

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НИЗКООКТАНОВОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ОРГАНИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

УДК 665.644

Е.А. ЗЕЛЕНСКАЯаспирант КубГТУ, инженер III категории технологического отдела
ЗАО «НИПИ «ИнжГео»

Краснодар

ZelenskayaEA.@injgeo.ru

Ю.П. ЯСЬЯН

д.т.н., проф., зав.каф. ТНиЭ КубГТУ

И.С. ЗАВАЛИСКАЯ

к.т.н., доцент каф. ТНиЭ КубГТУ

В.В. ИЛЛАРИОНОВА

д.х.н., доц. каф. ТЖКиЭТ КубГТУ

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

Октановое число, цеолитсодержащий катализатор, облагораживание низкооктановых бензинов, органически модифицированный катализатор

В настоящей статье проанализирована возможность проведения процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций, с использованием различных органически модифицированных цеолитных катализаторов, при мягких реакционных условиях. Проведен анализ динамики изменения октановой характеристики низкооктанового сырья, выявлены основные закономерности данного процесса. Представленная статья является актуальной в связи с ужесточением требований к составу автомобильных топлив, а также с борьбой за снижение экологической нагрузки при проведении реактивации катализаторов глубокой переработки нефтяного сырья. Представленная в статье информация может быть использована научными сотрудниками, занимающимися проблемами нефтехимии, нефтепереработки и экологии, а в частности созданием безопасных с экологической точки зрения катализаторов облагораживания нефтяных фракций. Она не содержит сведений, запрещенных к публикации.

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов очень высоки, и для новых двигателей приходится разрабатывать топлива с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками. Завышенные требования к качеству бензина ведут к неоправданным затратам на освоение новых процессов получения таких топлив, и, следовательно, к повышению их стоимости и удорожанию эксплуатации двигателей. Заниженные же требования снижают срок службы двигателей, долговечность и надежность их работы, усложняют обслуживание.

В свете выше изложенных фактов особую актуальность приобретают проблемы производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов по новым технологиям, обеспечивающим состав получаемого продукта на уровне требований европейского стандарта и обладающих пониженными энергетическими затратами.

Настоящая работа посвящена подбору контактов процесса облагораживания низкооктановых углеводородных фракций, позволяющих получить высокооктановые компоненты автомобильного бензина в виде изомерных углеводородов алканового ряда, образуемых по реакции алкилирования. Одновременно с этим, в ходе исследования были подобраны оптимальные параметры процесса, обеспечивающие высокое качество целевого продукта при относительно невысоких энергетических затратах.

В основу работы легло использование цеолитсодержащих катализаторов различных марок, с нанесенным на них органическим модификатором, в качестве контактов процесса облагораживания прямогонного бензина.

Исследования проводились на лабораторной установке при атмосферном давлении, в температурном интервале 50-200°C. Сырьем установки являлась бензиновая фракция с октановым числом 61 пункт по моторному методу, полученная разгонкой газового конденсата месторождения «Прибрежное» Краснодарского края, отличительной особенностью которого является низкое содержание сернистых соединений, вследствие чего предварительная подготовка сырья не проводилась.

В качестве исходных цеолитов для нанесения на них модифицирующего агента, были использованы:

- цеолитный катализатор марки ИК-30, используемый для переработки средних нефтяных дистиллятов или нестабильных газовых конденсатов выкипающих до температур 350-360 °C;
- цеолитный катализатор марки ОБ-2, предназначенный для получения высокооктановых бензинов из прямогонных и других низкооктановых бензиновых фракций, а также для переработки олефинсодержащих газов (C2- C4) каталитического крекинга или пиролиза (после извлечения дивинила) в высокооктановый компонент бензина;
- цеолитсодержащий катализатор марки ЦВК – ТМ – 1327 обладающий повышенной избирательностью в отношении конверсии n-парафиновых углеводородов.

Проведенные исследования показали, что органически модифицированный катализатор ИК-30 может быть использован в качестве контакта процесса облагораживания при температуре процесса – 100°C. Динамика изменения октанового числа прямогонного бензина представлена на рисунке 1.

Как видно из рисунка, максимальное октановое число жидкого продукта – катализата – достигается при температуре

100°C, что говорит в пользу образования изомерных углеводородов при невысоких температурах. При повышении температуры до 150°C приращение показателя преломления становится незначительным, выход уменьшается, пройдя через максимум при 100°C. С одной стороны данные метаморфозы легко объясняются реакциями дегидрирования и крекинга, доля которой возрастает с увеличением температуры, с другой здесь возможны реакции циклизации, связанные с расщеплением изоалканов и тем самым провоцирующие снижение октанового числа катализата.

Результаты исследования протекающих на данном катализаторе реакций, позволили выделить некоторые особенности этого процесса и прежде всего невысокий выход жидкого катализата, малый прирост показателя преломления даже при оптимальной температуре процесса, незначительное изменение октанового числа. С одной это может быть обусловлено снижением селективности катализатора по отношению к исходному сырью, с другой сокращением числа активных центров на поверхности катализатора, снижением роли реакций изомеризации и алкилирования. Кроме того нельзя не отметить весьма небольшого срока службы катализатора. При эксплуатации в оптимальном режиме он составил менее девяти часов.

Таким образом полученные результаты доказали, что органически модифицированный катализатор марки ИК-30 не дает удовлетворительных результатов в процессе облагораживания низкооктанового углеводородного сырья при исследуемых технологических режимах.

Следующим из рассматриваемых образцов стал катализатор марки ОБ-2 ►

с нанесенной на него органической солью. Полученные ранее данные были использованы для определения оптимальных параметров проводимого процесса.

Результаты исследования, а в частности динамика изменения октанового числа сырья, представленная на рисунке 2, оказалась весьма неожиданной.

Эффект, оказываемый катализатором на сырье оказался противоположным ожидаемому. Резкое снижение октанового числа и выхода продукта по ходу процесса может быть объяснено реакциями крекинга, протекающими на поверхности катализатора. Причем в данном случае расщеплению в значительной степени подвергаются изомерные алканы с разветвленными боковыми цепями. Уникальность данного процесса заключается в низкой температуре его проведения, в отличие от процесса каталитического крекинга на немодифицированных цеолитных контактах. Значительное снижение выхода жидкого катализата легко объясняется повышенным газообразованием в ходе процесса. Наряду с реакциями крекинга возможно также протекание реакции дегидрирования с образованием низших гомологов метана.

Полученные результаты исследования указывают на возможность проведения реакции каталитического крекинга при значительном снижении температур. Данное направление открывает широкий простор для исследований по усовершенствованию существующих и введению принципиально новых катализаторов крекинга.

Последним из рассматриваемых образцов органически модифицированных катализаторов обогащения стал цеолитсодержащий катализатор Н-ЦВК-ТМ с силикатным модулем 35.

Результаты данного процесса представлены на рисунке 3.

В данном случае можно говорить о повышении октанового числа уже при температуре 100°C, причем, как и при использовании других катализаторов, как это было показано выше, эта температура является оптимальной.

В данном случае заметное повышение октанового числа сырья позволяет говорить о преобладании в составе катализата алканов изомерного строения, что позволяет судить о протекании в реакционной системе превращений как по радикальному, так и по ионному механизмам.

Кроме того важно отметить, что при указанных выше условиях работы катализатор Н-ЦВК-ТМ не утратил активности и после 70 часов работы.

Таким образом, оптимальным катализатором для процесса обогащения низкооктановых бензиновой фракций является органически модифицированный катализатор марки Н-ЦВК-ТМ, использование которого позволяет качественно улучшить состав базового компонента автомобильного бензина за счет экологически чистых углеводородов изомерного строения при минимальных энергетических затратах в ходе процесса. ■

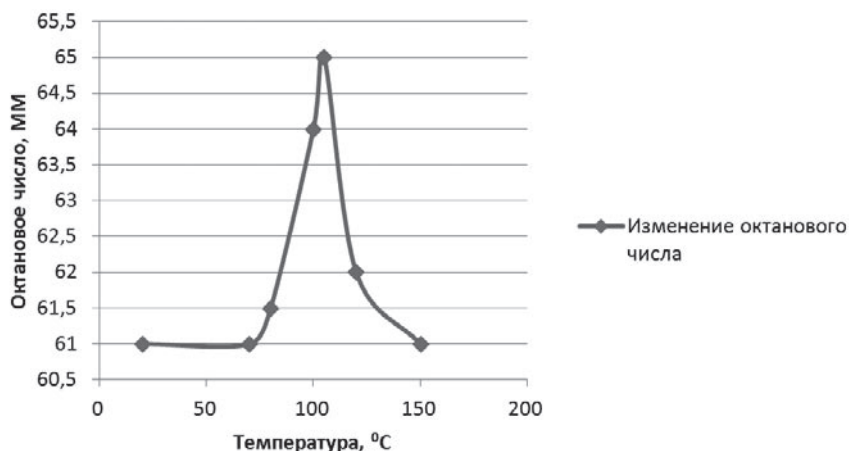


Рис. 1. Изменение октанового числа катализата при изменении температуры в ходе процесса обогащения прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе ИК-30.

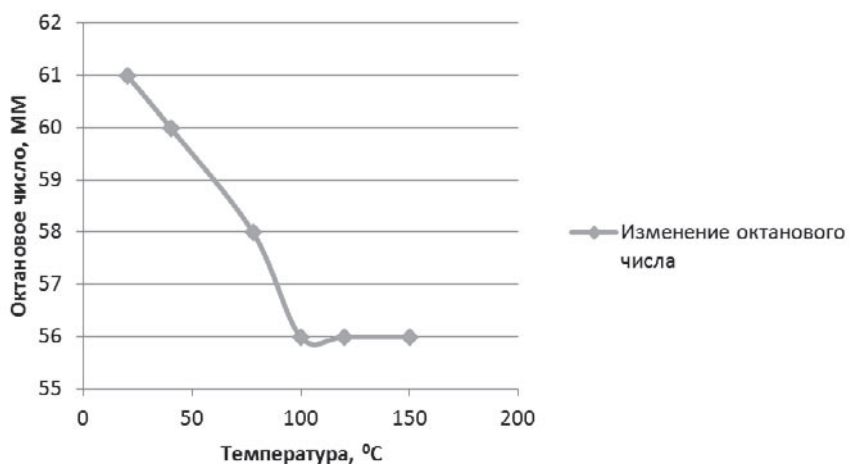


Рис. 2. Изменение октанового числа катализата при изменении температуры в зоне реакции обогащения прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе ОБ-2

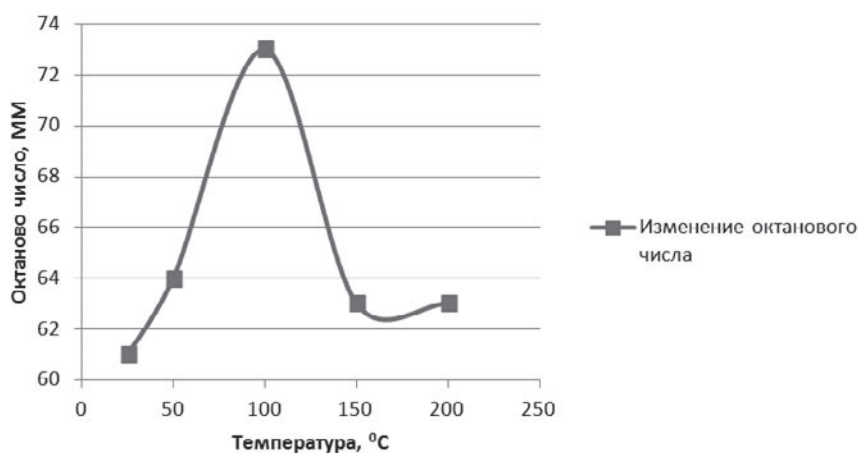


Рис. 3. Изменение октанового числа катализата при изменении температуры в зоне реакции обогащения прямогонной бензиновой фракции на органически модифицированном катализаторе Н-ЦВК-ТМ