

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Полученные результаты показывают перспективность использования сильноточного электронного пучка для инициирования реакции окисления углеводородов нефти.

Литература

1. Артемов А.В. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов // Катализ и промышленность.-2000.- №2.- С.18.
2. Губанов В.П., Коровин С.Д. и др. Радиационно-химический реактор на основе сильноточного наносекундного пучка электронов // ПТЭ.- 1998.- № 3.- С.7981.
3. Пархоменко В.Д. и др. Плазмохимическая технология / Пархоменко В.Д. [и др.] - М.; Наука, 1991-392 с.
4. Пикаев А. К Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М: Наука, 1986- 440 с.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ WС НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

М.А. Морозов¹, А.С. Акимов¹, С.П. Журавков², Т.А. Федущак¹

Научный руководитель старший научный сотрудник Т.А. Федущак¹

¹*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Известно, что около 80% разведанных общемировых запасов нефти приходится на тяжелую нефть и Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы по запасам тяжелого нефтяного сырья. Выработка месторождений легких и средних нефтей делает неизбежным все большее вовлечение в переработку тяжелого нефтяного сырья. Не менее актуальной проблемой в области нефтепереработки является повышение глубины переработки нефти за счет повышения эффективности процессов переработки вторичного нефтяного сырья (мазут, гудрон, крекинг остатки и т.д.). Большинство подходов для получения ценных топливных фракций из тяжелого нефтяного сырья основаны на использовании катализаторов каталитического крекинга и гидрокрекинга. В соответствии с работой [1] в 2011 году, общемировая мощность нефтеперерабатывающей промышленности была свыше 88 миллионов баррелей в день, из которых на установки каталитического крекинга приходилось почти 14,7 миллионов баррелей в день. При этом, каткрекинг предоставляет около 45% мирового рынка бензина, а также вносит большой вклад в мировые рынки дизельного топлива. Катализатор является одним из ключевых факторов для процесса каткрекинга, а различные катализаторы могут иметь значительные отличия по селективности продуктов и степени превращения сырья. А значит, подбор катализатора для каткрекинга является наиболее экономичным и эффективным способом с целью получения на установках наилучшего распределения продуктов [2,3].

Целью данной работы являлось исследование влияния крупнодисперсного катализатора на основе карбида вольфрама на состав продуктов каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья, а также определение оптимальных условий проведения процесса в присутствии карбида вольфрама.

В качестве тяжелого нефтяного сырья был выбран мазут Новокуйбышевского НПЗ (плотность 0,9870 г/см³, содержание серы 3,04% масс., Н/С = 1,56). В работе использовался коммерческий крупнодисперсный карбид вольфрама, полученный печным способом. Крекинг образцов проводился в реакторах-автоклавах из нержавеющей стали объемом 12 см³ в периодическом режиме, в инертной среде аргона, при температуре 420 °С в течение 1-1,5 ч. Содержание катализатора варьировали в интервале 0,05-2,0% масс. Эффективность действия катализатора оценивали по количеству и составу светлых фракций (н.к. – 350 °С) в продуктах. После проведения процесса составляли материальный баланс продуктов (определяли выход газа, жидкости и твердых (кокс) продуктов). Фракционный состав жидких продуктов определяли методом ДСК/ТГ в инертной среде азота в диапазоне температур 20-600 °С. Остаточную серу в жидких продуктах реакции определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Спектроскан-S, отношение Н/С определяли с помощью универсального элементного анализатора Vario EL cube.

На рис.1 приведен фракционный состав исходного мазута, продуктов его крекинга в «холостом» режиме термического крекинга без катализатора и в присутствии различного количества WC. Согласно полученным данным, в результате крекинга мазута в течение одного часа образуется 35,2% светлых фракций. Добавка 0,8% и 2,0% WC увеличивает выход светлых фракций до 45,8% и 51,7% соответственно. Следует отметить, что при 1 часе процесса образуется минимальное количество побочных продуктов: 2-3% газа и менее 1% кокса.

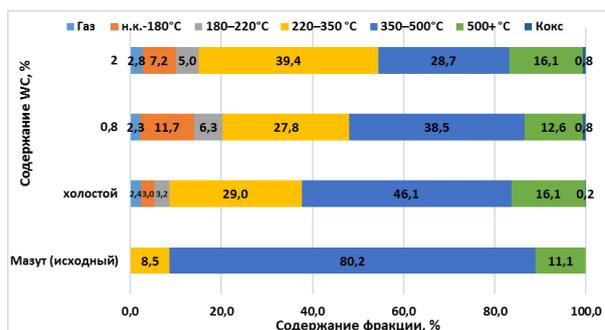


Рис.1. Фракционный состав продуктов крекинга при 420 °С в течение 1 ч

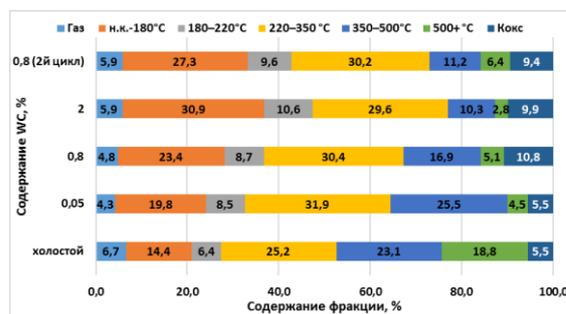


Рис.2. Фракционный состав продуктов крекинга при 420 °С в течение 1,5 ч

Увеличение времени процесса до 1,5 ч приводит к увеличению выхода светлых фракций в случае холостого эксперимента до 45,9% (рис.2). При этом времени реакции увеличение содержания от 0,05 до 0,8 и 2,0% WC приводит к ещё большему увеличению выхода целевого продукта: 60,2; 62,5 и 71,1% соответственно. Отношение Н/С жидких продуктов крекинга в течение 1,5 ч в присутствии разных навесок WC составляет 1,61-1,68 (1,56 для исходного мазута). Таким образом, в ходе процесса происходит перераспределение водорода между фракциями образующихся продуктов – за счет образования порядка 10% кокса удается достичь 71,1% выхода светлых топливных фракций. Кроме того, в соответствии с результатами рентгенофлуоресцентного анализа, карбид вольфрама обладает обессеривающей функцией. Так, в ходе холостого процесса за 1,5 ч содержание серы в жидких продуктах реакции сокращается на 24,8%, а в присутствии WC на 48,0%.

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Для определения возможности циклического использования WC в качестве катализатора был проведён эксперимент по повторному использованию катализатора, выделенного из продуктов реакции первого цикла. Согласно полученным результатам (рис.2), каталитическая активность не только не снижается, но даже несколько возрастает: с 62,5% выхода светлых фракций в 1 цикле до 67,1% – во 2 цикле использования. Прирост обеспечивается за счет увеличения содержания в продуктах 2 цикла бензиновой фракции на 5%.

В ходе проделанной работы обнаружена, ранее не описанная в литературе, высокая активность крупнодисперсного карбида вольфрама в реакции крекинга тяжелого нефтяного сырья, установлена обессеривающая способность WC и подтверждена возможность его циклического использования.

Литература

1. Kai Xiong et al. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized catalyst // Fuel. – 2015. – № 142 – P. 65.
2. Hugo Ortiz-Moreno, Jorge Ramirez, Felipe Sanchez-Minero. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor // Fuel. – 2014 – № 130 – P. 263–272.
Karpov Yury, Krivonosov Anastasia, Krivtsov Evgenii, Golovko Anatolii, Krivtsova Nadejda. Heat Treatment Condition Influence on Novokuibyshevsk Vacuum Residue Component Composition // Procedia Chemistry. – 2014 – № 10 – P. 424–429.

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА КИСЛОТНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Н.В. Молокова^{1,2}, Л.М. Величина², Л.Н. Восмерикова², Л.П. Госсен¹

Научный руководитель доцент Л.П. Госсен

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

*²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Томск, Россия*

Методом гидротермального синтеза получен цеолит структурного типа ZSM-5 и на его основе приготовлены катализаторы с различным содержанием связующего вещества [1]. Добавление связующего вещества различной природы к катализаторам нефтепереработки позволяет не только повысить их механическую прочность, но и улучшить активность, селективность и стабильность их действия в исследуемых процессах [2-5]. В качестве связующего вещества в данной работе использован псевдобемит (ПБ), который был добавлен в ZSM-5 в количестве 20, 40, 60 и 80 мас. %. Псевдобемит или гидратированный оксид алюминия имеет структурную формулу $AlOON$ ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) и представляет собой слоистую структуру, слои которой образованы двойными полимерными молекулами. Взаимодействие слоев обеспечивается водородными связями, в межслоевом пространстве находится сверхстехиометрическая вода, количество которой может изменяться в зависимости от условий получения псевдобемита. Удаление сверхстехиометрической воды происходит в интервале 100-300°C, при этом структура ПБ сохраняется. Обработка ПБ при температуре выше 300°C приводит к удалению химически связанной воды и образованию оксида алюминия, который