

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 n-углеводородов на катализаторе  $V_2O_5/ZSM-5$  (M-60)**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы \_\_\_\_\_

направления 18.03.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности

Института химии

Сенатова Дмитрия Станиславовича

Научный руководитель

доцент, к.х.н. \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Т.В.Аниськова \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Саратов 2018

**Введение.** В современном мире наблюдается увеличение спроса на моторные топлива, что обусловлено количественным ростом мирового автопарка. Наряду с этим ужесточаются требования к эксплуатационным и экологическим характеристикам автомобильных бензинов.

В связи с этим перед нефтеперерабатывающей промышленностью встают задачи по созданию новых и улучшению существующих процессов получения экологически чистых высокооктановых автомобильных топлив. Такие крупнотоннажные процессы получения компонентов автобензина как риформинг и изомеризация не могут в полной мере обеспечить весь необходимый его объём. Кроме того, в последнее время наблюдается тенденция к утяжелению извлекаемой нефти и соответственно доля светлых фракций, являющихся сырьём для вышеуказанных процессов уменьшается. По этой причине с целью увеличения глубины переработки нефти возрастает роль таких процессов как каталитический крекинг, сырьём которого является вакуумный газойль.

Основное назначение каталитического крекинга – получение высокооктановых компонентов бензина и ценных сжиженных газов. За последние 80 лет процесс претерпел немало изменений, благодаря которым выход бензина увеличился с 20-25% до 50-65% [1]. Модернизация коснулась не только конструктивных особенностей установки (создание реакторно-регенеративного блока), но и используемых катализаторов: важнейшим событием стало переход от алюмосиликатных к цеолитсодержащим катализаторам [2].

Таким образом создание новых активных, стабильных и селективных в отношении получения бензина катализаторов в процессе каталитического крекинга является актуальной задачей.

Целью выпускной квалификационной работы является оценка активности катализатора  $V_2O_5/ZSM-5$  (M-60) в превращении n-углеводородов.

Выпускная квалификационная работа состоит из трёх глав:

1) Литературный обзор;

- 2) Экспериментальная часть;
- 3) Результаты превращения н-углеводородов.

**Основное содержание работы.** В первой главе проводится обзор научных изданий, статей и патентов, посвящённых теме каталитического крекинга.

Глава разделена на 4 раздела.

В первом разделе рассматриваются сырьё и продукты каталитического крекинга, требования, предъявляемые к фракционному составу сырья.

Традиционным сырьём является вакуумный дистиллят – фракция с температурой кипения  $>350$  °С.

Групповой состав вакуумного газойля колеблется в зависимости от типа нефти:

- 1) парафины 15-35%;
- 2) нафтены 20-40%;
- 3) арены 15-60%;

Кроме того, в качестве сырья могут использовать [1]:

- вакуумные газойли;
- газойли коксования;
- газойли термического крекинга;
- нефть, деасфальтированная растворителями
- нижний продукт (остаток) установок гидрокрекинга.

Качество получаемых продуктов крекинга во многом определяются качеством вовлекаемого в процесс сырья, поэтому к нему предъявляются следующие требования: отсутствие бензин-лигроиновых фракций; содержание фракций, выкипающих до  $350$  °С не более 10%; ограничение температуры конца кипения ( $500-620$  °С).

Продукты каталитического крекинга разделяют на побочные: лёгкий газойль (компонент дизельного топлива), тяжёлый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики, используемый для производства технического

углерода и электродного кокса; и целевые: высокооктановый компонент бензина и ценные сжиженные газы (бутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции).

Второй раздел главы посвящен описанию механизма каталитического крекинга. Стадии взаимодействия катализатора с сырьём разделяются на: диффузионные (диффузия сырья к поверхности катализатора, диффузия в порах, диффузия продукта из пор, внешняя диффузия продукта с поверхности катализатора) и кинетические (химическая реакция).

Химические превращения углеводорода происходят в следующей последовательности: первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по C-C-связи) высокомолекулярных молекул, вторичные бимолекулярные реакции, протекающие через стадию образования карбений иона.

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад C-C-связи, перенос гидрид-иона ( $\beta$ -перенос), изомеризация, циклизация, дециклизация, деалкилирование, алкилирование, полимеризация, поликонденсация и др [3].

Продукты превращения характеризуются следующим групповым составом: ароматические углеводороды, изопарафины, олефины, нафтены, кокс.

В следующей главе рассматриваются катализаторы крекинга. В разделе представлен перечень современных промышленных катализаторов крекинга, а также рассказывается о их предшественниках.

На основании технологии крекинга катализатор должен отвечать ряду требований:

Обладать высокой активностью и селективностью, то есть должен обеспечивать значительную степень превращения сырья в высокооктановый бензин;

Иметь низкую скорость дезактивации и обладать способностью к полной регенерации без потери активности;

Сохранять стабильность при высокотемпературной регенерации. Кроме того, катализатор не должен образовывать слишком много кокса. Для крекинга в кипящем слое важна также механическая прочность на истирание;

Быть устойчивым к отравлению ядами [3].

Цеолитсодержащие катализаторы крекинга имеют несколько лучшие регенерационные характеристики, чем аморфные алюмосиликаты, и более активны и селективны по выходу бензина при одновременном снижении выхода газа и кокса [4]. По этой причине основными современными катализаторами крекинга в промышленности являются цеолитсодержащие катализаторы. Они представляют собой гетерогенно-дисперсные пористые многокомпонентные системы, строение которых по функциональному предназначению в целом можно представить как [5]:

- активная фаза - цеолит Y в различных катионнообменных формах;
- связующее - алюмосиликаты, оксиды Al, Si;
- наполнитель - глины типа каолина или монтмориллонита.

Основные промышленные марки катализаторов каталитического крекинга: Люкс-1, Люкс-2, Ц-10 (100, 600), Супер-Д, цеолит NaY (с содержанием 5-10% отечественного глинозема) и др.

В четвертом разделе литературного обзора описывается влияние различных факторов на процесс каталитического крекинга. Технологические параметры влияющие на степень превращения процесса и на качество целевых продуктов разделяются на: регулируемые и нерегулируемые.

К нерегулируемым относят: тип сырья (с преобладанием какой-либо группы углеводородов: парафинов, нафтенов, ароматических соединений), качество катализатора (селективность, активность) и конструкционное оформление реактора.

Регулируемыми (оперативными) являются: температура и давление в зоне реакции, время контакта сырья с катализатором  $\tau$  (либо массовая скорость подачи сырья  $\nu$ ), кратность циркуляции катализатора  $K_{ц.к}$  [6].

Из всех реакторов каталитического крекинга (прямоточный реактор, реактор с псевдооживленным с слоем микросферического катализатора и др.) распространение получил прямоточный реактор с восходящим потоком газокатализаторной смеси (лифт-реактор). Реакционная система состоит из реактора и регенератора. Время пребывания катализатора в реакторе 2-6 сек, температурный диапазон 450-550 °С (в регенераторе 650-750 °С), давление 3,5-4 МПа, кратность циркуляции катализатора от 4:1 до 14:1.

**Экспериментальная часть.** Во 2 главе описываются условия проведения эксперимента (тип установки, аппаратное оформление, технологические параметры, тип сырья).

Исследования превращения n-углеводородов проводили на установке проточного типа. Основной её частью является реактор (2), выполненный из термостойкого стекла. Реактор помещается в вертикальную трубчатую печь (1). Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор  $V_2O_5(1\%)/ZSM-5$  (M-60) (3), в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см<sup>3</sup> с зернением 2-3 мм. Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи.

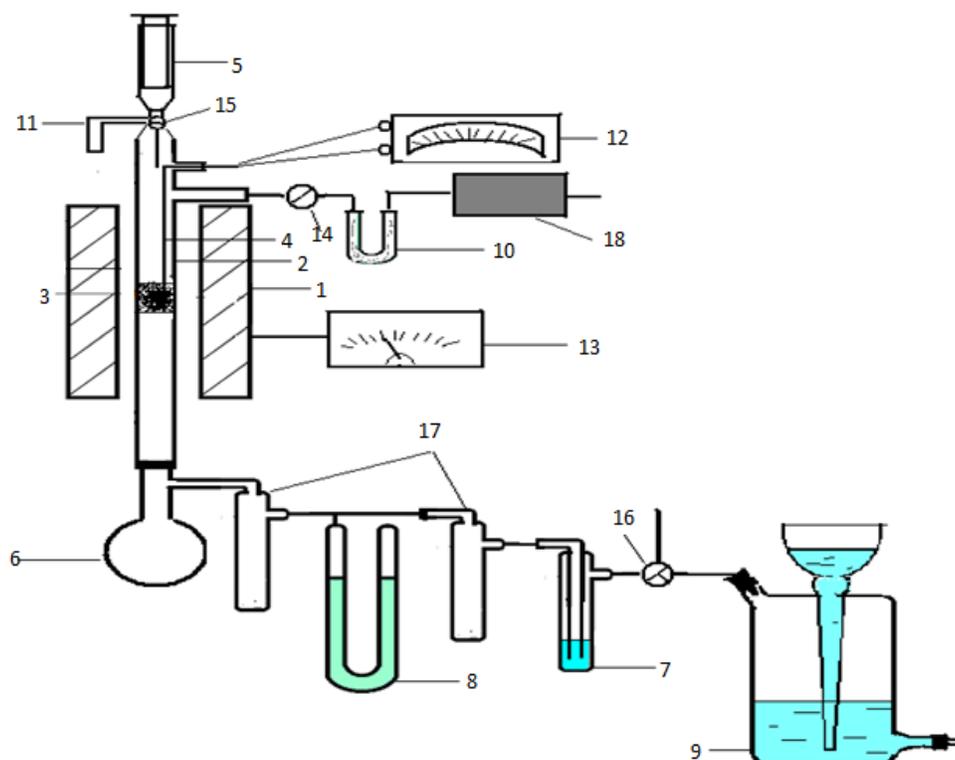
Сверху катализатора засыпан кварцем, для предотвращения возникновения “кипящего слоя” цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ (5, 15). Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции (6, 9) и контроля за процессом (12-14).

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

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).



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 - ЛАТР; 14, 15 - кран двухходовой; 16 – трехходовой кран, 17 – ловушки, 18 – компрессор.

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки проточного типа

Исходным сырьем для опытов служил н-нонан и н-гексадекан, как парафиновые компоненты керосиногазойлевой фракции.

В результате конверсии н-парафинов на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от  $C_1$  до  $C_{16}$  и газы содержащие в своем составе водород, моно- и диоксид углерода и углеводороды  $C_1 - C_5$ , анализ которых осуществлялся на хроматографах Кристалл-5000 и Кристалл-2000 с линейным программированием температуры с  $35\text{ }^\circ\text{C}$  до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес., об., моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

**Результаты превращения н-углеводородов.** В 3 главе описываются результаты превращения н-нонана и н-гексадекана на катализаторе  $V_2O_5/ZSM-5$  (M-60). Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур  $500-600\text{ }^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи сырья  $0,75\text{ ч}^{-1}$ .

Активация катализатора проводилась в токе воздуха при атмосферном давлении в течение двух часов.

В результате процесса получен газ сложного состава и жидкофазный продукт.

Эффективность процесса крекинга оценивалась по следующим показателям: степень превращения, выход изоалканов, ароматических соединений, пропан-бутановой фракции, олефинов а также по изменению октановому числа.

Отдельно описывался выход бензола, т.к. его содержание в бензине ограничено стандартами ЕВРО (максимальный выход отмечается при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ). С ростом температуры увеличивался выход ароматических соединений, уменьшался выход изоалканов (максимальное содержание при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ :  $6,0\%$ , и  $7,2\%$  соответственно в преращении н-нонана и н-гексадекана). Зависимость выхода олефинов от температуры носит экстремальный характер. С увеличением температуры выход олефинов проходит через минимум ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ). Максимальное

значение достигается при 500 °С для каждого типа сырья: 32,1 % в превращении н-гексадекана и 23,5 % при использовании н-нонана. Выход метана увеличивается с ростом температуры.

**Заключение.** По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1) В результате исследований показано, что с ростом температуры увеличиваются: конверсия н-нонана до максимального значения 95% (600 °С), выход ароматических углеводородов до 23,6 %, значение октанового числа до 111 пунктов. Максимальный выход газообразных продуктов отмечается при 600 °С – 58,7 %.

2) Использование в качестве сырья н-гексадекана приводит к увеличению степени превращения - 99,6 % (500 °С); доля газообразных продуктов с ростом температуры достигает максимального значения – 63,8 %; выход ароматических соединений - 24,4 %; наивысшее значение октанового числа отмечено при 600 °С – 115 пунктов.

3) Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2018", г. Москва. По результатам работы опубликовано 5 статей в сборниках трудов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. М.: Техника, 2001. 384 с.
- 2 Бабаев, М. И. Катализаторы каталитического крекинга / М. И. Бабаев, М. С. Михалев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2006. № 10. С. 13-15.
- 3 Овчаров, С. Н. Закономерности крекинга смеси мазута с керосино-газойлевой фракцией на цеолиталюмосиликатном катализаторе / С. Н. Овчаров, И. М Колесников // Нефтехимия и нефтепереработка. 2006. №10. С. 15.
- 4 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. Уфа: Гилем, 2002. 676 с.
- 5 Процессы нефтепереработки. Прил. к журналу «Нефтегазовые технологии» // Нефтегазовые технологии. 2009. № 2. С. 60-70.
- 6 Нефедов, Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. М., Химия, 1992. 265 с.