

ГИДРОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПИРОКОНДЕНСАТА ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2022 г. Э. А. Гусейнова^{1,*}, Р. А. Исмаилова², Р. Дж. Ибадова¹

¹ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, AZ1010 Азербайджан

² НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, AZ1010 Азербайджан

*E-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2021 г.

После доработки 2 января 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Представлены результаты исследования процесса гидростабилизации конденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии промышленного никель-хромового катализатора при температуре 80–120°C, подаче водорода 0.3–0.8 м³/л, длительности процесса 30–120 мин. Показано, что выход гидростабилизированного пироконденсата растет с увеличением содержания водорода, степень гидрирования имеет ярко выраженную температурную зависимость при низком соотношении водорода к сырью; с повышением последнего температурная зависимость нивелируется. На основе детального исследования показателей фракционного и компонентного состава гидростабилизированного пироконденсата выявлены существенные различия по селективности катализатора в зависимости от условий реакции. Установлено, что низкая температура процесса и высокое соотношение водород : сырье способствуют интенсивному образованию ароматических углеводородов (при 100°C, подаче H₂ равной 0.8 м³/л выход составил 82 мас. %), тогда как в условиях повышенных температур и низкого содержания водорода интенсивность образования смещается в сторону изопарафинов (при 120°C, H₂ 0.5 м³/л выход составил 32 мас. %). Высказано мнение о возможном механизме гидрирования, обеспечивающем селективность никель-хромового катализатора в рассматриваемом процессе. Показатели фракционного, углеводородного составов и октановых чисел полученных дистиллятов в исследуемых условиях, позволяют предложить их для использования в качестве компонентов моторных топлив.

Ключевые слова: гидростабилизация, пироконденсат, никель-хромовый катализатор, ароматические углеводороды (АрУ), изопарафиновые углеводороды, степень гидрирования, фракционный состав

DOI: 10.31857/S0028242122050057, **EDN:** JDKGPT

В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность во всем мире стоит на пороге коренных технологических изменений. Развитие альтернативных источников энергии и, как следствие, уменьшение спроса на традиционное топливо из не возобновляемого углеводородного сырья с постоянно растущим ужесточением требований к нему, заставляет нефтепереработку пересмотреть технологический цикл. В сложившихся условиях наиболее перспективным направлением является техническое перевооружение производства в направлении выпуска высоколиквидной нефтехимической

продукции, такой как этилен, пропилен, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) и пр.

Согласно базовому сценарию (Reference Technology Scenario, RTS) [1] Международного энергетического агентства, спрос нефтехимии на нефтяное сырье к 2050 г. увеличится на 50% по сравнению с 2017 г., или на 6 млн. барр/день в абсолютном выражении, и достигнет 18 млн барр/день. При этом доля нефтехимии в структуре мирового спроса на нефть увеличится с 12% в 2017 г. до 16–26% (по разным прогнозам) в 2050 г. В этой связи, для поступатель-

ного развития и обеспечения растущего спроса на нефть, ведущими мировыми производителями уже предприняты усилия по наращиванию мощностей производства основного нефтехимического сырья – низкомолекулярных олефинов C_2 – C_4 .

На сегодняшний день крупнотоннажный процесс пиролиза обеспечивает потребности нефтехимии не только в этилене и пропилене, но и в бутенах, бутадиене, циклопентадиене, бензоле, толуоле, ксилолах и др. Существующие мощности установок для проведения пиролиза в мире составляют 113.0 млн т/год по этилену или почти 100% мирового производства и 38.6 млн т/год по пропилену, или более 67% мирового производства (остальные 30% производства пропилена приходятся на каталитический крекинг, около 3% мирового производства пропилен получают из побочных газов нефтеперерабатывающих заводов, а именно из газов процессов замедленного коксования и висбрекинга) [2]. Достаточно привести в пример всемирно известное в производстве полимерной продукции предприятие «Uz-Kog Gas Chemical», которое имеет производственную годовую мощность по полиэтилену 387 тыс. т, по полипропилену – 83 тыс. т, при этом образуется также более 109 тыс. т пиролизного конденсата [3].

Пироконденсат относится к нецелевым жидким продуктам высокотемпературного пиролиза нефтяного сырья, образующимся в значительном количестве: пиролиз углеводородных газов сопровождается образованием 3–10% жидких продуктов, при использовании бензинов – 20–30%, а при использовании газойля – 40–45% [4]. Суммарный мировой объем производства смолы пиролиза превышает 16 млн т. Состав жидких продуктов высокотемпературного пиролиза предопределяется исходным сырьем и условиями проведения процесса.

Жидким продуктам пиролиза – пироконденсатам, присущи определенные преимущества по сравнению с прочим углеводородным сырьем – в них отсутствуют серо-, азот-, кислородсодержащие соединения и тяжелые металлы. Переработка такого сырья не требует сложного технологического оборудования для его предварительной подготовки. А это является немаловажным фактором при разработке технологических схем. Возможность переработки пироконденсатов в высокооктановые компоненты автомобильного бензина, индивидуальные

ароматические углеводороды и пр. рассматривается в широко известной литературе [4–10]. Однако ввиду того, что отношение к пироконденсату, исторически было сформировано как к побочному продукту, чаще всего он не находит квалифицированного применения и используется в зависимости от потребностей нефтехимического комплекса в качестве добавки к сырью при производстве углеродной сажи, кокса, битума, нефтеполимерных смол, суперпластификаторов бетона, компонента мазута и пр. [11–17]. Следует отметить, что более 50% смолы пиролиза, богатой полициклическими ароматическими углеводородами, утилизируются прямо на производстве без дополнительной переработки, что представляет серьезную угрозу для окружающей среды.

На современном этапе развития нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса, когда главной задачей является максимальное вовлечение углеводородного сырья с целью получения высококачественных продуктов, проблема эффективной переработки пироконденсата является как никогда важной исследовательской задачей. Как свидетельствуют публикации последних 10–15 лет [18–22], наибольшее внимание привлекает переработка, а точнее гидростабилизация фракции, выкипающей при 70–170 (200)°С – пироконденсата. Первая стадия гидрогенизации пироконденсата – его гидрирование при невысоких температурах в присутствии катализаторов, содержащих Pd, Ni, Pt др.; вторая стадия – полное гидрирование оставшихся непредельных углеводородов или высокотемпературная гидрогенизация с образованием в результате крекинга легких газообразных углеводородов и деалкилирование алкилбензолов в бензол [23, 24]. Обеспечение максимально возможной эффективности именно первой стадии позволят последующие стадии проводить в более мягких условиях с высокими показателями для очистки и выделения при необходимости товарного бензола, поэтому характер работ в данном направлении ориентирован именно на подбор наиболее селективного катализатора.

В плане экономической доступности и широкого применения в процессах, протекающих по окислительно-восстановительному механизму, в том числе с участием водорода, наиболее привлекательными являются никельсодержащие катали-

заторы. Известны результаты успешного применения двухступенчатого гидрирования нафталиновой фракции в присутствии никель-молибденового и никель-кисельгурового катализатора [25].

Нами ранее были проведены исследования, посвященные гидрированию пироконденсата в присутствии промышленного никель-кисельгурового катализатора [27]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при длительности процесса 60 мин и температуре 100°C степень гидрирования непредельных углеводородов достигает 94.9%, а полученный гидрогенизат является концентратом ароматических углеводородов C₇-C₈ (содержание 60.1 об. %).

В продолжение исследований гидростабилизации конденсата пиролиза прямогонного бензина, в рамках настоящей работы проведены комплексные исследования физико-химических свойств, фракционного, группового углеводородного состава образцов пироконденсата, подвергнутых гидростабилизации в присутствии промышленного никель-хромового катализатора. Никель-хромовый катализатор давно и успешно применяется в промышленности как катализатор метанирования, гидрирования альдегидов, оксосинтеза бензола и пр. [26], однако, в литературе отсутствуют данные о его активности в процессе гидростабилизации пироконденсата. Тот факт, что исследования проводятся именно в присутствии промышленного никель-хромового катализатора, ранее не используемого в данном процессе, продиктован рациональным подходом: в случае проявления высокой активности это позволит расширить сферу его потенциального крупномасштабного использования без затрачивания дополнительных ресурсов на разработку технологии его приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора был использован промышленный никель-хромовый катализатор (ТУ ОСТ 113-03-4001-90; массовая доля: никеля в нем – не менее 48 мас. %, оксида хрома – не менее 27 мас. %). Сырьем служил конденсат пиролиза прямогонного бензина, выкипающий в пределах Н.к.–200°C, полученный на установке ЭП-300 завода «Этилен-пропилен» ПО «Азербикмья», SOCAR, Азербайджан, г. Сумгаит. Ха-

рактеристика прямогонного бензина: плотность 0.705 г/см³; групповой углеводородный состав (мас. %): *n*-парафины – 32.6, изопарафины – 36.4, нафтены – 24.6, ароматические углеводороды – 6.1, непредельные углеводороды – 0.3.

Компонентный и количественный углеводородный, а также групповой состав исходного бензина, смолы пиролиза и получаемых в ходе гидростабилизации продуктов проводили хроматографическим методом на аппарате Хроматек «Кристалл 5000.1». Условия проведения анализа: размеры капиллярной колонки 0.25x100 м; температура испарителя 250°C, термостата 35–200°C; режим программирования; детектор 220°C. Определение углеводородов по ГОСТу 52714-2007; физико-химические свойства по СТБ-1276-2001, ASTM 6730.6729.

Процесс гидростабилизации проводили при атмосферном давлении на лабораторной установке с реактором барботажного типа, в интервале температур 80–120°C, при продолжительности процесса 30–120 мин, количестве подаваемого водорода 0.3–0.8 м³/л, объеме катализатора равном 15 см³. Перед проведением исследований катализатор был предварительно прогрет до 200°C и активирован в токе водорода в течение 2 ч. Для проверки воспроизводимости результатов каждый единичный эксперимент повторяли 5 раз. Статистическая обработка экспериментальных данных показала их удовлетворительную воспроизводимую. Ошибка эксперимента не превышала 5%.

Степень гидрирования С_{гидр} рассчитывали на основании результатов о количественном содержании олефинов в реакционной смеси согласно формуле:

$$C_{\text{гидр}} = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \times 100\%,$$

где n_0 – исходное содержание олефинов, мас. %; n_i – конечное содержание олефинов, мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Селективное проведение любого процесса непростая задача, связанная в первую очередь с выбором катализатора и условий его работы. Поэтому,

Таблица 1. Фракционный состав гидростабилизированного пироконденсата

Условия процесса*: температура °С; расход водорода, м ³ /л	Выход жидких продуктов (мас. %) в пределах выкипания, °С						К.к., °С	Σ выход жидких продуктов, мас. %	C _{гидр} , %
	н.к.	85–120	120–140	140–180	180–240	>240			
Сырье**	–	35.1	29.9	25.2	7.7	2.1	295	–	–
80°С; 0.3 м ³ /л	5.1	45.8	14.3	19.7	10.3	9.9	445	80.4	78.3
100°С; 0.3 м ³ /л	2.4	48.2	15.5	17.5	10.2	8.6	488	77.6	82.1
120°С; 0.3 м ³ /л	0.5	49.5	15.0	15.0	10.0	10.5	514	75.1	86.2
80°С; 0.5 м ³ /л	–	45.6	24.4	15.8	12.1	2.1	335	86.7	90.9
100°С; 0.5 м ³ /л	–	35.8	29.2	20.5	12.5	2.0	341	81.9	94.9
120°С; 0.5 м ³ /л	–	27.4	37.6	20.7	13.1	1.3	372	80.3	95.4
80°С; 0.8 м ³ /л	–	35.7	34.3	20.2	4.7	5.1	311	91.0	91.4
100°С; 0.8 м ³ /л	0.6	38.1	32.9	20.1	5.0	3.9	356	90.5	91.7
120°С; 0.8 м ³ /л	0.5	40.0	30.0	20.0	7.8	2.2	374	89.8	91.9

*загрузка катализатора 15 см³, длительность процесса 30 мин; ** сырье - пироконденсат.

прежде всего было изучено влияние технологических условий на гидрирующую активность и фракционный состав жидких продуктов (табл. 1). Результаты проведенных исследований показывают, что гидростабилизация пироконденсата в присутствии никель-хромового катализатора сопровождается существенным изменением его фракционного состава.

При соотношении водорода к сырью 0.3 м³/л, суммарному образованию жидких продуктов реакции способствуют пониженные температуры, тогда как повышение температуры приводит к увеличению степени гидрирования. Еще одной особенностью дистиллятов, образующихся в этих условиях является наличие относительно высококипящих фракций, что указывает на утяжеление их фракционного состава. При анализе жидкого катализата, полученного в ходе гидрогенизации пироконденсата при соотношении водорода к сырью 0.5 м³/л, отмечены несколько иные результаты. Так, увеличение содержания водорода в реакционном пространстве в большей степени способствует образованию средних фракций: 120–140, 140–180, 180–240°С. Увеличение соотношения водорода к сырью до 0.8 м³/л, приводит к повышению выхода жидких продуктов, фракционный состав которых занимает промежуточное положение, а соотношение фракций идентично исходному пироконденсату.

Как видно из полученных данных, выход жидких продуктов, находится в прямой зависимости от соотношения водорода к сырью. Температура процесса является второстепенным фактором и ее повышение антисимбатно выходу целевого продукта. Степень гидрирования имеет более сложную корреляцию с технологическими факторами: она имеет ярко выраженную температурную зависимость при низком соотношении водорода к сырью, а с повышением последнего она нивелируется.

Наибольшая степень гидрирования непредельных углеводородов была отмечена у катализата, полученного при 100–120°С при подаче водорода 0.5 м³/л, и составляет почти 95%. В данных условиях выход целевого продукта превышает 80 мас. %. Это свидетельствует о том, что применение никель-хромового катализатора позволило провести гидрооблагораживание пироконденсата в мягких условиях с высокой селективностью по гидрированию непредельных углеводородов.

Информация о групповом углеводородном составе получаемых продуктов помогла получить дополнительные сведения к пониманию влияния технологических условий на характер протекающих превращений (рис. 1). Состав исходного пироконденсата отличается неравномерным характером распределения групп углеводородов: ароматические углеводороды составляют основу

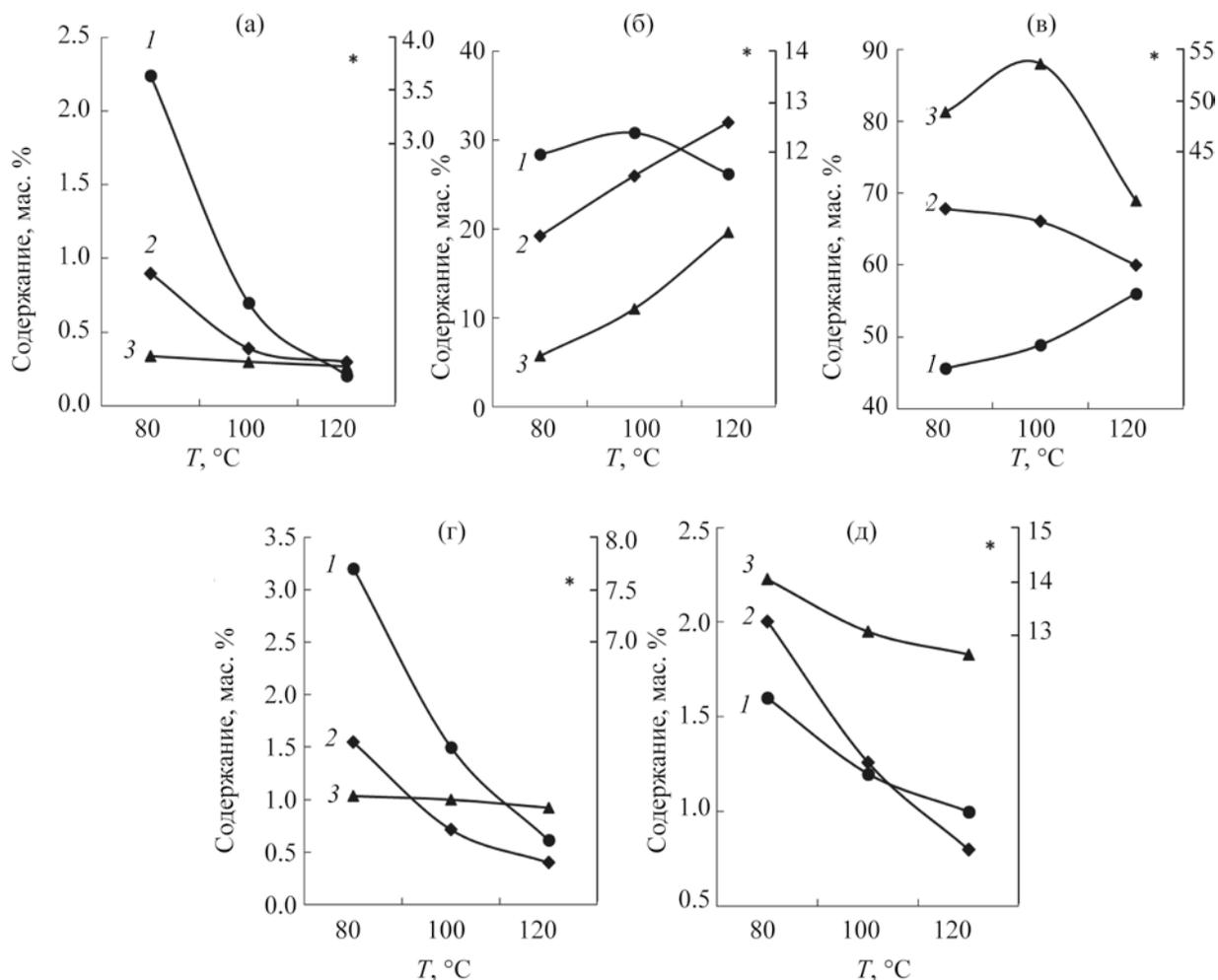


Рис. 1. Зависимость выхода *n*-парафиновых (а), изопарафиновых (б), ароматических (в), нафтеновых (г) и олефиновых (д) углеводородов от температуры и соотношения водорода: 1 – 0.3 м³/л; 2 – 0.5 м³/л; 3 – 0.8 м³/л. * – Содержание мас. % в сырье; значения по вспомогательной оси). Длительность процесса 120 мин.

(54.9 мас. %), следом идут изопарафины (14 мас. %), далее олефины, которые также являются обязательной составляющей продукта пиролиза (14.7 мас. %); нафтеновые и *n*-парафины содержатся в значительно меньших количествах (7.6 и 3.8 мас. %). Сравнительный анализ динамики изменения группового состава пироконденсата в ходе процесса гидростабилизации демонстрирует существенные отличия в проявлении активности исследуемого катализатора относительно отдельных групп углеводородов. Повышение соотношения H₂/сырье приводит к резкому уменьшению содержания *n*-парафиновых и нафтеновых угле-

водородов, что особенно заметно при температуре процесса 80°C, но с повышением температуры влияние водорода сглаживается: при 100 и 120°C количество (мас. %) этих групп углеводородов имеет очень близкие значения при любом содержании водорода. Именно в условиях повышенной температуры и была ранее отмечена максимальная степень гидрирования (табл. 1).

Высокая селективность никель-хромового катализатора по ароматическим углеводородам при подаче водорода 0.8 м³/л при температуре 80 и 100°C свидетельствует о дегидроциклизации (рис. 1в), что не характерно для никеля, хотя в литературе

встречаются сведения о возможности управления данной реакцией такими металлическими катализаторами как Pt, Pd, Ir и Rh [26]. Повышение температуры приводит к снижению выхода ароматических углеводородов, возможно за счет затрагивания ароматического кольца. Практически идентичный характер кривых, характеризующих выход *n*-парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов, а также данные о степени гидрирования конденсата (табл. 1) указывают на то, что с увеличением температуры и содержания водорода в реакционной зоне активность металлических центров, ответственных за дегидрирование растет. Наряду с этим, при сравнительном анализе содержания изопарафиновых углеводородов от условий ведения процесса, было замечено, что оно значительно превышает исходное при низком соотношении H_2 /сырье и высокотемпературном режиме (100°C и выше). Это свидетельствует о том, что в условиях данного процесса никель-хромовый катализатор выступает в качестве бифункционального, обладающего не только активными центрами, способными ускорять реакции, классические для никеля и протекающие по гомолитическому, но также и по гетеролитическому механизму.

Следующим этапом работы было изучение влияния технологических параметров процесса гидрирооблагораживания пироконденсата на распределение углеводородов по числу атомов углерода в группах (табл. 2). Как следует из приведенных результатов, в исходном сырье преобладают C_5 -*n*-парафины, C_9 -изопарафины, C_6 -АрУ, C_{10} -нафтены, C_5 -олефины. Состав катализата, полученного при температуре 80°C и подаче водорода 0.3 м³/л в течении 30 мин, в сравнении с исходным пироконденсатом, в отдельных группах представлен идентичными углеводородами по количеству углеродных атомов. Между тем, отмечаются изменения в их количественном значении: в составе *n*-парафинов выход C_{11} уменьшается более, чем в 70 раз, что указывает на их интенсивное расходование, в то же время накапливаются C_{10} -АрУ (содержание возрастает более чем в 3 раза). С увеличением длительности процесса до 120 мин в составе *n*-парафинов и изопарафинов преобладает высокомолекулярный C_{11} , причем содержание C_{11} в изопарафинах резко увеличивается, достигая значения 16.63%; содержания АрУ и нафтенов остаются

без изменений, а у олефинов преобладают углеводороды C_7 . Резкое уменьшение концентрации *n*-парафинов и *изо*-парафинов, нафтенов и олефинов (содержание C_5 -*n*-парафинов снизилось в 500, C_6 -нафтенов в 740 раз) при 80°C относительно исходного, отмеченное выше (рис. 1), связано с высокой скоростью реакций присоединения, дегидроциклизации и конденсации АрУ в более высокомолекулярные.

Рассматривая влияние температуры и длительности проведения процесса на распределение АрУ в процессе гидростабилизации, можно отметить, что при низкой температуре и малой длительности процесса состав АрУ представлен в основном C_6 , тогда как при высоких температурах – C_7 . Изменение количества подаваемого в реакционное пространство водорода не оказывает столь существенного изменения в количествах сравниваемых ароматических углеводородов, оставляя приоритетность при низких температурах за C_6 , а при высоких за C_7 -АрУ.

Анализ поведения изопарафинов в условиях повышенной температуры позволил установить, что повышение суммарного выхода данной группы углеводородов связано в основном с образованием C_9 . При этом увеличение длительности процесса и количества водорода на направление реакции не оказывало существенного влияния. Принимая во внимание эти данные, определенный интерес представлял анализ распределения индивидуальных C_9 -изопарафиновых углеводородов (табл. 3) и ароматических углеводородов в составе жидких продуктов гидрооблагораживания пироконденсата (рис. 2). Наибольшая селективность была отмечена по диэтилпентану при 120°C, практически вне зависимости от содержания водорода (табл. 3).

Наибольшее соотношение АрУ/изопарафины (для C_6 – C_{10}), представляющих приоритетность по содержанию (рис. 2), было отмечено для углеводородов C_6 – C_7 . Приведенные данные укладываются в рамки гипотезы о том, что реакции ароматизации и изомеризации в присутствии никель-хромового катализатора протекают на стереоселективных активных центрах.

Для качественной оценки полученных образцов были определены их октановые числа по исследовательскому методу. Как видно из рис. 4, ОЧ образцов, полученных при 120°C и подаче водорода

Таблица 2. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в группах в гидростабилизированном пироконденсате

№ образца (условия процесса)	Группа углеводородов	Содержание углеводородов с соответствующим количеством углеродных атомов в молекуле, мас. %												
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Σ
Сырье	<i>n</i> -Парафины	0.01	0.22	0.20	1.49	0.64	0.31	0.17	0.06	0.01	0.67	0.01	0.05	3.84
	Изопарафины	–	–	–	4.65	1.83	0.49	0.38	5.72	0.89	0.66	0.08	–	14.70
	АрУВ	–	–	–	–	35.59	12.84	3.82	0.94	0.49	0.52	0.22	–	54.42
	Нафтены	–	–	–	0.48	0.74	0.71	0.25	0.15	5.24	0.03	–	–	7.60
	Олефины	–	–	1.11	9.68	1.20	2.40	0.19	0.03	0.16	–	–	–	14.77
1 80°C, 30 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.55	0.37	0.16	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	1.21
	Изопарафины	–	–	–	1.04	0.79	0.23	0.06	6.53	1.73	2.81	0.02	–	13.21
	АрУВ	–	–	–	–	36.24	16.11	5.30	1.05	1.63	0.55	0.23	–	61.11
	Нафтены	–	–	–	–	0.49	0.18	0.14	0.07	7.42	0.03	–	–	8.33
	Олефины	–	–	0.04	4.48	0.67	0.34	0.20	0.03	0.23	–	–	–	5.99
2 80°C, 120 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.10	0.11	0.05	0.01	0.38	1.39	0.03	0.16	2.24
	Изопарафины	–	–	–	–	0.17	0.35	0.11	9.16	1.51	16.63	0.44	–	28.37
	АрУВ	–	–	–	–	22.91	15.13	4.60	0.56	0.59	0.98	0.84	–	45.61
	Нафтены	–	–	–	0.03	0.01	0.20	0.36	0.39	2.02	0.20	–	–	3.21
	Олефины	–	–	–	0.19	0.25	1.04	0.08	0.04	–	–	–	–	1.60
3 80°C, 30 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.07	0.29	0.17	0.05	0.01	0.01	0.99	0.02	0.10	1.71
	Изопарафины	–	–	–	–	0.46	0.24	0.13	7.35	1.94	1.03	0.27	–	11.42
	АрУВ	–	–	–	–	36.38	17.68	5.98	1.11	7.46	0.95	0.49	–	70.05
	Нафтены	–	–	–	0.15	1.30	0.17	0.35	0.08	0.02	0.07	–	–	2.14
	Олефины	–	–	–	1.48	0.52	0.59	0.08	0.03	0.24	–	–	–	2.94
4 80°C, 120 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	0.01	0.01	0.02	0.01	0.17	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.36
	Изопарафины	–	–	0.01	0.02	0.04	0.08	0.21	0.19	1.45	3.48	0.03	–	5.51
	АрУВ	–	–	–	–	33.80	20.54	15.04	9.05	2.03	0.51	0.28	–	81.25
	Нафтены	–	–	–	0.02	0.21	0.48	0.17	0.07	0.08	0.01	–	–	1.04
	Олефины	–	–	0.11	0.11	0.18	1.34	0.19	0.02	0.29	–	–	–	2.24
5 120°C, 30 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.02	0.07	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.07	0.31
	Изопарафины	–	–	–	–	0.05	0.12	0.25	20.28	3.46	0.18	0.02	–	24.36
	АрУВ	–	–	–	–	13.65	22.77	14.90	5.41	2.42	0.52	0.16	–	59.83
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.06	0.22	0.25	0.12	0.04	–	–	–	0.70
	Олефины	–	–	–	0.07	0.13	0.14	0.19	0.03	0.76	–	–	–	1.32
6 120°C, 120 мин, 0.3 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	0.01	0.01	0.01	0.05	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.23
	Изопарафины	–	–	–	–	0.03	0.09	0.20	19.88	3.77	0.18	0.04	–	24.19
	АрУВ	–	–	–	–	9.86	20.49	15.75	5.89	3.15	0.57	0.32	–	56.03
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.05	0.17	0.23	0.11	0.05	–	–	–	0.62
	Олефины	–	–	–	–	0.08	0.11	0.18	0.03	0.88	–	–	–	1.28
7 120°C, 30 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	–	–	0.01	0.02	0.06	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.24
	Изопарафины	–	–	–	–	0.06	0.11	0.27	19.50	3.92	6.19	0.02	–	30.07
	АрУВ	–	–	–	–	11.90	19.32	14.62	6.33	3.31	1.01	0.20	–	56.69
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.07	0.24	0.18	0.11	0.04	–	–	–	0.65
	Олефины	–	–	–	0.08	0.13	0.14	0.19	0.02	0.85	–	–	–	1.41
8 120°C, 120 мин, 0.8 Н ₂	<i>n</i> -Парафины	–	0.01	0.01	0.01	0.03	0.11	0.08	0.02	0.01	0.01	–	–	0.29
	Изопарафины	–	–	–	0.01	0.05	0.03	0.12	16.81	2.18	0.07	0.01	–	19.28
	АрУВ	–	–	–	–	23.76	28.07	12.15	3.14	1.34	0.24	0.28	–	68.98
	Нафтены	–	–	–	0.01	0.09	0.28	0.45	0.08	0.02	–	–	–	0.93
	Олефины	–	–	0.05	0.04	0.12	0.99	0.11	0.03	0.50	–	–	–	1.84

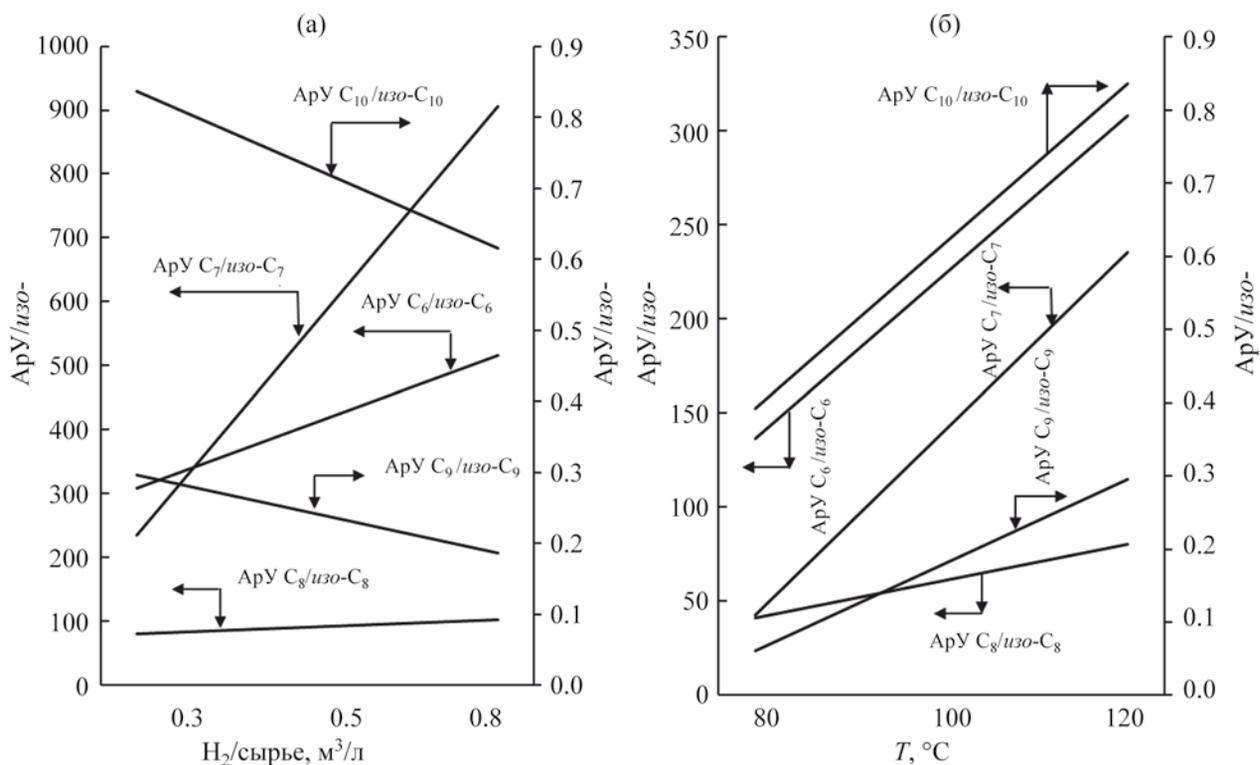


Рис. 2. Зависимость соотношения содержания (мас. %) от параметров процесса: а – длительность процесса 120 мин, температура 120°C; б – длительность процесса 120 мин, содержание водорода 0.8 м³/л.

0.3–0.8 м³/л близка к 110, что обусловлено максимально высоким содержанием изопарафинов (образцы 5–8, рис. 3). Входящие в состав этих дистиллятов АрУ преимущественно представлены С₇–С₈, что позволяет рекомендовать полученные жидкие продукты к использованию в качестве высокооктанового компонента моторного топлива.

Таким образом, установлено, что в процессе гидрооблагораживания пироконденсата в присутствии никель-хромового катализатора, регулируя соотношение Н₂/сырье и температуру процесса, можно управлять групповым и фракционным составом пироконденсата в широком диапазоне. Сравнительные данные позволили заключить, что

Таблица 3. Массовое распределение изононана в гидростабилизированном пироконденсате

№ опыта*	Изомерный состав, мас. %				
	триметилгексан	диметилгептан	метилоктан	диэтилпентан	этилгептан
Сырье	0.15	0.11	0.03	0.01	0.01
1	0.03	0.05	0.05	6.37	0.01
2	0.04	0.11	0.01	8.78	–
3	0.02	0.06	0.07	7.15	–
4	0.02	0.08	0.05	–	0.01
5	0.03	0.11	0.05	20.03	–
6	0.05	0.12	0.02	19.64	–
7	0.02	0.01	0.06	19.31	–
8	0.03	0.10	0.03	16.61	–

* Номера и условия проведения опытов соответствуют, принятым в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс гидростабилизации пироконденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии никель-хромового катализатора. Полученные экспериментальные данные позволили оценить эффективность никель-хромового катализатора в процессе гидростабилизации (степень гидрирования непредельных углеводородов превышает 90% при подаче водорода равном 0.5–0.8 м³/л). Установлена зависимость выхода целевого дистиллята от соотношения водорода к сырью, приводящая к увеличению выхода при повышении количества вовлекаемого в процесс водорода. Температура является второстепенным фактором и ее повышение оказывает антисимбатное влияние на выход целевого продукта. Изучено влияние условий процесса на фракционный состав гидростабилизированного дистиллята. Показано, что повышенное содержание водорода способствует образованию более легкого дистиллята. Детальное исследование группового и индивидуального состава исходного пироконденсата и продуктов его гидрооблагораживания позволило установить зависимость проявляемой ароматизирующей и изомеризирующей селективности от условий процесса. Экспериментально установлена возможность варьирования значений технологических параметров (температура, расход водорода, продолжительность процесса) для целенаправленного изменения маршрута гидростабилизации пироконденсата пиролиза прямогонного бензина на никель-хромовом катализаторе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гусейнова Эльвира, доцент, PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0297-1516>

Исмаилова Ругия, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8241-1393>

Ибадова Рейхан, ст. лаборант, аспирант. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3927-4477>

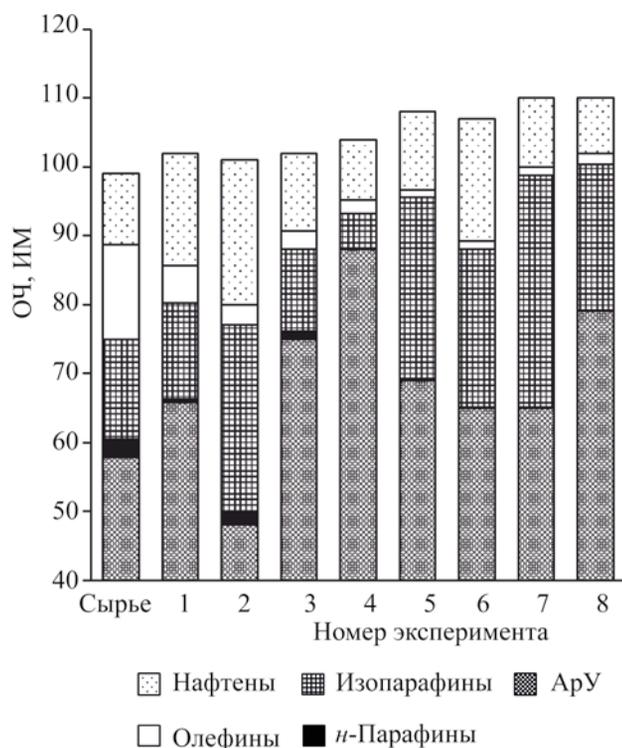


Рис. 3. Влияние условий процесса на групповой углеводородный состав гидрогенизатов. Номера и условия проведения опытов соответствуют, принятым в табл. 2.

при высокой температуре и низком содержании водорода поверхность никель-хромового катализатора склонна проявлять гидрирующую-дегидрирующую активность, тогда как при низкой температуре и высоком соотношении водорода к сырью преобладает активность к изомеризации. Несмотря на то, что в задачу настоящего исследования не входила детализация активных центров, отвечающих за проявление повышенной активности в процессах ароматизации, изомеризации и гидрогенизации, тем не менее, на наш взгляд полученные результаты позволяют предположить, что каталитические свойства никель-хромового катализатора могут быть реализованы по двум маршрутам: путем гомолитического разрыва через полугидрированный промежуточный продукт на участке поверхности определенной геометрической комбинации атомов никеля, либо через олефиновый промежуточный комплекс с участием как никеля, так и оксида хрома, проявляющего активность в гетероклитических реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефтехимия как драйвер спроса на углеводороды. Энергетический бюллетень. Выпуск 65, октябрь 2018. С.14. <https://ac.gov.ru/backend/web/files/publication/a/19119.pdf>
2. <https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141741-piroliz-uglevodorodnogo-syrya/>
3. <https://transchem.ru/en/35-uz-kor-gas/177-uz-kor-gas-eng.html>
4. Беренц А.Д., Воль-Энштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 101 с.
5. Карнов К.А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса. Учебник / под ред. проф. И.А. Садчикова. СПб.: СПбГЭУ, 2013. 471 с.
6. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гусейнов И.А., Гаджиев Г.Н., Мамедова И.Г., Садыгова Н.С., Гейдарлы Н.И. Комплексная переработка легкой смолы пироконденсата производства ЭП-300. // Азербайджанский химический журнал. 2015. № 4. С. 50–53.
7. Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньщиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. Москва: Химия, 1987. 240 с.
8. Bondaletov V.G., Bondaletova I. Improving the efficiency of high-temperature processes for producing lower olefins via deep processing of by-products. Resource-efficient technologies. ated oligomerization of the C₈/C₉ gasoline pyrolysis fraction // Petrol. Chemistry. 2015. V. 54. P. 69–71. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.10.010>
9. Berents A.D., Menshikov V.A. Waste-free technology for processing the by-products of ethylene production // Chem. Ind. 1993. V. 5. P. 19–23
10. Dumskii Y.V., Butov G.M., Cherednikova G.F., Dumskii S.Y. Synthesis of petroleum polymer resins by initiated oligomerization of the C₈/C₉ gasoline pyrolysis fraction // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. P. 69–71. <https://doi.org/10.7868/S0028242113060063>
11. Цеханович М.С., Харламова Н.И., Меренков Ю.А., Горюнов В.С., Лычагин В.И., Давидан Г.М. Сырье для получения сажи // Патент РФ № 2111222 С1. 1998
12. Lujun Yu, Dahao Jiang, Jiao Xu, Lei Ma, Xiaonian Li Two-stage hydrogenation modification of C₉ petroleum resin over NiWSZ/gamma-Al₂O₃ and PdRu/gamma-Al₂O₃ catalysts in series // China Petrol. Process. Petrochem. Technol. 2012. V. 314. P. 83–89.
13. Бондалетов В.Г., Ляпкина А., Мельникова И., Огородников В.Д. Моделирование процесса олигомеризации фракции C₉ жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 33–40.
14. Heavy pyrolysis resin market – global industry analysis, size, share, growth, trends, and forecast 2018–2026. <https://www.transparencymarketresearch.com/heavy-pyrolysis-resin-market.html>.
15. Schulzk T., Iakovleva A., Cao Q., Conrad S., Zabelkin S., Grachev A. Polyurethane foams produced from pyrolysis oil – production and possible application // Biomass and Bioenergy. 2018. V. 115. P. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.006>
16. Stalmakh D.V., Bulauka Y.A., Yakubouski S.F., Shulha E.A. Complex of technology for processing heavier cut of pyrolysis gas oil // European association of geoscientists & engineers source: conference proceedings. Tyumen. 2021. P. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202150056>
17. Дошлов О.И., Кондратьев В.В., Уганьев А.А. Применение тяжелой смолы пиролиза в качестве компонента связующего для производства анодной массы // Металлург. 2015. № 5. С. 72–77.
18. Чуракова С.К., Константинов Е.К., Муллабаев К.А. Способ выделения стирола из фракции C₈ пироконденсата // Патент РФ № 2722271 С1. 2020
19. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермизин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф. Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С. 36–41.
20. Гоготов А.Ф. Высокоэффективные ингибиторы термополимеризации для нефтехимических производств на основе 4-*трет*-бутилпирокатехина и его композиций // Нефтехимия. 2017. Т 57. № 5. С. 569–574. [Gogotov, A.F. High-Performance thermal polymerization inhibitors based on 4-*tert*-butylcatechol and its compositions for petrochemical plants. Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 891–896. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100061>].
21. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И., Костюк С.В., Капуцкий Ф.Н. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // В сб. «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск, 2008. Вып. 3.

22. *Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.А.* Некоторые аспекты гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза с целью получения ароматических углеводородов // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 6. С. 37–42.
23. *Алиев Р.Р.* Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Химия. 2010. 308 с.
24. *Ахметов А.Ф., Ахметов А.В., Шайжанов Н.С., Загидуллин Ш.Г.* Гидропереработка остаточных фракций процесса пиролиза // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24. № 2. С. 29–32.
25. *Голосман Е.З., Ефремов В.Н.* Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода // Катализ в промышленности. 2012. № 5. С. 36–55.
26. *Брагин О.В., Либерман А.Л.* Превращение углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 264 с.
27. *Guseinova E.A., Ibadova R.C.* Hydrogenation of the light pyrolysis resin via the presence of catalyst “over surface of nickel kiselgur” // Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutes. 2021. V. 23. № 5. P. 16–20.