

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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 послойном
катализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Рамазановой Шахнигар Имрановны

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение

Бакалаврская работа Рамазановой Ш.И. посвящена исследованию свойств послойной каталитической системы $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$ в превращении n-углеводородов.

Особую роль в экономике нашей страны выполняет нефтяная промышленность, обеспечивая потребителей моторным топливом, смазочными маслами и продуктами нефтехимии.

Наблюдается тенденция к снижению запасов и объемов добычи легких нефтей, что влечет за собой необходимость углубления переработки нефти, а также использование в переработке тяжелых нефтей и природных битумов. Поэтому необходимо создавать новые или модернизировать уже существующие процессы переработки нефти.

Наиболее распространенным процессом на отечественных нефтеперерабатывающих заводах является каталитический крекинг. Каталитический крекинг широко используется в нефтеперерабатывающей промышленности для преобразования тяжелых нефтей в более ценные бензины и более легкие продукты.

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива и высокооктановый бензин требует более глубокой переработки нефти, усовершенствования технологических процессов по переработке тяжелых вакуумных дистиллятов и остаточных фракций [1-2]. По этой причине разработка новых каталитических систем активных в процессе каталитического крекинга является актуальной задачей.

Целью данной работы является изучение активности послойного катализатора $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$ в превращении n-углеводородов.

Выпускная квалификационная работа Рамазановой Шахнигар Имрановны «Превращение n-углеводородов на послойном катализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$ » состоит из 45 страниц и содержит следующие разделы:

Раздел 1 – Литературный обзор

Раздел 2 – Экспериментальная часть

Раздел 3 – Результаты превращения н-нонана и н-гексадекана на катализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$

Основное содержание работы

Первый раздел выпускной квалификационной работы содержит литературный обзор, в котором предоставлена информация об основах промышленного процесса каталитического крекинга, в том числе: тип и состав используемого сырья и предъявляемые к нему требования, целевые и побочные продукты процесса, подробно изучен механизм превращения углеводородов в ходе реакций. Особое внимание уделено катализаторам процесса каталитического крекинга, предъявляемым к ним требованиям, свойствам, ряду ключевых компонентов, входящих в их состав, а также новейшим цеолитсодержащим каталитическим системам.

За долгое время своего существования процесс каталитического крекинга претерпел изменения как в способе контакта сырья и катализатора, так и применяемых катализаторов. Данные изменения позволили получать максимальное количество бензина и вовлекать в переработку более тяжелое сырье.

Выбор катализатора процесса играет важную роль, так как от выбранного катализатора зависит выход и качество целевых продуктов. Согласно технологическим особенностям процесса каталитического крекинга катализатор должен удовлетворять 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].

Среди катализаторов каталитического крекинга лидирующую позицию занимают цеолитсодержащие катализаторы, которые включают в себя:

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

В настоящее время применяются алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы с сильно развитой внутренней поверхностью [2, 4].

Различные зарубежные фирмы, например, «Grace Co.», «Union Carbide Corp.», «Engelhard Corp.» (США) и др., выпускают в широком ассортименте катализаторы крекинга для различных видов нефтяного сырья [5]. В качестве основного активного компонента эти катализаторы содержат цеолит типа Y в редкоземельной форме или ультрастабильный цеолит [6]. Их матрица включает преимущественно оксиды кремния и алюминия, каолиновую глину или их смеси [7-10].

Основным компонентом матрицы многих катализаторов является каолиновая глина. В качестве связующего служат алюмосиликатные и силикатные золи, а также оксисоли алюминия. Связующее при минимальном содержании должно обладать высокими механической прочностью и термостабильностью в условиях процесса, не оказывать существенного влияния на каталитические свойства катализатора, обеспечивать селективность процесса.

Выход целевого продукта и селективность его накопления относительно побочных продуктов являются важнейшими характеристиками катализаторов крекинга. Цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК) для этого процесса получают введением в менее активную матрицу 5-20% (масс.) активного цеолитного компонента. Их стоимость в основном определяется стоимостью цеолита. Поэтому понятна тенденция к уменьшению его содержания. Поэтому понятна тенденция к уменьшению его содержания. В работе [5] авторы дают обоснование пониженному содержанию цеолита близкими значениями отношения парафинов: олефины в газе, полученном при крекинге модельного сырья на катализаторе с 16% (масс.) цеолита.

Уменьшение содержания активного компонента, естественно, влечет за собой снижение активности катализатора и может ухудшить показатели работы промышленной установки. В связи с этим проведены сравнительные испытания образцов катализатора с различным содержанием цеолита при крекинге сырья, используемого на промышленных установках, и рассмотрено изменение активности и селективности ЦСК.

Для исследований использовали два образца катализатора на основе оксида алюминия (матрица) с цеолитом в редкоземельной форме. Крекингу подвергали вакуумный дистиллят смеси западносибирских нефтей.

С увеличением содержания в ЦСК активного компонента выход целевого продукта — бензиновой фракции возрастает на 3% (масс), конверсия сырья — на 4,9% (масс). Одновременно на 1/3 увеличивается образование кокса на катализаторе. Полученный на катализаторе с повышенным содержанием цеолита крекинг-бензин имеет повышенную октановую характеристику. Выяснилось, что использование катализатора с пониженным содержанием цеолита может быть оправдано его повышенной селективностью или необходимостью снижения степени превращения сырья на установках каталитического крекинга, не оборудованных лифт-реактором. Катализатор с повышенным содержанием цеолита обеспечивает высокие конверсию сырья и выход бензиновой фракции, а также селективное завершение вторичных реакций крекинга с получением целевого продукта улучшенного качества.

При каталитическом крекинге тяжелого и остаточного сырья происходит повышенное коксообразование. При высоком выходе кокса снижается выход и качество бензина. Содержащиеся в тяжелых нефтях металлы, механические примеси, соединения азота быстро дезактивируют катализатор.

Для крекинга тяжелого сырья большую роль играет совершенствование цеолитов. Разрабатываются новые ультрастабильные, сверхвысококремнеземные цеолиты, которые характеризуются относительно

невысокими скоростями реакций водородного переноса, в результате чего снижается количество полициклических ароматических углеводородов, которые затем превращаются в кокс [11,12].

Второй раздел описывает методику проведения лабораторных опытов и обработки результатов после проведения экспериментов.

Исследования превращения n-углеводородов проводили на установке проточного типа в присутствии цеолитных систем. Основной частью установки проточного типа является реактор из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаена стеклянная сетка, на которую помещается катализатор $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см^3 (первый слой- $V_2O_5/ZSM-5(M=60)$ 4 см^3 , второй слой- Al_2O_3 4 см^3) с зернением 2-3 мм. Устройство для подачи жидких веществ состоит из шприца, емкостью 5 мл. Исходное вещество, вытекающее из шприца, через переходной шлиф и трехходовой кран поступает в реактор. Температуру печи отсчитывают по потенциометру, с помощью термопары.

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидкого продукта, который охлаждается смесью льда с солью. Газообразные продукты собираются в газометре с мерной шкалой.

Качественную и количественную идентификации углеводородов C_1-C_{15} в исследуемых катализатах проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фото-ионизационного (ПВД и ФВД). В качестве газа-носителя для проведения хроматографического анализа жидких катализатов использовали гелий, газообразный очищенный марки "А" ТУ-51-940-80 чистотой не хуже 99,995% с содержанием O_2 , N_2 , CO , CO_2 не более 0,0005 об.% каждого.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонока типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм., толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза

подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

При расчете хроматограмм использовали метод внутренней нормализации, основанный на определении соотношений между площадями пиков всех компонентов анализируемой смеси. Сумма площадей всех пиков на хроматограмме с учетом поправочных коэффициентов принимается за 100 %, а площадь каждого пика составляет определенную долю от суммы площадей всех пиков.

$$\sum Q_i = \sum k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M,$$

где Q_i - площадь пика; i - компонент; k_i - поправочный коэффициент, определяющий чувствительность детектора к данному компоненту; h_i - высота пика; μ_i - ширина пика; M - множитель шкалы.

Концентрацию компонента в смеси рассчитывали по формуле:

$$c_i = (Q_i \cdot 100) / \sum Q_i = (k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M \cdot 100) / \sum k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M$$

Третий раздел включает интерпретацию и анализ полученных экспериментальных данных. Активность изучаемой каталитической системы оценивалась по эффективности превращения углеводородов нормального строения. В данной работе оценены такие критерии как степень превращения сырья, селективность образования пропана, бутана, метана, используемого в качестве компонента топливного газа, суммарное содержание пропан-бутановой фракции, суммарные содержания парафиновых углеводородов C_1 - C_3 и C_1 - C_5 , а также ароматических и олефиновых углеводородов и изменение октанового числа в зависимости от температуры процесса. Были проанализированы полученные результаты, построены графики зависимости селективности от температуры процесса для каждого сырья, выделены наилучшие результаты превращений и используемые при этом параметры процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований послойного катализатора $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$ изучена его активность при варьировании сырья и температуры процесса в условиях каталитического крекинга. Показано, что повышение температуры ведет к росту конверсии, октанового числа, селективности образования метана, пропан-бутановой фракции, суммарного содержания парафиновых углеводородов C_1-C_3 и C_1-C_5 , а также олефиновых и ароматических углеводородов, бензола, толуола и ксилола.

2. При использовании сырья с большей молекулярной массой (н-гексадекана) выше перечисленные тенденции более ярко выражены.

3. Наилучшие результаты превращения на послойном катализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M=60)/Al_2O_3$ достигнуты при превращении н-гексадекана при температуре 600 °С: значение степени превращения составило 93,75%, октановое число 98 пунктов по исследовательскому методу, селективность образования ароматических углеводородов - 12,48%, бензола - 2,30%.

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 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. Уфа: Гилем, 2002. 676 с.
- 4 Дементьев, К.И. Активность цеолитов различных типов в реакции крекинга n-алканов в трехфазном реакторе / К.И. Дементьев, Т.А. Паланкоев, Д.С. Абрамова, П.С. Кузнецов, А.В. Золотухина, А.Л. Максимов, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 768-774.
- 5 Нефедов, Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. М., Химия, 1992. 265 с.
- 6 Пат. 4542118 США. Catalyst manufacture / Nozemack R. J., Rudesill J. A., Denton D. A., Feldwick R. D.; W. R. Grace and Co. (USA). - № 4542118; Заявл. 02.02.1984; Оpubл. 17.09.1985.
- 7 Пат. 4248739 США. Stabilized pillared interlayered clays / Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee Jr J. S. W. R. Grace and Co. (USA). - № 4248739; Заявл. 04.09.1979; Оpubл. 03.02.1981.
- 8 Пат. 4561968 США. Carbometallic oil conversion with zeolite y containing catalyst / Beck H. W., Carruthers J. D., Cornelius E. B., Кмесак R. A., Kovach S. M., Hettinger, Jr. W. P. Ashland Oil, Inc. (USA). - № 4561968; Заявл. 27.02.1984; Оpubл. 31.12.1985.
- 9 Пат. 4615996 США. A novel catalyst composition comprising a solid cracking catalyst and a diluent containing substantially catalytically inactive crystalline aluminosilicate / Occelli M. L. Gulf Research & Development Company. (USA). - № 4615996; Заявл. 25.08.1983; Оpubл. 07.10.1986.

10 Пат. 2582665 Франция. Catalytic cracking process / Dufresne P., Marcilly C. Inst Francais du Petrole (FRA). - № 2582665; Заявл. 04.06.1985; Оpubл. 05.12.1986.

11 Закарина, Н. А. Медь-содержащие катализаторы в реакции крекинга изопрропилбензола / Н. А. Закарина [и др.] // Нефтехимия. 1999. Т. 38, №5. С. 354-356.

12 Родионова, Л.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства / Л.И. Родионова, Е.Е. Князева, С.В. Коннов, И.И. Иванова // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 333-349.