Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

на правах рукописи

УДК 541.0.541.12.661.665.6.661.

ф у паук

Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович

“Разработка процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья”

специальность 02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва 2005 г.

Содержание

Стр.

Введение................................................................................................... 6

Глава I. Обзор литературы......................................................................... 9

1.1. Механизм каталитического пиролиза углеводородного сырья................. 9

1.2. Катализаторы пиролиза.................................................................... 12

1.3. Роль носителей в каталитической системе..!............................................ 21

1.4. Структура зернистых керамических материалов системы А1203 - Si02.... 27

1.5. Природа и свойства коксовых отложений.......................................................... 32

1.6. Коксообразование при каталитических процессах......................... 35

1.7. Ингибирование коксообразования при пиролизе........................... 48

Глава II. Объекты и методы исследований............................................ 55

2.1. Методика проведения экспериментов............................................................... 55

2.2. Методика анализа продуктов пиролиза............................................................ 59

2.3. Характеристика сырья и реагентов................................................. 60

2.4. Методика приготовления и исследования носителей

и катализаторов................................................................................. 63

2.5. Методика определения керамических характеристик..................................... 64

2.6. Анализ фазового состава носителей................................................................ 66

2.7. Оценка точности экспериментальных результатов..................................... 67

Глава III. Исследование промышленного и разработка новых носителей для катализаторов пиролиза........................................................................... 74

3.1. Исследование промышленного носителя и катализаторов на его основе................................................................................................. 74

3.2. Разработка муллито-корундового носителя и катализатора на его основе 91

3.3. Разработка носителя на основе огнеупорной глины и катализатора на его основе................................................................................................... 95

3.4. Исследование каталитических свойств чистых носителей......... ..100

3.5. Испытание катализаторов на основе различных носителей...... 103

3.6. Синтез и исследование катализатора на основе

V205 и NH4VO3.................................................................................. 103

3.7. Исследование влияния различных факторов на активность и коксуемость катализаторов, полученных на основе пятиоксида ванадия........ 112

Глава IV. Физико-химические исследования носителей и катализаторов пиролиза................................................................................................... 118

4.1. Исследование фазового состава носителя МК и ОГ методом рентгенофазного анализа.............................................................................................. 119

4.1.1. Исследование фазового состава ванадиевого катализатора......... 122

4.1.2. Исследование фазового состава носителя с помощью поляризационного микроскопа....................................................................................... 125

4.2. Исследование кинетики процесса пиролиза на чистых носителях и катализаторах.................................................................................. 128

4.3. Исследование процесса коксообразования на катализаторах пиролиза 139

4.4. Микрорентгеноспектральные исследования свежего

и закоксованного модифицированного катализатора.................. 154

Глава V. Разработка новых каталитических систем........................... 160

5.1. Исследование влияния содержания активной массы на катализаторе на основе оксида магния на процесс пиролиза........................... 160

5.2. Исследование катализаторов на основе MgS04.............................. 163

5.3. Исследование катализаторов на основе SrCl2............................... 163

5.4. Исследование катализаторов на основе SrO;................................ 165

5.5. Сопоставительная оценка исследованных каталитических систем 180

Глава VI. Исследование процесса каталитического пиролиза на установках различного масштаба.............................................................................. 183

6.1. Исследование процесса каталитического пиролиза

на опытной установке...................................................................... 185

6.1.1. Результаты исследований каталитического пиролиза

на опытной установке...................................................................... 189

6.1.2. Каталитический пиролиз прямогонного бензина. 190

6.1.3. Каталитический пиролиз бензина-рафината................................ 190

6.1.4. Каталитический пиролиз этановой фракции................................ 193

6.1.5. Каталитический пиролиз широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ)..................................................................................... 195

6.1.6. Характеристика жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина и бензина-рафината..................................................................... 196

6.1.7. Влияние давления на каталитический пиролиз........................................... 197

6.1.8. Влияние диаметра реакционной трубы на показатели процесса пиролиза 198

6.1.9. Коксообразование............................................................................. 199

6.1.10. Регенерация катализатора...................................................................................... 200

6.1.11. Исследования коррозионных свойств катализатора

в процессе пиролиза............................................................................ 201

6.1.12. Испытание катализатора на длительность работы 201

6.2. Отработка каталитического пиролиза на опытно­промышленной установке............................................................................................. 202

6.2.1. Результаты опытно-промышленных испытаний процесса на бензине-рафинате............................................................................................................. 205

6.2.2. Результаты опытно-промышленных испытаний

процесса на бутановой фракции...................................................... 209

6.3. Исследование процесса каталитического пиролиза на

промышленном блоке............................................................ :......... 213

ВЫВОДЫ........................................................................................... 218

ЛИТЕРАТУРА................................................................................. 220

ПРИЛОЖЕНИЕ................................................................................ 237

выводы

1. Разработан принципиально новый процесс - каталитический пиролиз углеводородного сырья. Результаты, полученные на различных видах сырья и на разных установках были положены в основу технико¬экономической оценки процесса, выполненной институтом ВНИПИнефть и подтвердившей основные преимущества разработанного каталитического процесса по сравнению с термическим пиролизом бензиновых фракций одинакового состава.

2. Разработаны научные основы создания каталитических систем и технологий их применения для процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья.

3. На основе показаний работы этиленовой установки АО “АНХК” показано, что внедрение процесса каталитического пиролиза на установке ЭП-300 улучшило следующие технико-экономические показатели: снижен расход сырья, энергозатрат'и себестоимость олефинов на 21,9; 29 и 16,8% соответственно и повышена производительности труда на 13,6%.

4. Длительность испытаний ванадиевого катализатора на промышленном блоке составила 3 года с несколькими циклами регенерации. Показана стабильность работы катализаторов.

5. С целью промышленной реализации разработанных каталитических систем показана возможность их работы на прямогонном бензине с сохранением активности в опытно-промышленных условиях: в непрерывном режиме без регенерации в течение 1500 ч и более, при степени разбавления водяным паром 70%, в интервале температур 760- 790°С. Установлено, что в этих условиях обеспечиваются выходы, % масс.: этилена - 34-35, пропилена - 15-17,5, бутадиена - 3-4 и суммы ненасыщенных углеводородов 53-60, что существенно выше по сравнению с термическим пиролизом.

6. Установлено, что различные добавки могут оказывать как положительное (K2S04, К2СОз,. Ре20з, В203), так и отрицательное (№20з,

Сг20з) влияние на коксуемость и/или активность катализаторов пиролиза. Введение в качестве модификаторов в катализаторы пиролиза В20з, Fe2C>3, K2S04, К2СОз позволяет существенно снизить выход кокса при пиролизе различных видов углеводородного сырья.

7. На основе изучения структуры и фазового состава немодифицированных и модифицированных образцов ванадиевых катализаторов пиролиза методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазного анализа и микроэлектронноспектрального анализа установлено, что введение модификатора В20з приводит- к увеличению степени дисперсности активной массы, более равномерному ее распределению, образованию аморфной стеклофазы и, как следствие, к снижению коксообразования.

8. Разработан отечественный муллито-корундовый носитель и катализатор на его основе, не уступающий по своим свойствам катализатору на импортном синтетическом корунде.

9. Разработана технология синтеза катализаторов на основе ОГ, заключающаяся во внесении активных компонентов на стадии приготовления носителя и исключающая стадии пропитки, сушки и прокалки катализатора.

10. Исследована кинетика процесса каталитического пиролиза и рассчитаны энергии активации пиролиза прямогонного бензина, которые составили: при термическом процессе 268 кДж/моль; на носителях МК и ОГ - 176 и 168 кДж/моль и катализаторах КВБ/МК и КВБ/ОГ - 135 и 130 кДж/моль соответственно, что подтверждает каталитическую активность самих носителей и катализаторов на их основе.