УДК 665.62

Особенности коксообразования на органически модифицированных цеолитных катализаторах нефтепереработки

Е.А. Зеленская
начальник расчетного отдела[1]
veterok111555@gmail.com

Т.В. Зеленская
к.т.н., доцент[2]
veter11155@mail.ru

А.А. Ладенко
к.т.н., доцент[2]
saha-ladenko@yandex.ru

[1]ЗАО «НИПИ «ИнжГео», Краснодар, Россия
[2]Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

В настоящей статье предлагается один из способов увеличения октанового числа автобензинов при использовании органически модифицированных катализаторов в качестве контактов процесса облагораживания.

Материалы и методы
Образец FeЦВК (силикатный модуль 35, Fe^{3}+ 0,2%; образец FeMnЦВК (силикатный модуль 35, по 0,2% Fe^{3}+ и Mn^{2}+)

Ключевые слова
облагораживание, октановое число, катализатор, алкилирование, изомеризация

Облагораживание, или улучшение качественного состава бензиновых фракций за счет превращения на катализаторах низкооктановых компонентов в высокооктановые, при преимущественном протекании реакций изомеризации и алкилирования, в настоящее время активно используется в нефтеперерабатывающей промышленности. В результате получается базовый компонент автобензина, в который, при необходимости, вводят небольшое количество высокооктановых добавок. Включение в схему переработки нефти установок облагораживания и изомеризации является актуальным методом, так как это позволяет существенно снизить долю ароматических углеводородов в составе товарных марок автомобильных бензинов и улучшить их экологические характеристики.

На сегодняшний день при процессах глубокой переработки нефти существует проблема придания стабильности катализаторам, что позволит увеличить сроки их межрегенерационного пробега, уменьшив, таким образом, капитальные затраты на производство нефтепродуктов. Для этого используются различные методы предварительной обработки катализаторов, их модификация различными элементами, варьирование условий регенерации. Как известно, большое значение на длительность эксплуатации катализаторов после первого и последующих циклов их работы оказывает именно грамотный подбор технологических режимов регенерации. В свою очередь, параметры регенерации выбираются в зависимости от количества и свойств коксовых отложений.

В предыдущих статьях [1–7] авторами приводились результаты комплекса работ по облагораживанию низкооктановых углеводородных фракций на органически модифицированных цеолитных катализаторах. Быстрая коксуемость, как известно, является одной из основных проблем процесса облагораживания прямогонных бензинов. Настоящее исследование посвящено выявлению закономерностей коксообразования на цеолитсодержащих катализаторах облагораживания низкооктановых углеводородных фракций в зависимости от природы модифицирующего агента и силикатного модуля активного компонента — цеолита.

Как известно, в каталитических процессах, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности, для восстановления свойств катализаторов чаще всего используют окислительную регенерацию, где окислителями обычно служат кислород воздуха, либо смесь азота и кислорода [8–9]. В своем эксперименте мы использовали последний тип окислителя.

В качестве катализаторов использованы органически модифицированные цеолитсодержащие контакты семейства пентасилов, выпущенные ЗАО «Нижегородские сорбенты», с различными силикатными модулями, предварительно закоксованные в условиях облагораживания прямогонных бензиновых фракций. Характеристика используемых цеолитов представлена в таб. 1

Объемное соотношение кислорода на стадии окислительной регенерации составляло 5 об.%, скорость подачи окислительной смеси — 200 $ч^{-1}$, температура — 500°С. На первой стадии проводилась предварительная продувка образцов азотом при температуре 150°С для удаления адсорбированных в порах катализатора влаги и кислорода. Исследования проводились в лабораторных условиях при атмосферном давлении.

Контроль за ходом процесса регенерации вели хроматографическим методом. Регенерация прекращалась при достижении равной концентрации кислорода на входе и выходе из регенератора. Анализ коксовых отложений проводился методом дериватографического анализа, а их локализация в объеме гранул катализаторов определялась методом электронной микроскопии. Микроструктурное исследование проводилось на поперечном сколе гранулы катализатора без дополнительного напыления токопроводящего слоя металла.

Скорость образования коксовых отложений (определяемая как отношение

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Черенки диаметром 2 мм
Силикатный модуль	35
Насыпная плотность, г/см^3	0,76
Механическая прочность, кг/мм^2	1,5
Статическая емкость по парам воды, см^3/г	0,07
Статическая емкость по парам гептана, см^3/г	0,18
Рентгенофазный анализ	ЦВК (аналог ZSM-5)

Таб. 1 — Характеристика применяемых цеолитов

Рис. 1 — Скорость образования кокса на органически модифицированных цеолитсодержащих катализаторах облагораживания бензиновых фракций

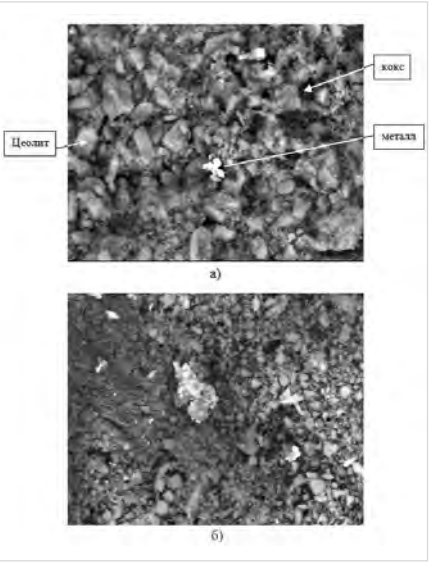

Рис. 2 — Электронные микрофотографии закоксованных катализаторов при 5000-кратном увеличении: а) образец FeЦВК (силикатный модуль 35, Fe^{3+}0,2%); б) образец FeMnЦВК (силикатный модуль 35, по 0,2% Fe^{3+} и Mn^{2+})

количества кокса, в процентах от массы образца катализатора, ко времени его эксплуатации) на различных образцах исследуемых катализаторов показана на рис. 1.

Как видно из рис. 1, скорость коксообразования максимальна на исходном образце органически модифицированного катализатора, не содержащем в своем составе ионов металлов. Данный образец катализатора позволял получать высокооктановый компонент автобензина, осуществляя прирост октанового числа на 20–25 пунктов, однако в течение непродолжительного периода эксплуатации быстро снижал свою активность [3].

Модифицирование исследуемых катализаторов ионами марганца и железа проводилось с целью придания им селективности по отношению к реакциям изомеризации и алкилирования углеводородов сырья, для получения высокооктановых соединений изомерного строения. С данной функцией исследуемые металлы справились, как и показывает хроматографический анализ продуктов облагораживания, приведенный в [5–6]. На данном этапе определялось влияние исследуемых модификаторов на ход процесса регенерации катализаторов.

Приведенная скорость коксообразования характеризует скорость накопления коксовых отложений на катализаторе в процессе его эксплуатации. Так, из рис. 1 видно, что варьирование количества модифицирующей добавки (в частности, концентрации ионов Fe^{3+}), свидетельствует о нецелесообразности превышения его количества в 0,2% масс., так как при большем содержании ионов железа активизируются процессы ароматизации, приводящие к ускоренной дезактивации и коксованию катализатора. Однако на скорость регенерации испытуемых контактов существенного влияния данный аспект не оказывает.

Катализатор, содержащий железо, проявляет большую устойчивость к накоплению коксагенов, по сравнению с его аналогами, модифицированными марганцем. Использование цеолитов с более высоким силикатным модулем ведет к значительному ускорению коксообразования на катализаторе по сравнению с увеличением содержания ионов железа на цеолитных катализаторах, силикатные модули которых идентичны. Введение марганца, даже в образцы, ранее модифицированные железом (FeMnЦВК), значительно (в данном случае в три раза) увеличивает скорость накопления кокса на катализаторе. Хотя даже в этом случае скорость образования кокса оказывается заметно ниже, чем на исходном органически модифицированном катализаторе в Н-форме.

Модифицирование катализаторов может приводить к изменению механизма коксообразования. Так, в работе [10] показано, как нанесение на цеолитсодержащий катализатор семейства пентасилов модификаторов — ионов ванадия и никеля — способствует росту коксовых агломератов на поверхности металлов-модификаторов. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии исследуемых образцов катализаторов. В их структуре выделяют более крупные правильной формы кристаллы цеолита, аморфную глинистую матрицу, выполняющую роль связующего, коксовые отложения и частицы металлов-модификаторов.

Анализ электронных микрофотографий закоксованных катализаторов (рис. 2) показал, что образец FeЦВК при эксплуатации накапливает коксовые отложения в объеме гранулы катализатора. При этом частицы железа (ввиду их большей молекулярной массы на микроснимках они выглядят как светлые пятна) оказываются не затронутыми коксовыми структурами. Это свидетельствует о том, что железо не инициирует на своей поверхности рост коксовых агломератов. Между тем, наличие в структуре катализатора марганца (рис. 2б) инициирует на своей поверхности рост коксовых структур, хотя и относительно небольшой молекулярной массы. На снимке видно, что в данном случае более светлые частицы металла окружены коксовыми отложениями, имеющими более темную окраску.

В целом же из микрофотографий, приведенных на рис. 2 видно, что коксовые отложения преимущественно имеют аморфную высокодисперсную структуру, отчасти объясняющуюся тем, что облагораживается легкое углеводородное сырье — прямогонные бензиновые фракции. Коксогены рассредоточены в объеме гранулы катализатора и не имеют преимущественной локализации, за исключением частиц марганца, где их концентрация более высока. Это объясняется различной селективностью марганца и железа. Марганец в большей степени инициирует процессы ароматизации, что, как следствие, ведет к росту на его поверхности конденсированных ароматических псевдококсовых образований. Железо же в небольшой концентрации (как в данном случае — 0,2% масс.) способствует преимущественно получению изомерных углеводородов, и коксовые отложения на нем практически не образуются.

Итоги

В ходе исследований установлено, что дополнительное модифицирование исходных образцов органически модифицированных цеолитсодержащих катализаторов железом и марганцем снижает скорость образования кокса в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций.

Выводы

Скорость коксообразования растет с увеличением силикатного модуля цеолита. Железо, нанесенное на катализатор в небольшом количестве, способствует подавлению реакций уплотнения и коксообразования, продлевая эффективный срок эксплуатации органически модифицированного цеолитного катализатора.

Литература

1. Зеленская Е.А., Зеленская Т.В. Экспериментальное исследование

органически модифицированных катализаторов в процессе облагораживания бензиновой фракции // Экспозиция Нефть Газ. 2014. №1. 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. 2014. №2. 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. Оценка влияния цеолитсодержащих катализаторов на состав продуктов облагораживания нефтяных фракций // Экспозиция Нефть Газ. 2016. №2. С. 40–42.
8. Воробьев Б.Л., Моисеева В.Н. Дезактивация и регенерация катализаторов, содержащих высококремнистые цеолиты. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 48 с.
9. Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1987. 144 с.
10. Козлов В.В. Дезактивация металлсодержащих пентасилов в процессе неокислительной конверсии метана. Томск: Институт химии нефти, 2008. 148 с.

ENGLISH **OIL REFINING**

УДК 665.62

Features of coke formation on organically modified zeolite catalysts of oil refining

Elena A. Zelenskaya — head of the settlement department[1]; veterok111555@gmail.com
Tatiana V. Zelenskaya — Sc.D., associate professor[2]; veter11155@mail.ru
Aleksandra A. Ladenko — Sc.D., associate professor[2]; saha-ladenko@yandex.ru

[1]ZAO "SRI" InjGeo", Krasnodar, Russian Federation
[2]Kuban State University of Technology, Krasnodar, Russian Federation

Abstract
In this paper, we propose one of the ways to increase the octane number of gasolines using organically modified catalysts as contacts of the upgrading process.

Materials and methods
The sample FeЦВК (silicate module 35, Fe^3+ 0.2%; sample FeMnЦВК (silicate module 35, 0.2% Fe^3+ and Mn^2+)

Results
In the course of the research it was found that additional modification of the initial samples of organically modified zeolite-containing catalysts with iron and manganese reduces the rate of coke formation during the refinement of straight-run gasoline fractions.

Conclusions
The rate of coke formation increases with the increase in the silicate module of the zeolite. Iron applied to the catalyst in a small amount helps suppress the compaction and coking reactions, prolonging the effective life of the organically modified zeolite catalyst.

Keywords
refinement, octane number, catalyst, alkylation, isomerization

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 the gasoline fraction]. Exposition Oil Gas, 2014, issue 1, pp. 15–16.
2. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Novoe napravlenie protsessa oblagorazhivaniya nizkooktanovykh uglevodorodnykh fraktsiy* [New direction of the process of upgrading low-octane hydrocarbon fractions]. Drilling and oil, 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 of the process of catalytic refining of the straight-run gasoline fraction by means of changes in the reaction temperature parameters]. Drilling and oil, 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* [Refinement of the low-octane gasoline fraction on organically modified zeolite catalysts is a step towards reducing energy costs in the process of secondary processing of petroleum raw materials]. Drilling and oil, 2013, issue 9, pp. 27–29.
5. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Osobennosti oblagorazhivaniya pryamogonnogo benzina na organicheski modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Features of upgrading straight-run gasoline on organically modified zeolite catalysts]. 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* [The use of organically modified zeolite catalysts as contacts for the upgrading of low-octane gasoline is the key to improving the quality of motor fuels]. Drilling and oil, 2013, issue 10, pp. 23–24.
7. Zelenskaya E.A., Zelenskaya T.V. *Otsenka vliyaniya tseolitsoderzhashchikh katalizatorov na sostav produktov oblagorazhivaniya neftyanykh fraktsiy* [Evaluation of the effect of zeolite-containing catalysts on the composition of refined oil products]. Exposition Oil Gas, 2016, issue 2, pp. 40–42.
8. Vorob'ev B.L., Moiseeva V.N. *Dezaktivatsiya i regeneratsiya katalizatorov, soderzhashchikh vysokokremnistye tseolity* [Deactivation and regeneration of catalysts containing high-silica zeolites]. Moscow: TsNIITEneftekhim, 1991, 48 p.
9. Masagutov R.M., Morozov B.F., Kutepov B.I. *Regeneratsiya katalizatorov v neftepererabotke i neftekhimii* [Catalyst regeneration in oil refining and petrochemistry]. Moscow: Chemistry, 1987, 144 p.
10. Kozlov V.V. *Dezaktivatsiya metallsoderzhashchikh pentasilov v protsesse neokislitel'noy konversii metana* [Decontamination of metal-containing pentasils in the process of non-oxidative conversion of methane]. Tomsk: Institute of Petroleum Chemistry, 2008, 26 p.