

Баатар Улзий

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТОПЛИВНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ
НЕФТЕЙ И СВЕТЛЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА НЕФТЯНОГО
ОСТАТКА И ПРИРОДНОГО БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЙ
МОНГОЛИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХН СО РАН)

Научные руководители: доктор химических наук
Восмериков Александр Владимирович
(ИХН СО РАН, Россия)
кандидат химических наук
Мурнэрэн Туяа
(Институт химии и химической технологии
Монгольской Академии наук, Монголия)

Официальные оппоненты: **Головко Анатолий Кузьмич,**
доктор химических наук, профессор,
ИХН СО РАН, заведующий лабораторией
Ерофеев Владимир Иванович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет», профессор кафедры

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Защита состоится «24» октября 2012 г. в 15.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.043.01 при ИХН СО РАН по адресу: 634021, г. Томск,
пр. Академический, 4, ИХН СО РАН, конференц-зал.

Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИХН СО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В условиях непрерывного роста доли направляемых на переработку тяжелых, высокопарафинистых и высокосернистых нефтей и повышения требований к качеству получаемых моторных топлив все большее значение приобретают гидрогенизационные каталитические процессы, что негативно отражается на экономических показателях конечной продукции.

Несмотря на обширные накопленные научные знания и исследования, проводимые с целью улучшения качества углеводородного сырья, вступающего в каталитические и термические реакции, тем не менее, до сих пор не найдены приемлемые способы, удовлетворяющие современным потребностям переработки тяжелых видов нефтяного сырья. Кроме того, необходимость разработки новых способов нефтепереработки связана со значительными недостатками существующих технологических процессов переработки нефти, основанных на термической или термокаталитической деструкции компонентов, и использовании высоких температур, давлений, а также водородсодержащего газа при проведении реакций гидрогенизации. Анализ состояния нефтепереработки в мире указывает на необходимость комплексного подхода к решению проблемы использования тяжелых нефтей, нефтяных остатков и природных битумов, сочетающего дальнейшее совершенствование известных и создание новых технологических процессов.

Одним из наиболее перспективных процессов является процесс получения моторных топлив из нефтяных дистиллятов с использованием катализаторов, приготовленных на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM, обладающих высокой активностью, селективностью и не требующих глубокой предварительной очистки сырья от примесей серы, воды, азотсодержащих соединений, а также дополнительной подачи водородсодержащего газа в реакционную зону.

Учитывая высокую потребность Монголии в качественных нефтепродуктах и ограниченные запасы нефти на ее территории, а также низкие товарные свойства этих нефтей, содержащих малое количество светлых фракций, актуален вопрос поиска новых методов, позволяющих повысить глубину переработки нефти и качество получаемых продуктов. Эффективным способом переработки такого вида сырья является сочетание метода термического воздействия на него с последующим облагораживанием образующихся светлых продуктов на элементоалюмосиликатных катализаторах структурного типа ZSM-5, выгодно отличающихся от алюмосиликатных аналогов. Выбор катализаторов, наиболее эффективных при переработке реальных нефтяных фракций, должен базироваться на достоверном знании превращений, претерпеваемых компонентами сырья в проводимом процессе.

Цель работы: вскрытие особенностей и установление закономерностей превращения прямогонных бензиновых и дизельных фракций высокопарафинистых нефтей, светлых продуктов термолиза нефтяного остатка и битуминозного песка месторождений Монголии на элементоалюмосиликатных катализаторах структурного типа цеолита ZSM-5 и оптимизация условий получения высокооктановых и низкозастывающих компонентов моторных топлив.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- подбор эффективного элементоалюмосиликатного катализатора превращения прямогонной бензиновой фракции высокопарафинистой нефти в высокооктановые компоненты моторного топлива;
- установление влияния условий проведения процессов (температуры, объемной скорости подачи исходного сырья, давления) на выход и состав продуктов

- превращения прямогонных фракций высокопарафинистых нефтей и светлых продуктов термолиза нефтяного остатка и природного битума;
- исследование влияния добавки водорода в реакционную смесь на состав продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти и стабильность работы катализатора;
 - установление закономерностей процессов превращения бензиновых и дизельных фракций различного происхождения, а также широкой дистиллятной фракции нефти на выбранных катализаторах;
 - определение выхода и свойств светлых углеводородных фракций, выделяемых из битуминозного песка, и продуктов их каталитического облагораживания.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о химических превращениях прямогонных бензиновых и дизельных фракций высокопарафинистых нефтей и светлых продуктов термолиза нефтяного остатка и битуминозного песка месторождений Монголии в присутствии цеолитсодержащих катализаторов.

Разработана наиболее эффективная каталитическая система на основе Nb-Zr-алюмосиликата структурного типа ZSM-5 для процессов облагораживания топливных дистиллятов различного происхождения.

Установлены оптимальные условия процессов получения высокооктановых и низкозастывающих моторных топлив из разных источников углеводородного сырья в Монголии.

Установлена зависимость между кислотностью поверхности и каталитической активностью модифицированных металлами цеолитов в процессе превращения топливных дистиллятов, способствующая целенаправленному поиску новых промотирующих добавок.

Практическая значимость работы заключается в получении экспериментальных данных, которые могут послужить основой для разработки каталитических процессов переработки нефтяного сырья, позволяющих увеличить глубину его переработки за счет вовлечения в химические превращения компонентов нефтяных остатков, а также получить дополнительное количество ценных нефтепродуктов из битуминозных песков, мировые запасы которых многократно превышают запасы нефти.

Данные о химическом составе и свойствах исходных и облагороженных бензиновых и дизельных фракций высокопарафинистых нефтей, а также о светлых фракциях, полученных при термолизе нефтяных остатков и битуминозных песков, и продуктах их последующей каталитической переработки являются основой для разработки и развития стратегии добычи и переработки альтернативных нефти источников углеводородов в Монголии.

На защиту выносятся следующие положения:

- зависимость качественных и количественных характеристик получаемых продуктов от природы используемого углеводородного сырья, условий проведения процесса, состава и свойств цеолитсодержащего катализатора;
- зависимость скорости коксообразования и качества получаемых топлив от количества вводимого водорода в реакционную смесь;
- экспериментальное доказательство возможности получения качественных нефтепродуктов из нефтяного остатка и природного битума сочетанием процессов термического и каталитического крекинга.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2009); IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (г. Томск, 2009); Международных научных студенческих конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2010 и 2011); III Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских ВУЗов» (г. Томск, 2010); XLVIII Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010» (г. Уфа, 2010); XIX International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-19» (Vienna, Austria, 2010); Азербайджанско-Российском симпозиуме с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (г. Баку, 2010); V Всероссийском смотре научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов ВУЗов РФ (г. Томск, 2011); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 2011); «The Actual Problems and Deciding Methods of Oil and Gas branch of Mongolia» the 17th annual conference «Oil and Gas – 2011» (Ulaanbaatar Mongolia, 2011); 6^{ой} Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2011); Общероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2012).

Работа выполнялась в рамках Программ научного сотрудничества между Институтом химии и химической технологии Монгольской Академии наук и Институтом химии нефти СО РАН в 2008-2011 гг. и 2011-2015 гг. и в соответствии с планом научно-исследовательских работ по Интеграционному проекту СО РАН № 50 «Разработка научных основ комплексной переработки поликомпонентных нефтенасыщенных песчаников и горючих сланцев Монголии на основе особенностей их состава и закономерностей химических превращений в условиях высокоэнергетических воздействий» (2009-2011 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в российских журналах, включенных в список ВАК, статья в химическом журнале Монгольской Академии наук, статья в Сборнике материалов по результатам выполнения Интеграционного проекта СО РАН, материалы 13 докладов на различных Международных и Всероссийских конференциях.

Достоверность результатов подтверждается использованием апробированных методик и комплекса современных физико-химических методов анализа (инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, газовая и жидкостная хроматографии, термопрограммированная десорбция аммиака), выполненных на сертифицированном оборудовании, взаимно подтверждающих и дополняющих друг друга, техническими возможностями и высокой чувствительностью используемой аппаратуры.

Личный вклад автора в работу состоял в общей формулировке ее цели и задач, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, написании и оформлении статей.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы, содержащего 151 библиографическую ссылку. Объем диссертации составляет 143 страницы, включая 26 таблиц, 16 рисунков и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных по современному состоянию вторичных процессов нефтепереработки, повышающих степень использования нефтяного сырья и качество получаемых продуктов. Представлены возможные способы увеличения глубины переработки высокопарафинистых нефтей и нефтяных остатков, в том числе с использованием цеолитсодержащих катализаторов, и механизмы каталитического превращения углеводородов различных классов в процессах риформинга и цеоформинга. Приведены сведения о запасах и месторасположении нефтяных ресурсов Монголии, уровнях добычи нефти за 2007-2010 гг. различными нефтяными компаниями. Перечислены нетрадиционные источники углеводородов и показана возможность получения из них качественных моторных топлив. В конце главы обозначена стоящая проблема и сформулированы задачи для ее решения.

Во второй главе приводится характеристика объектов и методов их исследования. Объектами исследования являлись нефти месторождений Тамсагбулаг (скважина 19-3), Зуунбаян (скважина 14-1) и Цагаан-Элс (скважина 14-15), а также битуминозный песок месторождения Баян-Эрхэт. Эти месторождения разрабатываются на территории Тамсагской и Восточно-Гобийской нефтеносных провинций Монголии. Согласно существующей технологической классификации и полученным данным, изучаемые нефти относятся к высокопарафинистым нефтям и к I классу малосернистых нефтей.

Каталитическому облагораживанию подвергали прямогонные бензиновые (н.к.-180 °С) и дизельные (180-360 °С) фракции, полученные ректификацией нефтей месторождений Тамсагбулаг, Зуунбаян и Цагаан-Элс в аппарате АРН-2, широкую фракцию н.к.-360 °С и светлые продукты термоллиза мазута > 360 °С из нефти Цагаан-Элс, а также светлые продукты термоллиза природного битума площади Баян-Эрхэт.

В таблице 1 приведены характеристики прямогонных бензиновых фракций нефтей различных месторождений Монголии.

Элементоалюмосиликаты (ЭАС) со структурой цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 80 получали гидротермальной кристаллизацией алюмокремнегелей при 175 °С в течение 4-6 сут. В качестве промотирующих элементов использовали Pb, Bi, Zr, Fe и Nb, которые вводили в цеолит непосредственно в процессе гидротермального синтеза. Концентрации оксидов свинца, висмута и ниобия в ЭАС составляли 0,5 % мас., а содержание оксидов циркония и железа по 2,5 % мас. Синтезированные ЭАС переводили в активную H-форму путем двукратного декатионирования 25%-ным водным раствором NH₄Cl при 90 °С в течение 2 ч с последующим высушиванием при 110 °С в течение 8 ч и прокаливанием на воздухе при 550 °С в течение 6 ч (содержание Na₂O в H-ВКЦ менее 0,02 %). Для приготовления катализаторов со связующим веществом (20 % мас.) получали катализаторную массу путем смешивания цеолита, псевдобемита (ПБ), воды и добавления азотной кислоты (0,1-0,15 моль/моль Al₂O₃) для пластификации. Полученную пластическую массу подвергали экструзионному формованию. Гранулы

катализаторов (диаметр 2 мм, длина 3-5 мм) сушили в течение 24 ч на воздухе и еще 12 ч в сушильном шкафу при 110 °С, а затем прокачивали при 550 °С в течение 6 ч.

Таблица 1. Характеристики прямогонных бензиновых фракций монгольских нефтей

Показатели	Месторождение		
	Тамсагбулаг	Зуунбаян	Цагаан-Элс
Содержание в нефти, % мас.	22,4	11,6	11,1
Плотность d_4^{20} , г/см ³	0,7865	0,7797	0,7595
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4177	1,4168	1,4138
Начало кипения, °С	35	40	64
Фракционный состав: выкипает при температурах, °С:			
10 % об.	70	72	95
50 % об.	125	127	134
90 % об.	169	175	177
Конец кипения, °С	180	180	180
Групповой УВ состав, % мас.			
н-парафины	37,1	42,5	46,2
изо-парафины	26,2	23,9	21,6
нафтены	31,2	28,3	25,4
арены	5,5	5,3	6,8
Октановое число (ИМ)	47	45	38

Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, на основании данных которых установлено, что все образцы имеет степень кристалличности более 90 % и относятся к структурному типу цеолита семейства пентасил. Тестирование кислотных свойств поверхности катализаторов проводили методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков. Основные характеристики используемых катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор (производитель)	$T_{\text{макс}}$ формы, °С		Концентрация, мкмоль/г			α , %
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}	
2,5 % Fe/АС (ИХН)	175	400	298	220	518	92
2,5 % Zr/АС (ИХН)	180	380	316	192	508	92
0,5 % Pb-2,5 % Zr/АС (ИХН)	155	405	374	242	616	91
0,5 % Bi-2,5 % Zr/АС (ИХН)	165	400	262	182	444	91
0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС (ИХН)	180	390	303	173	476	92
0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС/20 % ПБ (ИХН)	180	390	287	157	444	91
Цеолит типа β (ОАО «АЗК и ОС»)	170	350	516	217	733	86
ИК-30 (ОАО «НЗХК»)	165	350	271	163	434	90
СРА-100 (компания «Зюйд-Хеми»)	140	400	338	116	454	83

Примечание: T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно; α – степень кристалличности образца.

Цеолитные катализаторы, полученные в лабораторных и промышленных условиях, характеризуются наличием двух типов кислотных центров:

слабокислотных с температурами максимумов пиков ($T_{\text{макс}}$) в интервале 140-180 °С и сильнокислотных с $T_{\text{макс}}$ в диапазоне 350-405 °С, общее количество этих центров изменяется от 434 до 733 мкмоль/г (табл. 2). Добавление к образцу 0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС связующего вещества приводит к небольшому снижению концентрации кислотных центров обоих типов, при этом их сила не изменяется, о чем свидетельствуют одинаковые температуры максимумов пиков на термодесорбционных кривых.

Каталитическое облагораживание дистиллятных фракций нефтей проведено на проточных установках со стационарным слоем катализатора ($V_{\text{кат.}} = 5 \text{ см}^3$) в кварцевом или металлическом реакторе. Температуру процесса изменяли от 300 до 450 °С, объемную скорость подачи сырья – от 0,5 до 4 ч⁻¹ и давление – от 0,1 до 2,0 МПа. Состав исходного сырья и продуктов реакции определен методом ГЖХ.

Количество и природу коксовых отложений, образующихся на поверхности катализатора в процессе превращения бензинов, определяли методом дифференциально-термического анализа с использованием дериватографа Q-1500.

В третьей главе обсуждены результаты исследований превращения светлых фракций высокопарафинистых нефтей.

В таблице 3 представлены данные по изменению выхода и октановых чисел бензинов, полученных в процессе превращения прямогонных бензиновых фракций нефтей на различных цеолитсодержащих катализаторах при 360 °С и объемной скорости 2 ч⁻¹. Видно, что по своей активности катализаторы существенно отличаются друг от друга и наиболее эффективными образцами для получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций высокопарафинистых нефтей являются системы 2,5 % Fe/АС и 0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС. Они показали более высокую активность в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций по сравнению с промышленными отечественными (ИК-30, цеолит β) и зарубежными (СРА-100) цеолитсодержащими катализаторами. Поэтому при проведении дальнейших исследований по установлению оптимальных условий проведения этого процесса, а также в процессах переработки других видов углеводородного сырья использовались именно эти катализаторы, и в большей степени система 0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС как наиболее перспективная.

Таблица 3. Сравнительные данные эффективности действия цеолитных катализаторов в процессе превращения прямогонных бензиновых фракций нефтей

Месторождение	Катализатор	Выход бензина, %	Октановое число (ИМ)
Тамсагбулаг	2,5 % Fe/АС (ИХН СО РАН)	72	84
Зуунбаян		75	83
Тамсагбулаг	2,5 % Zr/АС (ИХН СО РАН)	86	80
	0,5 % Pb-2,5 % Zr/АС (ИХН СО РАН)	82	82
	0,5 % Bi-2,5 % Zr/АС (ИХН СО РАН)	87	80
	0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС (ИХН СО РАН)	73	88
Тамсагбулаг	цеолит типа β (ОАО «АЗК и ОС»)	95	70
	ИК-30 (ОАО «НЗХК»)	74	82
Зуунбаян		75	82
Тамсагбулаг	СРА-100 (компания «Зюйд-Хеми»)	80	83
Зуунбаян		79	82

В таблице 4 представлены групповой углеводородный состав, выход и октановые числа бензинов, полученных при превращении прямогонных фракций нефтей Монголии на Fe-содержащем цеолите. С повышением температуры реакции в образующихся жидких продуктах увеличивается концентрация ароматических углеводородов и уменьшается содержание n-, изо- и циклоалканов. При температуре процесса выше 340 °С в присутствии цеолитного катализатора получают бензины с октановым числом более 80 пунктов. При использовании в качестве сырья фракции Зуунбаянской нефти образуется немного больше высокооктанового бензина, чем в случае Тамсагбулагской нефти.

Таблица 4. Выход и групповой состав жидких продуктов превращения прямогонных бензиновых фракций Тамсагбулагской и Зуунбаянской нефтей на Fe-содержащем цеолите

	Концентрация, % мас.	Температура, °С					
		320	340	360	380	400	420
Тамсагбулаг	n-Алканы C ₃ -C ₄	5,9	5,2	5,0	4,2	3,0	2,6
	n-Алканы C ₅₊	10,1	8,5	7,7	6,4	6,0	6,4
	Алкены	0,9	0,7	0,9	0,8	0,8	0,7
	Изоалканы C ₅₊	39,8	36,8	36,4	34,2	33,2	34,4
	Нафтены C ₅₊	11,8	7,9	7,4	5,8	4,8	4,0
	Арены	23,1	32,3	37,9	40,8	43,6	42,6
	Выход бензина, %	90	86	72	63	60	53
	Октановое число	78	82	84	86	88	87
Зуунбаян	n-Алканы C ₃ -C ₄	5,5	5,1	5,5	6,1	4,8	3,9
	n-Алканы C ₅₊	9,6	9,1	8,5	8,1	6,9	6,8
	Алкены	0,9	1,2	1,0	1,1	0,9	0,8
	Изоалканы C ₅₊	41,5	36,7	34,6	33,4	31,3	29,5
	Нафтены C ₅₊	10,3	9,0	7,7	6,3	6,8	6,9
	Арены	24,5	30,9	35,8	38,7	43,4	45,5
	Выход бензина, %	90	88	75	65	62	52
	Октановое число	79	80	83	86	88	89

Таким образом, повышение температуры процесса приводит к уменьшению выхода жидких продуктов и увеличению образования газа, а октановое число бензинов, образующихся при температуре 400 °С и выше, достигает 87-89 пунктов.

Результаты исследования влияния объемной скорости подачи исходного сырья на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции Тамсагбулагской нефти на катализаторе 2,5 % Fe/AC приведены в таблице 5. Видно, что в катализатах содержится большое количество ароматических углеводородов, основными из которых являются толуол и ксилолы, в незначительном количестве содержатся бензол, этилбензол, кумол, мезитилен и другие алкилбензолы. С повышением объемной скорости подачи сырья в образующихся бензинах увеличивается доля n-алканов C₅₊ с одновременным уменьшением количества ароматических и изопарафиновых углеводородов C₅₊. Вследствие таких изменений в составе жидких продуктов с ростом объемной скорости подачи сырья уменьшается октановое число получаемых бензинов, а их выход растет. С уменьшением объемной скорости подачи сырья в составе ароматических углеводородов растет доля толуола, бензола и п-, м-ксилолов. Для получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций монгольских нефтей в присутствии Fe-содержащего цеолитного

Таблица 5. Влияние объемной скорости на состав жидких продуктов превращения бензиновой фракции на катализаторе 2,5 % Fe/AC (T = 360 °C)

Объемная скорость, ч ⁻¹	1	2	4	6
Концентрация, % мас.				
н-Алканы C ₃ -C ₄	7,3	5,0	4,1	3,6
н-Алканы C ₅₊	6,2	7,7	17,6	24,2
Алкены C ₃ -C ₄	0,7	0,9	1,4	1,9
Изоалканы C ₅₊	36,0	36,4	29,8	26,2
Нафтены C ₅₊	7,3	7,4	20,0	25,2
Арены	42,5	37,9	27,1	18,9
Выход катализата, %	67	72	87	95
Октановое число	91	84	80	68

катализатора процесс следует проводить в температурном интервале 360-400 °C и при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному снижению выхода получаемых бензинов за счет интенсификации реакций крекинга и образования большого количества газообразных углеводородов. При увеличении объемной

скорости наблюдается снижение октанового числа бензинов и рост их выхода за счет уменьшения степени превращения низкооктановых компонентов сырья.

На рисунке 1 представлены данные по изменению выхода газообразных и жидких продуктов превращения прямогонных бензиновых фракций Тамсагбулагской и Зуунбаянской нефтей на цеолитсодержащем катализаторе ИК-30, производимом в промышленном масштабе в ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» по лицензии Института катализа СО РАН, а также октановых чисел образующихся бензинов от температуры процесса. Видно, что при температуре реакции выше 340 °C на этом катализаторе образуются бензины с октановым числом выше 80 пунктов. При использовании в качестве сырья прямогонного бензина Тамсагбулагской нефти наблюдается более высокий выход высокооктановых бензинов по сравнению с переработкой той же фракции Зуунбаянской нефти.

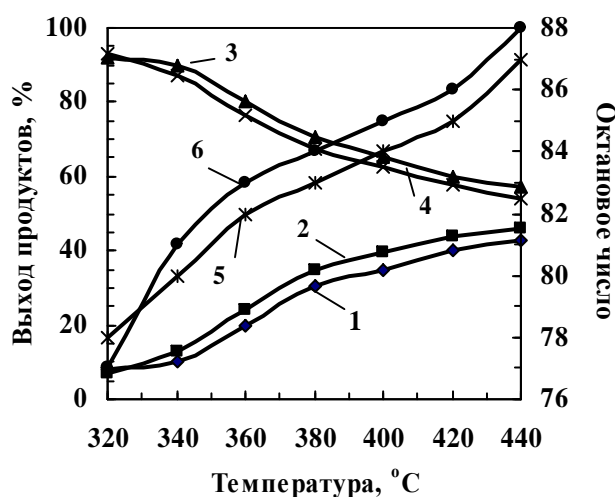


Рис. 1. Зависимость выхода газообразных (1, 2) и жидких (3, 4) продуктов превращения прямогонных бензиновых фракций Тамсагбулагской (1, 3, 5) и Зуунбаянской (2, 4, 6) нефтей на катализаторе ИК-30, а также октановых чисел (5, 6) бензинов от температуры процесса (W = 2 ч⁻¹).

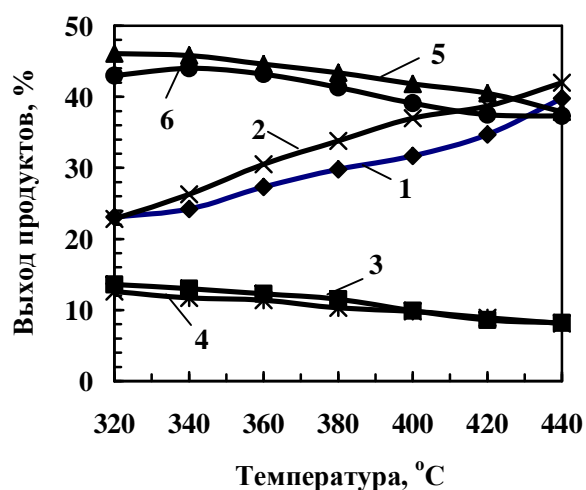


Рис. 2. Зависимость выхода ароматических углеводородов (1, 2), н-алканов (3, 4) и изоалканов (5, 6) от температуры процесса превращения прямогонных бензиновых фракций Тамсагбулагской (1, 3, 5) и Зуунбаянской (2, 4, 6) нефтей на катализаторе ИК-30 от температуры процесса (W = 2 ч⁻¹).

На рисунке 2 представлены данные по изменению выхода жидких продуктов превращения прямогонных фракций нефтей месторождений Монголии на катализаторе ИК-30 в зависимости от температуры. С повышением температуры реакции в образующихся бензинах увеличивается доля ароматических углеводородов с одновременным уменьшением количества представителей других классов углеводородов. Групповой углеводородный состав и октановые характеристики получаемых бензинов незначительно отличаются в зависимости от состава используемого исходного сырья.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полученный Fe-содержащий цеолитный катализатор по активности в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций высокопарафинистых нефтей не уступает промышленному катализатору ИК-30.

Детальные исследования влияния условий превращения прямогонной бензиновой фракции высокопарафинистой нефти месторождения Цагаан-Элс на выход, состав и качественные характеристики получаемых бензинов проведены на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC. В составе газообразных продуктов реакции преобладают алканы C₃-C₄ во всем исследуемом температурном интервале: содержание пропана с ростом температуры от 300 до 420 °С изменяется от 24,3 до 35,4 %, а изо- и н-бутанов – от 62,4 до 51,8 % (табл. 6). Повышение температуры процесса приводит к увеличению образования метана, этана и этилена, в то время как концентрация пропилена и изо- и н-пентанов уменьшается.

Таблица 6. Влияние температуры на состав газообразных продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Концентрация, мас. %	Температура, °С				
	300	330	360	390	420
Метан	0,1	0,1	0,2	0,6	1,3
Этан	0,1	0,4	0,6	1,5	3,0
Этилен	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0
Пропан	24,3	26,4	29,3	30,8	35,4
Пропилен	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1
Изобутан	33,2	32,1	31,2	30,8	28,7
Н-бутан	29,2	28,7	26,7	25,8	23,1
Изопентаны	6,5	6,1	6,0	5,3	4,3
Н-пентан	5,4	5,0	4,8	3,6	2,0
Алканы C ₁ -C ₂	0,2	0,6	0,8	2,1	4,3
Алканы C ₃ -C ₄	86,7	87,2	87,3	87,4	87,2
Алкены C ₂ -C ₃	1,1	1,1	1,2	1,6	2,1
Алканы C ₅	11,8	11,2	10,8	9,0	6,4

Из представленных в таблице 7 данных видно, что на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC при температуре 360 °С и выше образуются бензины с высоким октановым числом. Повышение температуры процесса приводит к увеличению в продуктах реакции концентрации ароматических углеводородов и снижению содержания нормальных алканов, при этом доля изо-алканов и нафтенов изменяется незначительно. Добавление к цеолиту связующего вещества несколько снижает его активность в облагораживании прямогонного бензина, что связано с разбавлением активного компонента катализатора оксидом алюминия. Тем не менее, можно отметить, что при температуре 360 °С образуется бензин с низким содержанием

ароматических углеводородов (31,7 %), в том числе бензола, и высокой концентрацией изоалканов (25,8 %), октановое число бензина составляет 81 пункт. Для повышения октанового числа получаемого катализатора следует поднять температуру процесса, но при этом происходит рост в нем доли ароматических углеводородов и значительное снижение выхода.

Таблица 7. Групповой углеводородный состав, выход и октановые числа бензинов, полученных в процессе превращения прямогонного бензина на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC, несодержащем и содержащем связующее вещество (20 % ПБ), при различной температуре ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

Концентрация, мас. %	Температура, °C					
	300	330	360	390	420	450
0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC						
Н-алканы	22,9	16,1	7,7	6,8	6,3	–
Изо-алканы	24,6	23,9	21,6	22,3	21,8	–
Алкены	13,6	9,2	7,1	6,3	5,8	–
Нафтены	25,3	25,4	23,9	23,0	21,3	–
Арены	13,7	25,5	39,8	41,5	44,9	–
Бензол	0,2	0,6	1,8	2,9	3,2	–
Выход бензина, %	94,5	84,0	73,1	62,7	57,6	–
Октановое число	67	78	86	89	91	–
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4162	1,4258	1,4390	1,4441	1,4480	–
0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC/20 % ПБ						
Н-алканы	–	–	11,7	9,4	6,7	2,7
Изо-алканы	–	–	25,8	25,2	22,9	20,6
Алкены	–	–	5,5	5,0	4,4	4,0
Нафтены	–	–	25,2	23,4	21,6	20,1
Ароматические углеводороды	–	–	31,7	37,0	44,5	52,6
Бензол	–	–	1,0	2,1	2,9	3,7
Выход бензина, %	–	–	68,8	58,3	52,0	48,5
Октановое число	–	–	81	85	90	93
Показатель преломления, n_D^{20}	–	–	1,4282	1,4386	1,4474	1,4526

Результаты изучения влияния условий проведения процесса на состав жидких продуктов превращения прямогонного бензина на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC представлены соответственно на рисунках 3 и 4. С ростом времени контакта наблюдается увеличение степени превращения компонентов исходного сырья, а в составе жидких продуктов реакции существенно увеличивается содержание ароматических углеводородов и снижается концентрация нормальных алканов, при этом количества изоалканов, нафтенов и алкенов изменяются незначительно (рис. 3). С уменьшением объемной скорости подачи сырья в составе ароматических углеводородов растут доли толуола, бензола и п-, м-ксилолов. При увеличении объемной скорости наблюдается снижение октанового числа бензинов и повышение их выхода в результате роста содержания низкооктановых компонентов исходного сырья. Повышение объемной скорости подачи сырья от 0,5 до 4,0 ч^{-1} приводит к увеличению выхода получаемого бензина на ~20 %.

Повышение давления в реакторе от 0,1 до 1,0 МПа при температуре процесса 360 °C способствует росту октанового числа получаемого на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC бензина с 86 до 89 пунктов, но при этом снижается его выход с 73,1 до

60,0 % (рис. 4). Дальнейший рост давления до 1,5-2,0 МПа не приводит к улучшению эксплуатационных показателей топлива, напротив, они несколько ухудшаются.

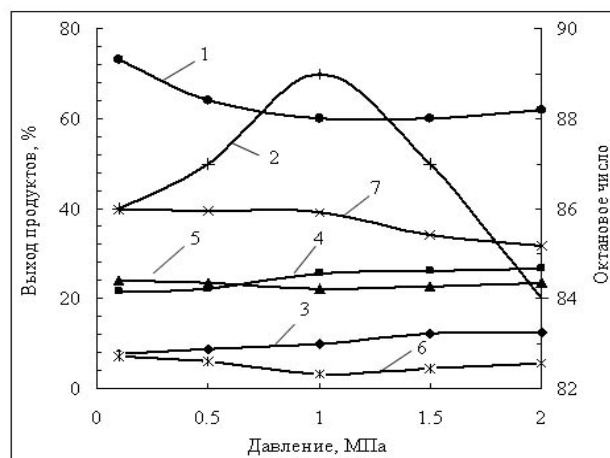
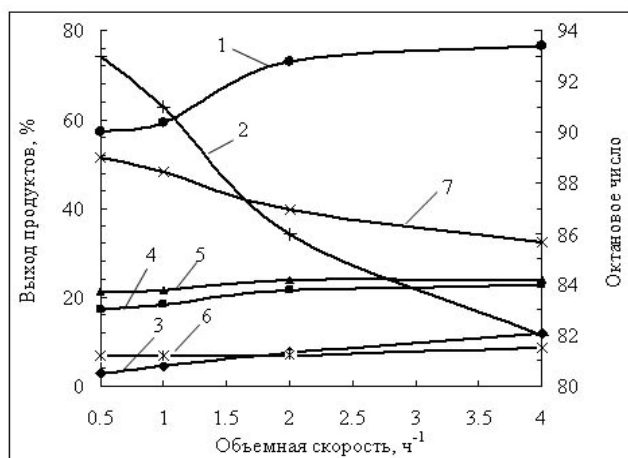


Рис. 3. Влияние объемной скорости подачи прямогонного бензина на выход (1), октановое число (2) и состав получаемого при его переработке на 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC катализата: алканы (3), изоалканы (4), циклоалканы (5), алкены (6) и арены (7) ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 0,1\text{ МПа}$).

Рис. 4. Влияние давления в реакторе на выход (1), октановое число (2) и состав получаемого при переработке прямогонного бензина на 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC катализата: алканы (3), изоалканы (4), циклоалканы (5), алкены (6) и арены (7) ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W = 2\text{ ч}^{-1}$).

Таким образом, условия проведения процесса – температура, давление и объемная скорость подачи сырья, оказывают существенное влияние на выход и качество образующихся бензинов.

Проведение процесса при дополнительной подаче в зону реакции водорода в количестве 0,5 л/ч незначительно изменяет состав получаемого бензина, причем повышение расхода водорода в 2 и 4 раза тоже не влияет на свойства образующихся бензинов (табл. 8). Поэтому представляло интерес исследовать влияние присутствия избытка водорода в реакционной зоне на скорость коксообразования и дезактивации катализатора. В таблице 9 приведены данные по составу и выходу бензинов, полученных при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти в отсутствие и присутствии водорода на катализаторах за 20 ч их непрерывной работы в одинаковых рабочих режимах, а также результаты термического определения содержания на катализаторе кокса.

Таблица 8. Показатели полученных на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC бензинов при различном расходе водорода ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W = 2\text{ ч}^{-1}$; $P = 0,1\text{ МПа}$)

Расход водорода, л/ч	–	0,5	1,0	2,0
Концентрация, мас. %				
Н-алканы	7,7	7,4	7,2	7,1
Изо-алканы	21,6	23,1	23,7	24,1
Алкены	7,1	6,4	7,0	6,6
Нафтены	23,9	26,8	26,4	26,6
Арены	39,8	36,4	35,7	35,6
Выход бензина, %	73,1	71,5	71,5	71,7
Октановое число	86	85	85	85

Сравнение результатов, приведенных в таблицах 8 и 9, показывает, что присутствие водорода в реакционной смеси способствует более стабильной работе катализатора, поскольку бензины, образующиеся в начале процесса и через 20 ч реакции, отличаются незначительно. Отсутствие же водорода в зоне реакции существенно сказывается на активности катализаторов и, следовательно, на качестве

получаемых на них бензинов. По-видимому, наличие водорода снижает интенсивность коксообразования, тем самым, продлевая срок службы катализатора. Данные термического анализа подтверждают это предположение: катализаторы, работающие при участии водорода, содержали несколько меньше кокса, чем образцы, на которых превращение прямогонного бензина проводилось без дополнительной подачи водорода (табл. 9). Возможно, в данном случае можно говорить об одновременном протекании процесса регенерации катализатора в ходе реакции за счет гидрирования образующихся ненасыщенных углеводородных соединений (олигомеров).

Таблица 9. Показатели бензинов, полученных в процессе превращения прямогонного бензина на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC, несодержащем и содержащем связующее вещество, за 20 ч работы ($T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W = 2\text{ ч}^{-1}$; $P = 0,1\text{ МПа}$)

Катализатор	0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC		0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC/20 % ПБ	
Расход водорода, л/ч	–	0,5	–	0,5
Концентрация, мас. %				
Н-алканы	11,3	8,6	11,1	11,2
Изо-алканы	24,7	24,9	26,6	25,8
Алкены	7,4	5,5	5,2	4,9
Нафтены	23,0	24,2	27,9	25,1
Арены:	33,7	36,9	29,3	33,0
бензол	1,4	1,4	0,7	1,1
толуол	9,1	9,2	5,6	7,9
алкилбензолы C ₈	11,4	13,6	10,5	11,5
алкилбензолы C ₉	6,8	7,4	7,8	7,5
алкилбензолы C ₁₀₊	4,9	5,3	4,7	5,1
Выход бензина, %	75,4	69,8	79,3	69,0
Октановое число	83	86	76	81
Количество кокса, % мас.	9,0	7,8	8,9	7,4

По своим эксплуатационным свойствам прямогонная дизельная фракция нефти месторождения Цагаан-Элс не соответствует требованиям ГОСТ на дизельные топлива, поэтому требуется ее дополнительное каталитическое облагораживание. Результаты исследования влияния температуры и давления на состав газообразных продуктов превращения этой фракции на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC представлены в таблице 10.

Таблица 10. Влияние температуры и давления на состав газообразных продуктов переработки дизельной фракции нефти на образце 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC ($W = 2\text{ ч}^{-1}$)

Давление, МПа	0,1			0,5	1,0
Температура, $^{\circ}\text{C}$	390	420	450	390	
Состав газообразных продуктов, % мас.					
Метан	0,6	0,9	3,2	0,8	1,3
Этан	0,6	0,9	2,6	10,4	19,2
Этилен	2,9	4,0	6,4	2,4	1,3
Пропан	24,6	36,3	42,6	30,5	40,8
Пропилен	1,3	2,6	4,1	3,2	2,0
Изобутан	23,4	17,2	15,9	21,1	11,3
Н-бутан	42,3	35,4	23,2	29,3	23,8
Н-пентан	4,3	2,8	1,9	2,4	0,3
Алканы C ₃ -C ₄	90,3	88,9	81,7	80,9	75,9

В составе газообразных продуктов реакции преобладают пропан и бутаны, суммарно составляющие от 90,3 до 75,9 %. Повышение температуры процесса приводит к образованию большего количества углеводородов C₁-C₃ и уменьшению выхода углеводородов C₄-C₅. С увеличением давления при температуре 390 °С содержание алканов C₁-C₃ в газе повышается, а доля алканов C₄-C₅ снижается, при этом уменьшается концентрация олефинов C₂-C₃.

Характеристики исходной дизельной фракции (180-360 °С) нефти Цагаан-Элс и продуктов ее переработки в присутствии катализатора 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC приведены в таблице 11. Каталитическая переработка прямогонной дизельной фракции приводит к улучшению ее низкотемпературных свойств, снижению вязкости и плотности, что, по-видимому, связано с изомеризацией парафинов.

Таблица 11. Характеристики исходной дизельной фракции нефти и продуктов ее переработки на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Давление, МПа		0,1		0,1	0,5	1,0
Температура, °С		420	450	390		
Показатели:	Сырье					
плотность d_4^{20} , г/см ³	0,8110	–	–	0,8008	0,8003	0,8015
показатель преломления, n_D^{20}	1,4522	1,4488	1,4492	1,4472	1,4488	1,4532
кинематическая вязкость при 20 °С, м ² /с (сСт)	5,16	–	–	2,12	2,08	2,22
температура помутнения, °С	15	– 4	– 18	0	– 4	4
температура застывания, °С	6	– 30	– 42	– 21	– 30	– 17
цетановый индекс	58	–	–	61	61	61

Таким образом, переработка прямогонной дизельной фракции высокопарафинистой нефти на Nb-Zr-содержащем цеолитном катализаторе при температуре 390-450 °С и давлении 0,1-0,5 МПа действительно приводит к образованию топлива с низкой температурой застывания и высоким цетановым индексом.

Широкую дистиллятную фракцию (н.к.-360 °С, содержание в нефти – 33,5 %) высокопарафинистой нефти месторождения Цагаан-Элс превращали на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC, затем полученный катализат ректификацией разделяли на бензиновую и дизельную фракции. Соотношения между количествами получаемого газа, бензина и дизельного топлива зависят от условий проведения каталитического процесса. Повышение температуры процесса превращения широкой фракции приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и уменьшению выхода катализата, в составе которого снижается доля бензиновой фракции и несколько повышается содержание дизельной фракции (рис. 5).

С ростом давления процесса от 0,1 до 1,0 МПа снижается выход газа и повышается выход катализата, в составе которого растет доля дизельной фракции и уменьшается количество бензина (рис. 6). В результате соотношение бензин/дизельное топливо в катализате несколько снижается, что является закономерным, поскольку исходное сырье содержит 64,0 % дизельной фракции.

В составе газообразных продуктов превращения широкой фракции нефти преобладают алканы C₃-C₄ во всем исследуемом температурном интервале: содержание пропана с ростом температуры от 300 до 420 °С изменяется от 19,2 до 38,1 % (табл. 12). Повышение температуры процесса приводит также к увеличению долей метана, этана и этилена, в то время как концентрации пропилена, бутанов и пентанов уменьшаются. Аналогичные зависимости изменения выходов газообразных продуктов наблюдаются и с повышением давления от 0,1 до 1,0 МПа при температуре

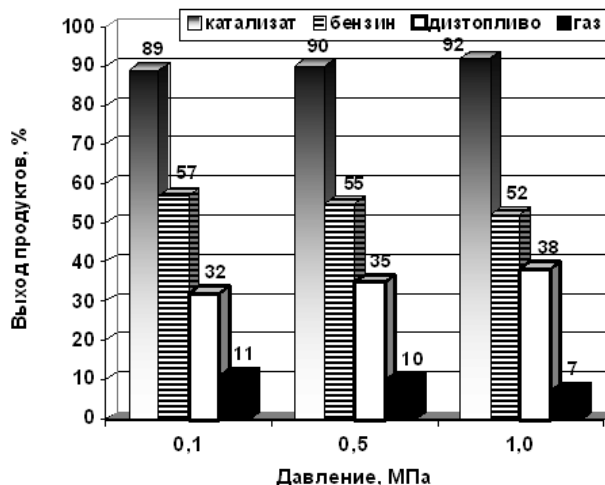
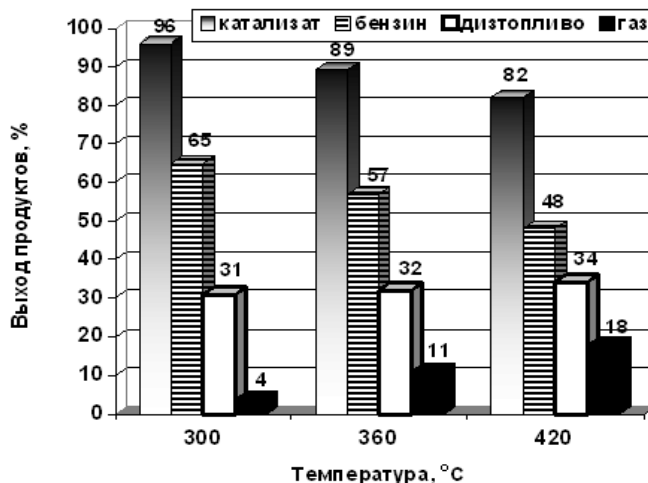


Рис. 5. Зависимость выхода катализата, бензина, дизельного топлива и газообразных продуктов от температуры на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$).

Рис. 6. Зависимость выхода катализата, бензина, дизельного топлива и газообразных продуктов от давления на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC ($T = 360 \text{ °C}$, $W = 2 \text{ ч}^{-1}$).

реакции 360 °C , причем концентрация пропана в газовой фазе при давлении $1,0 \text{ МПа}$ достигает $46,7 \%$. На исследуемом катализаторе при температуре $360\text{-}420 \text{ °C}$ и давлении $0,1\text{-}1,0 \text{ МПа}$ образуются бензины с октановым числом выше 90 пунктов при содержании в них ароматических углеводородов более 50% . С повышением температуры процесса увеличивается концентрация ароматических углеводородов в продуктах реакции и снижается содержание алкенов, n- и изоалканов, а доля нафтенов изменяется незначительно. В составе ароматических углеводородов преобладают алкилбензолы $C_7\text{-}C_9$, поэтому этот жидкий продукт может использоваться в качестве высокооктановой добавки к низкооктановым бензинам.

Таблица 12. Влияние температуры и давления на состав газообразных продуктов превращения широкой фракции нефти, а также на состав и октановое число бензинов (н.к- 180 °C), полученных при разгонке образующихся катализаторов

Температура, °C	300	360	420	360	
Давление, МПа	0,1			0,5	1,0
Состав газообразных продуктов, % мас.					
Алканы $C_1\text{-}C_2$	0,2	1,0	4,3	2,3	4,4
Алканы $C_3\text{-}C_4$	92,4	93,2	92,9	93,3	93,3
Пропан	19,2	27,7	38,1	36,5	46,7
Алкены $C_2\text{-}C_3$	1,3	1,2	1,5	0,6	0,3
Алканы C_5	6,1	4,6	1,3	3,8	2,0
Состав бензинов (% мас.) и их октановое число					
Н-алканы	34,5	7,1	2,0	10,5	10,1
Изоалканы	24,7	19,8	9,9	21,0	22,1
Алкены	24,6	4,3	1,4	4,4	4,1
Нафтены	10,6	11,0	8,7	10,0	11,4
Арены C_{6+}	5,6	57,8	78,0	54,1	52,3
Бензол	0,2	3,1	6,3	2,2	1,8
Алкилбензолы $C_7\text{-}C_9$	2,9	50,3	67,1	45,6	44,4
Арены $C_{10}\text{-}C_{12}$	2,5	4,4	4,6	6,3	6,1
Октановое число	63	96	104	96	94

Характеристики дизельных фракций, полученных при переработке широкой фракции нефти Цагаан-Элс на образце 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC при различной температуре, приведен в таблице 13. Видно, что переработка этого вида сырья приводит к существенному улучшению низкотемпературных показателей дизельной фракции, что свидетельствует о возможности получения дизельного топлива из нефтяного сырья широкого фракционного состава.

Таблица 13. Характеристики дизельных топлив, полученных при разгонке жидкого продукта переработки широкой фракции нефти при различной температуре

Температура, °С	300	360	420
Показатели дизельного топлива			
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,828	0,863	0,872
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,4534	1,4642	1,4716
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с (сСт)	4,5	4,3	4,2
Температура помутнения, °С	- 17	- 44	- 48
Температура застывания, °С	- 34	- 61	- 63
Цетановый индекс	53	41	39

Четвертая глава посвящена исследованию превращений светлых продуктов термолитического разложения нефтяного остатка и природного битума на цеолитсодержащем катализаторе. Термолитический разгон остатка выше 360 °С высокопарафинистой нефти месторождения Цагаан-Элс проводили в автоклавном реакторе при 450 °С в течение 60 мин при непрерывном перемешивании. От полученного жидкого продукта термолитического разложения отгоняли бензиновую и дизельную фракции, которые после общего анализа подвергали переработке с использованием каталитической системы 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC.

В составе газообразных продуктов превращения бензиновой фракции продукта термолитического разложения нефтяного остатка на этом катализаторе преобладают алканы C₃-C₄: содержание пропана с повышением температуры от 330 до 390 °С растет от 31,9 до 46,1 %, а бутанов падает от 53,7 до 42,8 % (табл. 14). Повышение температуры процесса приводит к увеличению долей метана, этана и этилена, в то время как

Таблица 14. Состав газообразных продуктов превращения крекинг-бензина из нефтяного остатка на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/AC при различной температуре

Концентрация, мас. %	Температура, °С		
	330	360	390
Метан	0,3	0,6	1,2
Этан	0,2	0,4	0,6
Этилен	0,3	0,5	0,6
Пропан	31,9	40,2	46,1
Пропилен	1,9	1,4	0,6
Изобутан	25,8	24,7	22,9
Н-бутан	27,9	22,9	19,9
Изопентаны	5,9	5,0	4,3
Н-пентан	5,8	4,3	3,8
Алканы C ₁ -C ₅	97,8	98,1	98,8
Алкены C ₂ -C ₃	2,2	1,9	1,2

концентрация пропилена уменьшается.

При температуре 360 °С и выше на указанном катализаторе образуются бензины с октановым числом 90-95 пунктов (табл. 15). Повышение температуры процесса приводит к увеличению концентрации аренов в продуктах реакции и снижению содержания нормальных алканов, а доли изо-алканов и нафтенов изменяются незначительно. Отметим, что при 330 °С образуется сравнительно много бензина (86 %), содержащего 28,5 % аренов, в том числе 0,9 % бензола, и 24,5 % изоалканов, октановое число бензина – 83 пункта. Для получения бензина с более высоким октановым числом следует ужесточить условия процесса, например, путем повышения температуры реакции, что

приведет к повышению октанового числа до 90 и более пунктов. Однако, при этом существенно возрастет концентрация ароматических углеводородов (более 43 %), в том числе бензола, в образующемся бензине и выход газов.

Таблица 15. Состав, выход и октановое число бензинов, образующихся на катализаторе при превращении бензиновой фракции продукта термоллиза нефтяного остатка, а также показатели бензина, образующегося при переработке дизельной фракции продукта термоллиза нефтяного остатка

Концентрация, мас. %	Бензин термоллиза мазута	Температура, °С			Бензин при переработке дизельной фракции
		330	360	390	
Н-алканы	45,1	23,4	13,9	6,4	2,6
Изоалканы	16,8	24,5	20,5	16,9	11,9
Алкены	3,9	2,6	2,3	2,5	2,2
Нафтены	15,6	16,9	15,1	14,5	7,6
Арены C ₆₊	15,0	28,5	43,2	53,9	74,1
Бензол	0,4	0,9	1,9	2,7	3,4
Октановое число	60	83	90	95	101
Выход бензина, %	–	86	72	68	25 % в катализате

Таким образом, варьируя температуру процесса, можно регулировать состав и качество целевого продукта, и подобрать условия, при которых с относительно высоким выходом получается бензин требуемого качества.

Характеристики исходной дизельной фракции нефти Цагаан-Элс и дизельных фракций, полученных во вторичных процессах переработки нефтяного остатка, приведены в таблице 16. Видно, что дизельная фракция, выделенная из продукта термоллиза нефтяного остатка, не соответствует качеству товарных дизельных топлив и поэтому требует последующего каталитического облагораживания, после проведения которого при 360 °С образуется топливо с низкими температурами помутнения и застывания.

Таблица 16. Характеристики исходной дизельной фракции (ДФ) нефти и дизельной фракции после термоллиза нефтяного остатка, а также жидкого продукта, полученного после каталитической переработки ДФ термоллиза и его отбензинивания

Показатели	Исходная ДФ нефти	ДФ термоллиза остатка	Катализат после отбензинивания
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,811	0,873	0,898
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,4522	1,4974	1,5320
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с (сСт)	5,1	4,6	5,0
Температура помутнения, °С	+ 15	+ 2	– 47
Температура застывания, °С	+ 6	– 6	– 58
Цетановый индекс	58	38	30

Бензиновая часть катализата, полученного при переработке дизельной фракции продукта термоллиза нефтяного остатка, характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов (74,1 %) и, как следствие, высоким октановым числом (табл. 15), что позволяет использовать ее как добавку к низкооктановым бензиновым фракциям, либо для выделения индивидуальных ароматических углеводородов.

Возможность использования катализа на цеолитах исследована на примере превращений светлых продуктов термолитического природного битума, содержащегося в количестве 15,8 % мас. в битуминозном песке площади Баян-Эрхэт. Светлые продукты термолитического битума для последующего каталитического облагораживания получали двумя способами. Первый способ – термолитический органического минерального комплекса (битуминозного песка) без предварительного выделения органической составляющей (при 500 °С в течение 120 мин). Выход жидкого продукта с водой составляет 12,0 %, газов – 1,2 %, твердого остатка – 86,8 %. Жидкий продукт обезвоживали (количество воды 7,4 %) и фракционировали с отделением бензиновой (н.к.-180 °С – выход 20,9 %) и дизельной (180-360 °С – выход 53,8 %) фракций, остаток составляет 17,8 %. Второй способ – термолитический органического материала, извлеченного из минеральной матрицы путем растворения в хлороформе, в автоклаве при 450 °С в течение 60 мин при непрерывном перемешивании. Выход продуктов термолитического битума составляет: газообразных – 15 %, жидких – 40 %, твердых – 45 %. Жидкий продукт термолитического разгоняли с отделением бензиновой (н.к.-180 °С – 50 %) и дизельной (180-360 °С – 45 %) фракций.

В таблице 17 приведены результаты превращения бензиновой фракции (н.к.-180 °С) продукта термолитического битуминозного песка, которая имела следующий состав (% мас.): н-алканы – 19,7; изоалканы – 22,8; циклоалканы – 17,6; алкены – 19,0; арены – 20,9; октановое число 68 пунктов.

Таблица 17. Показатели бензинов, полученных при превращении бензиновой фракции продукта термолитического битуминозного песка ($W = 2 \text{ ч}^{-1}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

Температура, °С	320	340	360	380	400	420	440
Концентрация, мас. %							
Алканы	20,4	19,2	17,7	9,2	7,7	6,1	4,2
Изоалканы	22,3	22,5	22,9	19,4	20,8	19,2	16,5
Алкены	18,0	15,6	14,9	11,7	11,1	5,3	1,5
Циклоалканы	19,1	20,4	20,6	17,3	13,2	15,6	11,9
Арены	20,3	22,4	24,0	42,4	47,3	53,9	66,0
Бензол	1,1	1,1	1,1	1,5	2,1	3,2	4,3
Выход бензина, %	99	98	97	94	87	77	54
Октановое число	68	69	70	85	88	92	102
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4324	1,4332	1,4338	1,4476	1,4592	1,4616	1,4682

Существенное превращение исходной бензиновой фракции на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС происходит при температуре 380 °С и выше, причем при 440 °С образуется катализат с октановым числом 102 пункта. С ростом температуры процесса в составе катализата увеличивается содержание ароматических углеводородов, в том числе бензола, и уменьшается концентрация н-алканов, алкенов и циклоалканов. Снижение доли низкооктановых компонентов и повышение концентрации аренов приводит к росту октанового числа бензина. Отметим, что исходная бензиновая фракция содержит большое количество олефиновых углеводородов, которые при температуре выше 380 °С активно превращаются, образуя, в конечном итоге, ароматические соединения и продукты уплотнения. При температурах 380-420 °С в присутствии цеолитного катализатора из бензиновой фракции продукта термолитического битуминозного песка образуются с выходом 94-77 % катализаты с октановым числом 85-92 пункта. При повышении температуры процесса до 440 °С наблюдается существенное снижение выхода целевого продукта и рост газообразования, что связано с интенсификацией процесса крекинга. Поэтому для получения высокооктанового бензина с относительно высоким выходом процесс

каталитического облагораживания этого продукта термолитза битума следует проводить в интервале температур 380-420 °С и объемной скорости 2 ч⁻¹.

Переработка дизельной фракции (180-360 °С) продукта термолитза битума на цеолитсодержащем катализаторе приводит к улучшению ее низкотемпературных показателей, снижению вязкости, повышению плотности и показателя преломления

Таблица 18. Характеристики ДФ (180-360 °С) после термообработки битуминозного песка и после каталитической переработки и отбензинивания

Показатели	Исходная ДФ	ДФ после переработки
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,860	0,872
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с (сСт)	2,5	2,3
Температура помутнения, °С	- 8	- 21
Температура застывания, °С	- 20	- 37
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,4732	1,4820
Цетановый индекс	42	38
Выход фракции, %	-	90

(табл. 18). Отмечается повышение плотности образующейся дизельной фракции по сравнению с исходным сырьем, что объясняется образованием большего количества ароматических углеводородов и подтверждается ростом показателя преломления.

Бензиновая фракция (н.к.-180 °С), выделенная из катализата переработки дизельной фракции продукта термолитза битуминозного

песка, содержит 7,6 % алканов; 20,3 % изопарафинов; 13,9 % нафтенов; 9,1 % алкенов; 49,1 % ароматических углеводородов, и имеет октановое число 88 пунктов. Таким образом, при каталитической переработке дизельной фракции продукта термолитза битуминозного песка происходит частичный крекинг углеводородного сырья с образованием высокооктанового бензина.

Результаты исследования превращения бензиновой фракции (н.к.-180 °С) продукта термолитза битума, выделенного из битуминозного песка способом II, на катализаторе 0,5 % Nb-2,5 % Zr/АС при различных температурах приведены на рисунке 7. Составы исходных бензиновых фракций, полученных способами I и II,

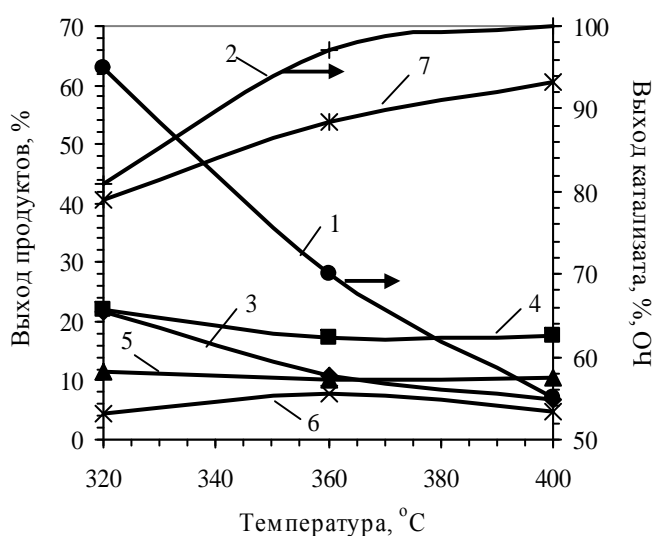


Рис. 7. Влияние температуры процесса превращения бензиновой фракции продукта термолитза битуминозного песка на выход (1), октановое число (ОЧ) (2) и состав катализата: алканы (3), изоалканы (4), циклоалканы (5), алкены (6) и арены (7) (W = 2 ч⁻¹, P = 0,1 МПа).

существенно различаются и, прежде всего, по содержанию в них ароматических углеводородов (20,9 и 38,3 %, соответственно) и олефинов (19,0 и 4,1 %, соответственно), что определяет различие в свойствах получаемых в итоге бензинов. Использование в качестве сырья бензиновой фракции, полученной способом II, позволяет уже при температуре 360 °С получить бензин с октановым числом 97 пунктов из сырья с октановым числом 79. Превращение сырья I при этой же температуре только начинается, а бензин с близким составом и октановым числом образуется при температуре выше 420 °С (табл. 17). При 400 °С существенно снижается

выход целевого продукта и растет его октановое число за счет повышения доли ароматических углеводородов, т.е. наблюдаются те же закономерности, что и в случае сырья I, но при более низкой температуре процесса. Склонность термолизатов типа II к активным превращениям при пониженной температуре и к образованию бензинов с повышенными октановыми числами по сравнению с продуктами термообработки битуминозного песка по способу I, несомненно, обусловлена большим содержанием в первых реакционно-способных непредельных углеводородов. Поэтому можно заключить, что состав исходного сырья (способ его получения) оказывает существенное влияние на показатели продуктов облагораживания бензинов термолиза природного битума.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перспективности использования ниобийцирконийалюмосиликатного катализатора структурного типа ZSM-5 в процессах облагораживания светлых продуктов (бензиновой и дизельной фракций), полученных при термообработке нефтяного остатка и природного битума. Вовлечение в термическую и каталитическую переработку остатков тяжелых высокопарафинистых нефтей и битуминозных песков позволяет получить дополнительное количество качественных нефтепродуктов, являющихся базовыми компонентами моторных топлив.

ВЫВОДЫ

1. Исследован состав, физико-химические и эксплуатационные свойства прямогонных бензиновых и дизельных фракций высокопарафинистых нефтей месторождений Монголии и продуктов их переработки с использованием цеолитсодержащих катализаторов.
2. Установлено, что выход и качественные показатели образующихся бензинов, зависят от: 1) условий проведения процесса (температура реакции, объемная скорость подачи сырья, давление); 2) происхождения облагораживаемой бензиновой фракции; 3) состава используемого катализатора.
3. Определены оптимальные условия получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций высокопарафинистых нефтей Монголии в присутствии цеолитсодержащего катализатора: температура 360 °С, объемная скорость 2 ч⁻¹ и давление 0,1 МПа. Повышение температуры выше 360 °С приводит к интенсификации реакций крекинга и образованию большого количества побочного продукта – газообразных углеводородов. При увеличении объемной скорости более 2 ч⁻¹ снижается октановое число образующихся бензинов и повышается их выход за счет роста в составе доли низкооктановых компонентов исходного сырья. Повышение давления способствует росту октанового числа получаемого бензина, но при этом снижается его выход.
4. Показано, что дополнительная подача водорода в реакционную смесь не существенно влияет на состав и свойства образующихся бензинов, но способствует более стабильной работе катализатора, снижая коксообразование на 10-15 %. Добавка связующего вещества к цеолиту снижает его кислотность, приводя к интенсификации протекания реакций изомеризации и снижению скорости образования высококонденсированных соединений – предшественников кокса.
5. Установлено, что получаемый при переработке прямогонных дизельных фракций высокопарафинистых нефтей на цеолитсодержащем катализаторе жидкий продукт характеризуется хорошими низкотемпературными показателями, и может быть использован как низкозастывающий компонент товарных дизельных топлив.

6. Показано, что из нефтяной фракции широкого углеводородного состава (н.к.-360 °С) на цеолитсодержащем катализаторе при температуре 360-420 °С и давлении 0,1-1,0 МПа образуется жидкий продукт, при ректификации которого получают высокооктановый бензин и дизельное топливо.
7. Установлено, что природа и состав исходного углеводородсодержащего сырья оказывают существенное влияние на свойства продуктов его облагораживания и определяют условия проведения процесса. При использовании в качестве исходного сырья бензиновых и дизельных фракций продуктов термолитического разложения нефтяного остатка и природного битума высокооктановые и низкозастывающие компоненты моторных топлив образуются на элементоалюмосиликатных катализаторах структурного типа ZSM-5 при более жестких условиях процесса, чем в случае топливных дистиллятов нефти.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. А.В. Восмерику и сотрудникам лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, а также д.х.н., профессору А.К. Головки и сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований и ценные советы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Восмериков А.В., Улзий Б., Барбашин Я.Е., Коробицына Л.Л., Туяа М., Восмерикова Л.Н. Превращение прямогонной бензиновой фракции высокопарафинистой нефти на цеолитном катализаторе // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 2. – С.154-160.
2. Улзий Б., Барбашин Я.Е., Короткова Э.Ф., Вагин А.И., Восмериков А.В. Получение моторных топлив из высокопарафинистой нефти в присутствии цеолитсодержащего катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 11. – С. 11-15.
3. Улзий Б., Восмериков А.В., Туяа М., Барбашин Я.Е. Получение высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции нефти Монголии на цеолитсодержащем катализаторе // Сборник материалов по результатам исследований, выполненных в рамках Интеграционных проектов СО РАН и МАН «Нефти, природные битумы, горючие сланцы, бурые угли Монголии и способы их переработки». Улан-Батор, Монголия. – 2010 – С. 65-72.
4. Ulzii B., Vosmerikov A.V., Barbashin Ya.E., Tuuya M. Upgrading a fraction of high paraffin gasoline over an elementoalumosilicate catalysts // Mongolian Journal of chemistry. – 2010. – Vol. 11(37). – P. 85-87.
5. Улзий Б., Величкина Л.М., Восмериков А.В., Короткова Э.Ф., Туяа М., Ширчин Б. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций нефтей Монголии на Fe-содержащем цеолитном катализаторе // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск. – 2009. – С. 679-682.
6. Улзий Б., Восмериков А.В. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций нефтей Монголии на цеолитсодержащем катализаторе // Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». Томск. – 2009. – С. 548-551.
7. Улзий Б. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции высокопарафинистой нефти на цеолитсодержащем катализаторе // Материалы Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск. – 2010. – С. 36.

8. **Улзий Б.**, Восмери́ков А.В. Цеолитный катализатор для получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций нефти // Сборник докладов III Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских ВУЗов». Томск. – 2010. – С. 260-262.
9. **Улзий Б.**, Восмери́ков А.В., Барбашин Я.Е., Туяа М. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти на Nb-Zr-содержащем цеолитном катализаторе // Материалы XLVIII Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010». Уфа. – 2010. – С. 185-186.
10. Korobitsyna L.L., **Ulzii B.**, Vosmerikov A.V. Special features of methanol conversion over zeolites with a high silica modulus // Abstract XIX International Conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-19». Vienna, Austria. – 2010. – P. 274-275.
11. Vosmerikov A.V., **Ulzii B.**, Barbashin Ya.E., Tuaya M. Upgrading of low-octane gasoline over elementoalumosilicate catalyst // Материалы Азербайджанско–Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». Баку. – 2010. – С. 167.
12. **Улзий Б.**, Барбашин Я.Е., Восмери́ков А.В. Облагораживание светлых продуктов термолитза нефтяного остатка на цеолитном катализаторе // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск. – 2011. – С. 7.
13. **Улзий Б.** Получение моторных топлив из широкой фракции высокопарафинистой нефти в присутствии цеолитсодержащего катализатора // V Всероссийский смотр научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов вузов РФ. Томск. – 2011. – С. 310-312.
14. **Улзий Б.**, Восмери́ков А.В., Барбашин Я.Е., Короткова Э.Ф., Вагин А.И. Получение моторных топлив из широкой фракции тяжелой нефти на цеолитсодержащем катализаторе // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». Иркутск. – 2011. – С. 108-110.
15. **Улзий Б.**, Барбашин Я.Е., Короткова Э.Ф., Вагин А.И., Восмери́ков А.В., Туяа М. Исследование возможности получения высокооктанового бензина из высокопарафинистого нефтяного остатка на цеолитсодержащем катализаторе // «The Actual Problems and Deciding Methods of Oil and Gas branch of Mongolia» the 17th annual conference «Oil and Gas – 2011». Ulaanbaatar Mongolia. – 2011. – P. 109-111.
16. **Улзий Б.**, Восмери́ков А.В., Барбашин Я.Е., Юркин Н.А. Облагораживание светлых продуктов термолитза нефтяного остатка на цеолитсодержащем катализаторе // Тезисы докладов 6^{ой} Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород. – 2011. – С. 137-138.
17. **Улзий Б.**, Барбашин Я.Е., Величкина Л.М., Восмери́ков А.В. Изучение продуктов уплотнения, образующихся на железосодержащем цеолите в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти // Материалы Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета Томского государственного университета. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск. – 2012. С. 290-291.