

УДК 665.644.2.665.7:547.912

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕСЕВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Козинский Р. В., Гликина И. М.

INDIVIDUAL AND MIXED HYDROCARBONS THERMOCATALYTIC DESTRUCTION PROCESS METHODOLOGY FOR AEROSOL NANOCATALYST TECHNOLOGY

Kozinskiy R. V., Glikina I. M.

В статье рассматривается методика проведения процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа с целью получения светлых нефтепродуктов. Исследован фракционный состав западносибирской нефти, а также проведены исследования по выходу светлых нефтепродуктов в диапазоне температур 350 – 550°С. Приведено описание схемы лабораторной установки. Представлены формулы для расчёта основных показателей процесса. Рис. 4, Табл. 1, Ист. 8.

Ключевые слова: сырая нефть, крекинг, аэрозольный нанокатализ, каталитическая система, диспергирующий материал, реактор, виброустройство.

Введение. Природные горючие ископаемые являются иссякаемыми энергетическими ресурсами. Одним из таких ресурсов является нефть. Уже второе столетие нефть играет решающую роль в снабжении человечества энергией. Кроме того она является ценнейшим сырьём для нефтехимического синтеза, а также для производства продуктов различного назначения – от растворителей до кокса и технического углерода. В наше время целью каждого нефтеперерабатывающего предприятия является снижение экономических затрат за счёт повышения глубины переработки нефти. Проблема рациональной глубокой переработки нефти, получения качественных продуктов с улучшенными экологическими свойствами весьма актуальна [1]. В нефтехимической промышленности существует ряд процессов, которые предназначены для увеличения глубины переработки нефти: термический и каталитический крекинг, висбрекинг, гидрокрекинг, пиролиз, процесс замедленного коксования и др. Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространённых крупнотоннажных процессов углублённой переработки нефти и в значительной мере определяет технико-

экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля [2].

В настоящее время проводится много исследований по изучению процессов, направленных на увеличение глубины переработки нефти. В работе

[6] рассматривается альтернативный процесс получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом. Также имеются данные о прямом крекинге нефти, минуя стадии предварительной её подготовки [7,8].

Цель. Целью работы является отработка методики проведения процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа

дальнейшим получением лёгких фракций, выкипающих в пределах от н.к. до 350–360°С, а также изучение влияния различных параметров на протекание изучаемого процесса.

Изложение основных материалов. Предлагается новая технология, основанная на проведении процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа.

Отличительными чертами предлагаемой технологии являются:

- применение мелкодисперсных (менее 0,1 мкм) каталитически активных частиц (без носителя);
- наличие в зоне реакции постоянного пылевого облака (аэрозоля катализатора);
- создание необходимой «структуры» катализатора за счёт изменения размера частиц в аэрозоле и их концентрации в облаке;
- обеспечение равнодоступности каталитически активной поверхности.

При реализации аэрозольного катализа следует ожидать:

- увеличения активности катализатора;
- отсутствия внутридиффузионных стадий реакций;
- резкого уменьшения количества катализатора;
- упрощения каталитической системы;
- повышения прочности и термостойкости катализатора;
- снижения затрат на производство катализатора;
- использования всего объёма реактора;
- возможности регенерации катализатора путём механической обработки[3-5].

Начальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов проводились на примере сырой обезвоженной западносибирской нефти. В качестве катализатора использовался синтетический цеолит NaX (рис. 1).



Рис. 1. Катализатор NaX (экструдат)

Диспергирующим материалом в данном процессе служат стеклянные шарики диаметром 1 – 1,2 мм (рис. 2).



Рис. 2. Диспергирующий материал (стеклянные шарики d = 1 – 1,2мм)

Проведение эксперимента начинается с подготовки материалов для каталитической системы. Суть подготовки заключается в следующем: для начала нужно подготовить катализатор, измельчив его до состояния мелкодисперсного порошка в ступке. Далее следует отмерить определённый объём диспергирующего материала (50% от общего объёма реактора). Следующий шаг заключается в приготовлении каталитической системы из подготовленных материалов. Диспергирующий материал помещается в виброреактор. Туда же добавляется измельчённый катализатор в количестве, превышающем сорбционную ёмкость диспергирующего материала. Далее реактор нагревается до температуры 450 – 500°C (для повышения адгезии) и производится встряхивание реактора с помощью виброустройства на протяжении 10 – 15 мин. Частота колебаний не должна быть ниже устанавливаемой при работе.

Экспериментальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов проводились на лабораторной установке (рис. 3). Подогретая нефть шприцевым дозатором (1) подается в реактор (5), который находится в термическом шкафу (2), и обогревается печкой (4). В реакторе проходят реакции крекинга. Температура в зоне реакции измеряется с помощью термопары (8) и регулируется с помощью блока управления (3). Для того, чтобы предотвратить унос катализатора из зоны реакции, в реакторе предусмотрен металлический фильтр. После реактора продукты проходят водяной холодильник (9) и поступают в приемник жидкой фракции (10), несконденсировавшиеся газы крекинга проходят точку отбора проб (11) и поступают в промыватель газов (12), где барботируют через слой воды, а затем направляются в приемник газовой фазы (14), проходя запорную ёмкость с водой (13). Реактор совершает возвратно поступательные движения с помощью виброустройства (7), частота колебаний задается и контролируется с помощью блока управления (3).

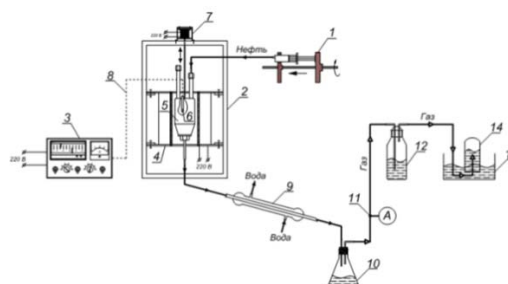


Рис. 3. Схема лабораторной установки
 1 – шприцевый дозатор; 2 – термический шкаф;
 3 – блок управления; 4 – печь; 5 – реактор; 6 – карман для термопары; 7 – виброустройство; 8 – термопара;
 9 – водяной холодильник; 10 – приёмник жидкой фракции; 11 – точка отбора газа на анализ;
 12 – промыватель газов крекинга; 13 – ёмкость с водой;
 14 – приёмник газовой фазы

В качестве основного аппарата для проведения процесса в лабораторных условиях применяется проточный безградиентный реактор смешения. Постоянные импульсы вибрации, которые сообщаются реактору через виброустройство, исключают влияние пристеночного эффекта на прохождение реакции деструкции углеводородов. Объём реактора составляет 40 см³. После прохождения процесса термокаталитической деструкции углеводородов образуются газообразные и жидкие продукты реакции. Состав бензиновой фракции (н.к. – 180°C) и газообразных продуктов реакции анализируется газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Определение фракционного состава жидких продуктов реакции проводится методом атмосферной разгонки по Энглеру [7] на

лабораторной установке определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов (рис. 4).

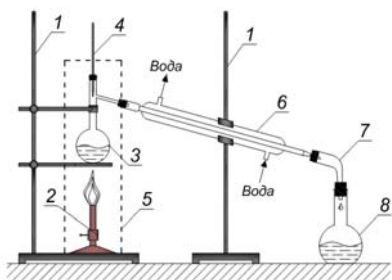


Рис. 4. Схема лабораторной установки определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов
1 – штатив; 2 – газовая горелка; 3 – колба Энглера; 4 – термометр; 5 – защитный кожух; 6 – водяной холодильник; 7 – аллонж; 8 – приёмник жидкой фракции

Результаты исследований. Проведены исследования влияния температуры на выход и состав продуктов термокаталитической деструкции. Для проведения процесса был выбран диапазон температур 350 – 550 °С, частота вибрации 4 Гц, объёмная подача сырья 1,2 мл/мин, концентрация катализатора в реакторе 5 г/м³.

Результаты экспериментов по влиянию температуры на выход продуктов процесса термокаталитической деструкции углеводородного сырья представлены в таблице 1.

В диапазоне температур 350-450°С наблюдается незначительное повышение выхода фракций светлых углеводородов. При повышении температуры до 500-550 °С наблюдается газообразование до 1,15 % масс. Суммарный выход светлых нефтепродуктов составляет, в основном, дизельная фракция 71 – 86 % масс. Октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу (ОЧИ) составляет 82 – 85 пунктов.

Математическая обработка данных эксперимента производится следующим образом. Для определения массового выхода продуктов по имеющимся измеренным данным рассчитывают плотность продуктов по формуле (1):

$$\rho_{фр.} = \frac{m_{n+фр.} - m_n}{V_n} \quad (1)$$

где: $m_{n+фр.}$ – масса пикнометра с фракцией, г;

m_n – масса пикнометра, г;

V_n – объём пикнометра, мл.

После расчёта плотности фракции проводится расчёт её массы по формуле (2):

$$m_{фр.} = \rho_{фр.} \cdot V_{общ.} \quad (2)$$

где: $\rho_{фр.}$ – плотность фракции, г/мл;

$V_{общ.}$ – общий объём фракции, мл.

Масса газовой фракции определяется следующим образом:

– хроматографическим методом определяется состав каждого компонента (H_2 ; CH_4 ; CO_2 ; O_2 ; C_2H_4 , C_2H_6) в общем объёме углеводородного газа (% об.);

– далее рассчитывается объём каждого вещества в газовой фазе по формуле (3):

$$V_{г-га} = x_{г-га} \cdot V_{общ.г.фр.} \quad (3)$$

где: $x_{г-га}$ – процентное содержание вещества в газовой фазе, %об;

$V_{общ.г.фр.}$ – общий объём газовой фракции, л.

После того, как объём каждого вещества газовой фазы определён, рассчитывается масса для каждого из веществ по формуле (4):

$$m_{г-га} = \frac{V_{г-га}}{V_M} \cdot M_{г-га} \quad (4)$$

где: $V_{г-га}$ – объём вещества, л;

$V_M = 22,4$ – молярный объём, л/моль;

$M_{г-га}$ – молярная масса вещества, г/моль.

Таблица 1

Влияние температуры на выход продуктов процесса термокаталитической деструкции углеводородного сырья

№ опыта	Т, °С	f, Гц	Выход, % масс.			Σвыход	X, % масс.
			Газ	БФ (35-180°С)	ДФ (180-350°С)		
1	350	4	0,00	23,8	47,34	71,14	78,03
2	400		0,00	24,4	48,81	73,21	79,31
3	450		0,00	25,2	53,86	79,06	77,8
4	500		0,95	26,5	55,47	81,97	80,48
5	550		1,15	28	58,64	86,64	80,9

Т – температура процесса, °С; f – частота вибрации, Гц; БФ – бензиновая фракция; ДФ – дизельная фракция; X – степень превращения, % масс.

После определения массы каждого вещества в газовой фазе рассчитывается общая масса газовой фракции по формуле (5):

$$m_{\text{г.фр.}} = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n, \quad (5)$$

где: $m_1; m_2; m_3 \dots m_n$ – масса каждого вещества в газовой фазе, г.

В процессе каталитической деструкции углеводородного сырья (в данном случае нефти) образуется высокоуглеродистое вещество – кокс. С повышением температуры коксообразование повышается. В исследованных условиях количество кокса в сумме с потерями составляет 3–4 % масс.

Масса кокса определяется следующим образом:

- каталитическая система подготавливается по методике, которая описана выше;
- проводится взвешивание каталитической системы до и после проведения процесса;
- расчёт массы кокса производится по формуле (6):

$$m_{\text{кокса}} = m_2 - m_1, \quad (6)$$

где: m_2 – масса каталитической системы до проведения процесса, г;

m_1 – масса каталитической системы после проведения процесса, г.

Степень превращения сырья рассчитывается по формуле (7):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где: m_1 – общая масса сырья взятого для процесса, г;

m_2 – масса остатка, г. [6]

Выводы. Проведённые первичные экспериментальные исследования процесса термокаталитической деструкции индивидуальных и смесевых углеводородов по технологии аэрозольного нанокатализа показали, что в диапазоне температур 350–550°C выход светлых углеводородов увеличивается от 71 до 86 % масс. Основную долю от суммарного выхода составляет дизельная фракция. Бензиновая фракция, которая получается в процессе, характеризуется довольно высоким октановым числом по исследовательскому методу и составляет 82 – 85 пунктов. Дальнейшее исследование процесса будет направлено на изучение прохождения процесса на других катализаторах, по свойствам отличным от NaX. После этого будет выбран катализатор с лучшими показателями по выходу и качеству получаемых продуктов и продолжены исследования по изучению влияния параметров на прохождение процесса, используя выбранный катализатор.

Литература

1. Технология переработки нефти.: в 2-х ч. Ч.1. Первичная переработка нефти / Под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2007. – 400 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Гликин М. А. Аэрозольный катализ / М. А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
4. Аэрозольный нанокатализ. Исследование процессов крекинга высококипящих фракций нефти / Гликин М. А., Кудрявцев С. А., Гликina И. М., Мамедов Б. Б. // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 1. – Р. 24–29.
5. Глікін М. А. Каталитический крекинг. Интенсификация процесса с применением технологии аэрозольного нанокатализа / Глікін М. А., Глікіна І. М., Кудрявцев С. О. // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 26–30.
6. Кудрявцев С. А. Основы технологии получения бензиновой фракции и этилена аэрозольным нанокатализом: дисс. ... канд. техн. Наук: 05.17.07 / Кудрявцев Сергей Александрович. – Львов. – 2006. – 160 с.
7. Пат. 64688 Україна, МПК С 10 G 15/00. Спосіб переробки призабіної зони свердловини, спосіб крекінгу нафти та пристрій для їх реалізації / Войтович О. В., Дяченко В. С.; заявник і власник Войтович Олександр Васильович. – № 2002053982; заяв. 17.11.2003, Бюл. № 1.
8. Мамедов Б. Б. Процессы вторичной переработки нефти / Б. Б. Мамедов, С. А. Кудрявцев. – Луганск: Изд-во Восточноукр. нац. ун-та им. В. Даля, 2010. – 198 с.

References

1. Tehnologija pererabotki nefiti.: v 2-h chastjah. Ch.1. Pervichnaja pererabotka nefiti / Pod red. O. F. Glagolevoj i V. M. Kapustina. – M.: Himija, KolosS, 2007. – 400 s.
2. Ahmetov S. A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefiti i gaza: Uchebnoe posobie dlja vuzov. – Ufa: Gilem, 2002. – 672 s.
3. Glikin M. A. Ajerazol'nyj kataliz / M. A. Gli-kin // Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii. – 1996. – T. 30, № 4. – S. 430–434.
4. Ajerazol'nyj nanokataliz. Issledovanie pro-cessov krekinga vysokokipjashhih frakcij nefiti / Glikin M. A., Kudrjavcev S. A., Glikina I. M., Mamedov B. B. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2006. – № 1. – R. 24–29.
5. Glikin M. A. Kataliticheskij kreking. Intensi-fikacija processa s primeneniem tehnologii ajerazol'nogo nanokataliza / Glikin M. A., Glikina I. M., Kudrjavcev S. O. // Himichna promislovist' Ukraini. – 2008. – № 1. – S. 26–30.
6. Kudrjavcev S. A. Osnovy tehnologii poluchenija benzinovoj frakcii i jetilena ajerazol'nym na-nokatalizom: diss. ... kand. tehn. Nauk: 05.17.07 / Kudrjavcev Sergej Aleksandrovich. – L'vov. – 2006. – 160 s.
7. Pat. 64688 Ukraina, MPK S 10 G 15/00. Sposib pererobki prizabinoj zoni sverdlonini, sposib krekingu nafti ta pristriz dlja ih realizacii / Vojtovich O. V., Djachenko V. S.; zajavnik i vlasnik Vojtovich Oлександр Vasil'ovich. - № 2002053982 ; zajav. 17.11.2003, Bjul. № 1

8. Mamedov B. B. Processy vtorichnoj pererabotki nefi / B. B. Mamedov, S. A. Kudrjavcev. – Lu-gansk: Izd-vo Vostochnoukr. nac. un-ta im. V. Dalja, 2010. – 198 s.

Козинський Р. В., Глікіна І. М. Методика проведення процесу термокаталітичної деструкції індивідуальних і сумішних вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу

У статті розглядається методика проведення процесу термокаталітичної деструкції індивідуальних і сумішних вуглеводнів за технологією аерозольного нанокаталізу з метою отримання світлих нафтопродуктів. Досліджено фракційний склад західносибірської нафти, а також проведені дослідження щодо виходу світлих нафтопродуктів в діапазоні температур 350 - 550°C. Наведено опис схеми лабораторної установки. Представлені формули для розрахунку основних показників процесу. Рис. 4, Табл. 1, Дж. 8.

Ключові слова: сира нафта, крекінг, аерозольний нанокаталіз, каталітична система, диспергуючий матеріал, реактор, вібропристрій.

Kozinskiy R. V., Glikina I. M. Individual and mixed hydrocarbons thermocatalytic destruction process methodology for aerosol nanocatalist technology

The technique of the process of catalytic thermal degradation of individual and mixed hydrocarbon aerosol nanocatalist technology to produce light oil products. The article analyzes the existing technologies that are used for deep processing of oil. A method is proposed for the preparation of the catalyst system. Investigated the fractional composition of West Siberian oil and conducted research on the output light oil products in the temperature range of 350 - 550°C. The paper describes a scheme of the laboratory setup. The formulas for the calculation of the main parameters of the process. Fig. 4, Tab. 1, Lit. 9.

Key words: crude oil, cracking, aerosol nanocatalist, catalyst system, dispersing material, reactor, vibration device.

Козинський Роман Вікторович – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) kozinskiy.roman@gmail.com

Глікіна Ірина Маратівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк) irene555@mail.ru

Рецензент: Суворін О. В. - д.т.н., доцент

Стаття подана 16.10.2014