

Гликин М. А.,
Кудрявцев С. А.,
Магди Х. А.,
Амер А. Х.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА В АЭРОЗОЛЬНОМ НАНОКАТАЛИЗЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО Si/Zr-КАТАЛИЗАТОРА

Представлен анализ экспериментальных исследований процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в условиях технологии аэрозольного нанокатализа для нового образца Si/Zr-катализатора. Определено влияние температуры процесса и частоты механохимической активации катализатора на выход продуктов крекинга — бензиновой и дизельной фракций. Определена температура начала каталитической реакции.

Ключевые слова: каталитический крекинг, аэрозольный нанокатализ, механохимическая активация катализатора.

1. 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 [1]. Но одновременно с интенсификацией существующих технологий актуальной остается задача создания новых способов и технологий для проведения процесса каталитического крекинга с повышенными технико-экономическими показателями.

В Технологическом институте Восточноукраинского национального университета им. В. Даля (г. Северодонецк) на кафедре технологии органических веществ, топлива и полимеров проводятся перспективные исследования по изучению крекинга вакуумного газойля аэрозольным нанокатализом (AnC). Сущность технологии аэрозольного нанокатализа заключается в применении непрерывной механохимической активации катализатора непосредственно в реакционном объеме, в результате чего необходимое количество катализатора снижается до 1–2 г/м³ реактора, а активность возрастает в 10⁵–10⁶ раз. Уже проведены исследования свойств различных катализаторов (Nexus-345p, цеолит типа Y, Si/Zr-катализатор) в условиях AnC, показавшие возможность увеличения выхода светлых продуктов в 1,14 раза, уменьшения объема реактора до 10 раз и объема регенератора до 1500 раз в сравнении с существующими технологиями [2].

Данная работа является логическим продолжением исследований в этом направлении, а ее основной целью является изучение кинетических характеристик новой модификации Si/Zr-катализатора в условиях аэрозольного нанокатализа с последующим созданием основ технологии каталитического крекинга с повышенными технико-экономическими показателями.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

К недостаткам промышленной организации процесса каталитического крекинга, которые существенно повы-

шают капитальные и эксплуатационные затраты, можно отнести [3, 4]: 1) для производительности 2 млн. т/год по сырью (установка Г-43-107/М1), объем реактора (зона сепарации и реакционный объем) составляет 800 м³, объем регенератора — 1600 м³; 2) необходимость постоянной регенерации катализатора, после 1–2 секунд работы, что приводит к его дополнительным потерям из-за истирания. В промышленности это требует дополнительной подпитки катализатора в количестве 0,545 кг на тонну сырья, что составляет 3 т дополнительного катализатора в сутки, при его минимальной цене ≈ 25 тыс. долл. США/т; 3) сравнительно большая концентрация катализатора (до 700 кг/м³ реактора); 4) сравнительно низкая удельная производительность реактора и катализатора (205,3 кг/(м³ реакт·ч) и 0,444 кг/(кг_{кат}·ч)); 5) необходимость добавления пара в зону реакции для отпарки продуктов крекинга с поверхности катализатора в количестве 0,5–0,75 ГДж/т сырья; 6) сравнительно большая разовая загрузка катализатора (350 т).

В конце XX века украинскими учеными было сформулировано новое направление в технологии осуществления газофазных химических процессов — аэрозольный нанокатализ (AnC — Aerosol nanoCatalysis) [5]. Экспериментально показано и теоретически обосновано, что скорость реакции увеличивается в 10⁴–10⁶ раз по сравнению с традиционным катализом на носителях. Это объясняется характерными для наночастиц свойствами поверхности, которые сохраняются в течение 15–30 с. Содержание катализатора в зоне реакции снижается до 1–5 г/м³ реакционного объема [6]. (При классическом катализе на носителях масса катализатора ≈ 0,7–0,8 т/м³ и более, в том числе каталитически активного материала на основе благородных металлов — до 10 кг или 200–1000 кг других веществ).

В реакторах AC каталитически активный материал подвергается непрерывной механохимической активации in situ путем принудительных механических колебаний инертного диспергирующего материала — (стеклянных шариков размером 1,0–1,2 мм). Происходит постоянное измельчение скоагулировавшихся частиц катализатора до наноразмеров (10⁻⁸–10⁻⁹ м) и поддержание их высокой активности в течение неограниченного времени [7]. Причем реактор виброожиженного слоя позволяет

регулировать частоту импульсов механохимической активации поверхности частиц. Поверхность наночастиц насыщена свободными валентными связями, электронами и дефектами структуры [5]. Эти факторы и определяют эффективность АпС.

3. Цель и задачи исследования

Цель работы — развитие теоретических основ технологии аэрозольного нанокатализа и анализ целесообразности применения технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое каталитической системы для получения бензиновой и дизельной фракции из вакуумного газойля на модифицированном образце катализатора Si/Zr. Лабораторный образец катализатора Л-186 предоставлен проф. Бреем В. В., Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины.

Задачи исследования:

1. Изучение влияния температуры и частоты механохимической активации на выход бензиновой фракции на модифицированном образце катализатора Si/Zr.
2. Изучение влияния температуры и частоты механохимической активации на выход дизельной фракции на модифицированном образце катализатора Si/Zr.
3. Определение температуры зажигания Si/Zr катализатора в условиях АпСВВ при различных режимах механохимической активации.

4. Экспериментальные данные и их обработка

Процесс каталитического крекинга в условиях АпСВВ проводился на лабораторной установке, представленной в работах [2, 7, 8]. Там же описана и методология постановки эксперимента и обработки полученных данных.

В экспериментальной работе изменялась температура процесса: от 300 до 550 °С; специфический параметр аэрозольного нанокатализа — частота механохимической активации от 4 до 7 Гц.

В условиях АпС процесс крекинга вакуумного газойля с образованием бензиновой фракции начинает осуществляться при температурах 300–350 °С. Причем, изменением частоты МХА можно изменять температуру зажигания катализатора. При изменении частоты МХА всего от 5,5 Гц до 6 Гц привел к изменению выхода бензиновой фракции с нуля до 6 % масс. (рис. 1, а), что свидетельствует о значительном влиянии специфического для АпС параметра — частоты МХА — на выход целевого продукта.

При температурах 300–350 °С и частоте МХА до 4 Гц выхода бензиновой фракции не наблюдалось, так как селективность образования дизельной фракции составляла практически 100 %. С увеличением частоты МХА до 7 Гц выход бензиновой фракции увеличился до 15,86 % (рис. 1) даже при температуре 350 °С.

Частота оказывает специфическое воздействие на выход бензиновой фракции. Наблюдаются (рис. 1, б) некоторые оптимальные частоты МХА, при которых выход продукта становится максимальным. Так, частота МХА в 6 Гц приводит к максимуму образования бензиновой фракции при температурах 350, 400, 450, 500 °С, а частота в 6,5 Гц является оптимальной для максимального получения продукта при 300 и 550 °С.

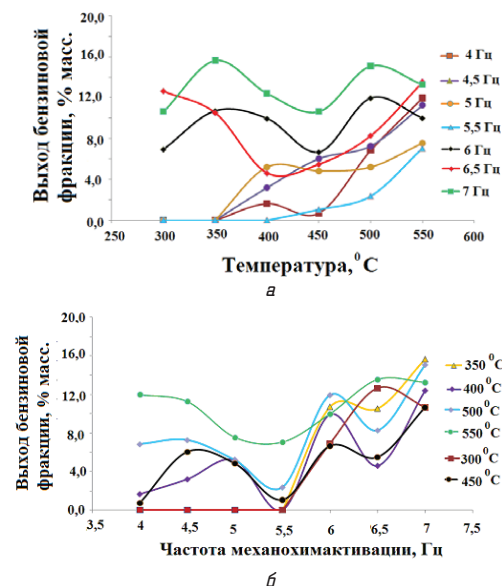


Рис. 1. Выход бензиновой фракции (н. к. — 180 °С) от температуры (а) и частоты МХА (б): объем реактора 42 см³, амплитуда МХА 10 мм, количество диспергирующего материала 20 см³, концентрация катализатора 2,5 г/м³ реактора, расход вакуумного газойля 1,1 мл/мин

Можно отметить, что оптимальных значений частоты МХА может быть несколько. Характер кривых указывает на наличие второго максимума при частотах МХА свыше 7 Гц.

Анализируя влияние температуры и частоты МХА на выход дизельной фракции (рис. 2, а, б), можно отметить, что характер зависимостей подобен зависимостям для бензиновой фракции. Но выходы дизельной фракции значительно превышают выходы бензина. Максимально достигнут выход ДФ практически 60 %, в то время, как

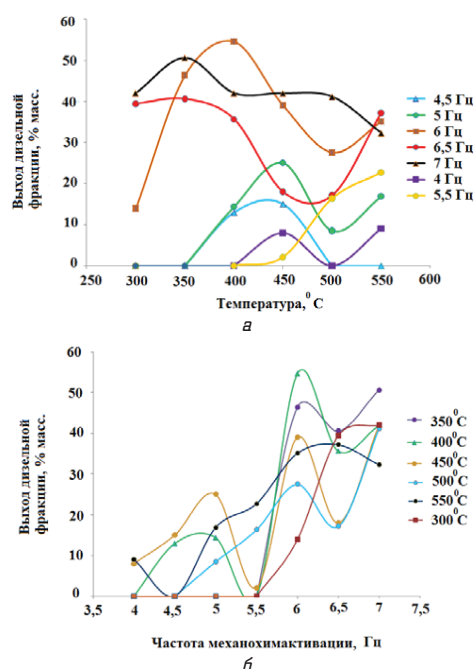


Рис. 2. Выход дизельной фракции (180–350 °С) от температуры (а) и частоты МХА (б): объем реактора 42 см³, амплитуда МХА 10 мм, количество диспергирующего материала 20 см³, концентрация катализатора 2,5 г/м³ реактора, расход вакуумного газойля 1,1 мл/мин

наибольший выход бензиновой фракции в исследованных условиях составил порядка 16 %. Можно отметить, что данный образец Si/Zr катализатора в условиях AnC является перспективным для высокоселективного каталитического превращения вакуумного газойля с преимущественным образованием ДФ.

Для ДФ наблюдается две оптимальных частоты, при которых выход ДФ максимален, причем выход ДФ при частоте 6 Гц практически в 2 раза выше, чем при частоте 5 Гц. Таким образом, частота МХА является значимым технологическим фактором в условиях AnC и способна оказывать определяющее влияние на состав продуктов крекинга.

5. Выводы

1. Температура зажигания исследованного образца Si/Zr катализатора в условиях AnC составила 350 °С, а при увеличении частоты МХА снизилась до 300 °С.

2. Процесс каталитического крекинга вакуумного газойля в исследованных условиях протекает с высокой селективностью по светлым продуктам и с преимущественным образованием дизельной фракции; максимальный выход ДФ составил 60 %.

3. Изменением частоты МХА возможно оптимизировать процесс крекинга вакуумного газойля в условиях AnC; оптимальная частота МХА составила 6 Гц.

Литература

1. Ющенко, Н. Л. Философия крекинга [Текст] / Н. Л. Ющенко // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2001. — № 11. — С. 3–6.
2. Гликин, М. А. Осуществление различных процессов переработки нефти аэрозольным нанокатализом [Текст]: материалы открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», 4–9 августа 2008, г. Москва / М. А. Гликин, И. М. Гликina, С. А. Кудрявцев // Перспективные материалы. — 2009. — № 7. — С. 24–29.
3. Decroocq, D. Major Scientific and technical challenges about development of new processes in refining and petrochemistry [Text] / D. Decroocq // Revue de Institut Francais du petrole. — 1997. — Vol. 52, № 5. — P. 469–489.
4. Glikin, M. A. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis [Text] / M. A. Glikin, I. M. Glikina, S. A. Kudryavtsev // ANNALES Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA CHEMIA. — 2009. — Vol. LXIV. — P. 218–226.
5. Гликina, И. М. Исследование каталитической активности Si/Zr катализатора в условиях аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое [Текст]: материалы VII Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании», 3–10 июня 2011, г. Варна (Болгария) / И. М. Гликina, С. А. Кудрявцев, А. С. Кашцев. — В 3-х томах, Т. 3. — С. 63–67.
6. Glikin, M. A. Investigations and Applications of Aerosol Nano-catalysis in a Vibrofluidized (Vibrating) Bed [Text] / M. A. Glikin, I. M. Glikina, E. Kauffeldt // Adsorption Science&Technology. — 2005. — Vol. 23, No. 2. — P. 135–143.
7. Glikin, M. A. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology [Text] / M. A. Glikin, S. A. Kudryavtsev, S. M. A. Mahmmod // Journal of Chemical Technology (Kaunas university of technology, Lithuania). — 2012. — Vol. 159, № 1. — P. 5–12.
8. Кашцев, А. С. Процесс крекинга вакуумного газойля в условиях аэрозольного нанокатализа. Исследование поведения Si/Zr катализатора [Текст] / М. А. Гликин, И. М. Гликina, Б. Б. Мамедов, А. С. Кашцев, С. А. Кудрявцев // Хімічна промисловість України. — 2012. — № 1. — С. 16–22.
9. Glikin, M. A. A new way to increase catalytic activity [Text] / M. A. Glikin, D. A. Kutakova, I. M. Glikina, A. I. Volga // Adsorption science and technology. — 2001. — V. 19, N. 2. — P. 101–111.
10. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст] учеб. пос. для вузов / С. А. Ахметов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.

СКЛАД ПРОДУКТІВ КРЕКІНГУ В АЕРОЗОЛЬНОМУ НАНОКАТАЛІЗІ ДЛЯ МОДИФІКОВАНОГО Si/Zr-КАТАЛІЗАТОРУ

Представлено аналіз експериментальних досліджень процесу каталітичного крекінга вакуумного газойля в умовах технології аерозольного нанокаталізу для нового зразку Si/Zr-катализатора. Визначено вплив температури процесу та частоти механохімічної активації катализатора на вихід продуктів крекінга — бензинові та дизельні фракції. Визначено температуру початку каталітичної реакції.

Ключові слова: каталітичний крекінг, аерозольний нанокатализ, механохімічна активація катализатора.

Гликин Марат Аронович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Восточноукраїнського національного університету ім. В. Даля (г. Северодонецьк), Україна, e-mail: maratglik@rambler.ru.

Кудрявцев Сергей Александрович, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Восточноукраїнського національного університету ім. В. Даля (г. Северодонецьк), Україна, e-mail: koodryavthev@mail.ru.

Магді Хашим Алі, кафедра відновлюваних джерел енергії, Міністерство науки і технологій Республіки Ірак, Багдад, e-mail: hashem.ali71@yahoo.com.

Амер Алсуз Хабіб, кафедра технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Восточноукраїнського національного університету ім. В. Даля (г. Северодонецьк), Україна, e-mail: koodryavthev@mail.ru.

Глікін Марат Аронович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк), Україна.

Кудрявцев Сергій Олександрович, кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк), Україна.

Магді Хашим Алі, кафедра відновлюваних джерел енергії, Міністерство науки і технологій Республіки Ірак, Багдад.

Амер Алсуз Хабіб, кафедра технологій органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк), Україна.

Glikin Marat, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (Severodonetsk), Ukraine, e-mail: maratglik@rambler.ru.

Kudryavtsev Sergey, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (Severodonetsk), Ukraine, e-mail: koodryavthev@mail.ru.

Mahdi Hasim Ali, Ministry of science and technology, Iraq, Baghdad, Circle of Renewable Energy, e-mail: hashem.ali71@yahoo.com.

Amer Alsooz Habib, Technological Institute of East Ukraine Volodymyr Dahl National University (Severodonetsk), Ukraine, e-mail: koodryavthev@mail.ru