

технологии" (ноябрь 2010) [Текст] / гл. ред. Жарский И.Н. -Минск (Беларусь) : УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010. - с. 98-102.

УДК 665.73.002.2::66[097.3-911.38]

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ТИПА Y В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

А. С. Кащеев

Соискатель*

E-mail: sanchos_ho@mail.ru

И. М. Гликина

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: irene555@mail.ru

С. А. Кудрявцев

Кандидат технических наук*

E-mail: koodryavthev@mail.ru

*Кафедра технологии органических веществ,

топлива и полимеров

Технологический институт Восточноукраинского

национального университета

им. В. Даля (г. Северодонецк)

пр. Советский, 59а, г. Северодонецк,

Луганская обл., 93400

Представлені дані роботи цеолітвмісного каталізатора типу Y в умовах аерозольного нанокаталізу в віброзрідженому шарі (AnCVB). Описано методіку експерименту. Показано, що в залежності від керуючих параметрів, властивих AnCVB (частота вібрації і температура) можуть змінюватися склад і вихід продуктів крекінгу. При цьому селективність крекінгу за світлими нафтопродуктами перевищує промислові показники

Ключові слова: каталітичний крекінг, вакуумний газойль, аерозольний нанокаталіз, віброзріджений шар, бензинова фракція, дизельна фракція

Представлены данные работы цеолитсодержащего катализатора типа Y в условиях аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое (AnCVB). Описана методика эксперимента. Показано, что в зависимости от управляющих параметров, присущих AnCVB (частота вибрации и температура) могут изменяться состав и выход продуктов крекинга. При этом селективность крекинга по светлым нефтепродуктам превышает промышленные показатели

Ключевые слова: каталитический крекинг, вакуумный газойль, аэрозольный нанокатализ, виброожигенный слой, бензиновая фракция, дизельная фракция

1. Введение

Каталитический крекинг является наиболее распространенным процессом вторичной переработки нефти. Целевыми продуктами процесса являются бензиновая и дизельная фракции. Побочно образуются газовая фракция и кокс. В промышленности процесс проводят в лифт-реакторах при температуре 500 – 570°C на цеолитсодержащие алюмосиликатных катализаторах, которые содержат в своем составе редкоземельные металлы.

Промышленная организация каталитического крекинга имеет ряд узких мест:

1. Металлоемкость оборудования. Для производительности 2 млн.т/год по сырью (установка Г-43-107/М1), объем реактора составляет 800 м³, объем регенератора – 1600 м³;

2. Необходимость постоянной регенерации катализатора после 1–2 секунд работы, что приводит к его дополнительным потерям в цикле «реактор-регенератор» 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. Ми-

нимальная цена катализаторов крекинга составляет 25 тыс. долл. США/т;

3. Большая концентрация катализатора (до 700 кг/м³ реактора);

4. Необходимость добавления пара в зону реакции для отпаривания продуктов крекинга с поверхности катализатора в количестве 0,5–0,75 ГДж/т сырья;

5. Значительные затраты катализатора, разовая загрузка которого составляет 350 т.

Альтернативой промышленной организации каталитического крекинга, которая позволит устранить вышеперечисленные недостатки, может стать технология аэрозольного нанокатализа в виброожигенном слое (AnCVB). Основы технологии изложены в работах [1 – 7]

2. Постановка проблемы в общем виде и её связь с важными научными и практическими задачами.

Нефтеперерабатывающая промышленность Украины в значительной степени отстает от мирового уровня по глубине переработки нефти и аппаратурному оформлению и поэтому требует реконструкции. В

связи с этим необходимы новые научные разработки, направленные на улучшение катализаторов и технологий каталитического крекинга.

В работе представлены данные исследований каталитического крекинга на отечественном цеолитсодержащем катализаторе типа Y (образец предоставлен Институтом биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, проф. Патриляк К.И.) по технологии аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое (AnCVB). Каталитическая система состоит из катализатора с начальным размером частиц $\approx 200\text{--}300$ мкм и диспергирующего материала, который представляет собой стеклянные шарики с диаметром 1–1,2 мм. При диспергировании частичек катализатора образуются наночастицы с гиперактивной поверхностью.

Скорость каталитического крекинга вакуумного газойля в реакторе AnCVB в расчете на массу катализатора и превосходит показателя промышленности в $10^4\text{--}10^6$ раз. Технологии AnCVB присущи новые параметры, управляющие активностью и селективностью каталитической системы: частота и амплитуда колебаний; размеры, количество и плотность диспергирующего материала; размеры реактора и другие. Это расширяет возможности применения технологии AnCVB при каталитическом крекинге углеводородов, представляется перспективным и является объектом исследования в данной работе [8–10].

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является анализ целесообразности применения AnCVB для процесса каталитического крекинга вакуумного газойля с применением цеолитсодержащего катализатора типа Y и получением бензиновой и дизельной фракций.

Задачи исследования:

- изучить влияние частоты механохимической активации и температуры на селективность и выход светлых нефтепродуктов на цеолитсодержащем катализаторе типа Y;
- определить оптимальные условия для проведения каталитического крекинга в условиях AnCVB на цеолитсодержащем катализаторе типа Y;
- сопоставить результаты исследований с промышленными данными.

4. Экспериментальная часть и анализ полученных данных относительно возможного их применения в промышленности

Опыты проводились на лабораторной установке представленной на рис. 1 [10].

Подогретый вакуумный газойль шприцевым дозатором (1) подается в реактор (5), который находится в термическом шкафу (2), и обогревается печкой (13). В реакторе проходят реакции крекинга. Температура в зоне реакции измеряется с помощью термопары (11), и поддерживается регулятором (12). Для того чтобы катализатор не уносился из зоны реакции, предусмотрен металлический фильтр (6). После реактора продукты проходят холодильник (7), охлаждаемый водой, и посту-

пают в приемник жидкой фракции (8), не сконденсировавшиеся газы крекинга, проходят точку отбора проб (9), и поступают в промыватель газов (10), где барботируют через слой воды, а затем направляются в приемник газовой фазы (15), проходя запорную емкость с водой (14). Реактор совершает возвратные поступательные движения с помощью виброустройства (4), частота колебаний задается и контролируется с помощью регулятора (12).

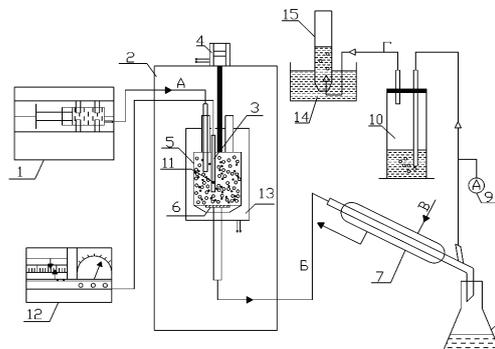


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования крекинга вакуумного газойля по технологии аэрозольного нанокатализа: 1 – шприцевой дозатор; 2 – термощкаф; 3 – карман для термопары; 4 – виброустройство; 5 – реактор; 6 – металлический фильтр; 7 – водяной холодильник; 8 – приемник жидкой фракции; 9 – точка отбора проб на анализ; 10 – промыватель газов крекинга; 11 – термопара; 12 – регулятор частоты вибрации и температуры; 13 – печь; 14 – емкость с водой; 15 – приемник газовой фазы

После того, как эксперимент был проведен, жидкая фаза подвергалась фракционной разгонке на разгонном аппарате ULAB 1-42A. Для аналитического определения содержания газообразных продуктов реакции использовали предварительно калиброванные газовые хроматографы: ЛХМ-8, ЦВЕТ-500 (этилен и водород определялись с точностью не ниже 0,01% об.). Состав и октановое число (исследовательский и моторный метод) бензиновой фракции определялись на хроматографе КРИСТАЛЛ–5000.2.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1

Как видно из таблицы температура зажигания данного катализатора в условиях эксперимента по технологии AnCVB составила 450 °С. Конверсия сырья не превышает 59,6 %масс за один проход (столбец 8, строка 4), однако селективность процесса при этом очень высока. В ряде экспериментов достигает показатель выше, чем в промышленности на 6,2 – 20,9 %масс (столбец 9, строки 2, 4, 6, 10, 11, 14–16, 18–20). Как можно видеть наиболее высокие показатели селективности процесса наблюдаются при температурах 450 и 500°С. Это можно объяснить тем, что образование газовой фракции в этих условиях незначительно. Показатели по газовой фракции колеблются от 0 до 6,2% масс. Благодаря достигнутой селективности по светлым нефтепродуктам в значительной степени можно сократить затраты на стадии разделения нефтепродуктов. Следует отметить, что все показатели скорости крекинга в расчете на массу катализатора значительно превышают показатели гетерогенного катализа (сравнение проводится со строкой 21, столбец 12). В расчете

на объем реактора, скорость реакции выше на 5-396% чем в промышленности (столбец 11 строки 2, 4, 6, 10-12, 14-16, 18-20). Все эти данные свидетельствуют, что применение цеолитсодержащего катализатора типа Y в условиях AnCVB является перспективным с экономической точки зрения.

Sklodowska. sectio AA CHEMIA. – 2009. - vol. LXIV. - P. 218-226.

2. Aerosol nanocatalysis technology - the way of development of chemicals and petrochemical industry : тез. докл. V Международной конференции “Стратегия качества в промышленности и образовании” (июнь 2009) [Текст] / отв. ред. Ю.А. Ступак. - Варна (Болгария) : International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica euxinus, 2009. - С. 154-157.

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований каталитического крекинга по технологии AnCVB на цеолитсодержащем катализаторе типа Y

№	t °C	f, Гц	Состав продуктов крекинга, %масс.				X, %масс.	Ф, %масс.	x, %масс.	Скорость крекинга	
			кокс	газ	б.фр.	д.фр.				кг/(м ³ *ч)	кг/(кг _{кат} *ч)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Данные исследований цеолитсодержащего катализатора типа Y (концентрация катализатора 3г/м ³)											
1	400	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	450		1,4	0	7,2	28,2	36,8	96,2	35,4	541,6	180533
3	500		1,7	2	2,6	7,9	14,4	72,5	10,5	160,1	53360
4	550		2	4	10,7	42,4	59,6	89,1	53,1	812,1	270703
5	400	4,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	450		1,3	0	0	14,1	15,4	91,5	14,1	215,0	71653
7	500		1,4	2,3	0	9,7	13,4	72,6	9,7	148,5	49503
8	550		1,5	4,8	0	8,4	14,7	57,2	8,4	128,9	42959
9	400	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	450		1,3	0,3	3,7	21,4	26,6	94,0	25	382,5	127500
11	500		1,4	1,7	6,5	17,7	27,2	88,6	24,1	369,1	123033
12	550		1,8	5,4	6,7	13,7	27,5	73,9	20,4	311,4	103800
13	400	5,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	450		1,2	0	0	19,1	20,3	94,1	19,1	291,9	97290
15	500		1,2	0	4,7	37,2	43	97,2	41,3	639,5	213152
16	550		1,5	1,1	7,1	9,4	19,1	86,3	16,5	252,2	84057
17	400	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	450		0,9	0	5,4	15,6	21,9	95,9	21	320,6	106865
19	500		1,2	0	6,5	20,8	28,5	95,8	27,3	417,2	139056
20	550		1,5	6,2	8,7	24,3	40,8	81,1	33	505,1	168355
Данные исследований цеолитсодержащего катализатора типа Y (концентрация катализатора 3г/м ³)											
21	525	-	5-5,5	17,8	50,2	15,5	86	74,9	65,7	205,3	0,444

5. Выводы

1. Организация каталитического крекинга на цеолитсодержащем катализаторе типа Y по технологии AnCVB является перспективной с точки зрения энерго – и ресурсосбережения. Количество катализатора снижается почти в 10⁶ раз в сравнении с промышленной организацией процесса. Селективность процесса по светлым нефтепродуктам превосходит промышленные показатели максимально на 20,9% масс., что в значительной степени позволит сократить расходы на стадии разделения.

2. Исходя и из объемной производительности реактора, которая достигает показателя выше 396%, можно сделать вывод, что в значительной степени, можно сократить габариты реакционного узла.

3. Процесс можно рекомендовать к внедрению как параллельно с действующими установками, так и самостоятельно на небольших НПЗ, которые не могут позволить себе полный цикл существующих процессов каталитического крекинга.

Литература

1. Glikina, I. M. Specific control parameters in the technology of aerosol nanocatalysis [Текст] / I.M. Glikina, M.A. Glikin, S.A. Kudryavtsev // ANNALES Universitatis Mariae Curie-

3. Recovery of nitrogen oxides of flue gas by aerosol nanocatalysis : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application” (aug. 2010) [Текст] / edited by Yu. Tarasevich, R. Leboda. – Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 79.

4. Организация процесса каталитического крекинга по технологии аэрозольного нанокатализа : Материалы Международной научно-технической конференции “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии” (ноябрь 2010) [Текст] / гл. ред. Жарский И.Н. -Минск (Беларусь) : УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010. - с. 98-102.

5. Experimental investigation of methane steam reforming in NiO aerosol nanoparticles : тез. докл. VII Международной конференции “Стратегия качества в промышленности и образовании”. (июнь 2011) [Текст] / отв. ред. Ю.А. Ступак. - Варна (Болгария) : International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica euxinus, 2011. - С. 64-68.

6. Glikin, M.A. Conversion of natural gas in the process of steam reforming via aerosol nanocatalysis technology [Текст] / M.A. Glikin, S. Mohammed A., S.A. Kudryavtsev // Chemical technology. Kaunas University of technology, (Litva). – 2012. - Vol. 59. - №1. - P. 5-12.
7. Mathematical description of processes in aerosol nanocatalysis technology : abstracts of XII Polish-Ukrainian Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application” (aug. 2010) [Текст] / edited by R. Leboda. - Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 36.
8. Definition of properties and catalytic system stability analysis in aerosol nanocatalysis with vibrating bed (AnCVB) technology : abstracts of X Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2006) [Текст] / edited by Yu. Tarasevich, R. Leboda, M. Soltys. – Lviv : ВЦ Львівського Національного університету імені Івана Франка, 2006. – P. 25-27.
9. Influence of mechanic activation regime on the products composition for n-pentane cracking process by aerosol nanocatalysis technology.: abstracts of IX Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and experimental studies of

interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2005) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Sandomierz (Poland) : Zaklad Poligrafi UMCS, 2005 – P. 49-53

10. The process of hydrocarbon cracking to gasoline and olefins by aerosol nanocatalysis technology : abstracts of VIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications» (sept. 2004) [Текст] / edited by R. Leboda, Yu. Tarasevich, E. Aksenenko. - Odessa, 2004. - P. 83-87.

УДК 621.35

БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ $Ni(NH_3)_n^{2+}$, В ПРИСУТСТВИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛИГАНДА

Наведено результати визначення буферної ємності розчинів, що містять аміачні комплекси нікелю і додаткові ліганди, які використовуються в електролітах нікелювання. Показано, що введення пірофосфат-іонів, цитрат-іонів і гліцина збільшує буферну ємність аміакатних розчинів

Ключеві слова: буферна ємність, аміачні комплекси, пірофосфат, цитрат, гліцин, нікель

Приведены результаты определения буферной емкости растворов, содержащих аммиачные комплексы никеля и дополнительные лиганды, используемые в электролитах никелирования. Показано, что введение пирофосфат-ионов, цитрат-ионов и глицина увеличивает буферную емкость аммиакатных растворов

Ключевые слова: буферная емкость, аммиачные комплексы, пирофосфат, цитрат, глицин, никель

Д. В. Северин*

E-mail: dasha_tex@mail.ru

О. В. Назаренко*

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

А. А. Майзелис

Стажер-преподаватель*

E-mail: a.maizelis@gmail.com

В. М. Артеменко

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

Л. В. Трубникова

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник*

E-mail: trubnikova@kpi.kharkov.ua

*Кафедра технической электрохимии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

В процессе эксплуатации электролитов гальванических линий для нанесения покрытий вследствие возможного выделения водорода на катоде, кислорода на аноде, а также корректирования электролитов наблюдается изменение их кислотности. Значение рН электролита определяет его эксплуатационные свойства, а также качество получаемых покрытий. Эти свойства зависят как от рН в объеме электролита, так и от значений рН приэлектродных слоев [1, 2]. Способность электролита поддерживать значение рН постоянным зависит от состава и определяется его буферной емкостью.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно, что низкие буферные свойства электролитов на основе простых гидратированных ионов никеля не обеспечивают требуемое качество покрытий. Поэтому в электролиты добавляют вещества, повы-

шающие их буферную емкость. Известно также и то, что многие электролиты на основе комплексных солей металлов имеют более высокие буферные свойства. К таким электролитам, предназначенным для осаждения никеля или его сплавов, относятся, например, пирофосфатные, цитратные, глицинатные, а также полилигандные электролиты на их основе [3-5]. Учитывая тот факт, что ионы аммония повышают эффективность электроосаждения никеля [6], а также то, что гидроксид аммония в сочетании с его солью образует классическую буферную систему, представляет интерес оценка взаимного влияния аммиака и дополнительного лиганда на буферные свойства полилигандных электролитов.

3. Цель и задачи исследования

Цель работы – оценить влияние дополнительных лигандов, используемых в электролитах для осаждения покрытий никелем и его сплавами, на буферную емкость растворов, содержащих аммиачные комплексы никеля.