

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии  
и техногенной безопасности

**Превращение н-нонана в условиях каталитического крекинга**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»  
код и наименование направления, специальности  
Института химии

Осиповой Кристины Александровны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

фамилия

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Т.В.Аниськова

инициалы,

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

## Введение

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива требует дальнейшего углубления переработки нефти. В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья. Основное целевое назначение каталитического крекинга - производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина, ценных сжиженных газов, а также сырья для нефтехимических производств.

Поэтому разработка каталитических систем превращения n-углеводородов в условиях приближенных к промышленным процесса каталитического крекинга является актуальной задачей.

В связи с этим целью данной работы явилось создание каталитической системы на основе цеолита ZSM-5, промотированной пятиокисью ванадия. И оценка влияния модифицирующей добавки  $V_2O_5$  на превращения n-нонана.

Для этого было проведено исследование: статей в научных журналах, диссертационных работ, различных учебников по техническим направлениям для ВУЗов, а также выполнен патентный поиск в РФ и США.

Бакалаврская работа состоит из трёх глав:

1-Литературный обзор

2-Экспериментальная часть

3-Результаты превращения n-углеводородов на катализаторах ZSM-5 (M=60), и 1%  $V_2O_5$ / ZSM-5 (M=60)

Научная новизна заключается в исследовании влияния промотирующей добавки  $V_2O_5$  на цеолите в превращении n-углеводородов, т.к. введение ванадия изменяет макроструктуру катализатора, и благотворно влияет на результаты превращения n-углеводородов. На основании этих данных мы изучили поведение ванадиевого катализатора на основе цеолита в процессе каталитического крекинга.

## Основное содержание работы

В первой главе бакалаврской работы выполнен литературный обзор на основе данных научных статей и журналов, а также учебных материалов. Был выявлен механизм реакций в каталитическом слое реактора, определено влияние различных факторов на процесс каталитического крекинга. Температурный диапазон для промышленных установок 450-500 °С. Это определяется аппаратным решением, типом используемого сырья и гидродинамическими условиями. А также от процесса регенерации катализатора (диапазон 600-750°C) и чем выше температура катализатора, попадающего в регенератор, тем быстрее идет процесс регенерации. Потому был выбран температурный диапазон 450-600°C.

Проведен патентный поиск катализаторов каталитического крекинга.

Основные промышленные катализаторы крекинга приведены в табл.

1.1.:

Таблица. 1.1 - Катализаторы каталитического крекинга

| Катализатор                | t, °С       | Сырье<br>(Т начала кипения-<br>Т конца кипения)    | Выход                 |         |
|----------------------------|-------------|--|-----------------------|---------|
|                            |             |  | Бензиновой<br>фракции | кокса   |
| Люкс-1                     | 500         | -  | 80                    | 4,4-4,5 |
| Люкс-2                     | 520-<br>525 | -  | 78                    | 4,5     |
| Ц-10                       | -           | Вакуумный<br>газойль(226-476)                      | 30-32                 | 3       |
| Ц-100                      | 470         | негидроочищенный<br>вакуумный<br>газойль(240-490)  | 47,6                  | 3,5     |
| Ц-600<br>(промышленный)    | 470         | негидроочищенный<br>вакуумный<br>газойль(240-490)  | 50,4                  | 3,7     |
| Ц-600<br>(лабораторный)    | 470         | негидроочищенный<br>вакуумный газойль<br>(240-490) | 52,0                  | 3,9     |
| Brilliant, Grace<br>Europe | -           | -  | 52-53                 | 4,6-4,8 |
| LS-60P,<br>Engelhard       | -           | -  | 52-53                 | 4,2-4,5 |
| КМЦУ-Б                     | 510         | Вакуумный  | 48                    | 3,5     |

|  |             |  |                           |                         |
|--|-------------|--|---------------------------|-------------------------|
|  |             | газойль(312-90),<br>+15%(масс) Мазут<br>(328-534)  |                           |                         |
| Супер-Д  | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. нафтенowego<br>основания | 54,3(лаб.)<br>46,5(пром.) | 2,2(лаб.)<br>3,9(пром.) |
| КМЦР-Н   | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 44,6(лаб.)<br>42,0(пром.) | 2,7(лаб.)<br>4,1(пром.) |
| MRZ-206S   | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 48,3(лаб.)<br>44,9(пром.) | 1,6(лаб.)<br>3,8(пром.) |
| ДА-250   | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 53,4(лаб.)<br>48,7(пром.) | 1,9(лаб.)<br>3,4(пром.) |
| Нова-Д   | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 60,1(лаб.)<br>50,4(пром.) | 1,1(лаб.)<br>3,3(пром.) |
| Альфа-650  | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 68,4(лаб.)<br>49,9(пром.) | 2,5(лаб.)<br>3,8(пром.) |
| Резок-1  | 505-<br>510 | Керосиногазойлевая<br>фр. Нафтенowego<br>основания | 45,2                      | 2,5                     |
| Цеолит NaY (с<br>содержанием 5-<br>10%<br>отечественного<br>глинозема) | 460         | Керосиногазойлевая<br>фракция<br>(200-350)         | 58,8-60                   | 0,9                     |
| Цеолит NaY (с<br>содержанием 5-<br>10% импортного<br>глинозема)        | 460         | Керосиногазойлевая<br>фракция<br>(200-350)         | 55,5-56,6                 | 1,2                     |

В настоящее время применяются алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы с сильно развитой внутренней поверхностью. На сегодняшний день российские катализаторы как микросферические, так и шариковые по своим характеристикам не уступают лучшим западным аналогам и могут успешно конкурировать с лучшими западными марками не только на внутреннем, но и на внешнем рынке.

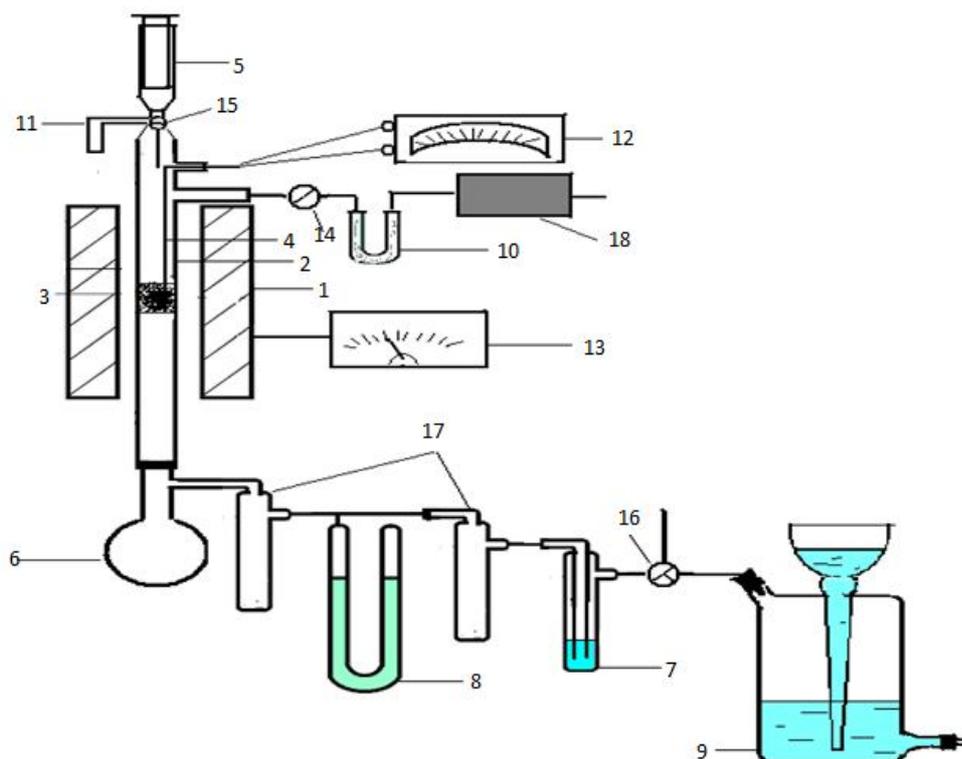
Во второй главе описывается экспериментальный цикл. Исследования превращения *n*-нонана проводили на установке проточного типа в присутствии цеолитных систем (рисунок 1). Основной частью установки проточного типа является реактор (2) из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь (1). Внутри реактора впаена стеклянная сетка, на которую помещается катализатор  $V_2O_5(1\%)/ZSM-5$  ( $M=60$ ) (3), в количестве, соответствующем объему реакционной зоны  $8\text{ см}^3$  с зернением 2-3 мм.

Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи, которая устанавливается до опыта последовательным измерением распределения температуры с помощью термопары. Установив длину «площадки» неизменной температуры, рассчитывают объем реакционной зоны.

Сверху катализатора засыпан кварцем, для предотвращения возникновения «кипящего слоя» цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ (5, 15). Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции (6, 9) и контроля за процессом (12-14).

Устройство для подачи жидких веществ состоит из шприца (5), емкостью 5 мл. Исходное вещество, вытекающее из шприца, через переходной шпиль и трехходовой кран (16) поступает в реактор (2). Температуру печи отсчитывают по потенциометру (13), с помощью термопары (4).

Подача газообразных веществ в реактор осуществляется через отвод с краном (14). Для проверки герметичности установки закрываются все краны, сообщенные с атмосферой и внешними устройствами; для создания внутри реактора избыточного давления в 40-60 мм водяного столба его выходная часть соединяется с манометром (8). Таким образом, кран (16) закрывается в последнюю очередь после нагнетения воздуха. Установка считается герметичной, если уровень водяного столба не изменится в течение 10 минут.



1 - печь; 2 - реактор; 3 -цеолит; 4 - термопара реактора; 5 - шприц; 6 - приемник; 7 - барботер; 8 - манометр; 9 - газометр; 10 - осушительная колонка; 11 - отвод; 12 - гальванометр; 13 - латра; 14, 15 - кран двухходовой; 16 – трехходовой кран, 17 – ловушки, 18 – компрессор.

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки проточного типа

С помощью ЛАТРа (13) устанавливается нужная температура и начинается подача сырья с заданной скоростью. Целевой продукт конденсируется и собирается в приемник (6), газообразные продукты через кран (16), манометр (8) поступают в газометр (9).

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидкого продукта (6), который охлаждается смесью льда с солью.

Газообразные продукты собираются в газометре с мерной шкалой (9).

Анализ продуктов каталитического крекинга проведен хроматографическим методом

В третьей главе описываются результаты экспериментального цикла. Эффективность превращения н-нонана на катализаторе оценена по следующим параметрам: степень превращения н-нонана, выходу бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, ароматических углеводородов, а также алканов и изоалканов и изменению октанового числа в зависимости от температуры. Основными критериями качества получаемого жидкого продукта в процессе каталитического крекинга является показатель октанового числа (ОЧ) и содержания ароматических углеводородов.

Необходимо отметить, что с ростом температуры выход жидкого продукта увеличивается.

С ростом температуры выход ароматических соединений меняется незначительно (в интервале 5 %)

В данном случае при превращении н-нонана на катализаторе увеличивается показатель октанового числа при увеличении суммарного содержания ароматических углеводородов с ростом температуры. Максимальное содержание ОЧ отмечено при температуре 550 °С 112 пунктов по исследовательскому методу. Октановое число растет с ростом температуры на обеих каталитических системах.

Немаловажным является оценка результатов эксперимента с точки зрения содержания бензола, так как содержание данного компонента жестко регламентируется стандартами ЕВРО с одной стороны, а другой стороны бензол является ценным сырьем заводов нефтехимического профиля. Содержание бензола в результате превращения н-нонана в двух сериях опыта растет с ростом температуры. Максимальное содержание бензола отмечено при 600 °С для двух серий опытов.

## **Заключение**

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований катализатора ZSM-5 (M-60) показано, что с ростом температуры увеличивается: конверсия н-нонана (до 90% и более), выход продуктов крекинга, ароматических углеводородов и значение октанового числа.

2. Введение промотирующей добавки ( $V_2O_5$ ) приводит к перераспределению кислотных и металлических реакционных центров, что позволяет получить ценные газообразные продукты: пропан-пропиленовая фракция, фракция сухого газа, а также жидких продуктов - компонентов моторных топлив с высоким октановым числом, а также сырья для нефтехимического производства.

3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2017", г. Москва. По результатам работы опубликовано 2 статьи в сборниках трудов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
- 2 Бабаев М.И., Михалев М.С., Катализаторы каталитического крекинга// Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006.- № 10. - С 13 - 15.
- 3 Овчаров С.Н., Колесников И.М. Закономерности крекинга смеси мазута с керосино-газойлевой фракцией на цеолиталюмосиликатном катализаторе //Нефтехимия и нефтепереработка. 2006. - №10. - С 15.
- 4 Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. М, 2002.
- 5 Процессы нефтепереработки. Прил. к журналу «Нефтегазовые технологии»//Нефтегазовые технологии. - 2009. - № 2.- С. 60 - 70.
- 6 Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М., Химия, 1992, С. 43 - 47.
- 7 Закарина Н. А., Волкова Л.Д., Едыгенова Л. Н., Шаимова Н. К., Салтыков Ю. П. Медь-содержащие катализаторы в реакции крекинга изопропилбензола// Нефтехимия. - 1999. –Т 38.- №5. - С. 354-356.