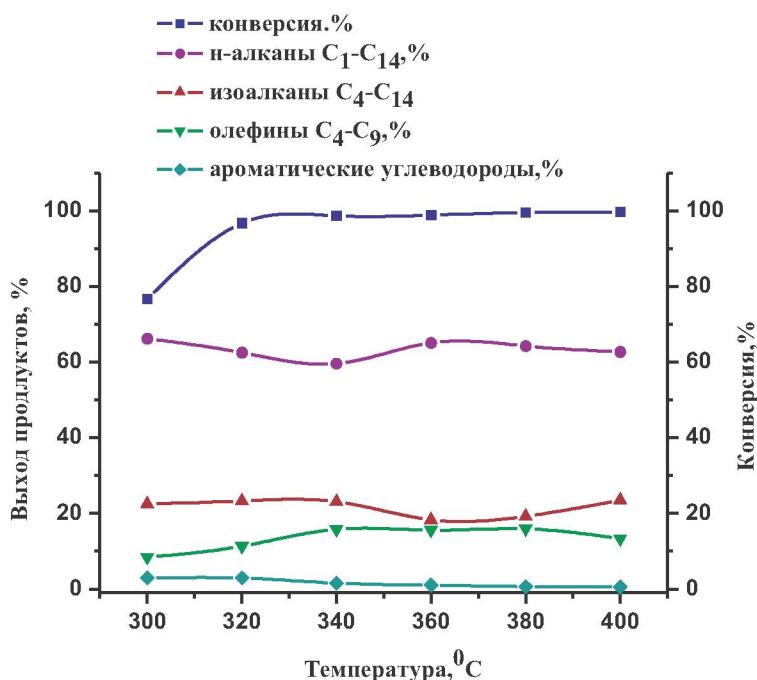


Рис. 2. Влияние температуры процесса на конверсию тетрадекана и выход продуктов при его превращении на катализаторе ПФК-6

продуктах превращения тетрадекана содержатся C₁-C₁₄ н-алканы, ароматические углеводороды, изоалканы и олефины. Наблюдается высокий выход C₄-C₁₄ изоалканов, максимальное образование которых достигается при 320°C (23,3%), тогда как оптимальный выход олефинов C₄-C₉ найден при более высокой температуре (380°C) и равен 15,9%. В продуктах реакции ароматические углеводороды представлены в виде бензола и его гомологов, суммарный выход которых с ростом температуры снижается от 2,9% (320°C) до 0,5% (400°C).

На рис. 2 приведена зависимость от температуры степени конверсии тетрадекана и выхода продуктов реакции. Конверсия тетрадекана достигает максимального значения при температуре 340°C (98,7%), и дальнейшее повышение температуры до 400°C незначительно увеличивает степень переработки от 98,7 до 99,8%. Кривая, характеризующая выход изоалканов, с ростом температуры проходит через небольшой минимум при 360°C, тогда как кривая выхода олефинов имеет экстремальный вид с небольшим максимумом при 340°C. Анализ результатов, полученных при превращении тетрадекана, свидетельствует о том, что процесс необходимо проводить в мягких условиях (340°C), при которых достигаются максимальная конверсия 98,7%, и оптимальные выходы: олефинов – 15,8%, ароматических углеводородов – 1,5%, изоалканов –

23,1%. Полученные данные свидетельствуют о высокой активности катализатора ПФК-6 при превращении тетрадекана.

Катализатор проявляет полифункциональные свойства и проводит одновременно реакции изомеризации н-алканов, дегидрирования с получением олефинов и дегидроциклизации до ароматических углеводородов. Процесс дегидроциклизации подтверждается наличием в продуктах реакции бензола и ксилолов. Присутствие этих соединений (изоалканы, олефины, ароматические углеводороды) в приемлемых количествах положительно влияет на качество дизельного топлива: снижается дымность, температура застывания и др.

Высокая активность и селективность действия катализатора ПФК-6, обнаруженная при превращении тетрадекана, позволила провести его испытание при переработке реальной дизельной фракции нефти со следующими показателями: содержание серы – 0,128%, температура застывания – минус 29,4°C и др.

При переработке дизельной фракции в интервале 300–400°C, давлении H₂ – 2 МПа, объемной скорости – 3 ч⁻¹ и отношении H₂:сырец, равном 200:1, было показано, что максимальная степень конверсии (97%) наблюдается при 300°C с выходом жидкой фазы 29,0 мл на пропущенные 30 мл исходного сырья (табл. 5). С ростом температуры выход жидкой фазы монотонно снижается и

Таблица 5. Превращение дизельной фракции на катализаторе ПФК-6
($P_{H_2} = 2 \text{ МПа}$, $V_{об} = 3 \text{ ч}^{-1}$, $H_2\text{-сырье} = 200:1$)

Состав катализата	Температура процесса, °C					
	300	320	340	360	380	400
C_1-C_4 - углеводороды, %	3,0	10,0	13,0	19,0	21,0	28,0
Выход жидкой фазы, мл	29,0	27,0	26,0	24,5	23,6	21,5
Конверсия с образованием жидких углеводородов, %	97,0	90,0	87,0	81,0	79,0	72,0

при 400°C составляет 21,5 мл. Одновременно растет выход легких газообразных углеводородов от 3,0% (300°C) до 28,0% (400°C) в результате глубокого крекинга компонентов исходного сырья по $>\text{C}-\text{C}<$ связи с образованием более низкомолекулярных углеводородов. Наиболее оптимальные условия переработки дизельной фракции с практически полной очисткой от серо-органики (0,002% масс.) достигаются при 400°C , тогда как при 360°C остаточное содержание серы составляет 0,004% масс (табл. 6). Анализ дан-

ных, приведенных в табл. 5 и 6, показывает, что наиболее высококачественное дизельное топливо с содержанием 0,002% серы и температурой застывания – минус 50°C наблюдается при переработке дизельной фракции при 400°C . В этих условиях выход жидкой фазы равен 72%. Полученное дизельное топливо относится по качеству к зимним сортам, так как низкая температура застывания позволяет его использовать даже в зоне Арктики. Это имеет большое значение для северных регионов Казахстана в зимних условиях.

Таблица 6. Остаточное содержание серы и температура застывания дизтоплива после переработки на катализаторе ПФК-6

Наименование показателей	Образец №1 Шифр №586	Образец №2 Шифр №586/1	Образец №3 Шифр №586/2	Исходное дизтопливо шифр №586/3	Метод испытания
Температура, °C	320	360	400		
1. Массовая доля серы, %	0,021	0,004	0,002	0,128	АСТМ 4249
2. Температура застывания, °C	–	–	<минус 50	минус 29,4	ГОСТ 20287

При более низких температурах процесса переработки (360°C) остаточное содержание серы в дизельном топливе незначительно возрастает до 0,004%, а выход топлива составляет – 81,0% на пропущенное исходное сырье. Дизельное топливо, полученное при переработке исходного сырья при 360°C , также можно отнести к высококачественной продукции.

Анализируя результаты, полученные в данной работе, можно отметить следующие основные выводы:

1. Разработана методика и синтезирован новый полифункциональный катализатор ПФК-6.

2. Каталитические свойства ПФК-6 были испытаны при переработке гексана-модельного вещества, имитирующего прямогонный бензин. Найдены технологические условия процесса переработки гексана с получением бензина, содер-

жащего 24,4% изоалканов, 1,5%-олефинов и 44,4% н-алканов C_5-C_6 . Полученный продукт можно отнести к высокооктановому и бессернистому бензину.

3. Проведено испытание катализатора ПФК-6 при переработке тетрадекана и реальной дизельной фракции, определены технологические условия ведения процесса. Применение катализатора ПФК-6 при переработке реальной дизельной фракции показало, что при 400°C производится дизельное топливо зимнего сорта с температурой застывания – минус 50°C и содержащего 0,002% серы. Моторное топливо, полученное при переработке дизельной фракции на катализаторе ПФК-6, полностью отвечает стандарту ЕН-590.

4. Катализатор ПФК-6 можно рекомендовать к пилотным испытаниям при переработке дизельной фракции нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оноїченко С.Н., Емельянов В.Е., Крилов И.Ф. Современные и перспективные топлива и автомобильные бензины // ХТТМ. 2003. №6. С. 3-6.
2. Ахметов А.Ф., Карапун О.Н. Использование модифицированных пентасилсодержащих катализаторов для повышения октановых чисел прямогонных бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №1. С. 26-29.
3. Федоринов И.А., Анисимов В.И., Морошкин Ю.Г. и др. Опыт получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN 590-2005 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №1. С. 10-19.
4. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Данилов А.В. Гидропереработка дизельных фракций нефти на полифункциональных модифицированных алюмомоникельмолибденовых катализаторах. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №12. С. 16-18.
5. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И. и др. Промышленное производство высококачественных дизельных топлив с содержанием серы 0,035 и 0,05% // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №11. С. 57-61.
6. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И. и др. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №11. С. 67-74.
7. Шиффлет У.К., Кренцке Л.Д. Совершенствование катализаторов для производства сверхмалосернистых топлив // Нефтегазовые технологии. 2002. №3. С. 105-106.
8. Гоккелер У., Офферман В., Мюллер Х. Определение содержания серы в малосернистых топливах // Нефтегазовые технологии. 2002. №3. С. 119-120.

9. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. Новые катализаторы и процессы для очистки нефтей и нефтепродуктов от меркаптанов // Нефтехимия. 1999. Т. 39, №5. С. 371-378.

10. Stratiev D., Galkin V., Tzingov T. Investigation on the effect of heavy diesel fraction properties on product sulphur during ultra deep diesel hydrodesulphurization // Erdöl-Erdgas-Kohle. 2006. V. 122, N2. P. 59-63.

Резюме

Гексан, тетрадекан және мұнайдың дизельдік фракциясының ПФК-6 полифункционалды катализаторда ($P_{H_2} = 2$ МПа, $V_{\text{об}} = 3 \text{ см}^3$, $H_2/\text{шпикат} = 200/1$) температуралың 300-ден 400 $^{\circ}\text{C}$ -ге өзгерісінде айналуы зерттелді. ПФК-6 катализаторының гидроизомерлеу және гидрокүкіртсіздендіру белсенділігі жоғары болатыны көрсетілді. Қолайлы жағдайларда халықаралық EN-590 стандартқа сай қату температурасы минус 50 $^{\circ}\text{C}$, қалдық күкірт мөлшері – 0,002% қыстық дизель отыны алынды.

Summary

Conversion of hexane, tetradecane and diesel fraction of oil on multifunctional catalyst PFK-6 is studied at the range of temperature from 300 to 400 $^{\circ}\text{C}$ ($P_{H_2} = 2$ MPa, $V_{\text{ob}} = 3 \text{ cm}^3$, relation $H_2/\text{raw} = 200/1$) in this work. It is shown, that catalyst PFK-6 has high hydroizomerizing and hydrodesulphurization activity. In optimum conditions winter diesel fuel with temperature of congeal a minus 50 $^{\circ}\text{C}$, the residual content of sulphur is 0,002 %. It according to the international standard EN-590.

АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского»,
г. Алматы

Поступила 6.10.09г.