

Хомяков Иван Сергеевич

канд. хим. наук, старший преподаватель

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»

г. Томск, Томская область

ПРОЦЕСС ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА MFI С РАЗЛИЧНЫМ СИЛИКАТНЫМ МОДУЛЕМ

Аннотация: в данной статье исследована катализическая активность цеолитов типа MFI в процессе получения высокооктановых компонентов моторных топлив из легкого углеводородного сырья. Автором показано, что большей активностью в данном процессе обладает цеолит типа MFI с силикатным модулем равным 50.

Ключевые слова: высококремнеземный цеолит, силикатный модуль, прямогонный бензин, октановое число.

Одним из наиболее перспективных направлений рационального природопользования является переработка легкого углеводородного сырья в высокооктановые компоненты моторных топлив на цеолитных катализаторах. Наиболее распространенным представителем семейства цеолитов считается цеолит типа MFI. Цеолиты данного типа активно используются в качестве катализаторов для различных нефтехимических процессов переработки сырья, протекающих по кислотно-основному механизму.

Цеолиты типа MFI относятся к классу суперкислот благодаря наличию в них большого количества протонных и апротонных кислотных центров. Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов (ВКЦ), непосредственно влияющие на их катализические свойства, зависят от так называемого силикатного модуля цеолита M, выражаемого отношением грамм молекул SiO_2 к числу грамм молекул Al_2O_3 . Таким образом, изменяя силикатный модуль ВКЦ, можно влиять на его катализическую активность в процессах нефтепереработки [1; 2].

В данной работе приведены результаты каталитических исследований ВКЦ типа МFI с $M = 30, 50, 80$.

Синтез цеолита осуществлялся по методике, описанной в [3]. В качестве исходного углеводородного сырья для процесса переработки использовалась прямогонная бензиновая фракция газового конденсата $70 - 170^{\circ}\text{C}$, содержащая: 22,2 масс. % парафинов, 33,2 масс. % изопарафинов, 40,8 масс. % нафтенов и 3,8 масс. % аренов. Октановое число прямогонной бензиновой фракции составляет 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). Исследования проводились на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (объем реактора 10 см^3) в интервале температур $350 - 400^{\circ}\text{C}$ при объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} , атмосферном давлении и длительности эксперимента при каждой фиксированной температуре процесса 1 ч [1, с. 92].

Таблица 1

Превращение прямогонных бензиновых фракций газового конденсата на цеолитных катализаторах

Катализаторы	Tp, $^{\circ}\text{C}$	Выход продуктов, мас. %							ОЧ (ИМ)	
		г.ф.	ж.ф.	Состав жидкой фазы (ж. ф.)						
				Ар	Б	И-п	Н	П		
ВКЦ ($M = 30$)	350	47,2	52,8	35,6	2,7	32,25	20,0	10,9	1,3	93,5
	375	53,1	46,9	36,7	2,6	32,3	20,6	9,0	1,4	92,9
	400	59,5	41,5	43,4	4,0	27,4	18,0	9,9	1,3	95,4
ВКЦ ($M = 50$)	350	42,0	58,0	27,6	1,8	40,2	18,1	12,6	1,4	92,2
	375	49,0	51,0	33,6	2,9	36,8	17,2	10,8	1,6	92,1
	400	53,2	46,8	40,0	3,6	32,5	16,6	9,3	1,6	94,1
ВКЦ ($M = 80$)	350	39,8	60,2	29,8	1,6	36,9	20,2	11,1	2,0	91,5
	375	44,5	55,5	32,3	2,1	35,3	18,7	11,3	2,3	92,1
	400	47,5	52,5	36,4	3,1	31,4	18,8	10,7	2,7	93,5

Примечание: г.ф. – газовая фаза, Ар – арены, Б – бензол (входит в состав аренов), И-п – изо-парафины, Н – нафтены, П – парфины, О – олефины.

Исследования влияния температуры процесса превращения прямогонных бензинов на цеолитных катализаторах позволили установить, что с ростом температуры процесса с 350 до 400°C и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} для всех образцов характерно снижение выхода жидких высокооктановых продуктов

за счет повышения глубины превращения исходных углеводородов сырья. За меру каталитической активности было выбрано содержание аренов в продуктах жидкой фазы. Результаты каталитических исследований представлены в таблице 1, из которой видно, что наибольшую каталитическую активность проявляет ВКЦ ($M = 30$). Выход аренов в продуктах реакции на данном образце максимальен и составляет 35,6 и 43,4% масс. при температурах 350 и 400°C, соответственно. Октановые числа получаемых жидких продуктов так же максимальны у ВКЦ с $M = 30$ и увеличиваются с 93,5 до 95,4 пункта по ИМ в интервале температур 350–400°C. Так же наблюдается тенденция в снижении каталитической активности ВКЦ по мере увеличения их силикатного модуля. Образец ВКЦ ($M = 80$) проявляет наименьшую активность. Однако стоит особо отметить, что выход жидких продуктов по мере повышения силикатного модуля цеолитов увеличивается (таблица 1).

Таким образом, по соотношению выхода жидких продуктов и каталитической активности исследуемых ВКЦ оптимальным является образец ВКЦ с силикатным модулем 50. Содержание аренов в продуктах реакции на данном образце меньше на 4–7%, но выход жидких продуктов больше на 5–6%.

Также чрезмерная активность образца ВКЦ ($M = 30$) может привести к большему закоксовыванию катализатора, что уменьшит его «время жизни».

Список литературы

1. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев [и др.] // Газовая промышленность. – 2013. – №699. – С. 90–94.
2. Ерофеев В.И. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах / В.И. Ерофеев [и др.] // Газовая промышленность. – 2013. – №692. – С. 26–30.
3. Пат. 1527154. РФ. МПК C 01 B 33/28. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5 // В.И. Ерофеев, Н.В. Антонова, Ю.В. Рябов, Л.Л. Коробицина.