

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-гексадекана на
катализаторах V_2O_5 / ZSM-5 (M=60)**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы
направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Сенатова Дмитрия Станиславовича

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

Введение. В современной нефтеперерабатывающей промышленности наиболее важной задачей является увеличение степени превращения сырья. Это напрямую влияет на технико-экономические показатели нефтеперерабатывающего предприятия. Для достижения этой цели используются такие крупнотоннажные процессы как каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг. Они позволяют увеличить степень конверсии сырья путём переработки высококипящих, высокомолекулярных углеводородных фракций, отделяемых на стадии первичной переработки нефти. Особую популярность, в силу получаемых ценных продуктов, заслужил процесс каталитического крекинга. Его использование позволяет производить с высоким выходом высокооктановый бензин (до 50 %), ценные сжиженные газы (пропан-пропиленовые, бутан-бутиленовые фракции), алкилаты, используемых для повышения детонационной стойкости моторных топлив, а также метан и водород.

На качество протекания каталитического крекинга влияют как регулируемые (температура, давление), так и нерегулируемые технологические параметры (качественный состав сырья, конструкционное оформление аппаратов, катализатор и др.). Регулируемые параметры рассчитываются на основе используемого сырья и катализатора. Как правило нефтеперерабатывающий завод потребляет углеводородное сырьё с неизменным в определённом диапазоне составом. Поэтому важную роль в достижении высоких показателей качества получаемых продуктов играют свойства применяемого катализатора.

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

В данной работе проведено исследование превращения гексадекана на двух каталитических системах ZSM-5 (M-60)/V205 (1%) ZSM-5 (M-60)/V205 (1.3%) в процессе каталитического крекинга. Целью работы является оценка

активности катализатора при изменении количественного содержания промотирующей добавки.

Научная новизна работы заключается в том, что в ходе работы подробно показано как изменение структуры катализатора, введением в неё промотирующей добавки V_2O_5 , влияет на превращение н-гексадекана, как изменяется активность и селективность модифицированного катализатора.

Практическое значение работы заключается в возможности использования полученных экспериментальных данных для разработки новых каталитических систем с целью их применения в процессе каталитического крекинга.

Выпускная квалификационная работа состоит из трёх глав:

- 1) Литературный обзор;
- 2) Экспериментальная часть;
- 3) Результаты превращения н-гексадекана.

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

Глава разделена на 3 раздела.

В первом разделе рассматриваются механизм каталитического крекинга, описывается сырьё и продукты каталитического крекинга.

Процесс каталитического крекинга характеризуется следующими основными положениями [1]:

- химические превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и активного компонента - цеолита;
- оба участника каталитической реакционной системы характеризуются неоднородностью по реакционной способности: неоднородность поверхности катализатора обуславливается наличием каталитических центров различной

силы кислотности, следовательно, активности, а сырьё крекинга неоднородно по молекулярной массе и химическому составу;

- каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между катализатором и реагентом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата [2,3]. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора.

- более вероятно, что за один акт хемосорбции химическая реакция не завершается образованием конечного продукта: она осуществляется многостадийно, то есть по цепному механизму, через образование и последующие превращения промежуточных веществ;

- поскольку поверхность цеолитов, имеющих поры малых размеров, недоступна для диффузии крупных молекул исходного сырья, первичные химические реакции, например, крекинга или деалкилирования, должны протекать преимущественно на поверхности матрицы катализатора. Традиционным сырьём является вакуумный дистиллят – фракция с температурой кипения $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С-С-связи, перенос гидрид-иона (β -перенос), изомеризация, циклизация, дециклизация, деалкилирование, алкилирование, полимеризация, поликонденсация и др [4].

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).

Во втором разделе главы 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 третьем 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, нафтен, ароматических соединений), качество катализатора (селективность, активность) и конструкционное оформление реактора.

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

Из всех реакторов каталитического крекинга (прямоточный реактор, реактор с псевдоожиженным 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 °C (в регенераторе 650-750 °C), давление 3,5-4 МПа, кратность циркуляции катализатора от 4:1 до 14:1.

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

Исследования превращения н-гексадекана проводили на установке проточного типа. Для проведения эксперимента были выбраны катализаторы $V_2O_5(1\%)/ZSM-5$ ($M=60$) и $V_2O_5(1.3\%)/ZSM-5$ ($M=60$). Также определялась роль промотирующей добавки в сравнении с экспериментальными данными по превращению н-гексадекана на катализаторе ZSM-5 ($M=60$).

Основной частью лабораторной установки 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^3 с зернением 2-3 мм. Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи.

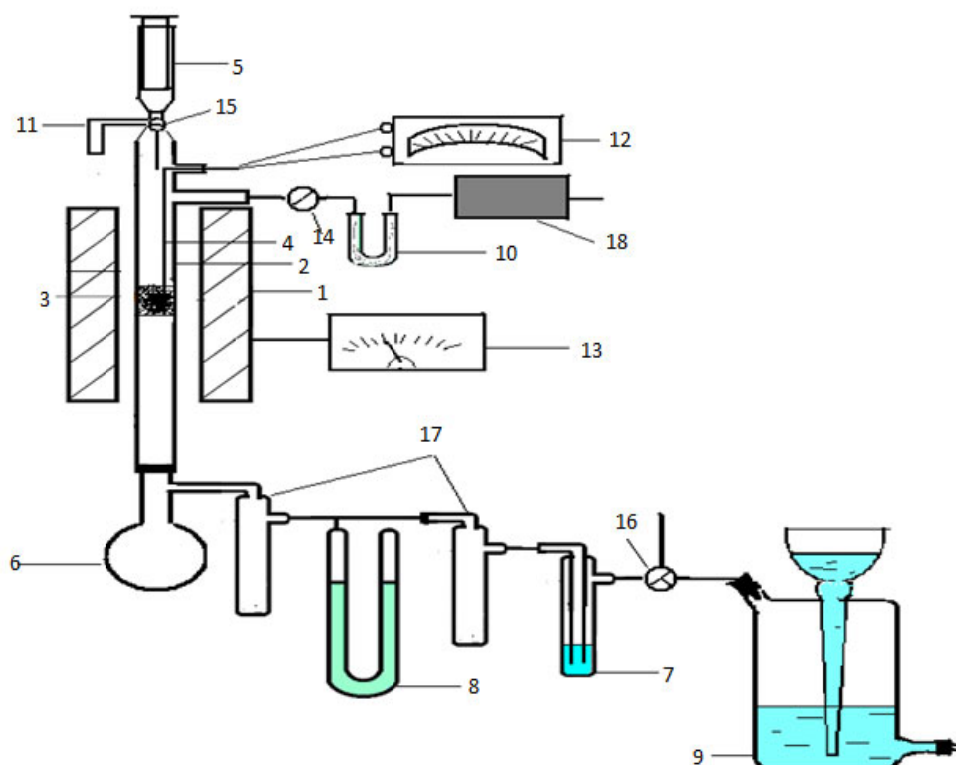
Сверху катализатора засыпан кварцем, для предотвращения возникновения “кипящего слоя” цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ (5, 15). Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции (6, 9) и контроля за процессом (12-14).

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-гексадекан, как парафиновые компоненты керосиногазойлевой фракции.

В результате конверсии н-гексадекана 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°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-гексадекана. В 3 главе описываются результаты превращения н-гексадекана на катализаторах $V_2O_5/ZSM-5$ (М-60). Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 500-600 °С, объемной скорости подачи сырья 1 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, пропана-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, 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 °С). С ростом температуры увеличивался выход ароматических соединений, уменьшался выход изоалканов(максимальное содержание при 450 С: 17 %, и отмечено для катализатора V_2O_5 (1 %)/ZSM-5 (М-60)). Выход олефинов на катализаторах с промотирующей добавкой проходит через максимум с увеличением температуры. При использовании V_2O_5 (1 %)/ZSM-5 (М-60) максимальное содержание олефинов отмечается при при 550 °С – 29,16 %, при использовании V_2O_5 (1.3 %)/ZSM-5 (М-60) при 500 °С – 26,77 %. Выход сухого газа увеличивается с ростом температуры на всех используемых в процессе катализаторах. Максимальный выход отмечается при 600 °С с применением катализатора V_2O_5 (1.3 %)/ ZSM-5 (М-60) – 33,5 %. Это объясняется увеличением вклада реакций крекинга.

Закключение. По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1) В результате исследований показано, что с ростом температуры увеличиваются: конверсия н-гексадекана до максимального значения 98.22% при использовании $V_2O_5(1,3\%)/ZSM-5$ (M-60), выход ароматических углеводородов до 36,07 %, значение октанового числа до 115 пунктов. Максимальный выход сухого газа отмечается при 600 °С – 33,5%.

2) Повышение содержания промотирующей добавки значительно увеличивает октановое число продукта, но одновременно с этим происходит рост количества бензола, содержание которого ограничивается стандартами ЕВРО-5.

3) Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2018", г. Москва. По результатам работы опубликована 1 статья в научный журнал ВАК «Известия Саратовского Университета» и две статьи в сборнике научных трудов «Роль опорного ВУЗа в развитии транспортно-энергетического комплекса Саратовской области».

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.