УДК 665.62

Оценка влияния цеолитсодержащих катализаторов на состав продуктов облагораживания нефтяных фракций

Е.А. Зеленская
руководитель расчетной группы технологического отдела[1], аспирант[2]
Zelenskaya.EA@injgeo.ru

Т.В. Зеленская
к.т.н., доцент[2]
veterok111555@gmail.com

[1]ЗАО «НИПИ «ИнжГео», Краснодар, Россия
[2]КубГТУ, Краснодар, Россия

Настоящая работа посвящена анализу процесса каталитического облагораживания низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных контактах и оценке качественного состава целевого продукта облагораживания. Данное исследование является прямым продолжением предыдущих работ авторов, посвященных облагораживанию низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных катализаторах различных марок[1–7].

Материалы и методы
Органически модифицированный цеолитсодержащий катализатор.

Ключевые слова
октановое число, автомобильный бензин, цеолитный катализатор, облагораживание

На сегодняшний день на нефтеперерабатывающем рынке России наблюдается плавный переход к изготовлению топлив с повышенными стандартами качества. Требования Европейских стандартов к качеству автомобильных бензинов из года в год возрастают в направлении снижения токсичности отработавших газов, что достигается уменьшением содержания ароматических соединений в составе автомобильных бензинов и увеличением концентрации изомерных углеводородов алканового ряда. Одновременно с этим, завышение требований к качеству бензина ведет к неоправданным затратам на освоение новых процессов получения таких топлив, и, следовательно, к повышению их стоимости и удорожанию эксплуатации двигателей.

В свете вышеизложенных 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.

В основу работы легло сравнение образцов целевого продукта облагораживания — катализата низкооктановых углеводородных фракций с различным пределом выкипания, полученных на различных образцах органически модифицированных целитных катализаторов.

На первом этапе работе сравнению подлежали следующие образцы целевого продукта:

- катализат из фракции НК-160 °С на цеолитном катализаторе, модифицированном органической солью;
- катализат из фракции НК-160 °С на катализаторе НЦВК-35, модифицированном органической солью;
- катализат из фракции НК-200 °С на цеолитном катализаторе Ве 0,2% модифицированном органической солью;
- композиция ММА и катализата из фракции НК-200 °С на цеолитном катализаторе Ве 0,2% модифицированном органической солью;
- композиция МТБЭ и катализата из фракции НК-200 °С на цеолитном катализаторе Ве 0,2% модифицированном органической солью;
- катализат из фракции НК-180 °С после рецикла на катализаторе НЦВК-35, модифицированном органической солью.

В качестве образцов для сравнения целевых продуктов использовались:

- сырьевая фракция НК-180 °С;
- сырьевая фракция НК-200 °С.

На рис. 1 представлены результаты разгонки бензиновой фракции по Энглеру, полученные расчетом хроматограмм.

Полученные результаты позволяют судить о направленности превращений по

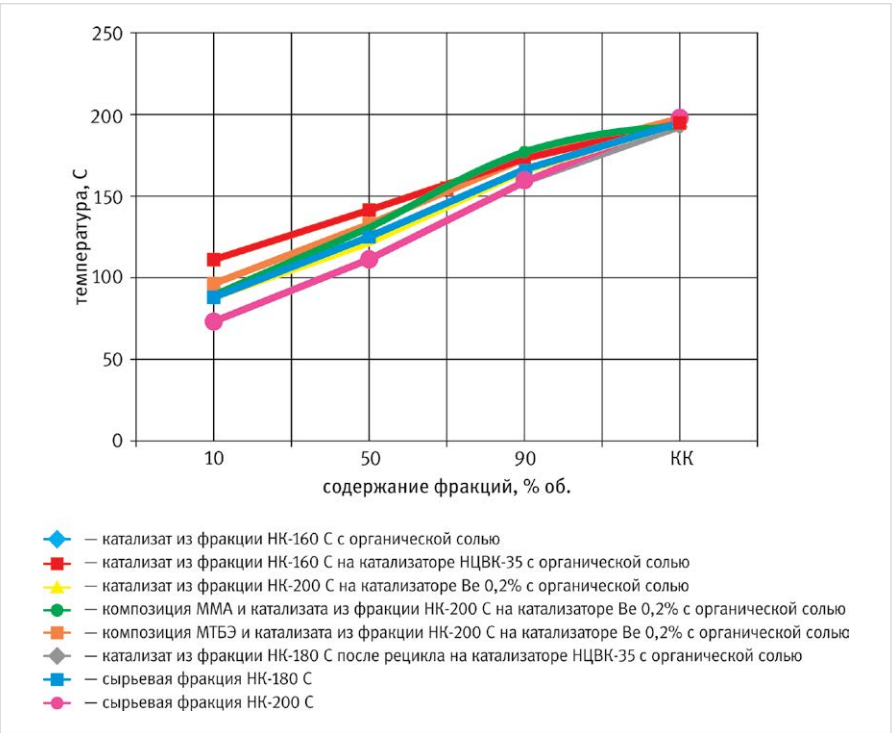

Рис. 1 – Параметры разгонки образцов катализата по Энглеру

сравнению с пределами выкипания сырьевой фракции. Увеличение конца кипения продукта свидетельствует в пользу реакции уплотнения, а ее снижение — в пользу реакции крекинга.

Представленный график наглядно иллюстрирует наличие у всех исследуемых образцов единого конца кипения, что свидетельствует о том, что процессы уплотнения, к которым относят алкилирование, полимеризацию и другие, на исследуемых катализаторах не протекают. Между тем количество легких фракций у сравниваемых продуктов существенно различается. При использовании в качестве катализатора не закрепленной на поверхности цеолитного носителя органической соли, реакции крекинга, равно как и других процессов (о чем можно судить по неизменности октановой характеристики), не наблюдается. На образцах ЦСК, (цеолитсодержащих катализаторов) модифицированных органической солью, в той или иной мере протекают реакции крекинга, о чем свидетельствуют снижение температуры выкипания легких компонентов продукта.

Следующим шагом проводимых исследований стал хроматографический анализ различных образцов катализата низкооктановых углеводородных фракций производимый на оборудовании марки Хроматэк Кристалл-5000.1. В данном случае особый интерес вызывает исследование количественного содержания углеводородов предельного и изомерного строения в образцах полученного катализата низкооктановых углеводородных фракций с различным пределом выкипания.

На рис. 2–4 преведены графические зависимости содержания углеводородов отдельных групп от состава катализатора.

Представленный график наглядно иллюстрирует, что количество парафинов нормального строения при увеличении длины цепи возрастает практически на всех катализаторах. Исключение составляют катализаторы НЦВК-35, катализатор Ве 0,2% в композиции с ММА и сырьевая фракция НК-180 °С, на которых имеются экстремумы для парафинов C_7.

Приведенный график наглядно демонстрирует, что в большинстве полученных жидких продуктов преобладают изомеры с нечетным числом атомов углерода (C_5 и C_7). Следует отметить, что для 2,2-диметилгексана значения всех полученных продуктов сходятся в одной точке примерно на уровне 0,2 % масс.

При анализе целевого продукта процесса облагораживания особое внимание уделяется количественному содержанию ароматических соединений в составе катализата, так как наличие этих соединений в составе моторных топлив играет решающую роль в определении качественных характеристик последних. В данном случае рис. 4 служит прямой иллюстрацией количественного содержания индивидуальных ароматических углеводородов в исследуемых образцах целевого продукта.

Данный график позволяет отметить, что количество бензола практически во всех полученных продуктах минимально (от 0,171 до 0,8 % масс.). Из аренов преобладает толуол, среди ксилолов — максимальное количество приходится на мето-изомер.

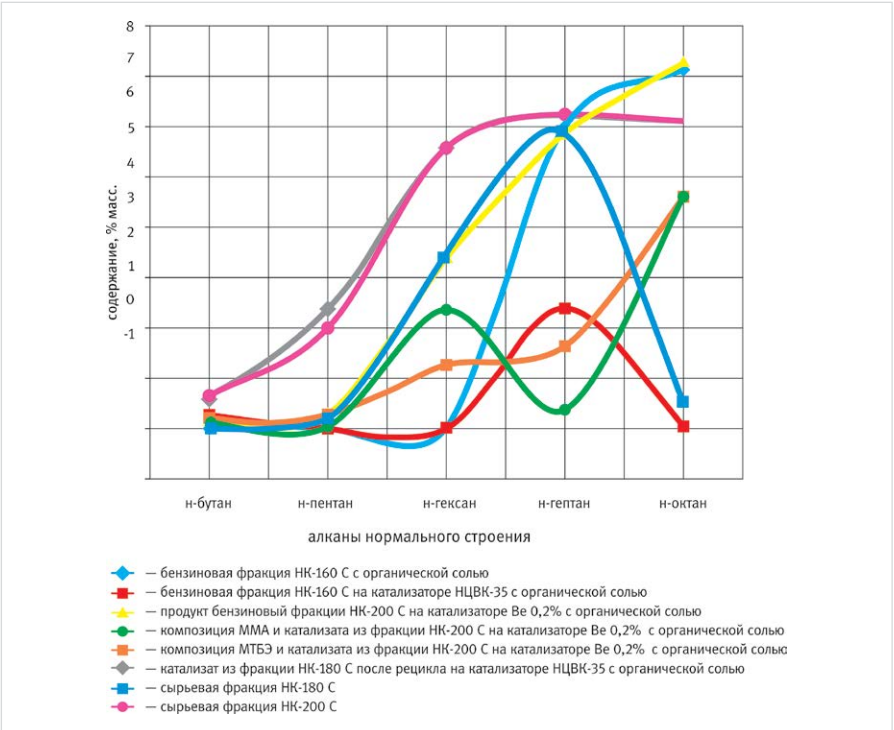

Рис. 2 — Содержание углеводородов нормального строения в исследуемых образцах

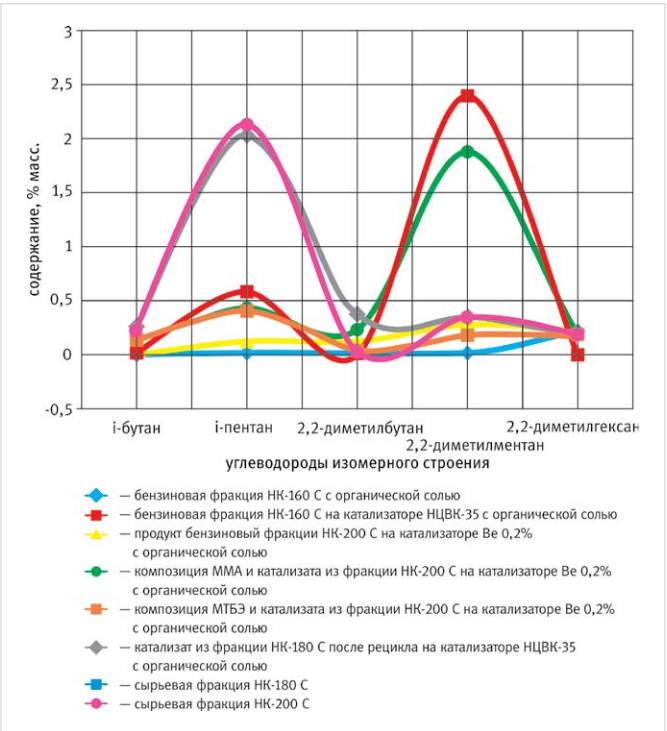

Рис. 3 — Содержание изомерных углеводородов в исследуемых образцах

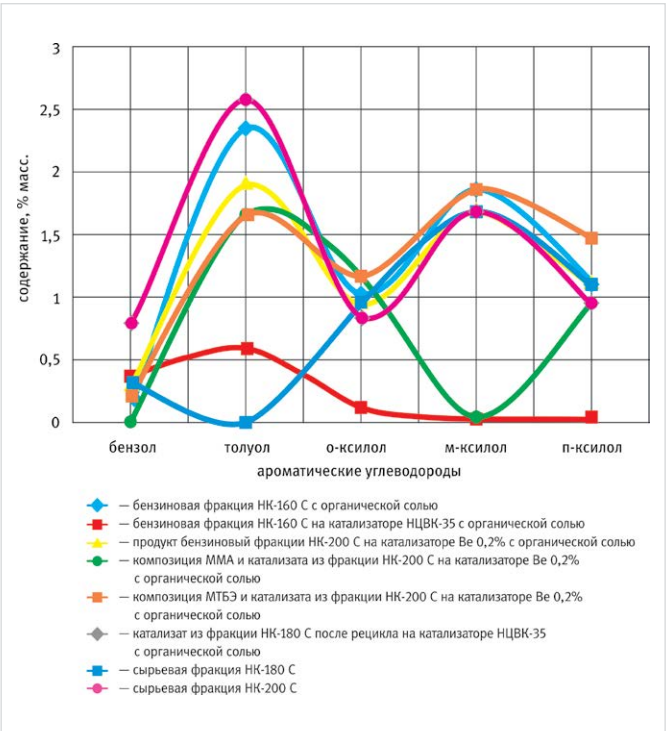

Рис. 4 — Содержание ароматических углеводородов в исследуемых образцах

Итоги
Содержание ароматических соединений в целевом продукте процесса облагораживания позволяет говорить об отсутствии процессов термического уплотнения исходного сырья, таких как алкилирование, полимеризация и пр., и подавляющей роли реакций изомеризации.

Выводы
Предложенный метод каталитического облагораживания низкооктановых углеводородных фракций с различным пределом выкипания на органически модифицированных цеолитных катализаторах позволяет получить высококачественный высокооктановый катализат с малым содержанием ароматических углеводородов и, как следствие, с улучшенными экологическими характеристиками готового продукта при минимальных энергетических затратах.

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 посредствам 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. 37–38.
5. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Особенности облагораживания прямогонного бензина на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть. Газ №2 (27). 2014. 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. Влияние модифицированной добавки на состав продуктов облагораживания низкооктанового сырья // Бурение и нефть. 2015. №4. С. 60–62.

UDC 665.62

Impact assessment of zeolite-containing catalyzers on the composition of oil fraction reforming products

Authors:
Elena A. Zelenskaya — head of calculations team, process department[1], postgraduate[2]; Zelenskaya.EA@injgeo.ru
Tat'yana V. Zelenskaya – Ph.D., associate professor[2]; veterok111555@gmail.com

[1]CJSC "SRIDS "InjGeo", Krasnodar, Russian Federation
[2]Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Abstract
This work is devoted to the analysis of catalyzer-reforming process for low-octane hydrocarbon fractions on organically modified zeolite contacts and to the assessment of the qualitative composition of the reformed target product. This investigation directly continues previous works of the authors devoted to reforming of low-octane hydrocarbon fractions on organically modified zeolite contacts of various grades [1-7].

Materials and methods
Organically modified zeolite-containing catalyzers.

Results
Content of aromatic compounds in the target product of reforming process allows suggesting the absence of such processes of feedstock thermal compaction as alkylation, polymerization, etc. ... and the major role of isomerization reactions.

Conclusions
The proposed catalyzer-reforming method for low-octane hydrocarbon fractions with different boiling ranges on organically modified zeolite contacts allows obtaining high quality high-octane catalytic gasoline with low aromatic hydrocarbon content and, as a consequence, with improved environmental performance of the final product at minimum power consumption.

Keywords
octane value, motor gasoline, zeolite-containing catalyzer, reforming

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 protsessa oblagorazhivaniya nizkooktanovykh 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 posredstvam 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 nizkooktanovoy benzinovoy fraktsii na organicheski modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh – shag na puti k snizheniyu energozatrat v protsesse vtorichnoy pererabotki neftyanogo 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. 37–38.
5. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Osobennosti oblagorazhivaniya pryamogonnogo benzina na organicheski modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Special features of straight-run gasoline reforming on organically modified zeolite catalyzers]. Exposition Oil Gas, 2014, issue 2, pp.92–94.
6. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Primenenie organicheski modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorov v kachestve kontaktov protsessov oblagorazhivaniya nizkooktanovogo benzina – klyuch k uluchsheniyu kachestva motornykh topliv* [Key to better quality of motor fuels is: using of organically modified zeolite catalysts as contacts of ennobling process of low-octane benzene]. *Burenie i neft'*, 2013, issue 10, pp. 23–24.
7. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Vliyanie modifitsirovannoy dobavki na sostav produktov oblagorazhivaniya nizkooktanovogo syr'ya* [The influence of modified additives on the composition of the products of gentrification low-octane raw materials]. *Burenie i neft'*, 2015, issue 4, pp. 60–62.