

УДК 665.656.6

Джацаев А. М.

студент магистратуры

2 курса Института нефти и газа

*Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени академика М.Д. Миллионщикова*

Россия, г. Грозный

Ахмадова Х.Х., профессор, д.т.н.

профессор кафедры «Химическая технология нефти и газа»

*Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени академика М.Д. Миллионщикова*

Россия, г. Грозный

ПРОЦЕСС АРОМАТИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: СЫРЬЕ, ПРОДУКТЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Аннотация: В статье показано, что актуальность увеличения производства ароматических углеводородов, преимущественно из альтернативных видов сырья, в настоящее время несомненна и имеет тенденцию к повышению. Авторами статьи установлено, что процесс ароматизации легких алканов является перспективным процессом получения ароматических углеводородов, и что новый этап в исследовании превращения низших парафинов в ароматические углеводороды связан с применением цеолитов, особенно семейства пентасил, модифицированных разными металлами. В статье рассматриваются пилотные и промышленные технологии процесса ароматизации легкого углеводородного сырья.

Ключевые слова: алканы, ароматизация, ароматические углеводороды, сырье, альтернативное сырье, катализаторы, пентасилы, модифицирование.

THE PROCESS OF FLAVORING LOW MOLECULAR WEIGHT HYDROCARBONS: RAW MATERIALS, PRODUCTS, CATALYSTS AND TECHNOLOGIES

Annotation: The article shows that the relevance of an increase in the production of aromatic hydrocarbons, mainly from alternative types of raw materials, is currently undeniable and tend to increase. The authors of the article found that the process of flavoring light alkanes is a promising process of obtaining aromatic hydrocarbons, and that the new stage in the study of the transformation of lower paraffins into aromatic hydrocarbons is associated with the use of zeolites, especially the pentasil family, modified by different metals. The article discusses the pilot and industrial technologies of the process of flavoring light hydrocarbon raw materials.

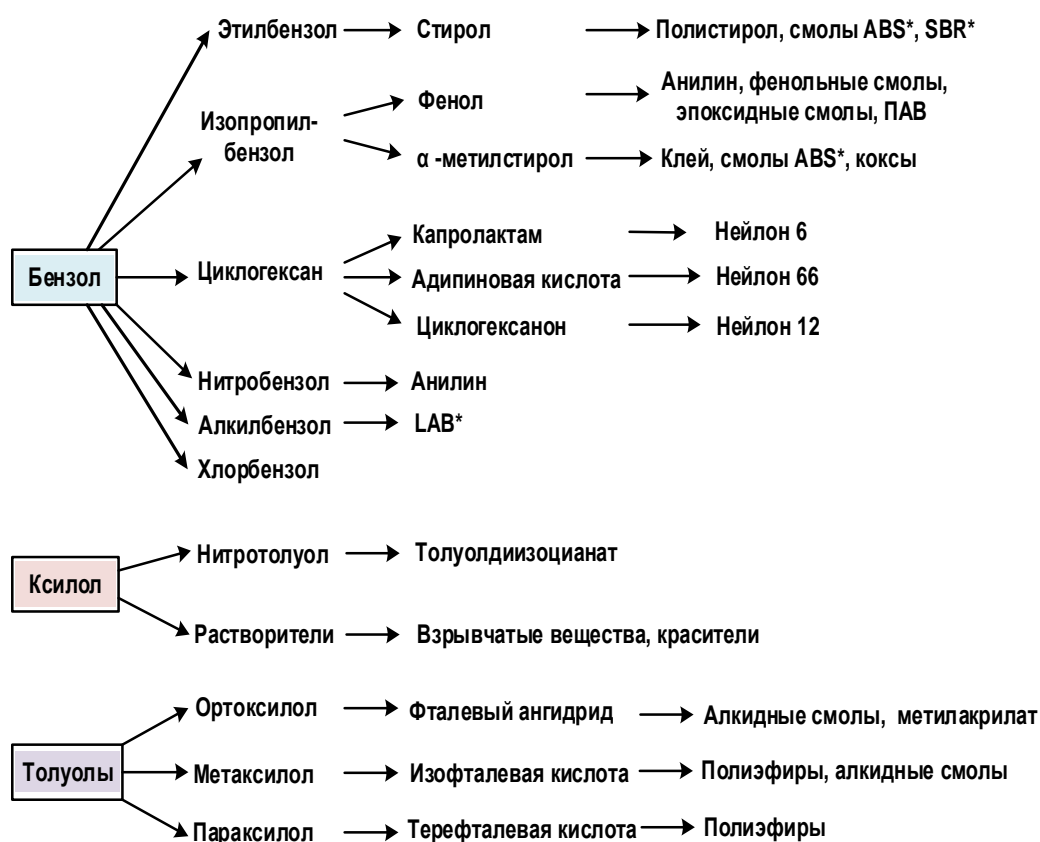
Keywords: alkanes, flavoring, aromatic hydrocarbons, raw materials, alternative raw materials, catalysts, pentasils, modification.

Общие сведения о процессе ароматизации

Процесс ароматизации нефти представляет собой химическую переработку нефти или нефтепродуктов или других видов сырья с целью получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола и др., имеющих замкнутое циклическое строение.

Ароматические углеводороды – это важнейшие продукты в промышленности основного органического синтеза. Эти углеводороды находят широкое применение в производстве пластических масс, пластификаторов, синтетических смол, волокон, поверхностно-активных

веществ, фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов, красителей, антиокислителей и т.д. Наибольшее применение из ароматических углеводородов находят легкие углеводороды – бензол, толуол и ксилолы [1]. Ароматические углеводороды также используются в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Увеличение их производства в настоящее время приобретает большое значение в связи с тенденцией отказа от применения токсичных антидетонаторов. Наличие достаточных ресурсов ароматических углеводородов является одним из важнейших условий успешного развития многих отраслей промышленности.



ABS* - акрилонитрил, бутадиен, стирол SBR*-Бутадиен-стирольный каучук LAB*- линейный алкилбензол

Рисунок 1. Основные направления переработки ароматических углеводородов

Соответственно увеличение производства ароматических углеводородов в настоящее время является актуальной задачей. Мировая структура производства ароматических соединений за последние 20 лет

претерпела изменения: производство бензола уменьшилось на 8 %, а выпуск ксилолов возрос почти на 10 %, что объясняется увеличением потребности в *m*-ксилоле – сырье для производства многих полимерных материалов и химических волокон.

Наиболее востребованным из ароматических углеводородов является бензол. Производственные мощности бензола сконцентрированы в США (31% от мировых мощностей) и Западной Европе (27 %), Россия производит лишь 3% от мирового объема. Большинство новых предприятий по выпуску бензола сосредоточено на Ближнем Востоке, где рост мощностей составляет около 12 % в год.

Основное производство бензола в России приходится на Приволжский федеральный округ. По итогам 2023 года на данный округ приходится 61,0% отечественного производства, что составляет 801 тыс. тонн. Второе место занимает Сибирский ФО - 19,1%, объемом 251 тыс. тонн. В совокупности на данные федеральные округа приходится 80,1% российского объема производства бензола (1 млн. т). Ведущими субъектами-производителями на рынке бензола являются: Республика Татарстан, Республика Башкортостан и Нижегородская область. Отечественное производство бензола по состоянию на 2023 г. составляет -1313 тыс. т в год.

Основными процессами получения нефтехимического бензола остаются риформинг с последующей экстракцией бензола из риформата, деметилирование толуола, извлечение из пироконденсата этиленовых установок и процесс дегидроциклизации [1].

Одной из новых технологий является технология получения бензола из фенольной фракции термического гидродеоксилирования. Этот процесс позволит получать дополнительные объемы бензола из дешевого фенольного сырья. Фенольная фракция может быть выделена из каменноугольной смолы коксования и в нефтехимических процессах. Бензол, полученный из фенольной фракции, будет приносить коксохимическому производству значительную прибыль [1].

В России потребность в бензоле гораздо выше, чем в других ароматических соединениях. Спрос на бензол и пароксилол растет быстрее, чем на менее потребляемые смесийные ксилолы и толуол. При этом переработка пароксилола и толуола на сегодняшний день в России практически отсутствует. В мировой структуре наблюдается рост выпуска ксилолов почти на 10 %, что объясняется увеличением потребности в пароксилоле – сырье для производства многих полимерных материалов и химических волокон. Современные производства ароматических углеводородов в основном базируются на переработке жидких углеводородов нефти в процессах каталитического риформинга и пиролиза [2].

Альтернативное сырье

Наилучшим сырьем, с точки зрения содержания бензола, является пиролизный бензин и сырой бензол, получаемый в процессе коксования углей. Постоянно изменяющаяся сырьевая база нефтехимической отрасли России приводит к значительному дефициту традиционных углеводородов.

Соответственно, возрастает актуальность проблемы замены нефти в процессах получения ароматических углеводородов на альтернативные источники сырья.

Ресурсов сырья для их производства имеется в достаточном количестве: это углеводородные газы, получаемые на газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих заводах, заводах стабилизации газового конденсата и т.д. Кроме того, вовлекаются альтернативные источники сырья: природные и попутные нефтяные газы, уголь и горючие сланцы, из которых получают низшие олефины, арены и другие ценные продукты.

В институте НХС им. А.Н. Топчиева РАН установлена возможность использования этанола для получения ароматических углеводородов. Из

биоэтанола, изменяя направление синтеза, можно получать углеводороды и этиленового и ароматического ряда.

В состав этих газов входят низкомолекулярные углеводороды (алканы и олефины C_3-C_4), которые являются доступным, дешевым, ценным и перспективным сырьем для производства ароматических углеводородов [3].

Особый интерес представляет одностадийный синтез ароматических углеводородов из газообразных парафинов и олефинов (рис.2) [2,4,5].

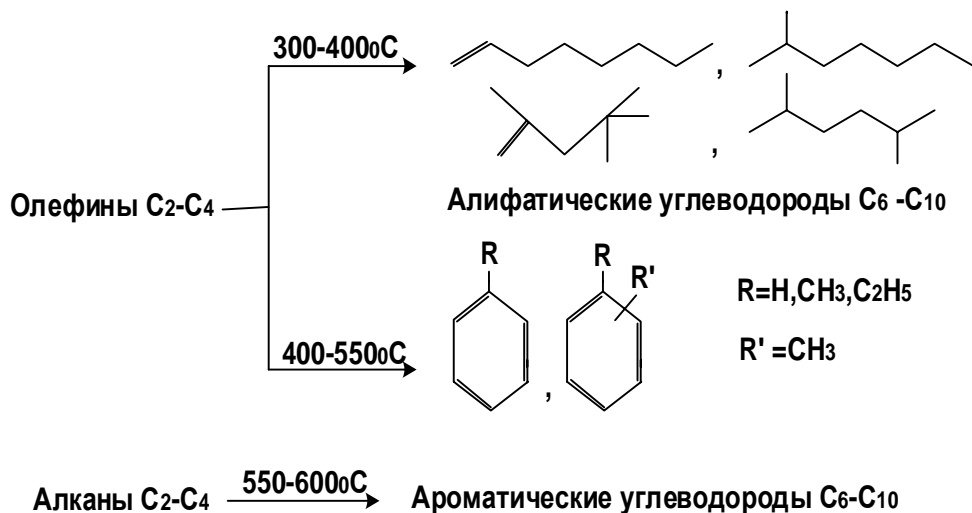


Рисунок 2. Схема превращений олефинов и алканов C_2-C_4 на пентасилсодержащих катализаторах

Катализаторы ароматизации низкомолекулярных углеводородов

Исследования ароматизации низкомолекулярных углеводородов C_2-C_4 давно проводятся во многих мировых научных центрах, в том числе и России [2].

Первые сообщения о каталитическом превращении низкомолекулярных парафинов в ароматические углеводороды появились в первой половине 1970-х годов [6]. Первоначально для превращения легких алканов использовали бифункциональные нанесенные металлические катализаторы риформинга, обладающие дегидрирующей активностью и нанесенные на носители разных типов (например, оксид алюминия) [3,6,7].

Так, ароматизация этана может происходить на катализаторах M/Al_2O_3 , где M – Pt, Pd, Ru, Rh, Ir [6,8].

Алюмоплатиновые катализаторы проявили заметную активность в реакциях ароматизации пропана [9,10], бутанов [11] и пентана [9].

Ароматические углеводороды из n -бутана были получены также в присутствии оксидов Mo, W, Cr, V и Mn, нанесенных на Al_2O_3 [3]. Процессы ароматизации низших парафинов на цеолитных катализаторах подробно рассмотрены в обзорах [8,9]. Задача эффективного использования углеводородных газов стимулировала поиск новых катализаторов, среди которых особое место занимали цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы.

Применение цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов в ароматизации низкомолекулярных парафинов и олефинов C_2 - C_4

Новый этап в исследовании превращения низших парафинов с числом углеродных атомов меньше шести в ароматические углеводороды связан с применением цеолитов семейства пентасил. Это преимущественно цеолиты ZSM-5, ZSM-11 и их отечественные аналоги – цеолиты марок ЦВК, ЦВМ, ЦВН и другие.

Особенно они интенсивно стали развиваться после разработки методов синтеза высококремнеземных цеолитов семейства пентасил. Это цеолиты ZSM-5, ZSM-11 и их отечественные аналоги – цеолиты марок ЦВК, ЦВМ, ЦВН и другие [4].

Цеолиты семейства пентасил имеют необычную структуру. Основу их каркаса составляют пятичленные кольца, образованные преимущественно кремний-кислородными тетраэдрами. Величина атомного отношения кремния и алюминия в пентасилах составляет от 15 до нескольких сот [2].

Пористая структура пентасила ZSM-5 включает как прямые, так и синусоидальные каналы.

Одной из важнейших особенностью каталитического действия пентасилов является их способность к превращению низкомолекулярных углеводородов в более высокомолекулярные соединения:

Цеолиты семейства пентасил в декатионированной форме способны ароматизировать насыщенные углеводороды даже в отсутствие дегидрирующих компонентов. Для повышения каталитической активности пентасилсодержащих цеолитов применяют модифицирование их различными металлами, что существенно повышает конверсию парафинов и селективность по ароматическим углеводородам. Для модификации цеолитных катализаторов используют такие металлы, как Zn, Sn, Pb, Mo, Ga, Pt [11]. Кроме того, существуют данные о применении цеолита типа ЦВМ модифицированного нанопорошками циркония и молибдена в процессе ароматизации природного газа [12].

Автором работы [13] проведены систематические исследования превращений низкомолекулярных парафинов и олефинов в присутствии пентасилсодержащих катализаторов типа ЦВК, ЦВМ и ЦВН. Также этим автором приведены разработанные им способы синтеза пентасилсодержащих катализаторов путем одновременного введения двух модификаторов методом смешения малорастворимой соли цинка (фторида цинка и фосфида цинка) с цеолитом перед стадией грануляции. Эти методы позволили автору исследования [13] получить активные, селективные и стабильные катализаторы процессов ароматизации низкомолекулярных углеводородов C₂-C₄.

Автором работы [13] было установлено, что на активность и селективность процессов ароматизации низкомолекулярных углеводородов влияет способ введения модификаторов в цеолит. Для увеличения селективности ароматизации, применяют химическое и термическое модифицирование пентасилов.

Химическое модифицирование заключается в ведении в цеолитную матрицу ионов металлов, а термическое – высокотемпературную обработку

декатионированных и металлосодержащих пентасилов воздухом или водяным паром, что дает возможность регулировать соотношение протонных и апротонных центров на поверхности и селективность превращения исходных алканов по различным направлениям [13].

Особенность каталитического действия модифицированных цеолитсодержащих катализаторов семейства пентасил в реакции ароматизация алканов C₂-C₅

Ароматизация низкомолекулярных олефин- и парафинсодержащих фракций C₂-C₄ на пентасилсодержащих катализаторах осуществляется при температурах 450-550⁰С, объемной скорости подачи сырья 720 ч⁻¹ по следующей схеме:



Газообразные парафины C₂-C₄ при температурах выше 500⁰С подвергаются ароматизации и крекингу. Из олефинов C₂-C₄ в зависимости от условий проведения реакции можно получить или смесь концентрата ароматических углеводородов: бензол, толуол и ксилолы или смесь алифатических углеводородов C₆-C₁₀.

В качестве модифицирующих добавок применяют различные металлы. Наибольший положительный эффект дает модифицирование пентасилов цинком, галлием и платиной [11-13].

В результате изучения закономерностей ароматизации низших алканов на пентасилах, модифицированных цинком, было установлено, что оптимальная концентрация промотора при ароматизации этана составляет приблизительно 5,0 % мас, а для пропана и бутанов – 1,5-2,0 % мас.

Введение даже 0,5 % галлия заметно ускоряет реакцию ароматизации этана и пропана и повышает выход ароматических углеводородов в 1,3 -1,5 раза по сравнению с цеолитом в H-форме [12].

Сопоставление активности катализаторов с различным соотношением галлия и платины показало, что в результате введения в Pt-содержащий пентасил даже 0,1 % галлия выход ароматики заметно увеличился, при этом конверсия этана увеличивалась в 1,5 раза, а селективность не изменялась. На образцах, содержащих 0,5-2,0% галлия выход ароматики составил около 30 % при селективности 62-64 %.

Спектральные исследования цеолитов показало, что в результате модифицирования пентасилов никелем, кобальтом, цинком или галлием формируются новые апротонные кислотные центры. Сила этих центров зависит от природы введенного катиона.

На Zn -содержащих цеолитах семейства пентасила из алканов $C_3—C_4$ образуются ароматические углеводороды состава $C_6—C_{10+}$ [21], при этом наиболее ценными продуктами являются углеводороды $C_6—C_8$.

В работе [14] проведены исследования по направленному изменению состава продуктов ароматизации смеси пропана и бутанов (соотношение 2.5:1) на Zn-пентасиле путем введения добавок олова и свинца.

При увеличении содержания свинца или олова в ZnZSM5 селективность образования ароматических углеводородов сохраняется достаточно высокой, хотя их выход незначительно снижается. Выход ароматических углеводородов состава C_{10+} уменьшается более чем в 3 раза, а выход метана на модифицированных пентасилах колеблется в пределах от 10 до 16 мас. %.

В результате модифицирования в продуктах ароматизации преобладают бензол, толуол и ксилолы. Таким образом, в работе [14] найдена оптимальная концентрация добавки ($Sn/Zn = 0,15$, $Pb/Zn = 0,1$), позволяющая снизить выход конденсированных ароматических углеводородов (нафталина и его производных) в 2—4 раза.

Главным эффектом модифицирования пентасила оловом и свинцом является значительное снижение выхода нафтеновых углеводородов. Наиболее эффективен Pb-содержащий катализатор. При модифицировании пентасила данными металлами содержание нафтеновых углеводородов уменьшилось в три раза [15].

Пилотные и промышленные технологии процесса ароматизации легкого углеводородного сырья

Технология переработки легких парафинов в ароматические углеводороды разработана фирмами British Petroleum и UOP в 1984 году [7].

Процесс VP-UOP *Cyclar* представляет собой единственную в настоящее время промышленно реализованную технологию переработки пропана и бутана в нефтехимические марки бензола, толуола и ксилолов [7].

Первая промышленная установка *Cyclar* с псевдоожиженным слоем цеолитсодержащего катализатора была пущена в промышленную эксплуатацию в 2003 году в Саудовской Аравии. Этот технологический процесс является сложным и дорогостоящим, так как из-за быстро возникающего вследствие дезактивации катализатора падения выхода ароматических углеводородов, на установке для поддержания непрерывного каталитического процесса организована система рециркуляции и регенерации катализатора.

Российскими разработками технологии переработки легких парафинов в ароматические углеводороды в разное время были процесс «Алканар» (разработчик НПО «Грознефтехим»), процесс «Алифар» (разработчик НПО «Леннефтехим»), процесс ароматизации ООО «САПР-Нефтехим». Все они пока не пошли дальше стадии пилотных испытаний.

В России сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и ОАО «НИПИгазпереработка» разработан процесс ароматизации «Аркон» в неподвижном слое катализатора. Этот процесс прошел стадию

опытно-промышленных испытаний на комплексе опытных экспериментальных установок ОАО «НИПИГазпереработка» по технологии однопроходной ароматизации пропан-бутановой фракции.

Процесс «Аркон» – это одностадийный каталитический процесс получения смеси ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, нафталиновые углеводороды) из лёгкого углеводородного сырья, представляющего собой углеводороды C_1 - C_5 различного происхождения и широкого компонентного состава. Этот процесс можно реализовывать на малогабаритных установках, расположенных непосредственно на месторождениях, а также он применим к использованию на НПЗ для конверсии производственных углеводородных газов – этан-пропановой фракции.

Литература

1. Пастернак Е. Рынок ароматических соединений: состояние и перспективы// The Chemical Journal/ Октябрь-ноябрь 2005. – .60-63.
2. Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2008, т. LI. - №4. - С.15-21.
3. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасил // Успехи химии. Т.59. вып. 9. - 1990. – С.1522-1539.
4. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Итоги науки и техники. //Кинетика. Катализ. -1990. – т.23. - С.3-90.
5. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физикохимические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия АН Сер. химич. - 1993. - №6. - С.1018-1028.

6. Брагин О.В., Преображенский А.В., Либерман А.Л. Дегидроциклотримеризация этана в бензол //Известия АН СССР. Сер. химич. - 1974. - №7.- С.1670- 1675.

7. Терентьев А.И. Создание технологии получения катализаторов на основе элементоалюмосиликатов структурного типа ZSM-5 для процессов переработки углеводородов различного происхождения. Дис. канд. техн. наук: 1.4.12. Нефтехимия. - 2022. - 179 с.

8. Васина Т.В., Преображенский А.В., Энгельс Э. и др. Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск. 1978. 291с.

9. Брагин О.В., Васина Т.В., Исаков Я.И. и др. Ароматизация этана на металцеолитных катализаторах // Известия АН СССР. Сер. хим. - 1983. - №9. - С.2002-2008.

10. Усов Ю.Н., Кувшинова Н.И., Болотов И.М. Конверсия пропана в присутствии алюмоплатинового катализатора риформинга //Известия вузов. Сер. Нефть и газ, 1975, №2.Т.18. - С.59-61.

11. Восмеригов, А. В. Превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах: автореф. дис. ... д-ра химических наук. Институт химии нефти СО РАН, Томск, 2009, 316 с.

12. Ганбарова, Е. А. Превращение природного газа на высококремнеземном цеолите типа ЦВМ, модифицированном нанопорошками циркония и молибдена / Kimya problemləri // Е. А. Ганбарова, Т.А. Алиев, 2015. - № 4. – С. 388-398.

13.Каратун О.Н. Получение концентрата ароматических углеводородов и высокооктановых компонентов моторных топлив из низкомолекулярных углеводородов в присутствии пентасилсодержащих катализаторов. дис. д.техн. наук. Уфа.2001 специальность 05.17.07.

14. Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. Ароматизация смеси алканов C₃—C₄ на Zn-пентасиле, модифицированном

оловом и свинцом // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2011.- № 3.- С.572-573.

15. Бубнов С. А. Катализаторы ароматизации низших алканов //XI Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Россия молодая». 16-19 апреля 2019г.