

А. А. Касимов (д.т.н., проф., зав. лаб.), С. М. Гаджизаде (д.т.н., с.н.с.), Ш. Ф. Тагиева (д.х.н., с.н.с.),
З. Р. Исмаилова (технолог), Т. Ф. Агаева (технолог), С. Х. Зейналова (н.с.)

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Технология нефтехимических процессов»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: seva_qadji@mail.ru

A. A. Kasimov, S. M. Hajizadeh, Sh. F. Tagiyeva, Z. R. Ismailova, T. F. Agayeva, S. Kh. Zeynalova

TO THE QUESTION ABOUT THE POSSIBILITY OF OBTAINING HIGH-OCTANE GASOLINE COMPONENTS FROM GAS CATALYTIC CRACKING

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: seva_qadji@mail.ru

Для получения высокооктанового компонента бензина в качестве катализатора для изучения процесса превращения углеводородов, содержащихся в газах каталитического крекинга, использовали модифицированный Ni, Co, Cr, промышленный цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ-210П. Нанесение металлов проводили на наноразмерные частицы цеолитсодержащего катализатора. Размер частиц находился на в пределах 5–10 нм. Выход жидких продуктов – на уровне 30.3–48.3 % мас. в зависимости от времени отбора пробы. Октановое число полученного компонента бензина составляет 90 п. по исследовательскому методу, а по моторному – 80–82 п.

Ключевые слова: алкилирование; октановое число; олефины; парафины; углеводороды.

Производство бензина представляет собой одну из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности и значительно обуславливает развитие данной отрасли. Из-за ужесточения экологических требований к содержанию аренов в бензинах стандартов «Евро-4,5» производители непрерывно совершенствуют производство, заменяя существующие процессы новыми. Спрос на моторные топлива постоянно растет, а вместе с тем ужесточаются и требования, предъявляемые к ним. Перспективным способом получения высокооктановых компонентов моторных топлив является переработка легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах ^{1,2}.

To obtain a high-octane component of gasoline as a catalyst for studying the process of conversion of hydrocarbons contained in catalytic cracking gases, a modified Ni, Co, Cr industrial zeolite-containing catalyst OMNIKAT-210P was used. The deposition of metals was carried out on nanosized particles of a zeolite-containing catalyst. The particle size was at the level of 5–10 nm. The yield of liquid products is at the level of 30.3–48.3 % wt, depending on the time of sampling. The octane number of the obtained component of gasoline is 90 p according to the research method, and according to the motor method – 80–82 p.

Key words: alkylation; hydrocarbons; octane number; olefins; paraffins.

Показано, что максимальное увеличение каталитической активности исходного ВКЦ типа MFI достигается при введении 1% мас. нанопорошка сульфида хрома (III). Введение данного количества промотирующей добавки позволяет увеличить выход аренов – на 18–24 % мас. и октановое число получаемого жидкого катализата на 12–13 пунктов по исследовательскому методу ³.

Бензиновые фракции, получаемые с установкой атмосферно-вакуумной перегонки, имеют октановое число около 60 единиц. Чтобы поднять октановое число топлива до уровня 92–98 единиц, на нефтеперерабатывающем заводе реализуется ряд технологических процессов.

Дата поступления 13.03.23

В качестве сырья для установки изомеризации используется легкая прямогонная бензиновая фракция (C₅–C₆). В зависимости от применяемой технологии, процесс протекает при температуре от 180 до 410 °С в присутствии платиносодержащего катализатора. На выходе из реактора стоит ректификационная колонна, на которой осуществляется отбор готового изомеризата, а непрореагировавшие вещества вновь возвращаются в реактор. Изомеризат имеет октановое число более 90 единиц ⁴.

Современные автобензины готовят смешением компонентов, получаемых из прямой перегонки каталитического крекинга и риформинга, алкилирования, изомеризации, полимеризации и других процессов переработки нефти ^{5–7}. Алкилбензин – один из важнейших продуктов нефтепереработки. Например, в США ~11% бензинов в настоящее время производится алкилированием изобутана алкенами C₃–C₅. Алкилат приблизительно состоит из 70% C₈ алканов, в основном триметилпентанов, 15% – C₅–C₇ и 15% – C₉–C₁₂ углеводородов.

В настоящей работе проведены исследования по алкилированию парафиновых углеводородов олефинами, содержащихся в газах каталитического крекинга на промышленном цеолитсодержащем катализаторе ОМНИКАТ-210П модифицированный (в количестве 3.7% каждый), а в качестве связующего γ -Al₂O₃ (~15%) ^{8, 9}. Исходный ОМНИКАТ-210П является промышленным катализатором с размером частиц 50.65 мкм.

Целью проводимых исследований заключается в получении высокооктанового компонента бензина в зависимости от размера частиц и количества нанесенных модификаторов Ni, Co, Cr на ОМНИКАТ-210П ¹⁰.

Экспериментальная часть

Цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ-210П является промышленным катализатором каталитического крекинга. Его модифицирование проводили методом пропитки по влаге-мости нитратами солей никеля, кобальта и хрома из расчета равного атомного соотношения металлов и суммарного в 2% мас. на цеолит. Прокаливание образцов катализатора осуществляли в течение 2 ч при 400 °С и 3 ч при 500 °С в атмосфере воздуха. Перед проведением процесса катализатор подвергался активации в условиях пониженного давления и температуры 500–570 °С в вакуумной печи. Физико-химические свойства полученного в ходе модифицирования цеолитсодержащего катализатора представлены ниже:

удельная поверхность	180–220 м ² /г
объем пор	0.35–0.43 мм ³ /г
насыпная плотность	0.61–0.65 г/мл
прочность на раздавливание	до 8
Гранулометрический состав, % мас.:	
0–20 мкм	1–2
0–40 мкм	10–20
0–80 мкм	90–100
0–149 мкм	90–100
средний размер частиц	65–78 мкм
Химический состав, % мас.:	
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	15
Ni ₂ O ₃	5
CoO	5
Cr ₂ O ₃	5
NaO	0.25–0.35
Оксиды редкоземельных элементов	1.6–2.2
Pt	не менее 5 ppm

С целью детального анализа влияния отдельных фракций на направление превращения углеводородных газов каталитического крекинга (ПБФ), помимо них в качестве сырья исследовались также ББФ и ППФ (ГОСТ10679-2019), получаемые на установке каталитического крекинга, а также индивидуальный углеводород C₃H₆ (чистотой 99.5% мас.). Выбор пропилена в качестве модельного сырья продиктован тем, что он является основным компонентом промышленных сжиженных углеводородных газов. Углеводородный состав используемого в ходе исследований сырья приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного сырья

Компоненты	Содержание от типа сырья, % мас.					
	ППФ		ББФ		ПБФ	
ΣC ₂	5.45		0.6		2.8	
C ₃ H ₈	10.01		6.8		8.19	
C ₃ H ₆	35.77		5.0		18.75	
изо-C ₄ H ₁₀	7.18		14.3		11.14	
n-C ₄ H ₁₀	6.01		8.8		7.55	
α-C ₄ H ₈	9.06	всего 24.49	10.64	всего 29.9	7.9	всего 27.43
изо-C ₄ H ₈	4.39		6.42		7.9	
цис-C ₄ H ₈₋₂	3.68		4.31		5.7	
транс-C ₄ H ₈₋₂	7.36		8.53		5.83	
изо-C ₅ H ₁₂	9.45		13.24		Σ24.14	
n-C ₅ H ₁₂	1.64		12.26			
C ₄ H ₆	-		0.3			
ΣC ₅ H ₁₀	-		8.8		сл.	
Σ	100		100		100	
Σ олефинов	65.71		35.5		46.8	

Активность катализатора изучали в условиях непрерывного ведения процесса в течение 24 ч на проточной установке при температуре 280 °С, объемной скорости подачи сырья 200 ч⁻¹, атм-

Таблица 2

**Влияние сырья на показатели процесса
и состав жидких продуктов реакции**

Показатели	Сырье			
	С ₃ H ₆	ППФ	ББФ	ПБФ
Конверсия, %	39.6	99.2	84.5	73.4
Выход жидких продуктов, % мас.	27.6	82.3	61.1	56.9
Селективность по изопарафинам, %	4.6	7.2	0	0.4
С ₄ –С ₁₂ -изопарафины, в т.ч.	9.5	59	34.3	45.4
С ₅				
С ₆		4.1	14.2	
С ₇		11.8	5.6	8.2
С ₈	4.02	7.4	5.2	19.9
С ₉	4.4	18.7	1.1	8.9
С ₁₀	0.5	2.6		7.6
С ₁₁		3.6		0.7
С ₁₂		4.9		
С ₁₀ –С ₁₂ -n-парафины, в т.ч.,	1.1	3.5	21.5	21.5
С ₅	0	0	21.5	21.5
С ₆	1.1	0		
С ₇		0		
С ₈		0		
С ₁₀		2		
С ₁₂		1.5		
С ₅ –С ₈ -нафтенy	1.1	11.5	-	1.4
в т.ч.,	0			
С ₅	0.4	0		0
С ₈	0.7	11.5		1.4
С ₆ –С ₉ -АрУ	1.8	7.1	-	0.3
в т.ч.,	0	0		0
С ₆	0	0		0.03
С ₇	0	0		0.01
С ₈	0.9	3.4		0.3
С ₉	0.9	3.7		0.01
С ₅ –С ₈ -изоолефины	14.2	1.1	5.2	6.2
в т.ч.,	0			
С ₅	0	0	2.3	0
С ₆	0.9	0	0	0.3
С ₇	2.6	0	0.7	3.7
С ₈	10.7	1.1	2.2	2.2

ферном давлении. Слой катализатора поддерживали в изотермическом режиме с помощью электрической печи с внутренним контролем температуры. После загрузки катализатора в реактор (для каждого эксперимента в реактор загружали 30 мл катализатора), его продували воздухом при температуре 150–160 °С в течение 1.5–2 ч. Затем система охлаждалась холодным воздухом до 50–60 °С, после чего с целью удаления воздуха из объема реактора последний продувался инертным газом-азотом в течение 3 ч. Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 15 мин работы катализатора при каждой температуре процесса, а при изучении стабильности – через каждый час работы.

Анализ исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газовой хроматографии: для определения состава газообразных продуктов – хроматограф марки «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором; разделительная колонка с внутренним диаметром 3 мм длиной 7.5 м; разделительная фаза – твердый носитель, инзенский кирпич с размерами зерен 0.2–0.25 мм, на который было нанесено 8% вазелинового масла; температура колонки – 40 °С; газ-носитель – N₂; скорость газа-носителя – 40 мл/мин; скорость подачи водорода 25 мл/мин; температура испарителя – 20 °С; продолжительность анализа 50–60 мин; скорость диаграммной ленты – 400 мм/ч; для жидких – 400 мм/ч.

Обсуждение результатов

Как известно, низкомолекулярные олефины в присутствии цеолитсодержащих систем подвергаются различным превращениям: олигомеризации, алкилированию, крекингу, перераспределению водорода, ароматизации. При этом основными факторами, ответственными за направление реакции являются состав каталитических систем и температура процесса.

Сравнительные данные показателей процесса превращения ППФ, ББФ, ПБФ и пропилена, а также состав полученных жидких продуктов, полученных в присутствии Ni, Cr, Co цеолитсодержащей системы, приведены в табл. 2.

Из представленных данных, следует, что данная каталитическая система обладает высокой активностью: конверсия ППФ достигает 99.23%. Характерной особенностью этой каталитической системы также является проявляемая ею повышенная селективность образования жидких продуктов реакции. Если превращение индивидуального пропиленa сопровождается образованием 27.63% катализата, то при замене сырья на обогащенное пропаном, а также бутаном и бутиленом, этот показатель увеличивается в 2–3 раза.

Сопоставительный анализ состава жидких продуктов превращения всех 4-х типов сырья в присутствии Ni-, Cr-, Co-цеолитсодержащей системы указывает на существенные различия в распределении образующихся углеводородов: превращение ППФ сопровождается наибольшим выходом изо-парафиновых углеводородов, а также большим относительно прочих исходных фракций – суммарным выходом циклических (нафтенy и АрУ) и наименьшим – высокомолекулярных олефинов, а в продуктах превращения ББФ циклические углеводороды полностью отсутствуют. Подобные результаты при идентичности состава и условий процесса, а также близости состава сырья, являются, вероятно, следствием различной пространственной геометрии промежуточных соединений.

Допуская более чем вероятной локализацию части активных центров в порах цеолита, которые уменьшаются в размерах в ходе модифицирова-

ния, становятся недоступными для промежуточных соединений, что приводит в конечном счете к выявленной «селективности по сырью». Итогом является интенсивное протекание реакций олигомеризации олефинов.

Общим для всех типов сырья является то, что основу катализатора составляют изопарафины. При изучении их компонентного состава было установлено, что из пропилена образуются главным образом изогептаны и изооктаны, из ППФ – изооктаны, ББФ и ПБФ-изопентаны и изогептаны соответственно. Как следует из таблицы, наибольшая, практически идентичная селективность по изо-парафинам была отмечена в процессе превращения ППФ и ПБФ.

Поскольку основной задачей работы являлось исследование возможности получения высокооктановых компонентов бензина, был сопоставлен изомерный состав изогептанов (рис.1). Из представленных результатов следует, что превращение более высокомолекулярных ББФ и ПБФ фракций сопровождается образованием относительно низкооктановых монозамещенных изомеров, тогда как относительно низкомолекулярной

ППФ и пропилен – высокооктановых дизамещенных изомеров.

Полученные количественные данные указывают на возможность применения модифицированной Ni-, Cr-, Co-цеолитсодержащей каталитической системы для получения высокооктанового компонента бензинов из газов каталитического крекинга. При температуре 280 °С катализатор обеспечивает высокий выход жидких продуктов (82.25%) с селективностью по изопарафинам (59.46%) на пропущенное сырье (ППФ).

Октановое число полученной жидкой фракции по исследовательскому методу составляет 90–97 п., содержание кислородсодержащих 0%, замещенных ароматических углеводородов 35.9% мас., 30.2% об., средняя молекулярная масса жидких 99.4, относительная плотность 0.711 г/см³, давление паров при 37.8 °С 38.5 кПа, содержание С – 87.4%, Н – 12.5, бромное число 0.00 г Br₂/100 г. Предел выкипаемости жидкой фракции 27.9–253.7 °С, что позволяет рекомендовать ее в качестве высокооктановой добавки в процессе компаундирования автомобильных бензинов.

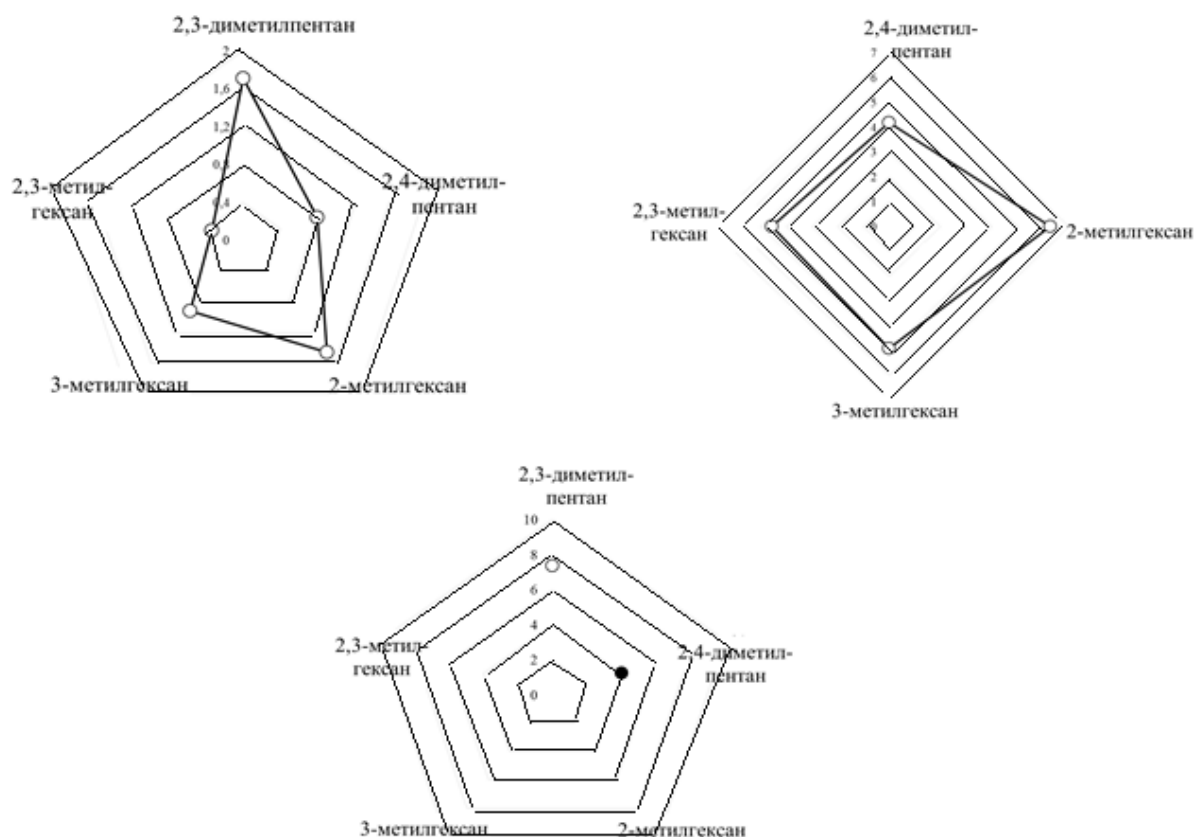


Рис. 1. Количественное распределение изомеров гептана, полученного в ходе превращения: а – ББФ; б – ПБФ; в: о – ППФ; • – пропилен

Литература

1. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Хомяков И.С. и др. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах // Газовая промышленность. – 2013. – №692. – С.26-30.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисидами Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – №8. – С.1364-1368.
3. Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.А., Барбашин Я.Е. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т.28, №3. – С.236-245.
4. Получение компонентов бензина / Электронный ресурс www.neftianka.ru
5. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Усдинов М.В., Гаджиев С.Н. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия. – 2011. – Т.51, №1. – С.33-39.
6. Боруцкий П.Н., Кириллов А.В., Петров В.В. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №1. – С.5-8.
7. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдулин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. – Казань: КазГТУ, 2009. – 327 с.
8. Касимов А.А., Пириева Х.Б., Джамалова С.А., Джафаров Р.П. Получение высокооктанового компонента бензина из C_3-C_4 газов каталитического компонента крекинга на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном Ni, Co, Cr. – Изд: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2018. – 84 с.
9. Касимов А.А., Джафаров Р.П., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф. Оптимизация процесса превращения парафиновых и олефиновых углеводородов C_3-C_4 на промышленном катализаторе // Znanstvena misel journal. – 2022. – №72. – С.6-11.
10. Касимов А.А., Джамалова С.А., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф., Пириева Х.Б., Зейналова С.Х. Алкилирование парафинов олефинами на цеолитсодержащем катализаторе // Химическая промышленность. – 2020. – №1. – С.12-16.

References

1. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S. and oth. *Polucheniye vysokooktanovykh benzinov iz pryamogonnykh benzinov gazovogo kondensata na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline of gas condensate on modified zeolite catalysts]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas Industry], 2013, no.692, pp.26-30.
2. Erofeev V.I., Khomyakov I.S. *Konversiya pryamogonnykh benzinov v vysokooktanovyye benziny na tseolitakh tipa ZSM-5, modifitsirovannykh geteropolisoyedineniyami Mo* [Conversion of straight-run gasoline into high-octane gasoline on ZSM-5 type zeolites modified with Mo heteropolycompounds]. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2015, no.8, pp.1364-1368.
3. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E. *Prevrashcheniye komponentov prirodnogo i poputnogo neftyanogo gazov na modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Conversion of components of natural and associated petroleum gases on modified zeolite catalysts]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2020, vol.28, no.3, pp.236-245.
4. *Polucheniye komponentov benzina* [Obtaining gasoline components]. Electronic resource www.neftianka.ru
5. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Usdinov M.V., Gadzhiev S.N. *Kataliticheskiy krekning v sostave sovremennykh kompleksov glubokoy pererabotki nefti* [Catalytic cracking as part of modern complexes for deep oil refining]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2011, vol.51, no.1, pp.33-39.
6. Borutsky P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. *Primeneniye platinirovannogo tseolitsoderzhashchego katalizatora pri pererabotke benzinovykh fraktsiy* [Application of a platinized zeolite-containing catalyst in the processing of gasoline fractions]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.1, pp.5-8.
7. Kozin V.G., Solodova N.L., Bashkirtseva N.Yu., Abdulin A.I. *Sovremennyye tekhnologii proizvodstva komponentov motornykh topliv* [Modern technologies for the production of motor fuel components]. Moscow, KazSTU Publ., 2009, 327 p.
8. Kasimov A.A., Pirieva Kh.B., Dzhamalova S.A., Jafarov R.P. *Polucheniye vysokooktanovogo komponenta benzina iz C_3-C_4 gazov kataliticheskogo komponenta krekninga na tseolitsoderzhashchem katalizatore, modifitsirovannom Ni, Co, Cr* [Preparation of a high-octane gasoline component from the C_3-C_4 gases of the catalytic component of cracking on a zeolite-containing catalyst modified with Ni, Co, Cr]. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2018, 84 p.
9. Kasimov A.A., Jafarov R.P., Gadzhizade S.M., Ismailova Z.R., Agayeva T.F. *Optimizatsiya protsessa prevrashcheniya parafinovykh i olefinovykh uglevodorodov C_3-C_4 na promyshlennom katalizatore* [Optimization of the process of conversion of paraffin and olefinic hydrocarbons C_3-C_4 on an industrial catalyst]. *Znanstvena misel journal*, 2022, no.72, pp.6-11.
10. Kasimov A.A., Dzhamalova S.A., Gadzhizade S.M., Ismailova Z.R., Agayeva T.F., Pirieva Kh.B., Zeynalova S.Kh. *Alkilirovaniye parafinov olefinami na tseolitsoderzhashchem katalizatore* [Alkylation of paraffins with olefins on a zeolite-containing catalyst]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2020, no.1, pp.12-16.