

УДК 66.097.5+533.9.082.74

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕЗАВОДСКИХ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2015 г. Р. Р. Даминев, Р. Р. Чанышев, Ф. Н. Латыпова, Ф. Ш. Вильданов, О. Х. Каримов

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

E-mail: daminew@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2015 г.

Рассмотрена возможность проведения процесса олигомеризации углеводородов C_4 -фракций, входящих в состав нефтезаводских, природных и попутных нефтяных газов, на цеолитных катализаторах под действием СВЧ-излучения, в качестве составляющей стадии получения сырья и полупродуктов для нефтегазохимической отрасли. Описаны основные тенденции применения СВЧ-излучения в химической промышленности. Приведены данные сравнительного анализа влияния условий проведения процесса олигомеризации углеводородных фракций C_4 в промышленных условиях и в лабораторном реакторе в присутствии электромагнитного СВЧ-поля. В последнем случае отмечается снижение выхода олигомеризата с одновременным существенным повышением селективности процесса. Описаны пути дальнейшего повышения эффективности процесса олигомеризации на цеолитных катализаторах с применением СВЧ-излучения.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, нефтезаводские газы, СВЧ-излучение, цеолитный катализатор, олигомеризация, олефины.

DOI: 10.7868/S0028242115060039

В настоящее время масштабы производства целевых и побочных газообразных продуктов в процессах переработки нефти, природного и попутного нефтяного газа постоянно растут [1], что неразрывно связано с развитием отечественной нефтегазохимической отрасли. Наряду с традиционными методами переработки указанных продуктов (процессы алкилирования, полимеризации) в настоящее время рассматривается и другой подход – олигомеризация углеводородных олефинсодержащих газов с получением высокооктановых компонентов моторных топлив и полупродуктов для различных химических производств. Каталитическая жидкофазная олигомеризация олефинсодержащих газовых фракций является одним из старейших и эффективных процессов утилизации и переработки нефтезаводских, природных и нефтяных газов. В последние годы этот процесс вновь приобрел актуальность в связи с разработкой и широким применением промышленных катализаторов нового поколения на основе цеолитов семейства пентасилов [2].

Анализ исследований последних десятилетий показывает, что одним из наиболее современных и эффективных способов повышения эффективности процесса олигомеризации может служить применение электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. На сегодняшний день, в частности, накоплен большой научный опыт проведения

нефтехимических процессов в СВЧ-поле [315], позволяющих не только интенсифицировать процесс, но и снижать энергозатраты и повышать выходы продуктов и селективность процесса. Необходимо отметить, что процессы олигомеризации под действием микроволнового излучения также привлекали внимание исследователей, например [16], изучалась олигомеризация метана с использованием никелевых катализаторов на оксиде алюминия под действием СВЧ-поля.

Цель данной работы – исследование каталитического процесса олигомеризации углеводородных фракций C_4 в СВЧ-поле в присутствии катализатора на основе цеолитов семейства пентасилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован катализатор марки БАК-70, модифицированный цинком, используемый в процессе олигомеризации C_4 -углеводородов на ОАО “Синтез-Каучук”. Удельную поверхность катализатора определяли методом, основанным на измерении разности давлений в системе до и после адсорбции воздуха образцом при температуре жидкого азота. Механическую прочность катализатора определяли методом раздавливания.

Процесс проводили в поточном реакторе. Нагрев кварцевого реактора осуществляли воздей-

Таблица 1. Основные физико-химические свойства катализатора БАК-70 при традиционных условиях эксплуатации и при использовании СВЧ-излучения (2450 МГц)

Наименование показателя		Катализатор БАК-70			
		свежий	отработанный	после 50 часов испытания на лабораторной установке	после 50 часов работы в СВЧ-поле
1. Массовая доля в катализаторе	–оксид кремния	68.38	65.32	68.02	68.74
	–цинка	3.05	4.20	3.51	3.18
	–оксида натрия	1.02	1.50	1.13	1.25
	–оксида алюминия	21.50	20.07	21.20	21.36
2. Масс. доля потери при прокаливании при 550°C, %		4.53	1.61	8.03	–
3. Масс. доля пыли и крошки, %		0.1	0.5	1.4	1.0
4. Насыпная плотность, г/см ³		0.74	0.673	0.733	0.844
5. Механическая прочность при раздавливании, кг/гранулу	<i>P</i> (по оси)	7.07	8.89	4.88	11.43
	<i>P</i> _о (по образующей)	5.04	6.8	3.71	8.9
6. Удельная поверхность, м ² /г		262.79	265.4	77.25	61.89
9. Кокс		0.08	0.085	3.25	2.85

ствием микроволнового излучения СВЧ-диапазона частотой 2.45 ГГц при размещении реактора в резонаторной камере бытовой СВЧ-печи. Отбираемый контактный газ анализировался хроматографическим методом. По окончании процесса катализатор извлекали и анализировали указанными выше методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как свидетельствуют данные, приведенные в табл. 1, действие СВЧ-излучения существенного изменения химического состава катализатора БАК-70 не вызывает.

Однако в процессе эксплуатации катализатора в СВЧ-поле наблюдается увеличение его механической прочности (в 2.4 раза), наряду с уменьшением удельной поверхности катализатора (на 20%) и увеличением насыпной плотности (на 20%), а подобное изменение двух последних показателей свидетельствует о незначительном спекании катализатора, что, в свою очередь, влияет на выход продуктов (табл. 2). Следует отметить также, что по сравнению с традиционным способом осуществления процесса в электромагнитном поле на 12% снижается зауглероживаемость катализатора.

В сравнении с результатами анализов компонентного состава полученных продуктов в промышленном, лабораторном реакторах и в СВЧ-поле (табл. 2) выход целевого продукта (олигомеризата) при использовании СВЧ-излучения ниже, чем при традиционном способе, вследствие изменения

некоторых основных параметров катализатора. К явным преимуществам СВЧ-способа олигомеризации можно отнести повышение селективности катализатора (на 5.5%), благодаря снижению скорости реакций диспропорционирования углеводородов, а также существенное снижение содержания в продуктах реакции ароматических углеводородов (на 68%).

Данные таблицы позволяют судить о положительном эффекте применения СВЧ-излучения в олигомеризации углеводородных фракций C₄. Однако, возможность промышленной реализации такого процесса сдерживается ограниченными возможностями использования цеолитов в качестве катализаторов, что связано с негативным воздействием высокоэнергетического поля на их структуру – спеканием частиц на поверхности пор и, как следствие, снижением каталитической активности.

Применение термостабильных катализаторов в процессах олигомеризации углеводородов позволит сохранить требуемые для эффективного проведения процесса параметры катализатора, в частности, удельную поверхность, пористость, фазовый состав, количество доступных для превращения активных центров и др. Уменьшение термопреобразований катализатора, не наблюдающихся в столь значительных пределах при традиционном способе нагрева, позволит более точно выявить эффекты воздействия на процесс электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Таким образом, для достижения более высоких показателей процесса олигомеризации в присут-

Таблица 2. Олигомеризация олефинов на катализаторе БАК-70 при различных условиях

Компонентный состав	В промышленных условиях $T = 280-400^{\circ}\text{C}$ $P = 1.2-1.3 \text{ МПа}$ $W = 3.0 \pm 0.5 \text{ ч}^{-1}$	В лабораторных условиях $T = 360^{\circ}\text{C}$ атм. давление $W = 500 \text{ ч}^{-1}$	В СВЧ-поле $T = 360^{\circ}\text{C}$ атм. давление $W = 500 \text{ ч}^{-1}$
Углеводороды нормального строения	1.27	9.29	12.8
ΣC_5	29.7	7.72	20.23
ΣC_6	17.93	11.27	10.6
ΣC_7	17.5	9.64	10.9
Ароматические углеводороды	4.0	33.52	10.7
ΣC_8	29.6	28.56	35.4
Σ легких углеводородов		11.97	3.3
ΣC_4	—	42.27	78.62
Выход на пропущенные C_4 -углеводороды	79.06	45.74	18.73
Выход на пропущенные на C_4H_8 -углеводороды	77.5	58.65	23.14
Выход на разложенные C_4 -углеводороды	70.9	79.27	83.86

ствии СВЧ-излучения необходимо совершенствование структуры и физических свойств катализатора с точки зрения термостабильности, оптимизации времени и интенсивности воздействия электромагнитного СВЧ-поля, что в совокупности позволит разработать высокоэффективный, целесообразный для промышленного применения процесс конверсии олефинсодержащих компонентов нефтезаводских и природных газов в ценные химические полупродукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/241. № НИР 1812.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Klerk A., Enelbrecht D.J., Boikanyo H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. № 23. P. 7449.
2. Галимов Ж.Ф., Рахимов М.Н. Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Уфа: Реактив. 1999. 164 с.
3. Рахманкулов Д.Л., Шавишуква С.Ю., Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LI. № 4. С. 136.
4. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С. // Нефтегазовое дело. 2006. № 1. С. 1.
5. Miadonye A., MacDonald B. // J. Petrol. Sci. Res. 2014. V. 3. № 3. P. 130.
6. Karimov O.Kh., Daminev R.R., Kasyanova L.Z., Nasyrov R.R., Karimov E.Kh. // World Appl. Sci. J. 2013. V. 24. № 3. P. 320.
7. Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Рахманкулов Д.Л. Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона. М.: Химия. 2006. 134 с.
8. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавишуква С.Ю. Интенсификация химических процессов в научных исследованиях и промышленности под воздействием микроволнового излучения. М.: Химия. 2003. 222 с.
9. Рахманкулов Д.Л., Шавишуква С.Ю., Латыпова Ф.Н. // Хим. гетероцикл. соединений. 2005. № 8. С. 1132.
10. Рахманкулов Д.Л., Шавишуква С.Ю., Латыпова Ф.Н., Зорин В.В. // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. № 9. С. 1409.
11. Бахонин А.В., Кузеев И.Р., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Рахманкулов Д.Л., Шулаев Н.С., Бахонина Е.И. // Башкирский химический журнал. 2002. Т. 9. № 1. С. 57.
12. Гареев В.М., Зорин В.В., Масленников С.И., Рахманкулов Д.Л. // Башкирский химический журнал. 1998. Т. 5. № 3. С. 33.
13. Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаева Е.А. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 18. № 8. С. 1.
14. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 3. С. 211. [Petrol. Chem. 2012. V. 52. № 3. P. 186.]
15. Кустов Л.М., Синев И.М. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1835.
16. Conde D.L., Marín C., Suib S., Fathi Z. // Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. V. 47. № 1. P. 273.