

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 цеолитных
катализаторах***

Автореферат магистерской работы

Студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Федотова Андрея Игоревича

Научный руководитель

доцент к.х.н _____

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Аниськова Т.В.

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

Профессор д.х.н. _____

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Кузьмина Р.И.

инициалы, фамилия

Саратов 2017 год

Введение

В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья, позволяющих получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья. Поэтому разработка каталитических систем превращения н-углеводородов в условиях приближенных к промышленным процесса каталитического крекинга является **актуальной задачей**.

Целью данной работы явилось изучение каталитической активности NH_4 -ЦВМ, и 1% Gd / NH_4 -ЦВМ катализаторов в превращении н-алканов.

Для этого был проведен литературный поиск, анализ и систематизация литературных данных, включающих статьи в периодических изданиях, как отечественных, так и зарубежных, диссертационных работ, учебников, а также выполнен патентный поиск.

Выпускная квалификационная работа состоит из 3 глав: литературного обзора, экспериментальной части, результатов превращения н-углеводородов на катализаторах NH_4 -ЦВМ, и 1% Gd / NH_4 -ЦВМ.

Научная новизна заключается в исследовании влияния промотирующей добавки - гадолиния в цеолит, на результаты в превращения н-углеводородов. Большинство промышленных катализаторов процесса каталитического крекинга содержат РЗЭ- редкоземельный элемент (чаще всего это лантан с содержанием от 1 до 4%), влияние введения гадолиния в структуру катализатора до настоящего времени систематически изучено не было.

Основное содержание работы

Анализ литературных данных позволил выявить механизмы реакций, протекающие на поверхности катализатора протекающих в результате каталитического крекинга, влияние различных факторов на процесс каталитического крекинга, определен оптимальный температурный диапазон для промышленных установок 450-500 °С, который определяется аппаратным решением, типом используемого сырья и гидродинамическими условиями и процессом регенерации катализатора (диапазон 600-750°C) и чем выше температура катализатора, попадающего в регенератор, тем быстрее идет процесс регенерации. Потому был выбран температурный диапазон 500-600°C.

Проведен патентный поиск катализаторов 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 газойль(312-90), +15%(масс) Мазут (328-534)	48	3,5
Супер-Д	505-	Керосиногазойлевая	54,3(лаб.)	2,2(лаб.)

	510	фр. нафтенового основания	46,5(пром.)	3,9(пром.)
КМЦР-Н	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового основания	44,6(лаб.) 42,0(пром.)	2,7(лаб.) 4,1(пром.)
MRZ-206S	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового основания	48,3(лаб.) 44,9(пром.)	1,6(лаб.) 3,8(пром.)
ДА-250	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового основания	53,4(лаб.) 48,7(пром.)	1,9(лаб.) 3,4(пром.)
Нова-Д	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового основания	60,1(лаб.) 50,4(пром.)	1,1(лаб.) 3,3(пром.)
Альфа-650	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового основания	68,4(лаб.) 49,9(пром.)	2,5(лаб.) 3,8(пром.)
Резок-1	505-510	Керосиногазойлевая фр. Нафтенового 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

Катализаторы для получения легких олефинов каталитическим расщеплением или пиролизом из сырья в виде нефтяных углеводородов бывают 3-х типов:

I тип металлические катализаторы с окислами в качестве подложек где применяются SiO_2 , Al_2O_3 или другие окислы в качестве подложек для металлов группы IIВ, VВ, VIВ или VIIВ. Такие катализаторы пригодны только для получения легких олефинов при каталитическом расщеплении легкого сырья, кипящего при температурах ниже 220°C .

II тип- композитные окисные катализаторы, где в качестве главных компонентов применяются ZrO_2 или HfO_2 , и содержится активный окисел алюминия, и хотя бы один компонент из группы Cr_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 и хотя бы один компонент из группы окислов щелочных или щелочноземельных металлов; где аморфный SiO_2 , Al_2O_3 используется в качестве катализатора для расщепления углеводородных масел при получении легких олефинов.

III тип- цеолиты, содержащие катализаторы, в частности цеолиты с MFI-структурой (5-членные кольцевые высоко кремниевые цеолиты); они используются отдельно или в качестве добавок для каталитического расщепления.

В патенте США №5,670,037 ZSM-5, или США №2006/0116544 модифицированный редкоземельным металлом, предложен для каталитического крекинга углеводородов с повышением выхода легких олефинов, но не указывается какого именно металла. В некоторых других источниках в качестве редкоземельного металла указывают La. В данной работе в качестве редкоземельного металла, наносимого на цеолитную подложку, для исследования влияния на каталитическую активность, используем Gd.

В данной работе представлены результаты превращения n-алканов (n-нонана, n-гексадекана) на лабораторной установка проточного типа, приведена методика проведения экспериментов, методика приготовления катализатора, где в качестве промотирующей добавки использован гадолиний в количестве 1% .

Исследование активности катализаторов в превращении n-углеводородов проводилось на установке проточного типа, при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 10 миллилитров в час в интервале температур 500-600 °C, с шагом 50 °C.

В результате конверсии n-углеводородов на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C_1 до C_{15} и газы

содержащие в своем составе водород, моно- и диоксид углерода и углеводороды C1 – C5, анализ которых осуществлялся на хроматографах Кристалл-5000 и Кристалл-2000 с линейным программированием температуры с 35 °С до 250°С. Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес., об., моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

Качественную и количественную идентификации углеводородов C1–C15 в исследуемых катализатах проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фото-ионизационного (ПЖД и ФЖД). 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 O₂, N₂, CO, CO₂ не более 0,0005 об.% каждого.

В работе приведен пример детального анализа жидкой углеводородной части продукции.

Результаты экспериментов и анализ полученных данных представлены в виде таблиц и графиков в главе 3

Эффективность превращения n-алканов на катализаторах оценена по следующим параметрам: степень превращения n-алканов, выходу пропан-пропиленовой фракций, а также сухого газа (фр. C₁-C₂), используемого в качестве топлива для нужд НПЗ, ароматических углеводородов, а также алканов и изоалканов и изменению октанового числа в зависимости от температуры.

На основании экспериментальных данных конверсия n-нонана на цеолите NH₄-ЦВМ растет с ростом температуры, на промотированном катализаторе в интервале температур 500-600 °С конверсия практически не меняется.

При использовании в качестве сырья n-гексадекана, можно говорить об увеличении конверсии по сравнению с n-нонаном. Введение

промотирующей добавки в состав катализатора, так же, как и в случае н-нонана приводит к увеличению конверсии.

Одним из назначений процесса каталитического крекинга в промышленности является получение топливного газа для нужд нефтеперерабатывающего завода.

Выход сухого газа на цеолите с ростом температуры увеличивается при использовании в качестве сырья н-нонана. Введение гадолия в цеолите, приводит к подавлению кислотных центров каталитической системы и как следствие к увеличению выхода углеводородов C_1-C_2 , чем в матрице, где происходят реакции алкилирования, протекающих на кислотных центрах катализатора.

Во время крекинга н-гексадекана, выход C_1-C_2 , с ростом температуры увеличивается, достигая максимального значения $600\text{ }^\circ\text{C}$ – как для промотированного цеолита, так и для не промотированной системы.

Введение редкоземельного металла в данном случае оказывает меньшее значение на результаты образования C_1-C_2 .

Немаловажным является оценка результатов эксперимента с точки зрения содержания суммарного содержания ароматических углеводородов в общем и бензола, в отдельном случае, так как содержание данных компонентов жестко регламентируется стандартами ЕВРО с одной стороны, а другой стороны бензол является ценным сырьем заводов нефтехимического профиля. Содержание ароматических углеводородов при превращении н-гексадекана с ростом температуры увеличивается, введение промотирующей добавки, незначительно увеличивает суммарный выход ароматических соединений. Содержание бензола в результате превращения н-гексадекана в двух сериях опыта растет с ростом температуры.

Заключение

В результате систематических исследований цеолита $\text{NH}_4\text{ЦВМ}$ и катализатора $1\%\text{Gd}/\text{NH}_4\text{ЦВМ}$ в превращениях н-нонана и н-гексадекана можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что с ростом температуры увеличивается конверсия, как для чистого цеолита, так и для цеолита, промотированного металлом, при использовании как нонана, так и для гексадекана.
2. Добавление металла в цеолит увеличивает отложения кокса в порах, в независимости от длины углеродной цепи, по условиям протекания химических реакций, и составляет при $600\text{ }^\circ\text{C}$, для промотированного цеолита, нонан: 10%, а гексадекан: 7% (масс), использование цеолита, без нанесенного металла, показывает результаты 5% и 0,4% соответственно для нонана и гексадекана.
3. Содержание аренов превышает 50%, при возрастании содержания бензола от 12% до 23%, если используется сырье- нонан, на катализаторе $\text{NH}_4\text{ЦВМ}$, а увеличение углеродной цепи до гексадекана показывает сходный рост, при использовании промотированной системы выход аренов практически не изменился, а содержание бензола упало и колеблется от 10 до 14% для нонана и 14-22% для гексадекана, что связано с увеличением выхода толуола и ксилолов, а не бензола.
4. При превращениях н-нонана и н-гексадекана на $\text{NH}_4\text{ЦВМ}$ и $1\%\text{Gd}/\text{NH}_4\text{ЦВМ}$ системах возможно получение ценных газообразных продуктов: пропан-пропиленовая фракция, фракция сухого газа, а также жидких продуктов - компонентов моторных топлив с высоким октановым числом, а также сырья для нефтехимического производства.