

Введение

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива требует дальнейшего углубления переработки нефти. Одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья является каталитический крекинг. 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.

Целью данной работы явилось изучение активности цеолитсодержащего катализатора ZSM-5 (M-60) с промотирующей добавкой V_2O_5 при варьировании основных параметров процесса в условиях каталитического крекинга.

Для этого было проведено исследование: статей в научных журналах, 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 катализаторе 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 при варьировании основных параметров процесса.

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

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

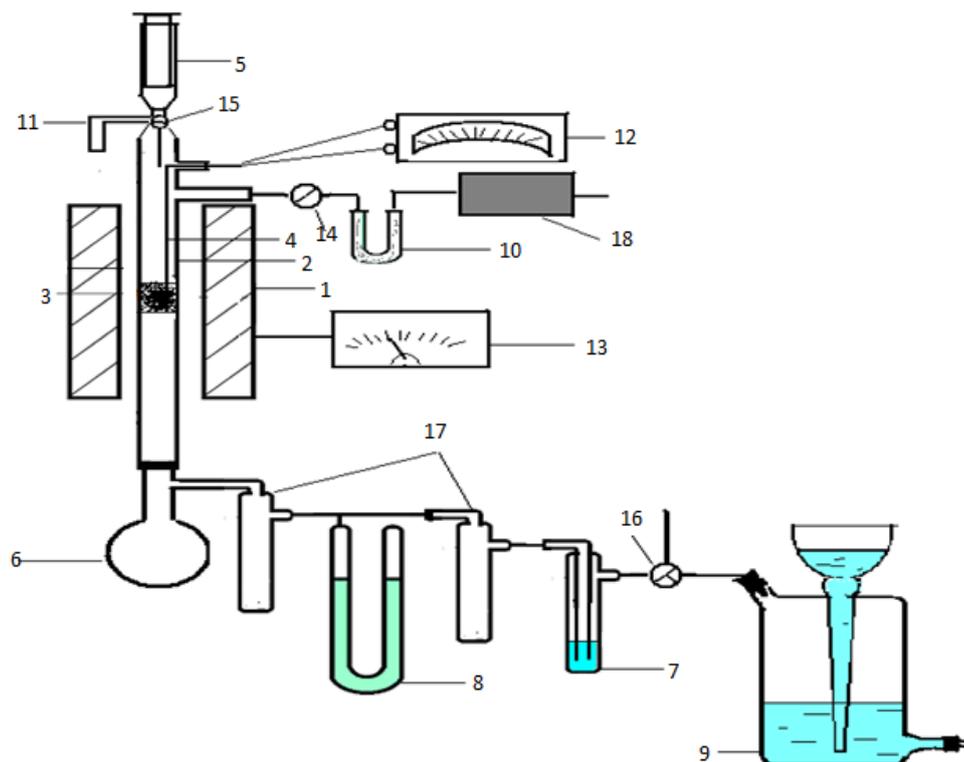
Во второй главе описывается экспериментальный цикл. Исследования превращения н-нонана проводили на установке проточного типа при атмосферном давлении (рисунок 1). Основной частью установки проточного типа является реактор (2) из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую 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^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 шлиф 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 - латр; 14, 15 - кран двухходовой; 16 – трехходовой кран, 17 – ловушки, 18 – компрессор.

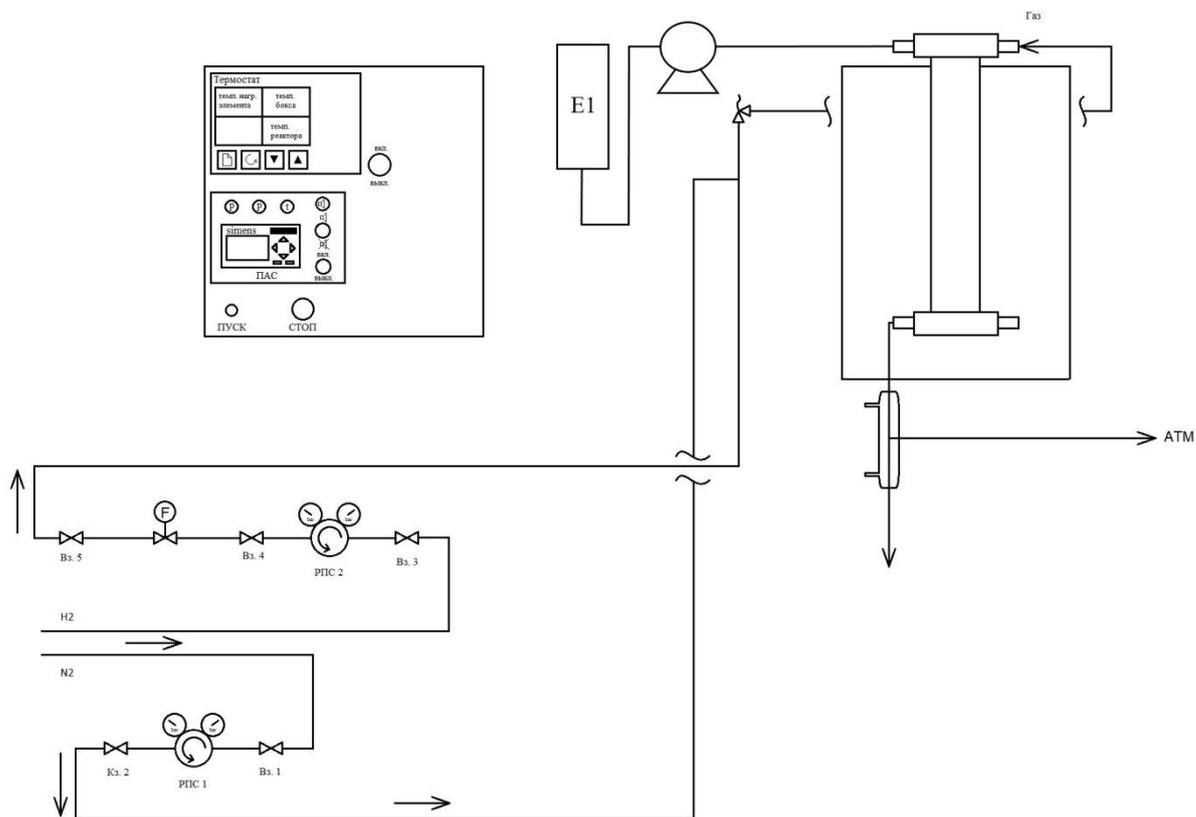
Рисунок 1 - Схема лабораторной установки проточного типа

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).

Исследования превращения н-нонана в условиях давления проводили на установке высокого давления (рисунок 2).



1 - термоблок; 2 - реактор; 3 - катализатор; 4 - термопара реактора; Е - сырьевая ёмкость; 6 - сырьевой насос; 7 -сепаратор; 8 - манометр; 9 - щит управления;

Рисунок 2 - Схема установки высокого давления

В систему подается азот из баллона, 1 выставляется необходимое давление, которое контролируется по манометрам, установленным в корпусе регулятора и, далее, через вентиль ВЗ.1 подается в реакторную систему. Жидкий исходный реагент из сырьевой ёмкости Е1, подается на жидкостной насос НЖ.

Реакторный блок состоит из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальный объем загружаемого катализатора 8,0 см³. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью ± 5 °С. Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

Блок разделения продуктов состоит из прямогоочного холодильника и сепаратора высокого давления.

После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через клапан, регулирующийся КР.2 в приемник конденсата Е.

Через боковой штуцер выходят газовые продукты из сепаратора высокого давления СВД и собираются в газометре с мерной шкалой.

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 используемое давление не влияет на соотношение выхода газообразных и жидких продуктов для всех серий характерно увеличение и газообразного, и жидкого продуктов ростом температуры. При этом максимальный выход газообразных продуктов отмечен для серии опытов, проводимой при атмосферном давлении и температуре 600°C, а максимальный выход жидких продуктов отмечен для серии опытов, осуществляемой под давлением 1 атм и температуре 600°C. Количество не превращённого сырья минимально для серии опытов при 1 атмосфере и температуре 600°C.

Также для всех серий опытов характерно коксо- и смолообразование. Смолообразование незначительно зависит от используемого давления (для всех серий опытов количество образующихся смол не превышает 3%). В

каждой определённой серии количество образующихся смол уменьшается с ростом температуры.

Коксообразование в большей степени зависит от давления. Максимальное количество кокса образуется в серии проводимой при 5 атмосферах и температуре 450 °С.

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 600 °С и давлении 5 Атм и составило 112 пунктов по исследовательскому методу.

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 трех серий опытов.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований катализатора $V_2O_5/ZSM-5$ (M-60) изучена его активность при варьировании основных параметров процесса в условиях каталитического крекинга. Показано, что при давлении 1 Атм и температуре 600 °С увеличивается: конверсия н-нонана до 97,2%, выход ароматических углеводородов 44,7% и значение октанового числа до 111 пунктов по исследовательскому методу.

2. В результате исследований было выявлено, что повышение давления в процессе каталитического крекинга н-нонана на катализаторе $V_2O_5/ZSM-5$ (M-60) приводит к снижению степени превращения сырья, а также выхода целевых продуктов. Отмечено, что при повышенном давлении увеличивается количество кокса.

3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2019", г. Москва и в Сургутском государственном университете на Международной научно-практической конференции «Технологии будущего нефтегазодобывающих регионов», г. Сургут. По результатам работы опубликована 1 статья в научный журнал ВАК «Известия Саратовского Университета» и 1 статья в сборнике РИНЦ «Роль опорного ВУЗа в развитии транспортно-энергетического комплекса Саратовской области (Трансэнергоком-2018)»

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.