

УДК 66.095.264.3

АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ОМНИКАТ-210П, МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni, Cr, Co В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

© 2017 г. А. А. Касимов, Х. Б. Пириева*, С. М. Гаджизаде, С. А. Джамалова, У. Н. Керимова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

**E-mail: xazangul@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2016 г.

Приготовлен цеолитсодержащий катализатор Омникат-210П, модифицированный Ni, Cr, Co в количестве 4.53%. Проведен рентгено-фазовый анализ катализатора и установлено количество оксидов в составе исходного и модифицированного катализатора. Установлена зависимость выхода жидких продуктов реакции от температуры, времени контакта и объемной скорости подачи сырья. Установлен состав продуктов реакции, в котором количество изопарафинов составляет 49.1, ароматики 41.3 мас. %, а олефиновые углеводороды отсутствуют. Жидкие продукты реакции выкипают в пределах 27.9–253.7°C. Октановое число жидких продуктов реакции находится на уровне 90.7 (ИМ).

Ключевые слова: цеолитсодержащий катализатор, газы каталитического крекинга, алкилирование, олефины, парафины, время контакта, температура, изопарафины.

DOI: 10.7868/S0028242117030054

Усовершенствование двигателей внутреннего сгорания и ужесточение экологических требований к бензину влечет за собой потребность в высокооктановом компоненте для моторных топлив. Разработка новых методов получения высокооктанового компонента, включающих процессы с альтернативным сырьем, представляет значительный интерес [3, 4]. В частности, комплексная переработка всех углеводородных компонентов нефтяных газов приведет к снижению расхода невозполнимых природных ресурсов и получению ценных химических продуктов.

Суммарный выход данных углеводородных газов на НПЗ составляет в среднем 4–8 мас. % от объема перерабатываемой нефти [5, 6]. Фракции углеводородов C₃–C₄ переработки нефти представляют собой смесь парафинов нормального строения и изостроения, а также олефинов. При этом из этих фракций очень важно получать высококачественный бензин, соответствующий международным европейским стандартам, ограничивающим содержание ароматических соединений в автобензинах до 30%, в частности, бензола менее 1% [7, 8].

Основным условием для организации комплексной переработки углеводородных газов на НПЗ является разработка наиболее эффективного технологического решения [9], а именно переработки этих газов с получением жидких углеводородов, например высокооктановой добавки к бензинам. В промышленности для получения такой добавки широко распространены процессы

олигомеризации, изомеризации пропан-пропиленовой (ПП) и бутан-бутиленовой (ББ) фракций Dimersol-G, а также алкилирование изобутана олефинами [10]. В результате реакции алкилирования происходит совместное превращение изобутана и бутиленов с образованием бензиновых фракций, содержащих в основном изооктаны с высокими показателями октанового числа (ОЧ).

Наиболее перспективным направлением в развитии производства алкилбензина является применение цеолитсодержащих катализаторов, которые благодаря своим специфическим свойствам (определенная микропористая структура, наличие кислотности) и по технико-экономическим показателям могут быть конкурентоспособными с такими традиционными промышленными катализаторами, как H₂SO₄ и HF. При этом цеолитсодержащие катализаторы не обладают коррозионной активностью и наиболее полно соответствуют нормам экологии [11].

Цель настоящего исследования – получение из газов каталитического крекинга жидких продуктов реакции с высоким октановым числом без разделения на ПП и ББ фракций и исследование влияния времени контакта, температуры и объемной скорости подачи сырья на выход жидких продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и характеристика катализатора. В качестве катализатора был использован про-

Таблица 1. Химический состав катализаторов

	Содержание в катализаторах, мас. %	
	исходном	модифицированном
SiO ₂	44.9	39.9
Al ₂ O ₃	45.6	40.3
Fe ₂ O ₃	1.42	1.35
Оксиды РЗЭ	3.445	2.916
TiO ₂	3.02	2.33
MgO	0.755	—
Cl	0.5	—
SO ₃	0.36	—
CoO	—	3.91
Cr ₂ O ₃	—	4.08
NiO	—	4.59

мышленный цеолитсодержащей катализатор Омникат-210П, модифицированный Ni, Co, Cr в количестве 4.53 мас. %. Для нанесения на цеолитсодержащий катализатор данных металлов в количестве Ni – 1.53, Cr – 1.48 и Co – 1.52 мас. % использовали их нитраты (Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O). Катализатор Омникат-210П предварительно измельчали на мельнице “Retsch PM 100” в течение 12 ч. В исходном катализаторе размер частиц составлял 65–70 мк, насыпная плотность 0.61–0.65 г/см³. После измельчения размер частиц уменьшался до

5–10 мк, насыпная плотность возрастала до 1.00 г/см³. В качестве связующего для полученных размолом частиц использовали γ-Al₂O₃. После нанесения нитратов солей Co, Ni и Cr катализатор формовали в виде шариков диаметром 3–4 мм, сушили (120°C) и прокаливали (450–500°C) в вакууме при остаточном давлении 10–15 мм рт. ст.

Содержание основных компонентов в исходном и модифицированном катализаторах приведено в табл. 1.

Каталитические эксперименты по превращению углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, проводили на установке проточного типа в изотермическом реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре 250–300°C, объемной скорости подачи сырья 30–260 ч⁻¹ при загрузке катализатора 164 см³.

Рентгенографическое исследование исходного цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П и модифицированного Ni, Co и Cr (рис. 1) проводили на дифрактометре “PANalytical X’Pert Powder” (Нидерланды).

В качестве сырья использовали газы каталитического крекинга, состав которых приведен в табл. 2. Состав исходного сырья и контактного газа анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД: (хроматографическая колонка с внутренним диаметром 3 мм и длиной 3.5 м, объем пробы – 0.5 см³, давление газа-носителя (гелий) на входе – 2 атм, температура испарителя – 20°C, колонки – 30°C, температура термостата детектора – 20°C, ток детектора – 150–160 μА, скорость движения диа-

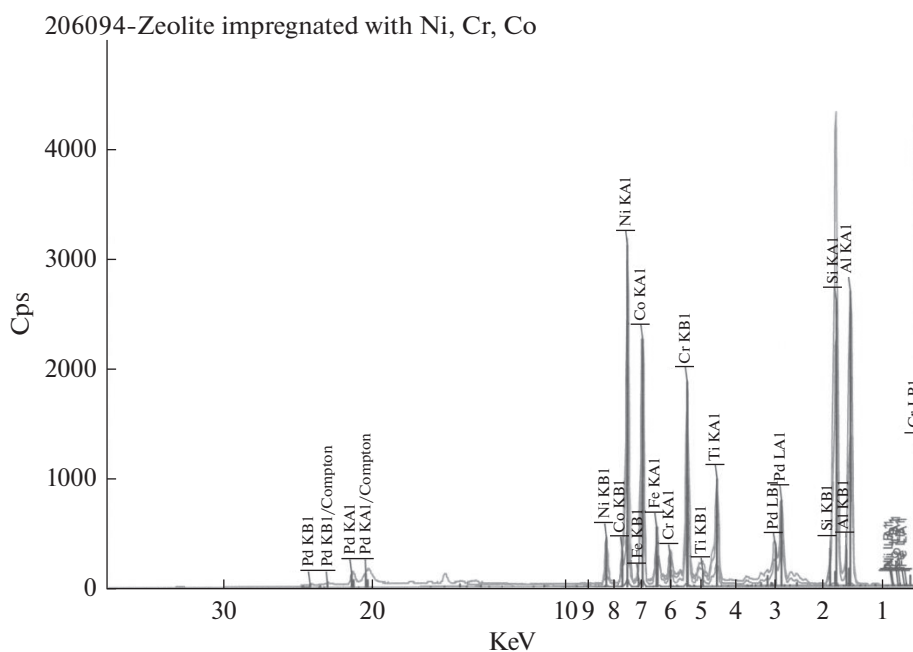


Рис. 1. Рентгенограмма спектрального анализа цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П модифицированного Ni, Co, Cr.

Таблица 2. Состав исходного сырья

Ед. изм.	ΣC_2	C_3H_8	C_3H_6	и. C_4H_{10}	н. C_4H_{10}	αC_4H_8	и. C_4H_8	цис- C_4H_8	транс- C_4H_8	н. C_5H_{12}	Σ
об. %	0.33	19.45	50.77	15.39	3.33	3.17	2.5	3.17	1.83	0.06	100

граммной ленты – 720 мм/ч). Для разделения углеводородов использовали адсорбент триэтиленгликоль *n*-масляный альдегид (ТГНМ).

Жидкие продукты реакции анализировали на газо-жидкостном хроматографе Perkin Elmer Auto System с масс-селективным детектором XL_DHAX (Detailed Hydrocarbon Analysis – extended), метод – PONA, сорбент – жидкая фаза-поливинил силоксан, газ-носитель – гелий, линейная скорость газа носителя – 24 см/с, объем пробы – 0.5 мкл. Длина колонки 100 м, диаметр 0.25 мм, программа температуры колонки (5–48)–(41–300)°С.

Состав жидких продуктов реакции в процессе превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, приведен в табл. 3.

В табл. 4 приводятся пределы выкипаемости жидких продуктов реакции

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость влияния времени контакта на выход жидких продуктов реакции. В этом случае наблюдается уменьшение количества олефиновых (от 0.1956 до 0.1235 г/г_к) и парафиновых (от 0.1389 до 0.078 г/г_к) углеводородов, приходящихся на единицу веса катализатора. При времени контакта 42 с количество парафинов в исходном сырье на 1 г катализатора уменьшается на 43.8% по сравнению с наличием парафинов в сырье при времени контакта 23.5 с, тем не менее выход жидких в расчете на исходное сырье растет на 25% и находится на уровне 82%. Выход жидких продуктов реакции на сумму олефинов с увеличением времени контакта от 23.5 до 42 с увеличивается на 1.3%, на сумму парафинов в сырье – на 13.8%. Следовательно, наблюдается большая величина конверсии парафинов и это означает, что в реакцию алкилирования вовлекаются и *n*-парафины. Повышение активности катализатора в реакции дегидрирования парафинов позволяет в значительной степени увеличить содержание олефинов, что в свою очередь, обеспечивает протекание реакции алкилирования парафинов (рис. 2).

В результате было изучено влияние температуры реакции (260–300°С) на выход жидких продуктов. Как следует из рис. 3, выход жидких продуктов с 1г катализатора по мере повышения тем-

пературы от 260 до 300°С возрастает с 0.083 до 0.1675 г. Выход жидких продуктов реакции на сумму парафинов в сырье увеличивается от 0.037 до 0.078 г/г_к, при этом олефины в сырье находятся в количестве 0.048–0.1235 г/г_к. Однако, из расчета изменения выхода жидких продуктов реакции на каждые 10°С выход на сумму олефинов C_3 – C_4 в сырье снижается от 13.4 до 7.1% и на сумму парафинов C_3 – C_4 в сырье от 14.7 до 7.3%. Выход жидких продуктов реакции из расчета на исходную фракцию растет от 48.2 (260°С) до 82% (300°С). С учетом жидких на каждые 10°С выход жидких продуктов реакции достигает максимальной величины в 22% при температуре 280°С, затем снижается до 9.04% при температуре 300°С.

По мере повышения температуры (от 260 до 300°С) выход жидких продуктов реакции в расчете на парафиновые углеводороды в сырье увеличивается в 2.21 раза, а на олефиновые углеводороды в сырье – в 2.76 раз. При этом выход жидких продуктов реакции на исходное сырье увеличивается на 70.1% (рис. 3).

Увеличение выхода жидких продуктов реакции при повышении температуры является следствием протекания реакции дегидрирования парафинов до

Таблица 3. Состав жидких продуктов реакции

Углеводороды	Мас. %	Об. %
Парафины	2.32	2.3
<i>изо</i> -Парафины	49.13	55.98
Олефины	0.00	0.00
Нафтены	2.95	2.84
Ароматика	41.3	34.7
Сумма C_{14} и выше	4.3	4.18
Общее количество	100	100

Таблица 4. Степень выкипаемости жидких продуктов реакции

Степень выкипаемости, %	н. к.	10	50	90	к. к.
Температура, °С	27.9	27.9	87.9	142.5	253.7

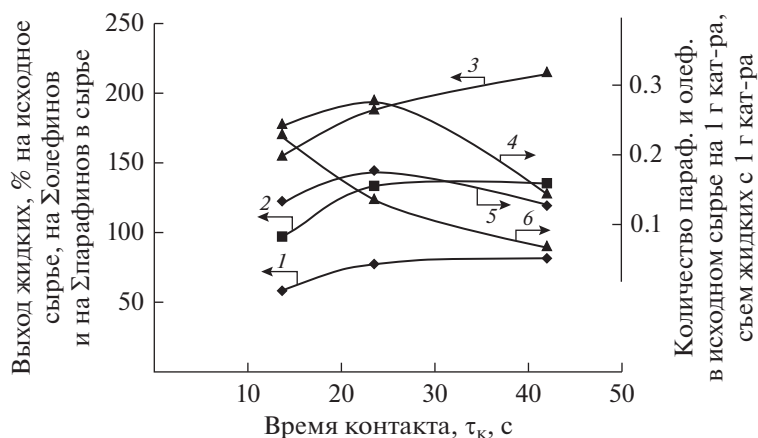


Рис. 2. Изменение выхода жидких продуктов реакции в зависимости от времени контакта:

- 1 – выход жидких продуктов реакции на исходное сырье, мас. %;
- 2 – выход жидких продуктов реакции на Σ олефинов C_3-C_4 в сырье, мас. %;
- 3 – выход жидких продуктов реакции на Σ парафинов C_3-C_4 в сырье, мас. %;
- 4 – выход жидких продуктов реакции с 1 г катализатора, г/г_к;
- 5 – количество олефинов C_3-C_4 в сырье на 1 г катализатора, г/г_к;
- 6 – количество парафинов C_3-C_4 в сырье на 1 г катализатора, г/г_к.

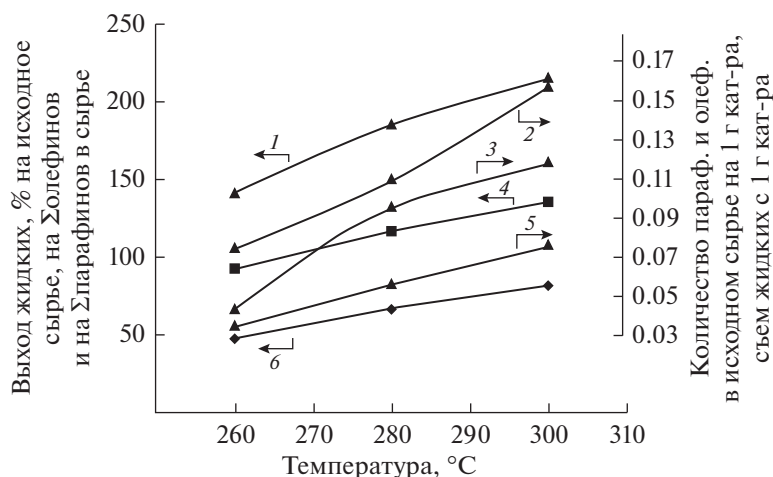


Рис. 3. Изменение выхода жидких продуктов реакции в зависимости от температуры:

- 1 – выход жидких продуктов реакции на Σ парафинов C_3-C_4 в сырье, мас. %;
- 2 – выход жидких продуктов реакции на с 1 г катализатора, г/г_к;
- 3 – количество олефинов C_3-C_4 в сырье на 1 г катализатора, г/г_к;
- 4 – выход жидких продуктов реакции на Σ олефинов C_3-C_4 в сырье, мас. %;
- 5 – количество парафинов C_3-C_4 в сырье на 1 г катализатора, г/г_к;
- 6 – выход жидких продуктов реакции на исходное сырье, мас. %.

олефинов, изомеризации *n*-парафинов до изопарафинов и реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

На рис. 4 приводится изменение выхода жидких продуктов реакции (в расчете на исходное сырье) в зависимости от температуры 260–420°C и объемной скорости подачи сырья 30–260 ч⁻¹.

Как следует из рис. 4, максимальное значение выхода жидких продуктов для каждой температуры достигается при объемной скорости подачи сырья 150 ч⁻¹. При этом при температуре 260°C выход жидких продуктов реакции составляет ~86, при 300°C ~80%, а при 420°C наблюдается уменьшение выхода жидких продуктов реакции по сравнению с аналогичным выходом при 300 и

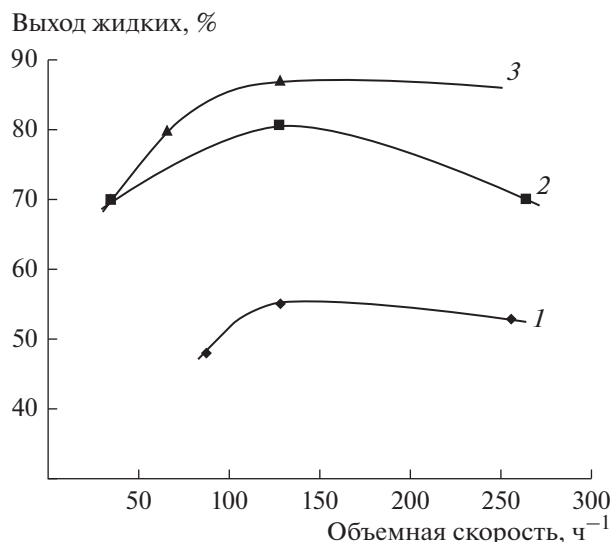


Рис. 4. Изменение выхода жидких продуктов реакции от величины объемной скорости подачи сырья и от температуры:

- 1 – 420°C;
- 2 – 300°C;
- 3 – 260°C.

260°C. При температуре 420°C время пребывания олефиновых и парафиновых углеводородов на поверхности катализатора незначительно и следовательно, они десорбируются с поверхности, не вступая в реакцию алкилирования.

Таким образом, в результате работы установлено, что превращение парафиновых углеводородов C₃–C₄, содержащихся в газах каталитического крекинга, в присутствии цеолитсодержащего катализатора Омникат-210П, модифицированного Ni, Co, Cr, протекает с образованием жидких алкилатов. Определен состав жидких продуктов реакции: содержание изопарафинов 49.1 мас. %, при полном отсутствии олефиновых углеводородов. ОЧ жидких продуктов реакции находится на уровне 90.7 (ИМ).

При изучении влияния температуры (260–300°C) на выход жидких продуктов реакции установлено, что при 280°C наблюдается максимальное повышение выхода жидких продуктов на 22% из расчета на каждые 10°C.

При исследовании влияния времени контакта (23.5–42 с) на выход жидких продуктов реакции установлено, что по мере повышения времени контакта выход жидких продуктов увеличивается на 5% (для суммы олефинов C₃–C₄ на 1.3, а для суммы парафинов C₃–C₄ на 13.9%). Следовательно, на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе парафины дегидрируются до оле-

финовых углеводородов, которые затем участвуют в реакции алкилирования.

Изучение влияния объемной скорости подачи сырья (30–260 ч⁻¹) на выход жидких продуктов реакции показало, что максимальное значение выхода жидких продуктов достигается при объемной скорости подачи сырья 150 ч⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Тонконогов Б.П. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 22.
2. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996. 232 с.
3. Shevchuk V., Masyak O., Babyak L. // Chemical Technology. 2007. № 1. P. 41.
4. Гусейнова А.Д., Сеидов З.Д., Мамедов Д.М., Мирзоева Л.М. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2002. № 4. С. 39.
5. Кунашев Л.Х. Дис. ... канд. тех. наук. Москва. РГУНефти и газа им. И.М. Губкина. 2000. 135 с.
6. Соколов В.В., Узбеков Д.Б. // Нефтехимия и нефтепереработка. 2007. № 3. С. 23.
7. Букина З.М., Графова Г.М., Ионин Д.А., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Маркова Н.А., Хаджиев С.Н. Пат. 2012021095 РФ. 2012.
8. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. XLVII. № 6. С. 48.
9. Восмерилов А.В. // Нефтегазовые технологии. 2000. № 4. С. 31.
10. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 608 с.
11. Шириязданов Р.Р., Давлетишин А.Р., Ипатов Е.А. Получение алкилбензина на цеолитах МСМ-22 и МСМ-36 // Сборник трудов II Международной научной конференции молодых ученых "Актуальные проблемы науки и техники". Уфа. 2010. С. 78.
12. Кросс У.М., Смит Л.А. Пат. 2412142 США. 2007.
13. Хаджиев С.Н., Герзелев И.М. Пат. 2457902 РФ. 2012.
14. Плахотник В.А., Вайль Ю.К. Пат. 2313391 РФ. 2007.
15. Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Барильчук М.В., Виленский Л.М., Ростанина Е.Д. Пат. 2277525 РФ. 2006.
16. Плахотник В.А., Вайль Ю.К. Пат. 2384366 РФ. 2010.
17. Мухкерж М., Нельсон Дж. // Нефтегазовые технологии. 2008. № 2. С. 91
18. Мельдешов А.А., Алимжанова А.А., Утелбаев Б.Т., Шолакова А.Н. // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2011. Т. 64. № 4. С. 163.
19. Шириязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Ахметов С.А. // Технологии нефти и газа. 2010. № 1. С. 21.
20. Бачурихин А.Л., Гаджиев Б.А. Пат. 2161147 РФ. 2000.
21. Шириязданов Р.Р. // Ползуновский вестник. 2010. № 3. С. 121.
22. Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Казанский В.Б., Богдан В.И. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 429.
23. Герзелев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 3. // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 1.
24. Шилдз Д.Д., Секрист П.Э. Пат. 2270827 США. 2006.