

Особенности облагораживания прямогонного бензина на органически модифицированных цеолитных катализаторах

Е.А. Зеленская

аспирант¹, инженер 2 категории²
ZelenskayaEA@injgeo.ru

Т.В. Зеленская

к.т.н., доцент¹

¹КубГУ, Краснодар, Россия

²ЗАО «НИПИ «ИнжГео», Краснодар, Россия

В статье охарактеризованы возможности улучшения физико-химических свойств цеолитных катализаторов нефтепереработки, увеличения срока их эксплуатации, а также снятия экологической нагрузки проведении процесса облагораживания. Содержащаяся в статье информация может быть полезна научным работникам и инженерам производственных организаций, выполняющим работы по повышению октанового числа моторных топлив, и улучшению экологических характеристик автомобильного бензина.

Материалы и методы

Каталитическая система для данного процесса представляет собой цеолитсодержащий катализатор в Н-форме марки ЦВК-ТМ-1327, выпущенный ЗАО «Нижегородские сорбенты» с нанесенным на него органическим модификатором. Исследования проводились при атмосферном давлении на лабораторной установке, сырьем для которой являлась бензиновая фракция с пределом выкипания НК-120°C, полученная разгонкой газового конденсата месторождения «Прибрежное» Краснодарского края.

Ключевые слова

моторное топливо, цеолитный катализатор, высокооктановые углеводородные фракции

На сегодняшний день каталитические процессы нефтепереработки прочно заняли лидирующие позиции среди процессов получения товарных нефтепродуктов с высокими физико-химическими показателями. Изменение химического состава катализатора, а также совершенствование условий проведения процессов открывает широкий диапазон возможностей для улучшения качества готовой продукции. Наряду с этим, разработка эффективных процессов облагораживания нефтяных фракций — один из основных способов снижения экологической нагрузки в процессе получения высококачественных моторных топлив.

В каждом технологическом процессе глубокой переработки нефти параметры проведения процесса оказывают существенное влияние как на характеристики получаемых продуктов, так и на экономические и экологические факторы. Настоящая работа посвящена исследованию процесса облагораживания низкооктановой бензиновой фракции на органически модифицированном цеолитном катализаторе и выявлению зависимости между составом конечного продукта и условиями протекания процесса*.

Процесс каталитического облагораживания предназначен для получения стабильного высокооктанового автобензина из прямогонных фракций путем каталитической изомеризации и ароматизации парафиновых углеводородов наряду с дегидрированием нафтеннов. Каталитическая система для данного процесса представляет собой цеолитсодержащий катализатор в Н-форме марки ЦВК-ТМ-1327, выпущенный

ЗАО «Нижегородские сорбенты» с нанесенным на него органическим модификатором.

Исследования проводились при атмосферном давлении на лабораторной установке, сырьем для которой являлась бензиновая фракция с пределом выкипания НК-120°C, полученная разгонкой газового конденсата месторождения «Прибрежное» Краснодарского края. Такой предел выкипания фракции был выбран исходя из того, что на практике в технологических схемах НПЗ при наличии установок АТ-2 и АВТ из шлема отбензинивающей колонны обычно отводится фракция

НК-120°C. Октановое число исследуемого сырья составило 46,5 пунктов по моторному методу.

Кроме того стоит отметить что температура данного процесса варьировалась в интервале от 100°C до 150°C, что само по себе является значительным шагом к снижению энергетических затрат на проведение реакции.

Полученные при различной температуре продукты, в частности жидкая фракция, анализировалась хроматографическим методом на оборудовании марки Хромотэк

Кристалл-5000.1. Наряду с этим определялись такие свойства продуктов, как выход на пропущенное сырье, показатель преломления, октановое число по моторному методу.

Проводимые на первом этапе исследования позволили судить о возможности протекания процесса облагораживания прямогонного бензина при температуре 100°C. Результаты хроматографического анализа полученного продукта представлены на рисунке 1.

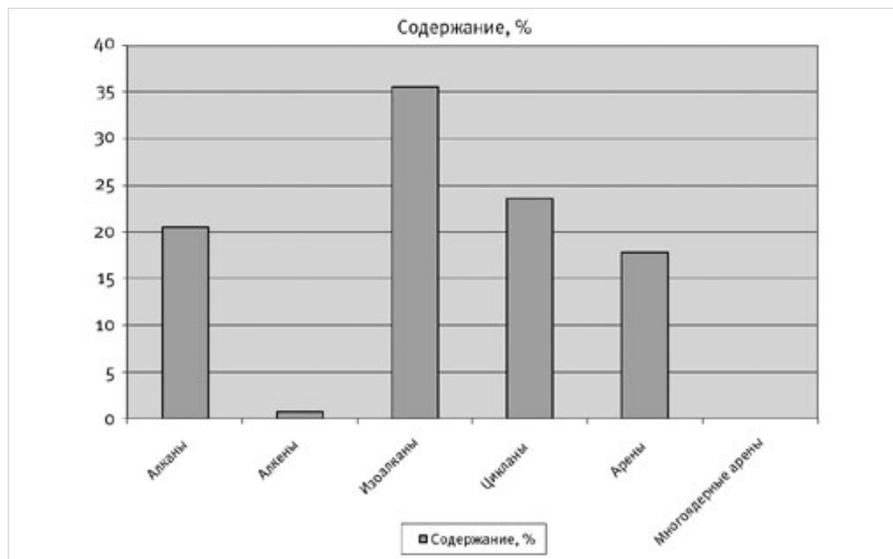


Рис. 1 — Состав продуктов облагораживания прямогонной бензиновой фракции НК-120°C на органически модифицированных цеолитных катализаторах при температуре 100°C

* Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Процентное содержание углеводородов, представленное в виде диаграммы на рисунке 1, наглядно демонстрирует преобладание в составе катализата алканов изомерного строения. Обусловлено это тем, что предельные углеводороды в составе бензиновой фракции претерпевают превращения в результате протекания реакции изомеризации на активных центрах катализатора. Сравнительно небольшое общее содержание мономерных аренов составляет около 17%, а также полное отсутствие конденсированной ароматики свидетельствуют о высоких экологических показателях готовой продукции. Кроме того, наличие в составе около 1% непредельных углеводородов позволяет сделать вывод о возможности доработки технологических параметров проведения процесса для полного превращения алкенов на каталитических центрах.

На втором этапе данного исследования был произведен анализ продуктов обогащения бензиновой фракции НК-120°C, проводимого при температуре 125°C.

Приведенная на рисунке 2 диаграмма наглядно демонстрирует, что с увеличением температуры процесса (от 100°C до 125°C)

значительно возрастает количество алканов нормального строения. Стоит отметить, что по данным хроматографического анализа, среди n-алканов преобладают соединения с четным числом углеродных атомов (4,6,8,12), что свидетельствует о реакциях крекинга и конденсации преимущественно по β -связи. Количество изомерных алканов с ростом температуры изменилось незначительно. Причем изомерные алканы представлены в основном соединениями с двумя и более боковыми заместителями, что свидетельствует о протекании реакций изомеризации и алкилирования. Содержание ароматических углеводородов сократилось на 4–5%. Количество цикланов изменилось незначительно.

Следующим шагом в осуществляемой работе стало исследование продуктов каталитического обогащения прямогонного бензина, проводимого при температуре 150°C.

Диаграмма, представленная на рисунке 3, позволяет судить о составе катализата процесса обогащения прямогонного бензина при температуре 150°C на органически модифицированном катализаторе. Преобладание в составе алканов изомерного строения и одновременное снижение количества

непредельных углеводородов позволяют предположить, что в реакционной системе присутствуют превращения как по радикальному, так и по ионному механизмам, и образующиеся при более низкой температуре алкены успевают претерпеть изомеризацию с последующим гидрированием. Также возможен расход алкенов на реакции алкилирования и димеризации. Кроме того обращает на себя внимание снижение общего количества ароматических соединений, по сравнению с низкотемпературными процессами, появляются следовые количества многоядерных аренов, что свидетельствует о возникновении реакций конденсации не наблюдаемых ранее. В этом случае можно говорить о снижении качества готовой продукции и ухудшении его экологических характеристик. Наряду с этим стоит отметить, что увеличение температуры проведения процесса влечет за собой снижение прироста октанового числа готовой продукции. В то время как прирост октанового числа катализата первой реакции составил 12 пунктов по моторному методу, приращение его во втором и в третьем случае сократилось на 3 и 5 пунктов соответственно. Причем последнее позволяет сделать вывод об оптимальности проведения обогащения при минимальной температуре.

Таким образом, полученные результаты позволяют вести речь о возможности значительного повышения октанового числа фракций с низким пределом выкипания на органически модифицированном катализаторе в достаточно мягких условиях и, как следствие, значительное снижение энергозатрат в процессе вторичной переработки нефтяного сырья.

Итоги

Оптимальной температурой для проведения процесса обогащения прямогонного бензина на органически модифицированных цеолитных катализаторах является 100°C.

Выводы

Полученные результаты позволяют вести речь о возможности значительного повышения октанового числа фракций с низким пределом выкипания на органически модифицированном катализаторе в достаточно мягких условиях и, как следствие, значительное снижение энергозатрат в процессе вторичной переработки нефтяного сырья.

Список используемой литературы

1. Зеленская Е.А. Исследование влияния модифицирующих добавок на характеристики продуктов обогащения прямогонной бензиновой фракции // Экспозиция Нефть Газ. 2011. № 4. С. 31–32.
2. Зеленская Е.А., Ясьян Ю.П., Завалинская И.С., Илларионова В.В. Исследование процесса обогащения низкооктановой бензиновой фракции на органически модифицированных цеолитных катализаторах // Экспозиция Нефть Газ. 2011. № 5. С. 48–49.
3. Зеленская Е.А., Ясьян Ю.П., Завалинская И.С., Исследование влияние термического воздействия на характеристики продуктов каталитического обогащения прямогонной бензиновой фракции // Нефтяное хозяйство. 2012. № 5. С. 116–117.

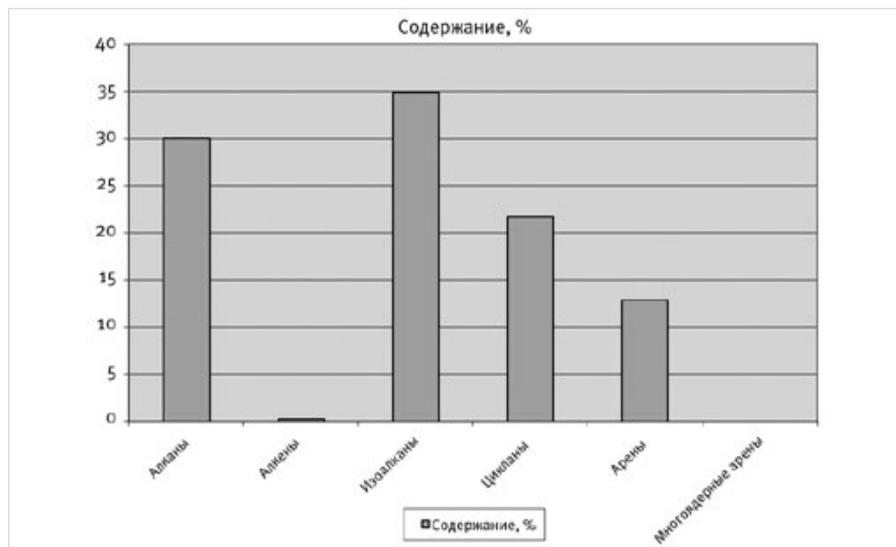


Рис. 2 — Состав продуктов обогащения прямогонной бензиновой фракции НК-120°C на органически модифицированных цеолитных катализаторах при температуре 125°C

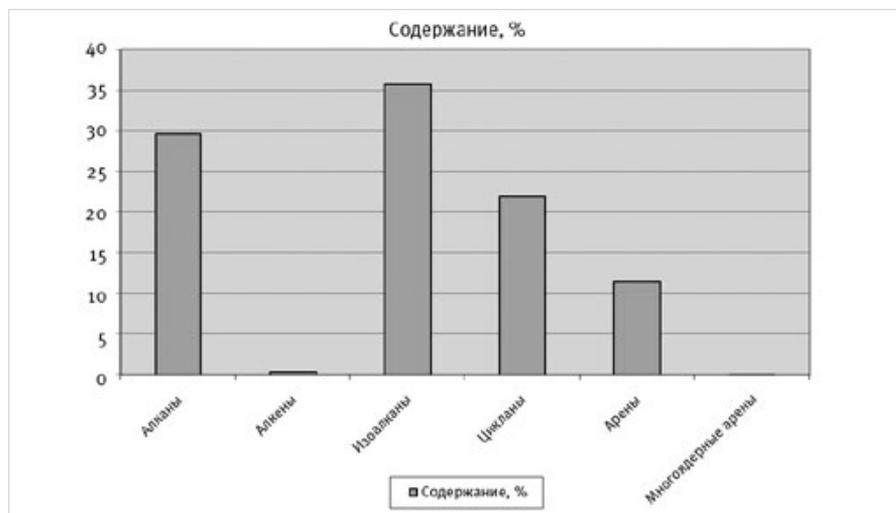


Рис. 3 — Состав продуктов обогащения прямогонной бензиновой фракции НК-120°C на органически модифицированных цеолитных катализаторах при температуре 150°C

Features of on the gasoline refining organically modified zeolite catalysts

UDC 665.62

Authors:

Elena A. Zelenskaya — graduate student¹, engineer 2 category²; ZelenskayaEA@inigeo.ru
Tat'yana V. Zelenskaya — Ph.D., associate professor¹

¹KubGTU, Krasnodar, Russian Federation

²JSC "NIPI "InzhGeo", Krasnodar, Russian Federation

Abstract

Article describes the possibility of improving the physicochemical properties of zeolite catalysts for oil refining, increasing their lifetime, as well as removing the environmental load carrying out the process of refining. The article information can be scientists and engineers, industrial organizations, the works for improving the octane number of motor fuels, and environmental performance of gasoline.

Materials and methods

The catalyst system for this process is a zeolite

catalyst in the H-form brand Fairgrounds — TM-1327, released JSC "Nizhny Novgorod sorbents" coated with a organic modifier. The studies were conducted at atmospheric pressure in a laboratory setting, which was the raw material for gasoline fraction with a boiling range of NK-120°C, obtained by distillation of the gas condensate field "coastal" Krasnodar region.

Results

Optimum temperature for the process of refining the gasoline on organically modified zeolite catalysts is 100°C.

Conclusions

Obtained results allow us to talk about the possibility of a significant increase in the octane number of fractions with a low boiling range to organically modified catalyst in a fairly mild conditions and, as a consequence, a significant reduction of energy consumption in the process of recycling of raw oil.

Keywords

motor fuel, zeolite catalyst, high-octane hydrocarbon fractions

References

1. Zelenskaya E.A. *Issledovanie vliyaniya modifitsiruyushchikh dobavok na kharakteristiki produktov oblagorazhivaniya pryamogonnoy benzinovoy fraktsii* [Investigation of the effect of modifying additives on the characteristics of products refining virgin gasoline fraction]. *Exposition Oil Gas*, 2011, issue 4, pp. 31–32.
2. Zelenskaya E.A., Yas'yan Yu.P., Zavalinskaya I.S., Illarionova V.V. *Issledovanie protsessa oblagorazhivaniya nizkooktanovoy benzinovoy fraktsii na organicheski modifitsirovannykh tseolitnykh katalizatorakh* [Research the process of refining low-octane gasoline fractions to organically modified zeolite catalysts]. *Exposition Oil Gas*, 2011, issue 5, pp. 48–49.
3. Zelenskaya E.A., Yas'yan Yu.P., Zavalinskaya I.S. *Issledovanie vliyaniye termicheskogo vozdeystviya na kharakteristiki produktov kataliticheskogo oblagorazhivaniya pryamogonnoy benzinovoy fraktsii* [Study the influence of thermal effects on the characteristics of the products of the catalytic refining of virgin gasoline fraction]. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2012, issue 5, pp. 116–117.



22 - 24 мая

14-я специализированная
выставка-конгресс
с международным участием в рамках

9-го СИБИРСКОГО ФОРУМА
НЕДРОПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ И ПРЕДПРИЯТИЙ ТЭК

НЕФТЬ. ГАЗ. ГЕОЛОГИЯ

ОФИЦИАЛЬНОЕ ОТКРЫТИЕ
22 мая в 12.00

ТЕХНОПАРК
СИБИРСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

г.Томск, ул.Вершинина, 76
Тел.: (3822) 419685, 419451
Факс: (3822) 419685, 419768
E-mail: org1@t-park.ru. http://t-park.ru