

УДК 665.63-404; 665.637.64

РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА

© 2010 г. **Р.И. Кузьмина**¹,
М.П. Фролов¹, **В.Т. Ливенцев**¹,
Т.К. Ветрова², **А.В. Ковнев**¹

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

² ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод»

Введение

Современный этап развития энергетики характеризуется тем, что большая часть энергопотребления удовлетворяется за счет ископаемого топлива [1]. Основным процессом получения высокооктановых компонентов моторных топлив в нефтеперерабатывающей промышленности остается риформинг прямогонной бензиновой фракции.

Традиционно каталитический риформинг осуществляется на катализаторах, представляющих оксид алюминия с равномерно распределенной по всему объему экструдатов платиной или платиной с металлическими промоторами в среде водородсодержащего газа. Однако этому процессу присущ ряд недостатков: использование дорогостоящих катализаторов; их невысокая термическая стабильность, неустойчивость к действию каталитических ядов и закоксовыванию, необходимость сложной регенерации и осуществления процесса под давлением водородсодержащего газа; значительные энергетические затраты. Поэтому актуальным в современной нефтепереработке является создание новых каталитических систем с низким содержанием благородных металлов и безводородных технологий [2].

В связи с этим особый интерес представляют молекулярные сита (цеолиты), содержащие переходные

металлы в качестве ионов компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса [2].

Широкая область применения цеолитов в качестве адсорбентов, молекулярных сит и катализаторов связана с их адсорбционными, ионообменными и молекулярно-ситовыми свойствами, обусловленными упорядоченной кристаллической структурой, химической и термической стабильностью, наличием в цеолитах пор, соизмеримых с размерами молекул реакционной среды.

Важной характеристикой, влияющей на каталитические свойства цеолитов, является мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Большой интерес представляют высококремнистые цеолиты [3–7].

Цель работы — исследование не содержащих благородные металлы катализаторов на основе цеолитов реакций превращения алканов нормального строения в ароматические углеводороды и насыщенные углеводороды разветвленного строения.

Химические реакции при риформинге идут по карбкатионному механизму. Поэтому катализаторы, применяемые в данном процессе должны выполнять как кислотную, так и гидрирующе-дегидрирующую функции, присущие металлической составляющей катализатора.

На основе патентно-библиографических исследований [2, 8, 9] в качестве гидрирующе-дегидрирующего компонента была выбрана медь.

Атомы меди обладают незавершенной $3d$ -электронной оболочкой. В кристаллическом состоянии часть электронов из нее переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между $3d$ - и внешней $4s$ -оболочкой; этому способствует энергетическая легкость подобного перехода. Наличие и легкость образования незаполненных d -оболочек, приводит к тому, что на внешних s - и d -оболочках образуются (или существуют в основном состоянии) неспаренные электроны, в результате

Кузьмина Р.И. – докт. хим. наук, профессор кафедры химической технологии нефти и газа Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (410012, Саратов, ул. Астраханская, д. 83, кор. 1). Тел.: (8452) 51-26-75.

Фролов М.П. – аспирант той же кафедры.

Ливенцев В.Т. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры.

Ветрова Т.К. – технолог ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод» (410000, ул. Брянская, д. 1). Тел.: (8452) 92-03-74.

Ковнев А.В. – студент кафедры химической технологии нефти и газа Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Тел.: (8452) 51-26-75.

чего атомы меди оказываются способными образовывать ковалентные связи за счет этих электронов. Таким образом, при образовании кристалла переходного металла или его соединения определенная часть связей осуществляется неспаренными электронами *d*-оболочек. Поскольку образование промежуточного соединения должно быть облегчено при наличии свободных валентностей на поверхности катализатора, увеличение числа неспаренных электронов в общем случае должно приводить к увеличению каталитической активности.

В данной работе исследовано превращение *n*-гексана на медьсодержащих цеолитных катализаторах, приготовленных адсорбционным методом. Проведен сравнительный анализ лабораторных образцов с промышленным катализатором риформинга РБ-44у.

Экспериментальная часть

Для приготовления лабораторных образцов катализаторов использовали высококремнистые цеолиты ЦВМ, ЦВК III-895, ЦВК III-889, ZSM-5. Перед приготовлением цеолит прокаливали 3 ч при 500 °С, затем выдерживали 24 ч в растворе ацетата меди, отфильтровывали и повторно прокаливали 2 ч при 500 °С. Были приготовлены и испытаны образцы с содержанием меди, мас. %: 1,0; 1,4; 1,9 и 2,5.

Активность полученных катализаторов испытывали на проточной лабораторной установке (рис. 1) в процессе превращения *n*-гексана. Медьсодержащие катализаторы на основе цеолита ЦВМ и промышленный катализатор РБ-44у исследовали при атмосферном давлении, 250–400 °С с шагом 50 °С, объемных скоростях подачи: сырья — 0,6 ч⁻¹, водорода — 400 ч⁻¹.

Конверсию *n*-гексана на медьсодержащих катализаторах, приготовленных на основе цеолитов ЦВК III-895, ЦВК III-889, ZSM-5 проводили при атмосферном давлении, 350, 450, 550 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹, без подачи в реактор водорода.

Эксперимент проводили 1 ч. После каждого эксперимента катализатор регенерировали 2 ч при 450 °С в токе воздуха. При этом определяли количество образовавшегося кокса по количеству поглощенного аскаритом диоксида углерода.

В качестве модельного сырья выбран *n*-гексан.

Газообразные продукты реакции анализировали на хроматографе «Кристалл 2000М», жидкие — на хроматографе «Кристалл 5000М» с линейным про-

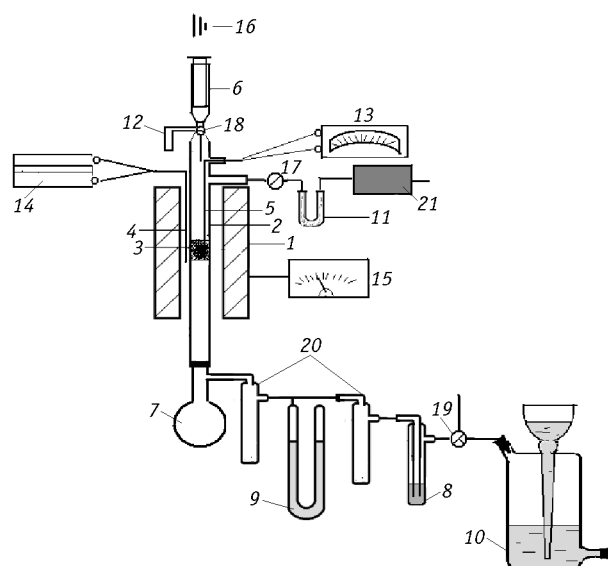


Рис. 1. Схема лабораторной установки проточного типа:

1 – печь, 2 – реактор, 3 – катализатор, 4 – термопара печи, 5 – термопара реактора, 6 – шприц, 7 – приемник, 8 – барботер, 9 – манометр, 10 – газометр, 11 – осушительная колонка, 12 – отвод, 13 – гальванометр, 14 – потенциометр, 15 – латр, 16 – двигатель, 17, 18 – краны двухходовые, 19 – трехходовой кран, 20 – ловушки, 21 – компрессор

граммированием температуры от 35 до 250 °С. Расчет вели по программе «Хроматек аналитик», используя которую можно рассчитать октановые числа анализируемых катализаторов.

Обсуждение результатов

На исследованных катализаторах идет многомаршрутное превращение *n*-гексана и реализуются последовательно-параллельные реакции: дегидроциклизации, изомеризации, алкилирования, дегидрирования, гидрокрекинга.

Из табл. 1 и приведенных выходах кокса, мас. %:

Температура, °С.....	250	300	350	400
Катализатор:				
1,0 % Cu/ЦВМ.....	0,1	0,7	0,8	0,7
1,4 % Cu/ЦВМ.....	0,1	0,6	0,6	0,5
1,9 % Cu/ЦВМ.....	0,1	0,5	0,5	0,4
РБ-44У	0,2	1,0	2,0	3,0

видно, что при сравнении лабораторных образцов, приготовленных на основе пентасила ЦВМ, и промышленного катализатора риформинга РБ-44у лучший результат по продуктам изостроения получен на катализаторе 1,9 % Cu/ЦВМ при 250–300 °С — он

Таблица 1

Состав, мас.%, углеводородной смеси на выходе из реактора при 250 °С (а), 300 °С (б), 350 °С (в), 400 °С (г)

Углеводородная группа	Состав углеводородной смеси при катализаторе															
	1,0 % Cu/ЦВМ				1,4 % Cu/ЦВМ				1,9 % Cu/ЦВМ				РБ-44 У			
	а	б	в	г	а	б	в	г	а	б	в	г	а	б	в	г
Газы C ₁ –C ₂	0,0	0,0	0,7	2,0	0,0	0,0	0,7	2,1	0,0	0,0	0,8	2,2	0,0	0,0	0,4	0,7
C ₃ H ₈	0,6	5,3	11,7	17,2	0,4	6,1	12,4	16,7	0,4	5,4	12,5	14,7	0,0	0,2	1,8	3,7
n-Парафины C ₄ –C ₅	4,2	13,3	13,2	11,8	7,6	15,1	13,9	11,3	7,8	13,1	13,4	8,7	0,0	0,5	2,2	4,1
i-Парафины C ₄ –C ₁₀	9,8	18,6	17,3	14,7	12,5	20,0	18,5	13,7	11,8	20,1	20,1	11,1	3,5	6,7	20,8	23,4
Олефины C ₄ –C ₁₀	1,3	1,4	1,5	2,3	0,5	2,3	1,6	2,2	0,7	1,0	2,6	2,3	0,0	0,0	0,4	1,1
Остаточный гексан	76,9	50,6	29,1	9,3	71,5	45,7	22,3	6,7	75,1	53,5	30,4	6,4	93,9	90,3	71,7	58,7
Нафтенy C ₅ –C ₁₀	2,1	4,6	2,9	2,2	4,5	2,5	3,5	2,5	1,3	2,6	7,3	2,6	1,1	1,0	1,6	1,8
Арены C ₆ –C ₁₀	4,5	6,0	23,7	40,7	2,7	8,0	26,9	45,0	2,5	4,0	12,6	52,1	1,4	1,3	1,2	6,2

наиболее селективен по отношению к этим продуктам превращения: 250 °С при 47,4 мас. %, 300 °С при 43,2 мас.%, согласно табл. 1, исследованные медьсодержащие цеолитные катализаторы более активны в реакции ароматизации при данных условиях, чем испытанный промышленный катализатор РБ-44 У.

В тех же условиях промышленный катализатор риформинга РБ-44у менее активен, о чем можно судить по общей степени превращения н-гексана, и в гораздо большей степени подвержен закоксовыванию, чем полученные образцы медьсодержащих цеолитных катализаторов, что при более длительной работе в этих условиях приведет к быстрой потере активности и потребует регенерации катализатора.

Наблюдается тенденция развития процесса каталитического риформинга — снижение рабочего давления водородсодержащего газа даже при усложнении технологической схемы и перехода к непрерывной регенерации катализатора. При этом резко повышается селективность основных реакций ароматизации, а затраты окупаются значительным увеличением содержания ароматических углеводородов в катализате.

В последние годы развивается безводородный риформинг бензинов в присутствии цеолитных катализаторов. Предельный случай проведения риформинга под атмосферным давлением в безводородной среде может позволить повысить пожаро- и взрывобезопасность установок. Кроме того, приемлемый выход аренов можно было бы поддерживать

при существенно более низких температурах риформинга бензиновых фракций [2, 10–12].

В связи с этим исследован процесс риформинга н-гексана без подачи в реактор водорода, на медьсодержащих (количество наносимой меди 2,5 мас.%) цеолитных катализаторах, приготовленных на основе цеолитов: ZSM-5, ЦВК-III-895, ЦВК-III-889. Все высококремнистые цеолиты являются аналогами и относятся к семейству пентасилов, но разнятся по мольным соотношениям SiO₂ с Al₂O₃:

Цеолит	ZSM-5	ЦВК-III-895	ЦВК-III-889
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , мольн. ...	55,0	88,7	78,5
S _{уд} , м ² /г	273	250	294

Сравнительный анализ исследованных высококремнистых катализаторов (табл. 2) показал, что наибольшая активность в реакциях изомеризации н-гексана проявляется при 350 °С. Соотношения изосоединений с ароматическими углеводородами в катализатах при этой температуре: 0,7 на Cu-ZSM-5, 1,9 на Cu-ЦВК-III-895 и 2,1 на Cu-ЦВК-III-889. При этом наивысшее октановое число (ОЧ) по исследовательскому методу 97,6 пунктов и по моторному методу 88,8 пунктов у катализата, полученного на Cu-ЦВК-III-889.

С ростом температуры эксперимента повышается содержание ароматических углеводородов в катализатах, составляя более 50 мас.%. Наибольшее количество ароматических углеводородов содержится в катализатах, полученных при 550 °С: 85,4 мас.% на

Таблица 2

Превращение н-гексана в безводородной среде

$t, ^\circ\text{C}$	$\Sigma(\text{C}_1\text{--C}_5),$ мас. %	$\Sigma(\text{C}_4\text{--C}_{10}),$ мас. %	$\Sigma(\text{C}_6\text{--C}_{10}),$ мас. %	Глубина превращения, мас. %	Селективность, мас. %		
					гидрокрекинг	изомеризация	ароматизация
Cu-ZSM-5							
350	6,3	33,3	45,8	96,0	6,6	34,7	47,7
450	8,1	8,9	79,1	98,2	8,2	9,0	80,5
550	9,0	4,6	85,4	99,5	9,0	4,6	85,8
Cu-ЦВК-III-895							
350	1,1	38,1	19,4	62,1	1,8	61,4	31,2
450	3,5	19,5	65,9	93,1	3,7	20,9	70,8
550	5,2	2,0	79,8	97,0	5,4	2,1	82,3
Cu-ЦВК-III-889							
350	4,7	58,6	27,9	94,1	4,9	62,3	29,6
450	5,1	6,7	80,6	98,9	5,2	6,8	81,7
550	6,2	5,3	86,9	99,7	6,2	5,3	87,2

Таблица 3

Октановые числа катализаторов безводородного риформинга н-гексана по данным исследовательского (числитель) и моторного (знаменатель) методов

Группа	350 °C	450 °C	550 °C
Cu-ZSM-5	95,5/86,7	105,0/94,9	111,2/97,7
Cu-ЦВК-III-895	75,9/74,8	100,4/85,7	103,1/85,1
Cu-ЦВК-III-889	97,6/88,38	105,8/88,3	112,9/94,6

Cu-ZSM-5, 79,8 мас.% на Cu-ЦВК-III-895 и 86,9 мас.% на Cu-ЦВК-III-889. При этом растет ОЧ катализаторов, которое во всех трех случаях имеет значения по исследовательскому методу — более 100 пунктов, а по моторному — близко к 100 (табл. 3).

Реакции гидрокрекинга преобладают на катализаторе Cu-ZSM-5 и содержание углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_5$ в катализате, полученном при 550 °C несколько выше, чем на остальных катализаторах: 9,0; 5,2; 6,2 соответственно на Cu-ZSM-5, Cu-ЦВК-III-895 и Cu-ЦВК-III-889.

На всех исследованных катализаторах с повышением температуры наблюдается рост суммарного содержания ароматических углеводородов. Но, как видно из рис. 2, в зависимости от катализатора выход алкилзамещенных ароматических углеводородов может снижаться при увеличении температуры.

Так на катализаторе Cu-ZSM-5 количество толуола возрастает с повышением температуры и составляет 29,3 мас.% при 350 °C и 37,3 мас.% при 550 °C, а содержание ксилолов и триметилбензола падает, причем последнего довольно резко: с 9,4 до 0,2 мас.% (рис. 2, а).

На Cu-ЦВК-III-895 преобладающий продукт превращения н-гексана — толуол, максимальное количество которого достигает 30,7 мас.% в катализате, полученном при 550 °C. При более жестких условиях реакции также растет выход ксилолов и триметилбензола, максимальное количество которых достигает 19,3 и 12,2 мас.% соответственно (рис. 2, б).

На рис. 2 в отражено изменение содержания ароматических углеводородов в продуктах превращения н-гексана. Менее всего бензола в катализате, полученном при 350 °C — 2,5 мас.%, однако с повышением температуры это значение возрастает и при 550 °C составляет уже 32,6 мас.%. Процентное содержание толуола и ксилолов повышается до максимума для этих углеводородов при переходе с 350 до 450 °C и составляя 39,1 и 21,3 мас.% соответственно. При росте температуры еще на 100 °C, содержание толуола становится меньше на 14,2 мас.%, а содержание ксилолов в катализате падает на 14,7 мас.%. Количество триметилбензола во всех трех катализатах довольно мало — около 3 мас.% при 350 и 450 °C, при 550 °C содержание его падает до 0,56 мас.%. От-

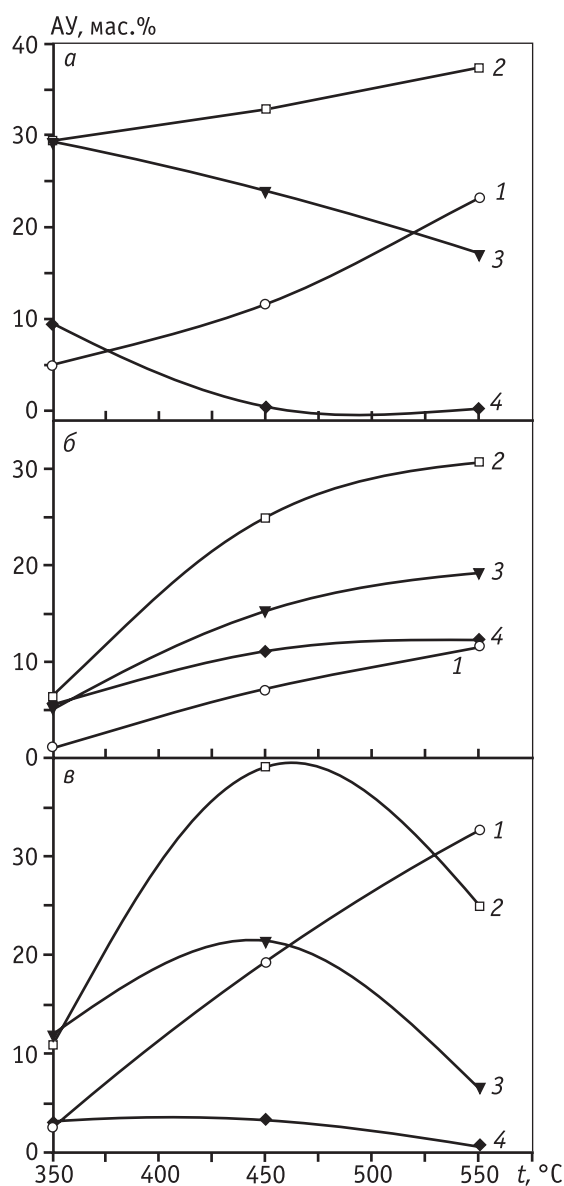


Рис. 2. Содержание ароматических углеводородов (АУ) в катализате Cu-ZSM-5 (а), Cu-ЦВК-III-895 (б), Cu-ЦВК-III-889 (в) после превращения н-гексана: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – ксилолы, 4 – триметилбензол

метим, что в катализате, полученном при 550 °С, заметно возрастает процентное содержание нафталина: почти 12 мас.% против 6,4 мас.% при 450 °С.

Заключение

Получены медьсодержащие цеолитные катализаторы, не содержащие благородных металлов, проявляющие высокую активность в процессе превращения н-алканов. Активность полученных образцов испытана на примере модельного углеводорода — н-гексана.

Селективность превращения н-гексана по продуктам группы $i\text{-C}_4\text{—C}_{10}$ при 250 °С достигает 47,4 мас.%, при степени конверсии 25 мас.%.

Полученные образцы характеризуются меньшей коксуемостью по сравнению с промышленным катализатором риформинга, испытанным в тех же условиях. На образце 1,9 % Cu/ЦВМ при 400 °С выход кокса составил 0,4 мас.% при 3 мас.% на катализаторе РБ-44 У.

Таким образом, лабораторные испытания показали возможность реакций изомеризации и ароматизации н-гексана, приводящих к образованию высокооктановых углеводородов в нестандартных условиях проведения конверсии н-алканов: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении на медьсодержащих высококремнистых высокопрочных ($\sigma \geq 4 \text{ Н/мм}^2$), цеолитах, в результате чего прогнозируемый срок службы катализаторов составляет 6—7 лет. Использование меди в качестве дегидрирующей составляющей экономически целесообразно. Если соотнести цены металлов и их содержание в катализаторах, то стоимость медноцеолитных систем примерно в 800 раз ниже стоимости алюмоплатиновых катализаторов риформинга. Катализатор может быть рекомендован для дальнейших пилотных испытаний.

Аналогом исследованных каталитических систем можно считать отечественный катализатор ИК-30, применяемый в процессе «Цеоформинг», разработанном при сотрудничестве института катализа СО РАН и КТИ «Цеосит». По лицензиям и базовым проектам КТИ «Цеосит» построены четыре установки мощностью от 5 до 40 тыс. т/год: в России (Нижневартовский ГПЗ, 5 тыс. т/год), в Польше (НПЗ «Глимар», 40 тыс. т/год, по проекту фирмы «Lurgi»), в Киргизии (Бишкек, 40 тыс. т/год), в Грузии (Рустави, 40 тыс. т/год). В Южной Корее (Дайджон) в 2001 г. совместно с компанией «Samsung» смонтирована демонстрационная установка.

Литература

1. Левинбук М., Гайдук И. Нефтепереработка — новые вызовы времени // Нефтегазовая вертикаль. 2001. № 17. С. 22.
2. Кожемякин И.В. Медьсодержащие цеолитные катализаторы: физико-химические, изомеризующие и ароматизирующие свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2007.
3. Величкина Л.М., Коробницына Л.Л., Восмеригов А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства высо-

- кокремнеземных цеолитов типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. С. 32.
4. Каталитический риформинг углеводородов / Под ред. Р.И. Кузьминой. Саратов: СЮИ МВД России, 2002.
 5. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация и ароматизация н-гексана на высококремнеземных цеолитах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 6. С. 42.
 6. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 7. С. 9.
 7. Кожемякин И.В., Кабаков А.А. Цеолитсодержащие катализаторы риформинга углеводородов: Матер. междунар. конф. студентов и аспирантов по фундам. наукам «Ломоносов-2005» (Москва, 12–15 апр., 2005). М.: МГУ, 2005. Т. 1. С. 213.
 8. Величкина Л.М., Восмеригов А.В., Ермаков А.Е. Обогащение прямогонной бензиновой фракции нефти на Cu-содержащих цеолитах: Матер. IV междунар. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 11–16 сент., 2006). Томск: ТПУ, 2006. Т. 1. С. 435.
 9. Ботавина М.А. Кинетика и механизм превращений углеводородов C₅–C₇ на модифицированном медью и платиной цеолите ZSM-5: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: М., 2002. 115 с.
 10. Каменский А.А., Козлова Е.Н., Иванова Н.Н. Безводородное обогащение бензиновых прямогонных и газоконденсатных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 1991. № 9. С. 7.
 11. Каменский А.А., Шалимова Л.В., Козлова Е.Н. и др. Ароматизация углеводородных фракций на ультрасилсодержащем катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 11. С. 17.
 12. Колесников И.М., Зубер И.В. Кинетика риформинга бензиновой фракции при атмосферном давлении // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 38.

УДК 532.542.4:536:24

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБОГРЕВАЕМОЙ ТРУБЕ ПРИ ОТНОШЕНИИ ПАР/ГАЗ, БЛИЗКОМ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ

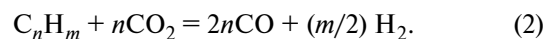
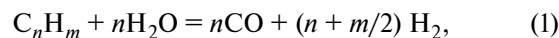
© 2010 г. В.С. Игумнов,
Я.М. Визель

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Введение

Паровая и углекислотная каталитическая конверсии углеводородов в обогреваемых трубах — основной способ получения газовой смеси СО и Н₂, используемой как синтез-газ, технологический и восстановительный газы. Конверсия — основной процесс в ряде производств — химии азота, получения полимеров, а также прямого восстановления железа в бездоменной металлургии, самый энерго-

емкий процесс во всех названных производствах. Поэтому при необходимости модернизации этих производств и анализе «узких» мест совершенствования технологий выделяют проблемы конверсии углеводородов. Паровая и углекислотная каталитическая конверсии углеводородов представляется химическими реакциями:



Промышленные процессы осуществляются в реакционной смеси с большим избытком окислителя (до четырех- и более кратном) при 900–1200 К и дав-

Игумнов В.С. — канд. техн. наук, науч. сотрудник Объединенного института высоких температур РАН. Тел.: (495) 361-16-73. E-mail: vsigumnov@mail.ru.

Визель Я.М. — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 361-16-73. E-mail: yakov@vizel.ru.