

Соли оксазлония – перспективные модифицирующие добавки цеолитных катализаторов нефтепереработки

Е.А. Зеленская
начальник отдела¹
Zelenskayaya.ea@inigeo.ru

Т.В. Зеленская
к.т.н., доцент²
veterok111555@gmail.com

¹ЗАО «НИПИ «ИнжГео», Краснодар, Россия
²КубГУ, Краснодар, Россия

Настоящее исследование посвящено использованию солей оксазлония в качестве органических модификаторов для цеолитных катализаторов вторичной переработки нефти и нефтепродуктов. В работе подробно описана методика приготовления органической соли, приведены способы нанесения модифицирующего агента на поверхность катализатора, подобраны оптимальные параметры проведения каталитического процесса, представлен подробный анализ состава катализата.

Материалы и методы

Модифицированный цеолитсодержащий катализатор, соли оксазлония. Моторный метод.

Ключевые слова

октановое число, автомобильный бензин, цеолитный катализатор, облагораживание

Получение качественного высокооктанового топлива из нефтяного сырья на сегодняшний день возможно с применением полифункциональных катализаторов, наиболее перспективными из которых являются цеолиты.

Активность цеолитов во многих реакциях на порядок превышает активность ранее известных катализаторов, при этом целый ряд превращений на цеолитах протекает с абсолютной селективностью. В основном, благодаря этим особенностям цеолитные катализаторы нашли быстрое и широкое промышленное применение, в том числе и в химической технологии переработки углеводородного сырья. Особое место среди цеолитных катализаторов занимают металло-содержащие катализаторы. За счёт использования ионообменных свойств, строго упорядоченной структуры и распределению катионов в цеолитах, удаётся получить исключительно эффективные и селективные катализаторы гидрокрекинга, гидрогенизации, изомеризации, ароматизации, алкилирования и других процессов.

Задачей настоящего исследования является подбор оптимального состава каталитической системы, обеспечивающей получение компонентов высокооктановых автомобильных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками за счёт преобладания в их составе углеводородов изомерного строения.

В работе были использованы цеолитсодержащие катализатор в H-форме. Данные катализаторы относятся к семейству пента-силов, нашедших широкое применение в процессах облагораживания низкооктанового сырья, благодаря высокой активности и селективности по отношению к высокооктановым изомерным и ароматическим углеводородам.

Основные физико-химические характеристики применяемого катализатора представлены в таб. 1.

Катализатор испытывали в условиях процесса облагораживания при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0,5–2 ч⁻¹.

Модифицирование катализатора заключается в нанесении соли металла на цеолит методом пропитки.

Цеолит помещается в 5%-ный водный раствор соли металла. Вода удаляется при температуре 150°C при постоянном перемешивании. Полученный образец цеолита промывается дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушится при температуре 110–150°C, после чего прокаливается в течении 30 мин в муфельной печи при температуре 550°C.

Катализатор охлаждается и хранится в эксикаторе. Количество наносимого модифицирующего элемента составило 0,2 % масс.

Облагораживание прямогонных бензиновых фракций производилось на лабораторной установке, описанной в предыдущих работах авторов [1–4].

Как известно, в чистом виде образец цеолитного катализатора проявляет каталитическую активность в процессе облагораживания низкооктановых бензиновых фракций в температурном диапазоне 350–450°C. Его модифицирование органическими соединениями, в частности, одной из солей оксазлония, приводит к снижению порога температурной активности катализатора до 100–150°C [5–7].

Данная соль представляет собой кристаллы от ярко-желтого до бирюзового цвета с температурой плавления 162°C. В чистом виде в условиях процесса соль не проявила каталитической активности. Ее нанесение на такие носители, как силикагель и низкокомодульные цеолиты, не привело к положительному результату в процессе облагораживания бензиновых фракций. Однако модифицирование ею цеолита с силикатным модулем 35 позволило повысить октановую характеристику целевого продукта до 15 пунктов.

В таб. 2–4 представлены результаты эксперимента, производимые для сырьевой фракции НК-160 с октановым числом 52 пункта по моторному методу. В качестве модифицирующих добавок для цеолитного катализатора выступали соли оксазлония.

Произведенные опыты позволили осуществить подбор оптимального состава каталитической системы, обеспечивающей максимальный прирост октанового числа прямогонной бензиновой фракции при проведении реакции в мягких условиях (температура процесса не превышала 150°C).

На рис. 1 показана структура гранул цеолитсодержащего катализатора (Zn – 0,2%), модифицированного 2% соли перхлората (3-диметиламинометил-2-оксо-3Н-фуран-5-ил) метилениммония (II) при увеличении в 5000 раз. На снимке видно, что данная структура неоднородна, так как имеется твердая кристаллическая фаза цеолита, выполняющая функцию активного компонента. Также в структуре гранулы присутствует и твердая аморфная фаза, так называемая глинистая матрица. Темные пятна на фотографии — отложения коксовых структур и органической соли, имеющей светло-зеленую окраску, в отличие от кремово-белой окраски исходного не модифицированного цеолита.

Итоги

Использование настоящей каталитической системы позволило добиться максимального прироста октанового числа (15 пунктов по моторному методу) без значительных энергетических затрат. Таким образом,

полученные результаты дают основание предположить, что использование солей оксазолона в качестве органических модификаторов для цеолитных катализаторов приведут к появлению новых энергосберегающих технологий получения высокооктановых моторных топлив.

Выводы

Уникальность работы заключается в доступности и дешевизне модифицирующих агентов при их высокой эффективности и экологичности. Значит, проведение процесса облагораживания низкооктанового сырья в предложенных условиях позволит не только снизить затраты на производство высокооктановых компонентов моторных топлив, но и позволит создать основу для нового процесса «зеленой химии».

Список литературы

1. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Экспериментальное исследование органически модифицированных катализаторов в процессе облагораживания бензиновой фракции // Экспозиция Нефть Газ. №1 (33). 2014. С. 15–16.
2. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Новое направление процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций // Бурение и нефть. 2013. №5. С. 27–29.
3. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Управление процессом каталитического облагораживания прямогонной бензиновой фракции посредством изменения температурных параметров реакции // Бурение и нефть. 2013. №6. С. 11–12.
4. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Облагораживание низкооктановой бензиновой фракции на органически модифицированных цеолитных катализаторах – шаг на пути к снижению энергозатрат в процессе вторичной переработки нефтяного сырья // Бурение и нефть. 2013. №9. С. 37–39.
5. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Особенности облагораживания прямогонного бензина на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть. Газ. 2013. №2 (27). С. 92–94.
6. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Применение органически модифицированных цеолитных катализаторов в качестве контактов процессов облагораживания низкооктанового бензина – ключ к улучшению качества моторных топлив // Бурение и нефть. 2013. №10. С. 23–24.
7. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Оценка влияния цеолитсодержащих катализаторов на состав продуктов облагораживания нефтяных фракций // Экспозиция Нефть Газ. №2 (48). 2016. С. 40–42.

Наименование показателя	Значение показателя
1. Внешний вид	Черенки диаметром 2 мм
2. Силикатный модуль	54
3. Содержание Na_2O , % масс.	0,4
4. Насыпная плотность, г/см ³	0,76
5. Механическая прочность, кг/мм ²	2,5
6. Статическая емкость по парам воды, см ³ /г	0,06
7. Статическая емкость по парам гептана, см ³ /г	0,28
8. Соотношение цеолит: Al_2O_3	70:30
9. Рентгенофазный анализ	ЦБК (аналог ZSM-5)

Таб. 1 — Физико-химические характеристики цеолита H-ЦБК

Октановое число сырьевой фракции	Температура проведения эксперимента, °C	Расход, ч ⁻¹	Октановое число целевого продукта	Выход катализата, % масс.
52	80	1	65	96
52	100	1	66	93
52	125	1	67	91
52	150	1	66	90

Таб. 2 — результаты процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе с содержанием металла — Zn (0,2%)

Октановое число сырьевой фракции	Температура проведения эксперимента, °C	Расход, ч ⁻¹	Октановое число целевого продукта	Выход катализата, % масс.
52	80	1	54	93
52	100	1	55	92
52	125	1	56	90
52	150	1	55	85

Таб. 3 — результаты процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе с содержанием металла — Ca (0,2%)

Октановое число сырьевой фракции	Температура проведения эксперимента, °C	Расход, ч ⁻¹	Октановое число целевого продукта	Выход катализата, % масс.
52	80	1	56	93
52	100	1	56	92
52	125	1	59	90
52	150	1	58	85

Таб. 4 — результаты процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе с содержанием металла — Be (0,2%)

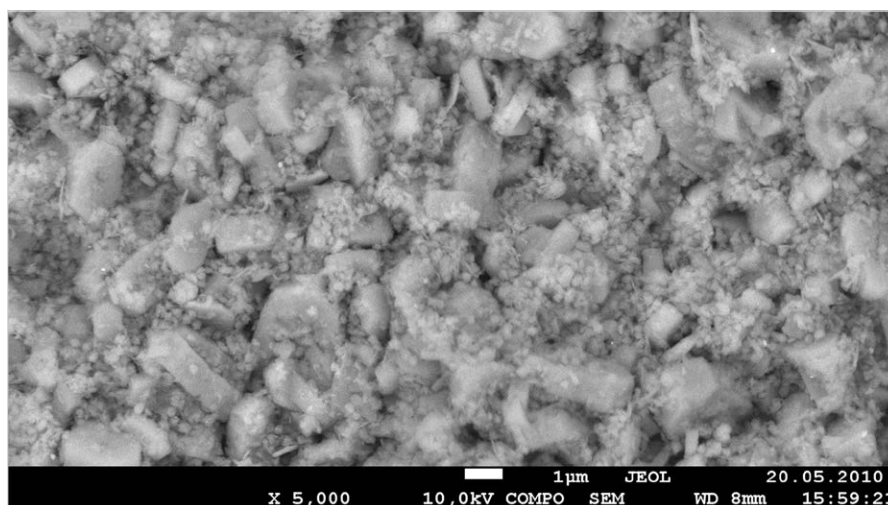
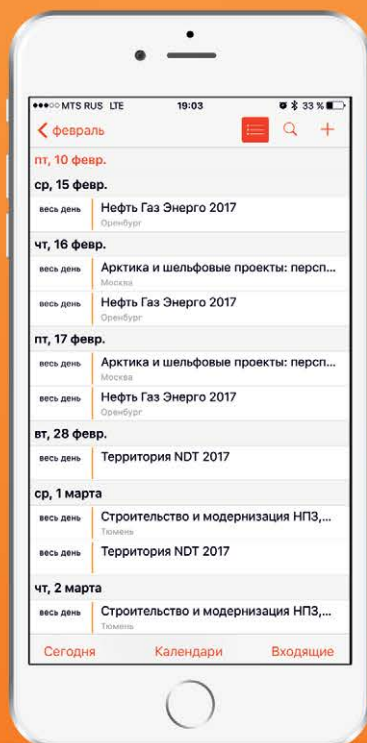


Рис. 1 — Увеличенная структура цеолитсодержащего катализатора (Zn – 0,2%) на электронном микроскопе

Февральский выпуск



The salt oxazolones as prospective additive for zeolite catalysts in oil refining

Authors:

Elena K. Zelenskayaya — head of department¹; Zelenskayaya.ea@injgeo.ru

Tatyana V. Zelenskayaya — Ph.D., associate professor²; veterok111555@gmail.com

¹CJSC "SRIDS "InjGeo", Krasnodar, Russian Federation

²KubGTU, Krasnodar, Russian Federation

Abstract

The presented study is focused on the use of oxazolone salts as organic modifiers for zeolite catalysts recycling of oil and petroleum products. In the paper described in details the method of preparation of organic salts, ways of application the modifying agent on the surface of the catalyst, also were selected the optimum parameters of the catalytic process and was presented detailed analysis of the composition catalyzate.

Materials and methods

Modified zeolite catalyst, salt oxazolone. Motor method.

Results

The use of particular catalytic system allowed achieving max improvement of octane number (15 points according motor method) without significant energy cost. So obtained results are

ground for suggestion that salt oxazolones can be used as organic modifying factor for zeolite catalysts which will lead to new energy-saving technologies for the production of high-octane motor fuels.

Conclusions

The uniqueness of the work lies in the availability and low cost of modifying agents for their high efficiency and environmental friendliness. Thus, the conduct of refining low-octane feed process in the proposed conditions will not only reduce production costs high-octane components of motor fuels, but also creating the basis for a new process of "green chemistry".

Keywords

octane number, gasoline, zeolite catalyst, ennobling

References

1. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Eksperimental'noe issledovanie organicheski modifitsirovannykh katalizatorov v protsesse oblagorazhivaniya benzinovoy fraktsii* [Experimental study of organically modified catalysts in the process of refining gasoline fraction]. Exposition Oil Gas, 2014, issue 1 (33), pp. 15–16.
2. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Novoe napravlenie protsessu oblagorazhivaniya nizkokoktanovykh uglevodorodnykh fraktsiy* [New direction of ennobling process of high-octane hc fractions]. *Burenie i neft'*, 2013, issue 5. pp. 27–29.
3. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Upravlenie protsessom kataliticheskogo oblagorazhivaniya pryamogonnoy benzinovoy fraktsii posredstvom izmeneniya temperaturnykh parametrov reaktsii* [Control over catalyst ennobling process of direct-flow benzine fraction by changing thermal parameters of reaction]. *Burenie i neft'*, 2013, issue 6, pp. 11–12.
4. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Oblagorazhivanie nizkokoktanovoy benzinovoy fraktsii na organicheski modifitsirovannykh tseolitynykh katalizatorakh – shag na puti k snizheniyu energozatrat v protsesse vtorichnoy pererabotki nefryanogo syr'ya* [Ennobling of low-octane benzene fraction with organically modified catalysts is step to decrease energy expenses during secondary processing-refinery of raw oil]. *Burenie i neft'*, 2013, issue 9, pp. 37–39.
5. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Osobennosti oblagorazhivaniya pryamogonnoy benzinovoy fraktsii na organicheski modifitsirovannykh tseolitynykh katalizatorakh* [Features of on the gasoline refining organically modified zeolite catalysts]. Exposition Oil Gas, 2013, issue 2 (27), pp. 92–94.
6. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Primenenie organicheski modifitsirovannykh tseolitynykh katalizatorov v kachestve kontaktov protsessov oblagorazhivaniya nizkokoktanovogo benzina – klyuch k uluchsheniyu kachestva motornykh topliv* [The use of organically modified zeolite catalysts as contacts refining low-octane gasoline - the key to improving the quality of motor fuels]. *Burenie i neft'*, 2013, issue 10. pp. 23–24.
7. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Otsenka vliyaniya tseolitsoderzhashchikh katalizatorov na sostav produktov oblagorazhivaniya neftyanykh fraktsiy* [Impact assessment of zeolite-containing catalyzers on the composition of oil fraction reforming]. Exposition Oil Gas, 2016, issue 2 (48), pp. 40–42.