

НАФТОХІМІЯ

УДК 661.715.21

КАТАЛІТИЧНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНУ НА ЦЕОЛІТІ ЦВМ + 2 % Zn

©Мацяк О.М., Шевчук В.У., Абаджев С.С.*, Грушак В.Т., Бабяк Л.В., 2000
Державний університет “Львівська політехніка”, кафедра хімічної
технології переробки нафти та газу, * кафедра аналітичної хімії

Досліджено перетворення прямогонного бензину на висококремнеземистому цеоліті ЦВМ+2 % Zn. Встановлено, що на вказаному каталізаторі алкани та циклоалкани вихідної бензинової фракції перетворюються з утворенням ароматичних вуглеводнів, внаслідок чого зростає октанове число одержаних каталізаторів. Вивчено вплив температури та об'ємної швидкості на вихід та склад продуктів.

The conversion of straight-run gasoline over high-silica zeolite ZVM+2%Zn was studied. It was established that alkanes and cycloalkanes of hydrocarbons. The result was the octane number increase. The effect of temperature and space velocity on the products yield and composition of temperature and space velocity on the products yield and composition was examined.

У зв'язку з тенденцією до скорочення виробництва етильованих бензинів важливого значення набуває розробка альтернативних способів підвищення октанового числа низькоякісних бензинових фракцій. Останнє можливе внаслідок перетворення вказаних бензинів шляхом ізомеризації та риформінгу. Названі процеси відбуваються в середовищі водневмісного газу з застосуванням каталізаторів, які містять благородні метали. В останні роки розробляються процеси одержання високооктанових бензинів без використання водневмісного газу з застосуванням висококремнеземистих цеолітів.

Метою роботи було дослідження перетворення бензинів прямої перегонки, які містять значну кількість n-алканів, внаслідок чого мають низькі октанові числа, на цеолітах типу пентасил.

Для досліджень використовували прямогонний бензин АТ “НПК “Галичина” (м. Дрогобич), характеристика якого наведена в табл. 1.

Каталізатором служив висококремнеземистий цеоліт марки ЦВМ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$), модифікований 2 % мас. цинку, який як зв'язуюче містить 30 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проведені раніше дослідження показали, що цей каталізатор проявляє достатньо високу активність у перетворенні газоподібних алканів та алкенів в ароматичні вуглеводні [1, 2].

Досліди проводили на установці проточного типу в умовах, за яких забезпечується режим, близький до режиму ідеального ізотермічного реактора. Методика експериментів описана в [3].

Характеристика прямогонного бензину АТ "НПК Галичина"

Показник	Значення
Густина, кг/м ³	722
Фракційний склад, °С:	
п.к.	40
10 %	66
50 %	122
90 %	175
к.к.	200
Груповий вуглеводневий склад, % мас.:	
арени	10,1
алкани	68,6
циклоалкани	21,3
алкени	0,1
Октанове число (за розрахунковим методом)	51,2
Вміст сірки, % мас.	0,2

Каталітичне перетворення прямогонного бензину на вищевказаному каталізаторі вивчалось в інтервалі температур 450-550 °С та об'ємних швидкостей 3-12 год⁻¹. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Продуктами перетворення прямогонного бензину є рідкий каталізатор та газоподібні продукти. До складу каталізатору входять ароматичні вуглеводні C₆-C₁₂, алкани C₅-C₁₁ (нормальної та ізобудови), циклоалкани, незначна кількість алкенів. Газоподібні продукти містять алкани C₁-C₄, алкени C₂-C₄, водень.

Як видно з наведених даних, в області досліджуваних температур і об'ємних швидкостей вихід рідкого каталізатору змінюється в широких межах (49,9-91,6 % мас.) і суттєво залежить від основних чинників – температури та об'ємної швидкості. З підвищенням температури і зменшенням об'ємної швидкості вихід каталізатору зменшується. Відповідно вихід газоподібних продуктів зростає.

Вказані чинники впливають на склад рідкого каталізатору та газоподібних продуктів. З підвищенням температури і зменшенням об'ємної швидкості в каталізаторі зростає вміст ароматичних вуглеводнів і зменшується вміст алканів та циклоалканів. Причому алкани представлені переважно вуглеводнями ізобудови. Якщо у вихідному бензині співвідношення н-алкани:і-алкани=1:1,2, то в одержаних каталізатах воно становить 1:7-8. Треба відзначити, що в каталізаторі вміст бензолу незначний і не перевищує 1 %.

Отже, на каталізаторі ЦВМ + 2 % мас. Zn компоненти вихідної сировини алкани та циклоалкани перетворюються в ароматичні вуглеводні та газоподібні продукти. За невисокого ступеня перетворення алканів (~20 %) з них в основному утворюються газоподібні продукти, частка перетворення в арени незначна (~7 %). Масове співвідношення кількості утворених газоподібних продуктів та аренів становить 8,4:1. Це дає підставу вважати, що первинними реакціями алканів на вказаному каталізаторі є крекінг і, ймовірно, дегідрування з подальшою циклізацією циклоалканів.

Перетворення прямогонного бензину на катализаторі ЦВМ + 2 % мас. Zл

Температура, °С	Об'ємна швидкість, год ⁻¹	Вихід катализату, % мас.	Октанове число катализату	Груповий вуглеводневий склад катализату, % мас.			Склад газоподібних продуктів, % об.								
				Арени	Алкани	Цикло-алкани	Алкени	Н ₂	СН ₄	С ₂ H ₆	С ₂ H ₄	С ₃ H ₈	С ₃ H ₆	С ₄ H ₁₀	С ₄ H ₈
450	3	62,7	73,3	33,4	38,4	26,4	1,8	36,5	2,3	2,4	4,7	35,3	5,9	12,6	0,3
450	6	73,9	63,9	20,5	49,9	27,8	1,6	23,4	1,9	2,1	8,8	33,0	13,1	16,5	1,2
450	12	91,6	54,3	12,1	63,1	23,3	1,5	26,3	1,1	1,3	14,9	21,9	24,2	9,0	1,4
500	3	54,9	76,4	43,0	35,1	19,6	2,3	43,6	4,6	3,4	5,2	25,0	6,9	11,3	—
500	6	68,2	72,7	28,0	47,1	22,7	2,2	24,7	3,6	3,2	9,2	31,3	12,4	14,9	0,7
500	12	83,8	63,3	18,3	54,2	25,4	2,1	23,8	1,8	2,2	15,2	23,7	22,3	10,0	1,0
550	3	49,9	82,5	56,1	21,4	20,1	2,4	34,0	10,1	5,4	9,3	26,0	7,7	7,5	—
550	6	57,4	77,7	43,6	33,5	20,9	2,0	31,8	6,8	4,3	10,2	24,6	10,5	11,1	0,7

Очевидно, первинними реакціями циклоalkanів також є крекінг і дегідрування з утворенням алкенів та циклоалкенів. Газоподібні та рідкі алкени, що утворились внаслідок крекінгу та дегідрування алканів і циклоalkanів, перетворюються в арени. У зв'язку з цим зі збільшенням часу перебування сировини в зоні реакції зростає частка вихідних алканів та циклоalkanів, що перетворюються в арени. Швидкість перетворення циклоalkanів менша, ніж алканів. Однак, частка реакцій ароматизації вища.

Треба відзначити, що під час перетворення прямогонного бензину на вищевказаному катализаторі відбувається його знесірчення, причому сірка виділяється у вигляді сірководню. Внаслідок цього одержані рідкі катализати містять в 1,5-2 рази менше сіркових сполук, ніж вихідна сировина.

Отже, каталітичним перетворенням прямогонного бензину на цеоліті ЦВМ + 2 % мас. Zn одержано катализати з вищим, порівняно з вихідною сировиною, вмістом ароматичних вуглеводнів та ізосполук, які характеризуються вищими октановими числами. На підставі виходу катализату та октанового числа оптимальними умовами процесу є температура 550 °С та об'ємна швидкість подачі сировини 6 год⁻¹. Одержаний в цих умовах катализат містить 43,6 % мас. ароматичних вуглеводнів та 29,9 % мас. ізосполук і має октанове число 78, вміст сіркових сполук у ньому – 0,13 % мас.

1. Шевчук В.У., Абаджев С.С., Дзих И.П., Крупей Т.И., Мацяк А.М., Бабяк Л.В. Новые пути получения непредельных и ароматических углеводородов из природного, попутного и нефтезаводских газов. // *Материалы совещ.-конф. ВУЗов нефтегазового профиля по проблемам глубокой переработки нефти. ЦНИИТЭнефтехим. М. 1990. С. 66-72.* 2. I.P. Dzikh, O.M. Matsyak, L.V. Babiak, S.S. Abadjiev, V.U. Shevchuk. "Aromatization of propane, butane and their mixture in microreactor and pilot plant. The thesis of Second European Congress of Catalysis "EUROPACAT-II", Maastricht (Netherlands). 1995. P. 792-795. 3. Абаджев С., Бабяк Л., Мацяк М., Грущак В., Братичак М. "Каталітичне перетворення бензинів на цеолітах ZSM-5. // *Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1998. N 342. С. 106.*

УДК 541.128:542.943.7

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ПІРОЛІЗ МЕТАНУ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ АЦЕТИЛЕНУ

© Олена Шищак, Сергій Абаджев*, Василь Шевчук, 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу, * кафедра аналітичної хімії

У роботі запропонована математична модель процесу високотемпературного піролізу метану в адіабатичних умовах. За допомогою розробленої моделі здійснений розрахунок процесу в інтервалі температур 1550...2500 К. Показано, що вихід і концентрація ацетилену в газах піролізу зростає порівняно з оксидативним піролізом метану.

Mathematical model of methane high-temperature pyrolysis under adiabatic conditions is suggested. The process calculation in the range of