

На правах рукописи

ЖАГФАРОВ

Фирдавес Гаптелфартович

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание
ученой степени доктора технических наук**

Москва 2005 г.

Работа выполнена в Российском государственном университете нефти и газа
им. И.М. Губкина и ОАО ВНИИОС

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Николай Яковлевич Усачев
доктор технических наук, профессор
Борис Ефимович Прусенко
доктор технических наук, профессор
Дмитрий Наумович Каган

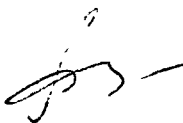
Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится " 11 " окт 2005 г. в 15 часов на заседании
диссертационного Совета Д 212.200.04 при Российском государственном
университете нефти и газа им. И.М. Губкина по адресу: 119991, Москва, В-
296, Ленинский проспект, д. 65, ауд. 541

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

Автореферат разослан " 22 " септ 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
доктор технических наук



Р.З. Сафиева

2006-4
14879

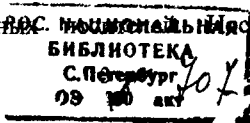
2178858

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В сырьевой базе отечественной и мировой нефтехимии ведущую роль играют низшие олефины - этилен и пропилен. Основным источником их производства является процесс термического пиролиза углеводородов. В нашей стране накоплен значительный опыт в создании отечественных и эксплуатации зарубежных установок пиролиза, а также в разработке и освоении новых технических решений, которые в последние годы были направлены на повышение жесткости и улучшение аппаратурного оформления. Термический пиролиз углеводородного сырья в трубчатых печах является энергоемким процессом, повышение селективности которого, а следовательно, и его экономическая эффективность ограничены в основном отсутствием возможности влиять на преимущественное протекание реакций, ведущих к образованию целевых продуктов, необходимостью использования еще более жаропрочных материалов для пирозмеевика.

Одним из перспективных направлений совершенствования процесса пиролиза является применение катализаторов, позволяющих при переработке различных видов сырья увеличить выход ненасыщенных углеводородов, снизить образование кокса и других побочных продуктов. Катализаторы пиролиза могут существенно влиять на состав жидких продуктов пиролиза, увеличивая выход ароматических и алкилароматических углеводородов, что особенно желательно при переработке тяжелого сырья. Катализаторы в процессе пиролиза позволяют ускорить распад углеводородов при более мягких условиях (пониженные температуры, малые значения времени контакта).

В качестве катализаторов пиролиза предложены различные металлы, оксиды металлов и их соли, однако не все они достаточно эффективны, т.к. катализируют преимущественно глубокий распад углеводородов с образованием водорода, метана и кокса. Одним из перспективных путей повышения активности и селективности катализаторов пиролиза является подбор наиболее эффективных.



прочность катализаторов и понижать их коксуемость, т.к. коксуемость катализаторов в значительной степени зависит от коксуемости носителей, и должен обладать определенной каталитической активностью. В литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях носителей для катализаторов пиролиза.

Рассматриваемая проблема имеет не только практический, но и теоретический интерес, т. к. стратегия поиска и научно обоснованный выбор катализаторов пиролиза (активного вещества, носителя и ингибитора коксообразования) зависят от ее решения.

В настоящей работе проведено систематическое исследование различных каталитических систем для пиролиза углеводородного сырья, при этом значительное внимание уделено изучению влияния носителей на свойства катализаторов.

Цель работы. Основная цель работы заключалась в разработке процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья, увеличении выхода основных продуктов пиролиза, подборе модификаторов и эффективных носителей катализаторов, а также комплексном изучении закономерностей коксообразования на модифицированных катализаторах в лабораторных, опытных, опытно-промышленных и промышленных условиях.

Для достижения этой цели были решены **следующие задачи:**

- обоснованы пути создания и исследования каталитических систем и технологии их применения в процессах пиролиза углеводородного сырья;
- выявлены факторы, обеспечивающие влияние модифицирующих добавок на коксуемость и активность катализаторов пиролиза;
- проведены количественные измерения структуры и фазового состава немодифицированных и модифицированных образцов синтезированных ванадиевых катализаторов пиролиза с использованием методов растровой электронной микроскопии, рентгенофазного анализа и микроэлектронно-спектрального анализа;
- исследованы в качестве носителей катализаторов пиролиза: различные

модификации промышленных образцов Al_2O_3 ; зарубежные образцы синтетического корунда (СК); отечественные образцы электрокорунда и пемзы.

- разработаны муллито-корундовый носитель (МК) и носитель на основе огнеупорной глины (ОГ), не уступающие по комплексу физико-химических и эксплуатационных свойств импортному носителю (СК);
- установлено влияние различных параметров (степени разбавления сырья водяным паром, температуры, времени контакта) на показатели каталитического пиролиза при использовании разработанной каталитической системы (ванадиевый катализатор на МК) в опытно-промышленных и промышленных условиях.

Научная новизна:

- Исследовано влияние компонентного состава и температуры обжига на керамические (зерновой состав и поровая структура) и каталитические свойства разработанного муллито-корундового носителя (МК), установлено, что оптимальной температурой обжига носителя для катализатора пиролиза является $1400^{\circ}C$.
- Изучены различия в структуре и фазовом составе модифицированного и немодифицированного ванадиевого катализатора на носителе муллито-корунд с огнеупорной глиной методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазного анализа и показано, что внесение модификатора – V_2O_5 приводит к увеличению степени дисперсности активной массы, образованию стеклофазы, за счет чего снижается коксообразование.
- Установлено, что каталитические свойства керамических носителей (активность, коксообразование) зависят от содержания в них фазы муллита и кварца, предложен механизм взаимодействия муллита с углеводородным сырьем.
- Получены количественные характеристики эффективности катализаторов пиролиза на основе солей и оксидов V, Mg и Sr; показано, что наибольшей

активностью по выходу основных продуктов пиролиза обладает катализатор на основе SrO.

- Впервые показана возможность замены электрокорунда в составе носителя огнеупорной глиной, что позволило разработать катализатор, обладающий пониженной коксумостью и позволяющий увеличить выход этилена.
- Установлено, что снижение активности и быстрая коксумость ванадиевого катализатора пиролиза зависят от структурных характеристик носителя на основе Al_2O_3 , от содержания в нем оксида кремния, а также микропримесей, в частности, оксида никеля, что не позволяет рекомендовать Al_2O_3 в качестве носителя для катализаторов пиролиза.

Практическая значимость. В результате проведенной работы решена научная проблема, имеющая важное народнохозяйственное значение и заключающаяся в создании эффективных катализаторов пиролиза углеводородного сырья, которые позволяют увеличить выходы ценных газообразных ненасыщенных углеводородов, снизить температуру процесса и расходные коэффициенты сырья и энергоносителей.

Разработаны и исследованы отечественные носители (МК и ОГ) и катализаторы пиролиза на их основе, не уступающие импортному аналогу – синтетическому корунду.

В целях отработки процесса каталитического пиролиза на крупномасштабной установке и получения необходимых данных для его внедрения выработаны опытные партии модифицированного ванадиевого катализатора и проведены его испытания:

- на опытной установке ВНИИОС производительностью по сырью 50 кг/час;
- на опытно-промышленной установке Куйбышевского завода СС производительностью по сырью 2000 кг/час;
- на промышленном блоке установки пиролиза (ЭП-300) Ангарской НХК производительностью по сырью 7500 кг/час.

Новизна и практическая значимость результатов работы подтверждены статьями, авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ.

Апробация работы. Личный вклад автора. Результаты исследований докладывались и обсуждались на 16 научно-технических конференциях и симпозиумах, в т.ч. на 5 Международных, основными из которых являются: Международный симпозиум по нефтехимии (Лейпциг, ГДР, 1983 г.), IV нефтехимический симпозиум соц. стран (Балатонфюред, Венгрия, 1984 г.), Научно-технические конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России» (Москва, 1994 г., 1997 г.), Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99» (Нижекамск, 1999 г.), Международная научно-техническая конференция «Реактив-2000» (Тула, 2000 г.), IV научно-техническая конференция, посвященная 300-летию инженерного образования в России (Москва, 2001 г.), Международная конференция по низшим олефинам (Гамбург, Германия, 2001 г.), XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), II Всероссийская научно-практическая конференция «Нефтегазовые и химические технологии» (Самара, 2003 г.).

В работе представлены результаты исследований, выполненных лично автором и под его непосредственным руководством. Автором поставлена цель исследований, выполнены исследования в лабораторных условиях, проведена интерпретация и обобщение экспериментальных результатов. Разработка носителей и катализаторов, исследование их физико-химических характеристик проведены автором совместно с сотрудниками других исследовательских организаций и промышленных предприятий, названных в работе, которым автор выражает благодарность. Автор принимал непосредственное участие в разработке программ и проведении исследований на опытной, опытно-промышленной и промышленной установке.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 53 печатных работы, в том числе 15 статей в научно-технических журналах, рекомендованных ВАК, 12 авторских свидетельств, 4 патента, 3 учебных пособий, 19 тезисов докладов на научно-технических конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация общим объемом 236 страниц

состоит из введения, 6 глав, содержит 84 таблицы, 42 рисунка и 4 приложения. Список литературы включает 185 наименований отечественных и зарубежных авторов. В приложении приведены акты о проведении опытных, опытно-промышленных и промышленных испытаний разработанных технологий каталитического пиролиза углеводородного сырья.

Первая глава посвящена обзору литературы по каталитическому пиролизу, роли носителей в каталитической системе, коксообразованию и его ингибированию в процессе пиролиза. **Во второй главе** приведены объекты и методы исследований, для подтверждения достоверности полученных результатов определены погрешности эксперимента, составлены материальные балансы по водороду и углероду. **Третья глава** посвящена исследованию промышленного носителя для катализатора пиролиза на основе оксидов алюминия различного происхождения, а также разработке нового муллитокорундового носителя (МК) и носителя на основе огнеупорной глины (ОГ). **В четвертой главе** приводятся результаты физико-химических исследований носителей и катализаторов на их основе. **В пятой главе** приведены результаты поисковых исследований по разработке новых каталитических систем на основе магния и стронция. **В шестой главе** приведены результаты исследований каталитического пиролиза различных видов углеводородного сырья с использованием разработанного катализатора на промышленных установках разной производительности.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность разработки процесса каталитического пиролиза углеводородов, определены цели и задачи работы.

Глава 1. Обзор литературы

В настоящее время накоплен значительный материал по каталитическому пиролизу углеводородного сырья, подтвердивший эффективность и каталитический характер процесса.

Предложены различные каталитические системы, обладающие большей

или меньшей эффективностью действия, но основным их недостатком является быстрое образование кокса на поверхности катализатора и как следствие потеря активности. Регенерация катализаторов в большинстве случаев не приводила к восстановлению каталитических свойств, что и является основной причиной отсутствия промышленных установок каталитического пиролиза.

При разработке каталитических систем основное внимание уделялось активной массе катализатора и в значительно меньшей степени носителям и не проводились систематические исследования носителей, роль которых в каталитических процессах велика.

В связи с этим на основе литературных данных:

- представляется актуальной разработка каталитических систем для пиролиза углеводородного сырья, обладающих длительным межрегенерационным пробегом, и полученных на основе доступных отечественных продуктов;
- разработка такой каталитической системы связана с подбором активного вещества катализатора, а также носителей и модификаторов, ингибирующих процесс коксообразования и обладающих высокими каталитическими свойствами.

Глава 2. Объекты и методы исследований

Лабораторные исследования процесса каталитического пиролиза углеводородного сырья проводили на установке проточного типа, в кварцевом реакторе. Промышленные испытания разработанных катализаторов проводились на установках различного масштаба.

Газообразные продукты пиролиза анализировали методом газожидкостной хроматографии. Состав пирогаза определяли на хроматографе ЛХМ-8МД и «Кристаллюкс-4000» с двумя колонками и детектором по теплопроводности.

Жидкие продукты пиролиза определяли на капиллярной колонке хроматографа «Carlo Erba Strumentale».

В качестве сырья использовали в основном прямогонные бензины различных заводов и некоторые другие виды углеводородного сырья.

Физико-химические исследования носителей и катализаторов проводились с использованием современных методов и приборов.

Подтверждением достоверности полученных результатов эксперимента являлись материальные балансы по водороду и углероду.

Глава 3. Исследование промышленного и разработка новых носителей для катализаторов пиролиза

Ранее использованный импортный синтетический корунд в качестве носителя разработанного нами катализатора пиролиза на основе KVO_3 оказался непригодным для промышленного внедрения из-за высокой стоимости, труднодоступности и неоптимального размера гранул. Поэтому было необходимо изучить возможность замены этого носителя подходящим промышленным носителем или разработать новые носители для катализаторов пиролиза.

3.1. Исследование промышленного носителя и катализаторов на его основе

В качестве промышленного носителя исследован $\alpha-Al_2O_3$, применяемый в производстве никелевого катализатора ГИАП-3 конверсии метана на различных заводах. Этот носитель характеризуется следующими показателями: температура прокалики ($1380-1600^\circ C$), водопоглощение (15-23 %), общий объем пор ($0,47-0,55 \text{ см}^3/\text{см}^3$) и механическая прочность ($600-800 \text{ кг/м}^2$).

С целью выбора наиболее эффективного носителя были выполнены исследования по пиролизу прямогонного бензина на исходных образцах Al_2O_3 , на образцах, модифицированных различными ингибиторами коксообразования, и, наконец с нанесенными на образцы KVO_3 (5% масс.) и ингибитором коксообразования V_2O_5 (2% масс.). Опыты проводились при температуре $780^\circ C$, разбавлении сырья водяным паром в массовом соотношении водяной пар : сырье 1 : 1, времени контакта 0,1 с и продолжительности 5 ч.

Исследования исходных образцов показали, что они обладают каталитической активностью, о чем свидетельствует увеличение выхода этилена и пропилена на 8-10 и на 4-5% масс., соответственно, по сравнению с процессом термического пиролиза. Вместе с тем на образцах Al_2O_3 наблюдалось повышенное образование кокса, в 10-20 раз превышающее этот показатель при термическом пиролизе.

Образец с наименьшим образованием кокса (0,9% масс.) был выбран для дальнейших исследований с целью снижения этого показателя введением ингибиторов коксообразования, наиболее эффективным из которых оказался оксид бора. Введение 2% масс. B_2O_3 приводило к снижению выхода кокса с 0,9 до 0,4% масс. Нанесение 5% масс. KVO_3 и 2% масс. B_2O_3 позволило незначительно увеличить выход суммы ненасыщенных углеводородов C_2-C_4 , но при этом выход кокса возрос с 0,4 до 1,0% масс. – практически до первоначального значения для образца Al_2O_3 . Выход кокса почти в 10 раз превысил его образование при термическом пиролизе прямогонного бензина.

Таким образом, все испытанные образцы носителей, представляющих собой $\alpha-Al_2O_3$ и катализаторы на их основе, обладают повышенной коксуемостью и не могут быть рекомендованы в качестве носителя катализатора пиролиза.

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

В связи с тем, что $\alpha-Al_2O_3$ оказался непригодным для приготовления катализаторов, представлялось целесообразным разработать носитель, не уступающий импортному синтетическому корунду. При этом одно из основных требований заключалось в том, чтобы технология получения носителя позволяла воздействовать на его поровую структуру и удельную поверхность и тем самым воздействовать на его функциональные свойства. Исследование возможности замены этого носителя проводилось нами параллельно по двум направлениям: разработка носителя на основе электрокорунда и на основе огнеупорной глины. Технология получения муллито-корундового носителя,

отвечающего перечисленным выше требованиям, была разработана совместно с кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева*.

Характеристика носителя муллито-корунда: электрокорунд (ЭК) с размером частиц 700-800 мкм (25-30% масс.), ЭК с размером частиц 100-120 мкм (30-35% масс.), остальное – связующее каолин, основными компонентами которого являются (% масс.): SiO_2 -52,36; Al_2O_3 -44,2; насыпная плотность 2 г/см³; удельная поверхность 1 м²/г; механическая прочность 600-1000 кг/м². Предварительно смешивают электрокорунд с размерами частиц 100-120 мкм с каолином, добавляют воду до образования пасты с влажностью 40-50%, сушат при температуре 100-120°C до влажности 0,2-0,5 %, после чего высушенную смесь протирают через сито №10 для получения однородного гранулированного порошка. Затем электрокорунд с размерами частиц 700-800 мкм смешивают с приготовленным порошком и прессуют в стальной прессформе. Обжиг производят при температуре 1400-1450°C в течении 5-10 часов.

Сравнение каталитических свойств носителей муллито-корунда (МК) и импортного синтетического корунда (СК) при пиролизе прямогонного бензина показало, что выход этилена и кокса на разработанном нами носителе и импортном одинаковы, а по выходу пропилена и суммы ненасыщенных углеводородов МК превосходит СК на 4,2 и 8,6 % масс. соответственно (табл. 3.1).

Исследование влияния концентрации активной массы KVO_3 на МК на каталитический пиролиз прямогонного бензина показало (табл. 3.1), что при увеличении содержания KVO_3 с 1,5 до 4% масс. выход этилена, пропилена и суммы ненасыщенных углеводородов увеличивается на 1,2, 1,5 и 2,0% масс. соответственно; снижается выход смолы пиролиза почти на 6,0% масс. и

* За участие в разработке муллито-корундового носителя автор выражает благодарность доц. кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева Андрианову Н.Т.

Таблица 3.1

Влияние содержания KVO_3 на активность катализатора пиролиза на основе муллито-корунда КВ/МК. (Температура $780^\circ C$.
 Время контакта 0,1с. Массовое отношение водяной пар:сырьё 1:1. Продолжительность опыта 1 ч)

Носитель	KVO ₃ %масс.	Выход основных продуктов пиролиза, % масс.										
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	кокс	газ	ΣC ₂ -C ₄ ненасыщенных	смола
Синтетический корунд (имп.)	-	1,3	16,3	32,0	10,8	0,12	2,7	4,5	0,8	70,42	50,12	28,78
Муллит-корунд	-	1,0	13,0	32,0	15,0	0,05	4,0	4,6	0,8	72,75	55,65	26,45
Муллит-корунд	1,5	1,1	13,8	33,9	13,5	0,3	4,4	4,7	0,35	74,66	56,80	24,99
Муллит-корунд	4	1,1	17,6	35,1	15,0	0,2	3,6	4,9	0,3	80,63	58,80	19,07
Муллит-корунд	7,8	1,3	14,8	33,9	12,5	0,04	2,8	3,7	0,35	72,45	52,94	27,20
Муллит-корунд	9,65	1,3	13,9	32,5	14,9	0,03	3,8	5,3	0,4	75,44	55,53	24,16
Муллит-корунд	11,5	1,6	11,3	31,6	13,9	0,03	4,0	4,7	0,4	70,30	54,23	29,30

Таблица 3.2

Показатели каталитического пиролиза бензина на модифицированном ванадиевом катализаторе КВБ/МК
 Время контакта 0,1с. Массовое отношение водяной пар:сырьё 1:1.

Температура, °C	Выход основных продуктов пиролиза, % масс.										
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	кокс	газ	ΣC ₂ -C ₄ ненасыщенных	смола	
740	0,8	10,4	28,5	14,9	4,2	4,3	0,09	66,23	51,90	33,68	
760	1,0	11,9	33,5	15,1	4,6	4,6	0,10	73,53	57,60	26,37	
780	1,0	13,0	36,2	14,5	3,3	3,3	0,11	75,35	58,20	24,54	
780 (для сравнения) КВ/МК 4% KVO ₃	1,1	17,6	35,1	15,0	3,6	3,6	0,3	80,63	58,60	19,07	

наблюдается незначительное снижение выхода кокса. Дальнейшее увеличение концентрации активной массы приводит к снижению выходов этилена, пропилена, суммы ненасыщенных углеводородов и газа. Так, при содержании KVO_3 , равном 11,5%, выход этилена составляет всего 31,6 %, пропилена 13,9%, суммы ненасыщенных углеводородов 54,23% масс. и резко почти на 10% масс. возрастает выход смолы; выход кокса увеличивается до 0,4% масс.

Таким образом, при содержании 4% KVO_3 на МК наблюдаются наиболее высокие выходы ценных компонентов пирогаза и наименьший выход кокса.

Для изучения возможности снижения выхода кокса были проведены опыты на ванадиевом катализаторе, содержащем 4% масс. KVO_3 , модифицированным 2% оксидом бора – катализатор КВБ/МК (табл. 3.2). Приведенные результаты показывают, что с повышением температуры с 740 до 780°C, выход этилена увеличивается с 28,5% масс. до 36,2% масс., сумма ненасыщенных углеводородов - с 51,9% масс. до 58,2% масс. Введение модификатора приводит при температуре 780°C к небольшим изменениям выходов этилена, пропилена, суммы ненасыщенных, и, что особенно важно, выход кокса снижается почти в 3 раза (с 0,3 до 0,11 % масс.).

Известно, что значительное влияние на процесс пиролиза оказывает водяной пар и его соотношение с сырьем пиролиза. Поэтому нами было изучено влияние степени разбавления сырья водяным паром при пиролизе прямогонного бензина на катализаторе КВБ/МК (рис. 3.1).

При увеличении степени разбавления сырья водяным паром в интервале от 0,25 : 1 до 0,75 : 1 (при температуре 780°C) наблюдается увеличение выхода этилена, пропилена и суммы ненасыщенных C_2-C_4 на 7,7, 4,0 и почти 13% масс. соответственно, причем особенно интенсивно эти показатели изменяются в интервале от 0,25+0,5 : 1, с одновременным снижением выхода кокса. Дальнейшее разбавление до 1 : 1 приводит к некоторому снижению выхода этилена, суммы ненасыщенных C_2-C_4 и снижению выхода кокса почти в 2 раза до уровня в 0,06% масс., что ниже этого показателя для термического пиролиза в 2 раза.

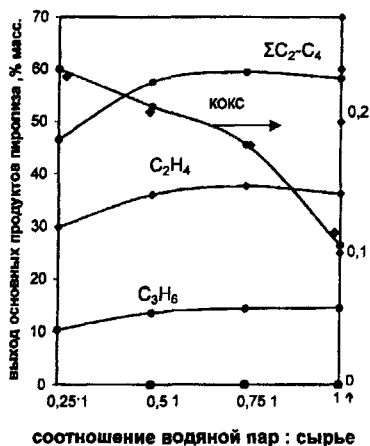


Рис 3.1. Зависимость выхода основных продуктов пиролиза от степени разбавления сырья водяным паром. Катализатор КВБ/МК. Время контакта 0,1 с. Температура 780°C.

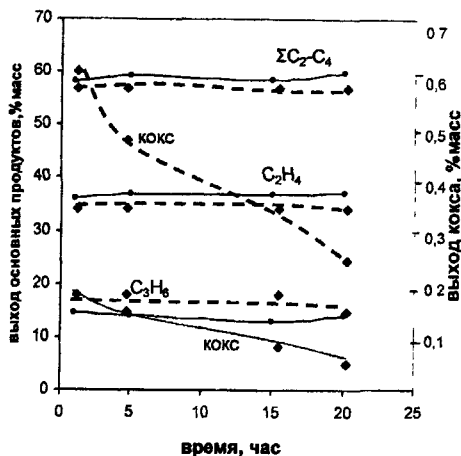


Рис 3.2. Влияние времени работы катализатора на выход основных продуктов. Время контакта 0,1с. Массовое отношение водяной пар : сырьё 0,7 : 1. Температура 780°C. Катализатор: КВБ/МК —; КВБ/СК - - - -

На основании проведенного анализа для промышленной реализации процесса может быть рекомендована степень разбавления сырья водяным паром в диапазоне 0,5÷0,7:1, что при высоких выходах основных продуктов пиролиза и достаточно низком коксообразовании позволит существенно снизить энергетические затраты на процесс по сравнению с разбавлением 1:1. С целью определения стабильности выхода основных продуктов пиролиза и коксуемости катализатора были проведены длительные опыты на модифицированном катализаторе КВБ/МК (рис. 3.2). В течение 20 часов непрерывной работы катализатора выход этилена, пропилена и суммы ненасыщенных C_2-C_4 изменялись в диапазоне 36,2÷37,1, 13,0÷14,5, 58,2÷59,7 соответственно, что свидетельствует о стабильной работе катализатора. Следует также отметить, что выход кокса уменьшился почти в 3 раза к концу опыта по сравнению с его началом.

Катализатор КВБ на разработанном МК-носителе превосходит этот же катализатор на импортном СК-носителе по таким показателям, как выход

этилена, сумма ненасыщенных C_2-C_4 и что особенно важно по выходу кокса более, чем в 4 раза (0,06 и 0,25% масс. соответственно) (рис. 3.2).

Таким образом, катализатор KVO_3 , модифицированный V_2O_5 на основе муллито-корунда предложен для опытно-промышленных испытаний, поскольку он обладает высокой активностью, стабильностью и низкой коксумостью.

3.3. Разработка носителя на основе огнеупорной глины (ОГ) и катализатора на его основе

Муллит-корундовый носитель, обладая весьма ценными качествами, необходимыми для катализаторов пиролиза, тем не менее не лишен недостатков. В его состав входит дорогой и дефицитный электрокорунд, абразивный материал с высокой насыпной плотностью. В связи с этим возникла проблема замены электрокорунда на более доступный, недорогой и менее абразивный материал с невысокой насыпной плотностью.

Основываясь на анализе работы опытно-промышленной установки на катализаторе КВБ/МК и учитывая указанные требования, в качестве исходных материалов для приготовления носителя были выбраны огнеупорная глина (ОГ) и каолин. Эти материалы обладают не только стабильным, но и простым химическим и фазовым составом.

Было приготовлено 26 образцов носителей*: первые 13 образцов были обожжены при температуре $1300^\circ C$, а образцы №№14-26 – при температуре $1400^\circ C$. Образцы 1 и 14 были контрольными, то есть не содержали ОГ. В остальных образцах электрокорунд (ЭК) заменялся ОГ частично, а в образцах № 13 и 26 – полностью. В остальных образцах количество ОГ варьировалось от 10 до 60% масс, содержание каолина (20% масс.) оставалось постоянным (табл. 3.3). Этот носитель получали по технологии, разработанной ранее для МК-носителя. Для всех образцов определялись прочность, водопоглощение, кажущаяся плотность, открытая капиллярная и тупиковая пористость. Температура обжига оказала некоторое влияние на структуру образцов, в частности для образцов, обожженных при $1400^\circ C$, общая пористость оказалась выше по сравнению с образцами, обожженными при $1300^\circ C$. При этом

* Носитель на основе ОГ разработан совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева (рук. Андрианов Н.Т., инж. Сереброва С.В.).

Таблица 3.3

Средний выход основных продуктов пиролиза прямогонного бензина на носителях ($t_{\text{обж}}=1400^{\circ}\text{C}$). Температура -780°C ; время контакта $-0,1$ с; массовое отношение водяной пар:сырье $-0,7:1$; продолжительность 5 ч

Номер образца	Состав носителя				Выход основных продуктов пиролиза, % масс.									
	Электрокорунд с размером частиц		ОГ	каолин	H_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	$\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$	C_4H_6	$\Sigma \text{C}_2\text{-C}_4$ ненас.	газо-образование	кокс	жидкие продукты
	630 мкм	120 мкм												
$T_{\text{обж}}=1400^{\circ}\text{C}$														
14	40,0	40,0	0,0	20,0	1,0	14,8	30,0	12,5	3,4	3,7	49,6	68,6	0,3	31,1
15	30,0	40,0	10,0	20,0	1,0	15,0	31,5	12,8	2,5	3,6	50,4	69,9	0,4	29,7
16	20,0	40,0	20,0	20,0	0,9	14,3	31,8	14,0	3,5	4,0	53,3	72,8	0,4	26,8
17	10,0	40,0	30,0	20,0	1,0	13,8	29,9	14,2	3,5	4,5	52,1	70,0	0,5	29,5
18	40,0	0,0	40,0	20,0	1,0	14,9	31,4	13,0	3,5	3,7	51,6	71,0	0,4	28,6
19	40,0	30,0	10,0	20,0	1,1	14,4	31,1	14,8	3,8	4,0	53,7	72,5	0,8	26,7
20	40,0	20,0	20,0	20,0	1,0	14,8	31,0	13,5	2,6	3,9	51,0	71,0	0,4	28,6
21	40,0	10,0	30,0	20,0	1,0	14,7	30,4	12,5	2,7	3,5	49,1	68,1	0,4	31,5
22	0,0	40,0	40,0	20,0	1,0	15,0	31,0	12,5	2,4	3,9	49,8	69,1	0,4	30,5
23	30,0	10,0	40,0	20,0	1,0	15,1	30,4	12,6	2,7	3,7	49,4	69,0	0,4	30,6
24	20,0	20,0	40,0	20,0	1,0	15,2	30,6	12,8	2,5	3,2	49,1	68,6	0,4	31,0
25	10,0	10,0	60,0	20,0	1,1	16,2	30,9	13,6	3,0	3,8	51,3	71,9	0,4	27,7
26	0,0	0,0	80,0	20,0	1,1	15,5	32,0	14,0	2,8	3,3	52,1	72,0	0,3	27,7

капиллярная и тупиковая пористость изменялись антибатно – первая была выше для образцов с температурой обжига 1400°C и наоборот, тупиковая была выше для образцов с температурой обжига 1300°C.

Образцы носителей испытывали на лабораторной установке каталитического пиролиза при температуре - 780°C, времени контакта 0,1 с, массовом отношении водяной пар : сырье 0,7 : 1, продолжительности опытов - 5 ч. В качестве сырья использовали тот же прямогонный бензин, что и в предыдущих исследованиях, плотностью 0,702, (н. к.- 37°C и к. к. - 167°C).

Температура обжига и состав исследованных образцов носителя существенного влияния на выход основных продуктов пиролиза прямогонного бензина не оказали, поэтому в табл. 3.3 приведены результаты исследования образцов №№ 14-26 (температура обжига 1400°C), которые показывают, что средний выход этилена, пропилена и суммы непредельных C₂-C₄ для разных образцов носителя изменялись в достаточно узких пределах 29,9-32; 12,5-14,8 и 49,1-53,7 соответственно.

Температура обжига носителя оказала значительное влияние на выход кокса, который оказался в 2-3 раза ниже для образцов с температурой обжига 1400°C.

Приведенные в табл. 3.3 результаты показывают, что образцы носителя, полученные вовлечением в его состав огнеупорной глины (ОГ) не уступают образцам носителя на основе МК (табл. 3.1) по выходу основных продуктов. Учитывая лучшие показатели по насыпной плотности, абразивности, экономическим и другим показателям носители на основе ОГ следует считать весьма перспективными для разработки на их основе катализаторов пиролиза углеводородного сырья.

Учитывая перспективность катализатора с использованием в качестве носителя ОГ, нами была разработана технология получения такого катализатора.

Известно, что в настоящее время для синтеза различных катализаторов используются в основном методы смешения, пропитки и упаривания. Нами

было показано, что по сравнению с катализатором, полученным пропиткой, ванадиевый катализатор пиролиза, приготовленный методом упаривания, обладает более низкой активностью и для достижения той же активности этот катализатор требует нанесения 15% активной массы вместо 5%. Что касается метода смешения, то литературные данные противоречивы.

Для синтеза катализатора пиролиза весьма заманчивым является получение его методом смешения на стадии приготовления керамического носителя. При этом существенно упрощается технология синтеза катализатора, поскольку исключаются стадии пропитки и сушки. Такой метод синтеза позволит снизить затраты на его изготовление и себестоимость катализатора. Дополнительным преимуществом такого метода является возможность использования не растворимых в воде оксидов металлов, в частности, ванадия пятиоксида V_2O_5 , что расширяет сырьевую базу, используемую для приготовления катализатора.

Полученные данные явились основой для разработки технологии синтеза катализатора на основе ванадия, заключающейся во внесении активной массы непосредственно в процессе приготовления носителя. Такая технология позволяет исключить стадию синтеза собственно катализатора, включающую пропитку носителя, сушку и прокалику.

Схема получения катализатора двумя методами приведена на рис. 3.3, которая показывает, что при использовании метода смешения процесс приготовления катализатора из 5-стадийного становится 2-стадийным.

Основные преимущества предложенной технологии заключаются в: сокращении количества стадий и упрощении технологической схемы установки получения катализатора; исключении энергетических затрат на стадиях пропитки и сушки катализатора; уменьшении потери активных компонентов, неизбежные на стадии пропитки.

Разработанная технология позволяет использовать более доступные, чем ванадат аммония, нерастворимые ванадиевые соединения, в частности V_2O_5 .

Полученный катализатор обладает более высокой прочностью и более длительным сроком службы.

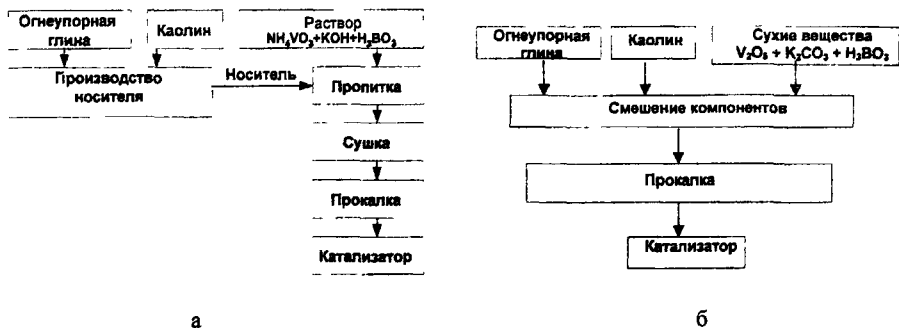


Рис. 3.3. Схема получения катализатора: а – пропитка; б – смешение

Нами было приготовлено 28 образцов катализатора, в т.ч. 2 контрольных. Испытание этих образцов проводилось с целью определения оптимального состава и условий приготовления катализатора: температуры обжига и содержания компонентов активной массы в носителе. Количество образцов, необходимых для определения свойств катализатора в зависимости от соотношения компонентов рассчитывали на ЭВМ по формуле:

$$N = 2^m + 2 \cdot m + n_c,$$

где m – варьируемые параметры (температура обжига, содержание компонентов активной массы, равное 3), $m = 4$; n_c – центр плана, выбирается произвольно и обычно равен 4.

Базовый состав катализатора: (г/100 г носителя): V_2O_5 – 3,3; K_2CO_3 – 1,7; H_3BO_3 – 3,0; температура обжига $1400^\circ C$; интервалы варьирования: температура обжига $1260-1400^\circ C$; содержание компонентов активной массы, г/100 г носителя: V_2O_5 – 1-6,5; K_2CO_3 – 1-3,3; H_3BO_3 – 1-6,0.

Роль K_2CO_3 в составе активной массы катализатора, очевидно, заключается в том, что при его взаимодействии с V_2O_5 образуется ванадат калия, что подтверждает литературные данные об образовании ванадата калия при спекании K_2CO_3 или K_2O с V_2O_5 при температурах выше $900^\circ C$. Борная кислота при температуре обжига разлагается с образованием оксида бора.

Критериями, по которым определялись оптимальные условия, являлись выход этилена и образование кокса при пиролизе прямогонного бензина.

Физико-химические свойства лучших образцов катализатора приведены в табл. 3.4 и их влияние на пиролиз прямогонного бензина в табл. 3.5. Анализ результатов, приведенных в табл. 3.5, полученных при температуре обжига 1300 и 1340°C, показывает, что на образцах 15, 16 и 24, выход кокса составляет 0,05 % масс.; выход этилена 36,0, 36,2 и 36,1 %масс., сумма ненасыщенных углеводородов C₂-C₄ 61,9, 62,4 и 60,8 %масс. соответственно. Низкий выход кокса подтверждается и физико-химическими свойствами этих образцов, в которых тупиковая пористость составляет 0,2; 0,6; 0,5 % соответственно.

В образцах 2 и 8, имеющих одинаковый состав с образцами 15,16 и 24 соответственно, но полученных при температуре 1260°C, тупиковая пористость в 4-8 раз выше, выход кокса на сырье в 2-4 раза выше. По выходу основных продуктов пиролиза и меньшему выходу кокса образцы 15, 16 и 24 являются лучшими из всех исследованных и по своим каталитическим свойствам практически не уступают образцам катализаторов, полученных нанесением ванадата калия и В₂О₃ на муллитно-корундовый носитель (табл. 3.1).

Приведенные результаты показывают, что разработанные носители на основе муллитно-корунда и огнеупорной глины по своим эксплуатационным характеристикам пригодны для приготовления опытной партии катализатора пиролиза. Поскольку технология муллитно-корундовой керамики отработана на керамических заводах (из этого материала изготавливают подложки для электронных схем) было решено изготовить опытную партию муллитно-корундового носителя на Кинешемском заводе керамических изделий и дальнейшая отработка процесса каталитического пиролиза проводилась на катализаторе КВБ/МК на промышленных установках разного масштаба.

Таблица 3.4

Физико-химические свойства образцов катализатора на основе V_2O_5 (носитель ОГ)

Номер образца	Температура обжига, °С	Содержание компонентов активной массы, г/100 г носителя			Пористость, %			Кажущаяся плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа
		V_2O_5	K_2CO_3	H_3BO_3	общая, P_o	капиллярная, P_k	тупиковая, P_r			
2	1260	3,3	1,7	3	17,2	14,8	2,4	2900	6	23,3
8	1260	5,3	2,7	1,1	12,8	8,8	4	2800	4,6	34,8
15	1300	3,3	1,7	3	19,1	18,9	0,2	2700	6,9	28,1
16	1300	3,3	1,7	3	18,9	18,3	0,6	2700	6,9	26,6
24	1340	5,3	2,7	1,1	9,7	9,2	0,5	3100	3,1	26,0

Таблица 3.5

Показатели каталитического пиролиза прямогонного бензина на катализаторе состава V_2O_5 , K_2CO_3 , H_3BO_3 (носитель ОГ). Температура 780 °С, время, контакта 0,1 с; массовое отношение водяной пар : сырье 0,7:1; продолжительность опыта 5 ч

№ образцов	Температура обжига, °С	Выход основных продуктов пиролиза, % масс.							Газообразование	Кокс	
		H_2	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	ΣC_4H_8	C_4H_6	ΣC_2-C_4 ненас.		на сырье	на катал.
2	1260	1,4	16,1	37,3	13,3	1,8	4,4	57,3	78,6	0,17	0,7
8	1260	1,3	14,1	36,0	13,8	3,4	4,2	57,8	77,9	0,06	0,2
15	1300	1,1	15,1	36,2	15,8	4,6	5,0	61,9	82,2	0,05	0,2
16	1300	1,2	13,7	36,0	16,7	4,4	4,9	62,4	81,4	0,05	0,2
24	1340	1,3	13,9	36,1	15,2	3,9	5,2	60,8	80,2	0,05	0,2

Глава 4. Физико-химические исследования носителей и катализаторов пиролиза

Построение рациональной теории образования кокса на носителях и катализаторах и подбор модификаторов, понижающих коксуемость катализатора, требует всестороннего изучения физико-химических превращений, происходящих в структуре носителя и катализатора при пиролизе.

Были исследованы физико-химические свойства носителей (ОГ и муллито-корунда) и модифицированных ванадиевых катализаторов на основе этих носителей с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенофазного анализа и микрорентгеноспектрального анализа.

4.1. Исследование фазового состава носителей МК и ОГ

Образцы носителей на основе муллито-корунда и ОГ исследовали методами рентгенофазного анализа и поляризационной микроскопии. Штрих - рентгенограммы представлены на рис. 4.1-4.2. Фазовый состав синтезированных на основе ОГ носителей в основном не отличается от фазового состава МК-носителя, но количественное содержание обнаруженных фаз менялось при замене электрокорунда на ОГ. С ростом температуры обжига открытая пористость и водопоглощение уменьшаются, а фазовый состав характеризуется уменьшением количества стеклофазы; при этом появляется кристаллическая фаза муллита, т.е. процесс муллитизации идет быстрее и размер зерен кристаллитов муллита растет.

Таким образом, на изменение фазового состава носителя влияет температура обжига. При увеличении последней образуется больше муллита и соответственно изменяются каталитические свойства носителя и катализатора на его основе.

На основе фазового состава носителей можно объяснить экспериментальные данные, полученные при испытании носителей на лабораторной установке каталитического пиролиза.

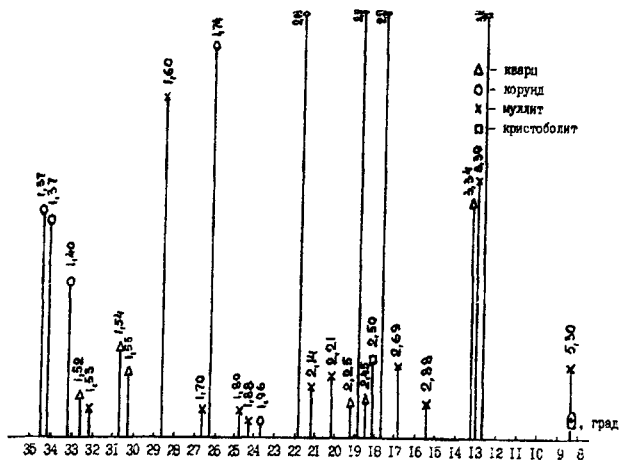


Рис. 4.1. Штрих-рентгенограмма мулито-корундового носителя, содержащего: 40% мас. электрокорунда (ЭК) с размерами частиц 630 мкм и 40% мас. ЭК - 120 мкм, 20% мас. каолина. Температура обжига - 1400°С.

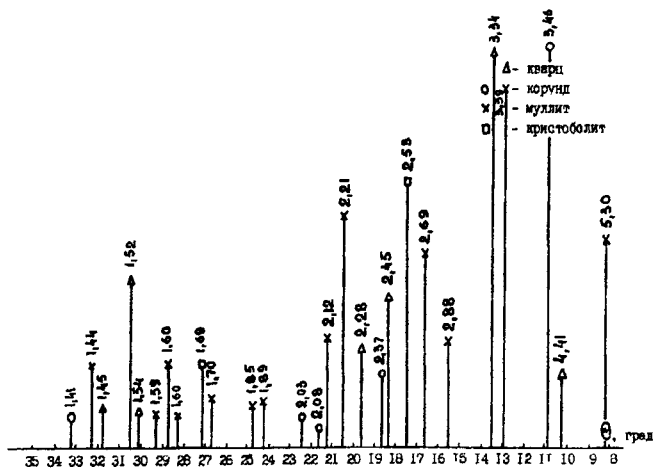


Рис. 4.2. Штрих-рентгенограмма носителя на основе ОГ, содержащего: 80% масс. О. Г., 20% масс. каолина. Температура обжига - 1400°С.

Сам факт каталитической активности носителя по сравнению с термическим процессом свидетельствует о наличии на его поверхности активных центров. Уменьшение фаз кварца и кристобалита приводит к снижению выхода кокса. Это подтверждается полученными ранее данными, согласно которым на чистом кварце газообразных продуктов меньше, а кокса больше, чем на плавленном муллите. Уменьшение же фазы корунда не оказывает отрицательного влияния на активность носителя. Следовательно в данном случае можно предположить, что активной фазой является муллит.

Полученные данные показали возможность замены электрокорунда на ОГ с получением керамического высокотемпературного носителя с заданными свойствами не только без ухудшения его свойств, но также с некоторым снижением его коксуемости и небольшим увеличением выхода этилена. При увеличении температуры обжига до 1400°C в 2 - 3 раза снижается выход кокса и увеличивается прочность носителя. Рентгенофазовый анализ муллито-корунда и синтезированного носителя показал, что качественный состав фаз всех исследованных образцов не изменяется, а меняется лишь интенсивность пиков, что указывает на изменение количественного содержания фаз кварца, корунда, муллита и кристобалита.

4.2. Исследование кинетики процесса пиролиза на носителях и катализаторах

Пиролиз прямогонного бензина в присутствии катализатора на основе МК и ОГ исследовали в интервале температур 680 - 780°C. Время контакта варьировали от 0,02 до 0,2 с при массовом отношении водяной пар: сырье 0,7:1.

Приведенные на рис. 4.3 результаты показывают, что процесс пиролиза характеризуется самотормозящимися кривыми газообразования. На основании полученных данных была рассчитана энергия активации (E) по уравнению Аррениуса (табл. 4.1). Для расчета энергии активации принято газообразование 55%. Результаты расчета подтвердили, что разработанные нами муллито-корундовый носитель и носитель на основе ОГ обладают каталитической активностью, т.к. энергия активации процесса пиролиза на этих носителях

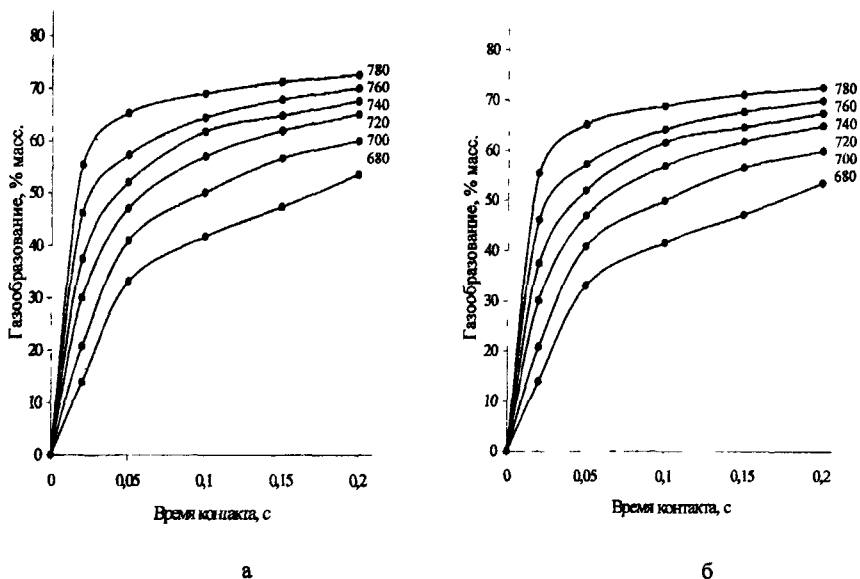


Рис. 4.3. Зависимость газообразования от времени контакта при пиролизе прямогонного бензина на носителях при разных температурах: а – на основе ОГ; б – на основе МК.

Таблица 4.1
Значения энергии активации процесса пиролиза для МК, ОГ
и катализаторов на их основе

Носитель	Е, кДж/моль	Катализатор	Е, кДж/моль
МК	176	КВБ/МК	135
ОГ	168	КВБ/ОГ	130
Термический пиролиз	268	-	-

существенно ниже энергии активации процесса термического пиролиза – 176, 168 и 268 кДж/моль соответственно. При этом носитель на основе ОГ более активен.

Нанесение на разработанные носители KVO_3 приводит к дальнейшему снижению энергии активации до значений 135 и 130 кДж/моль для катализаторов на основе МК и ОГ соответственно, что свидетельствует об увеличении их каталитической активности.

Анализ полученных результатов показывает, что значение энергии активации на катализаторе ниже, чем на носителях. Это свидетельствует о том,

что при нанесении активной массы на носитель получается более активная каталитическая система, причем на катализаторе выход этилена, пропилена, суммы ненасыщенных выше, чем на носителях.

4.3. Исследование процесса коксообразования на катализаторах пиролиза

Исследование поверхностей носителей и катализаторов на их основе и их изменение в процессе пиролиза проводились с использованием растрового электронного микроскопа JSM-50A.

Поверхность МК-носителя (рис. 4.4, а) представляет собой сложное кристаллическое образование с широкими порами, имеющими самую разнообразную форму: круглую, щелеобразную. Так, длина отверстия щелеобразных пор составляет от 6 до 130 мкм, а ширина от 6 до 50 мкм. На некоторых участках просматриваются пластинчатые структуры с гранями от 0,1 до 1 мкм, что служит косвенным доказательством внутренней упорядоченности структуры носителя.

После нанесения активного компонента KVO_3 (рис. 4.4, б) и последующей термообработки на поверхности катализатора степень дисперсности достаточно велика, появляются скопления кристаллитов различной формы с размерами до 5 мкм, а после нанесения модификатора (рис. 4.4, в) сильно увеличивается степень дисперсности каталитической системы, уменьшаются на порядок и размеры кристаллитов, появляются глобулярные и ленточные образования с размерами глобул от 0,7 до 2 мкм. Глобулярные и ленточные аморфные образования на поверхности катализатора расположены в виде скоплений, либо дискретных частиц. Эти образования, представляющие собой стеклофазу, блокируют часть поверхности катализатора, тем самым препятствуют образованию кокса.

Поверхность катализатора КВБ/МК различной степени закоксованности в зависимости от времени проведения пиролиза приведена на рис. 4.5, а-г. Пиролиз прямогонного бензина проводился в течение 1, 5 и 15 ч (в лабораторном реакторе) и 800 ч (в опытном реакторе ВНИИОС) и



а



б



в

Рис. 4.4 Поверхность носителя и катализаторов (увеличение в 300 раз): а – МК; б – KB/MK; в – KBV/MK



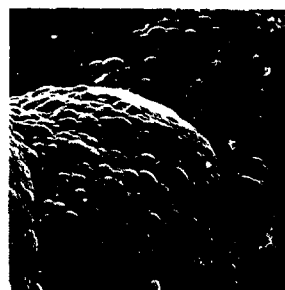
а



б



в



г

Рис. 4.5 Динамика отложения кокса на катализаторе KBV/MK (увеличение в 300 раз): а – 1 ч; б – 5 ч; в – 15 ч; г – 800 ч.

выгружался без регенерации. Электронно-микроскопические исследования образцов показывают, что с увеличением продолжительности работы катализатора увеличивается количество кокса во внутренних полостях пор (рис.4.5, а-в). На катализаторе, проработавшем 800 ч на опытной установке (рис. 4.5, г), также наблюдается глобулярная форма кокса, сохраняются крупные поры, которые хорошо просматриваются.

Рентгеноспектральные исследования проводили на микроанализаторе с растровым электронным микроскопом фирмы "Камебакс". Анализ проводили на спектрометре с Ni-Si детектором (рис. 4.6).

Наличие в спектре пика низкой интенсивности, характерного для соединения ванадия, и пиков высокой интенсивности для Si свидетельствовало о том, что ванадий в свежем образце катализатора (рис. 4.6, а) находится в основном в аморфной форме в виде стеклофазы с соединением бора.

Анализ серии спектров (рис. 4.6, б), относящихся к образцу, закоксованному в течение 800 ч на опытной установке, позволил выявить высокое содержание Al, а также небольшое количество Si, K, V (K и V выходят дублетом). Это свидетельствует о том, что содержание ванадия внутри катализатора очень мало и его закрывает в основном Al. На внешней поверхности образца (рис. 4.6, б) преобладают соединения ванадия. Это можно объяснить миграцией V на поверхность кокса, что подтверждается высокой интенсивностью пика ванадия и позволяет объяснить факт длительной работы катализатора без потери активности, несмотря на большое количество отложившегося кокса. Сохранение активности можно объяснить высоким содержанием ванадия на поверхности кокса в результате диффузии металла или его вытягиванием на поверхность кокса. Подобные явления наблюдались и другими исследователями.

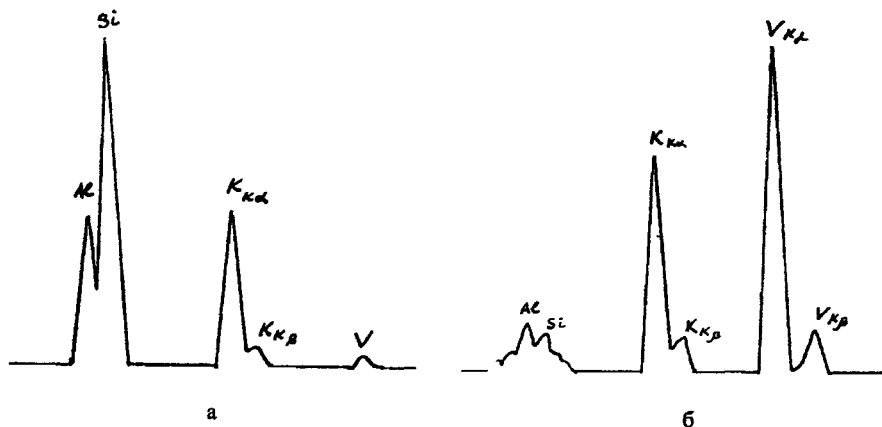


Рис. 4.6. Энергетические спектры промышленного катализатора КВВ/МК: а – свежий образец; б – образец через 800 ч работы.

Глава 5. Разработка новых каталитических систем

Наиболее исследованный, в том числе и в промышленных условиях, катализатор КВВ/МК, наряду с высокими эксплуатационными свойствами, обладает и некоторыми недостатками, основным из которых является высокая стоимость.

В связи с этим целесообразна разработка новых катализаторов, которые по своим каталитическим свойствам не уступали, а превосходили ванадиевый катализатор и при этом были получены на основе продуктов менее дорогостоящих. В качестве исходных компонентов при синтезе новых катализаторов использовали соединения металлов II группы – $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$. Использованные соединения наносились на поверхность носителя на основе ОГ пропиткой с последующей сушкой и прокалкой при температуре $800^\circ C$. В результате прокалики нитраты магния и стронция разлагаются с образованием соответствующих оксидов. В табл. 5.1 приведены результаты пиролиза прямогонного бензина на лабораторной установке, которые показывают, что наиболее активным является катализатор, содержащий оксид стронция и превосходящий по этим показателям ванадиевый катализатор.

Таблица 5.1

Результаты каталитического пиролиза бензина на различных катализаторах
(температура 780°C, степень разбавления сырья водяным паром 70 %)

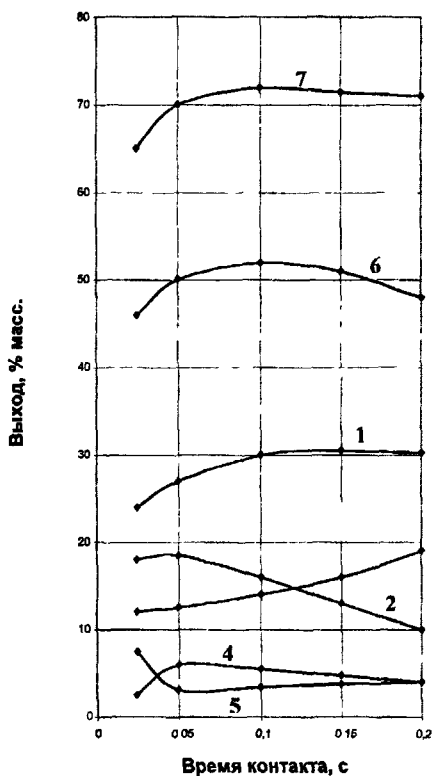
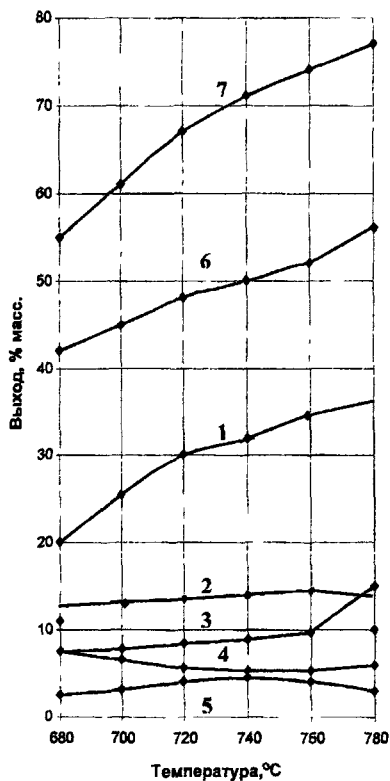
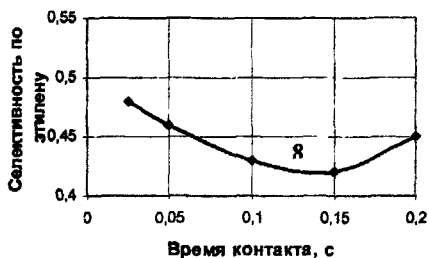
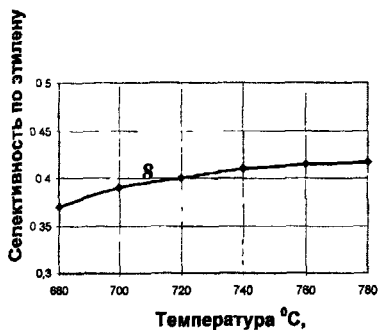
Показатели	Катализатор / ОГ				
	КВБ	MgO	MgSO ₄	SrCl ₂	SrO
Время контакта, с	0,1	0,1	0,1	0,1	0,15
Содержание активной массы, % масс.	5,0	1,5	4,2	5,8	3,5
Выход основных продуктов пиролиза, % масс.					
H ₂	1,0	0,87	1,0	0,8	1,10
CH ₄	16,0	16,8	17,5	16,8	15,73
C ₂ H ₄	34,9	35,5	35,5	34,9	36,42
C ₃ H ₆	14,4	13,3	12,5	14,0	14,28
Σ ненасыщенных C ₂ -C ₄	56,8	56,5	55,5	58,0	56,76
Газообразование	76,8	78,5	78,7	79,8	77,51
Жидкие продукты + кокс	23,2	21,5	24,7	20,2	22,49
CH ₄ /C ₂ H ₄	0,46	0,47	0,49	0,47	0,43
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	49,3	48,8	48,0	48,9	50,7

На рис. 5.1 приведена зависимость выхода основных продуктов пиролиза от температуры и времени контакта, на катализаторе SrO/ОГ которая показывает, что с повышением температуры или времени контакта выход этилена и пропилена проходит через максимум.

Поэтому, вероятно, для процесса пиролиза прямогонного бензина на катализаторе SrO/ОГ могут быть рекомендованы температура 760-780°C; время контакта 0,15-0,2 с.

Глава 6. Исследование процесса каталитического пиролиза на установках различного масштаба

В результате многолетних и обширных исследований, выполненных в лабораторных условиях, был отобран наиболее эффективный катализатор для проведения исследований процесса каталитического пиролиза на опытной,



а

б

Рис 5.1. Зависимость выхода основных продуктов пиролиза прямогонного бензина на катализаторе SrO/O_2 (соотношение водяной пар : сырье = 0,7 : 1): а - от температуры (время контакта 0,15 с); б - от времени контакта (температура 780°C)

Выход, % масс.: 1 - этилена, 2 - пропилена, 3 - метана, 4 - бутенов, 5 - бугадиена, 6 - суммы ненасыщенных углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$, 7 - газа, 8 - селективность по этилену.

опытно-промышленной и промышленной установках*. В качестве углеводородного сырья использовалась широкая гамма продуктов – от этана до гидрированного вакуумного газойля. Исследования проводились: на опытной установке ВНИИОС производительностью 50 кг/час, на опытно-промышленной установке бывшего Куйбышевского завода СС (ныне ЗАО “Нефтехимия”) производительностью 2000 кг/час, на промышленном блоке производительностью 7500 кг/час, созданном в составе действующего производства ЭП-300 Ангарской НХК.

Усовершенствованная технология разработанного МК-носителя показывает, что производство этого носителя может быть организовано на заводах по производству керамических изделий и носитель был получен на Кинешемском заводе “Поликор” и экспериментальном заводе РХТУ им. Д.И. Менделеева по разработанной технологии.

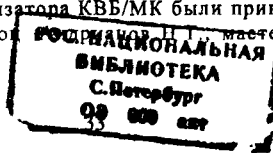
Для испытания на опытной, опытно-промышленной и промышленной установках катализатор КВБ/МК готовили в катализаторном цехе опытного завода ВНИИОС пропиткой полученного носителя водными растворами KVO_3 , и H_3BO_3 с последующей сушкой и прокалкой при температуре 800°C. Всего было приготовлено 3 партии катализатора общей массой около 7 т**. Показатели выработанных партий катализатора КВБ/МК соответствовали требованиям ТУ 38.40201-87 и ТУ 40-9-01-89.

Основными направлениями экспериментальных исследований и отработки процесса каталитического пиролиза на установках являлись:

- испытание активности катализатора КВБ/МК;
- определение оптимальных параметров процесса;
- испытание стабильности работы катализатора в оптимальных условиях;

* Испытание катализатора КВБ/МК на опытной, опытно-промышленной и промышленной установках проводились совместно с сотрудниками отраслевой лаборатории мономеров (рук. проф. Адельсон С.В., доц. Никонов В.И.) и ВНИИОС (рук. проф. Черных С.П., к.т.н. Мухина Т.Н.).

** Опытные партии носителя и катализатора КВБ/МК были приготовлены совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева (рук. доц. Корецкий В.Я. мастер) и опытным заводом ВНИИОС.



- длительность работы катализатора и отработка условий регенерации;
- снятие теплотехнических показателей системы подвода тепла к реакционным трубам и др. показатели.

Результаты, полученные при исследовании процесса каталитического пиролиза на всех установках, подтверждены соответствующими актами, протоколами и расчетами экономических показателей, приведенными в приложениях к диссертации.

6.1. Исследование процесса каталитического пиролиза на опытной установке

Установка была смонтирована на опытном заводе ВНИИОС в г. Новокуйбышевске и включала одну реакционную трубу из высоколегированной стали диаметром 100 мм и высотой 3 м, которая обогревалась двумя вертикальными рядами беспламенных горелок типа АГГ и в которую было загружено 50 кг катализатора КВВ/МК.

Исследование процесса каталитического пиролиза на опытной установке проводилось на следующих видах сырья: бензин прямой гонки; бензин-рафинат; широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ); этановая фракция; гидрированный вакуумный газойль.

Для каждого вида сырья определяли оптимальные показатели процесса путем варьирования основных параметров: температура в пределах 760-800 °С, объемная скорость 2,0 – 4,5 ч⁻¹ и разбавление водяным паром от 50 до 100 % масс. Средний выход основных продуктов пиролиза (при длительности непрерывной работы установки в течение 800-2500 ч) для некоторых из исследованных видов сырья приведены в табл. 6.1.

Приведенные результаты показывают, что выход основных продуктов пиролиза исследованных видов сырья существенно выше выхода этих продуктов при термическом пиролизе. По выходу этилена и селективности процесса наилучшим сырьем является ШФЛУ; более высокий выход ароматических углеводородов наблюдается для бензиновых фракций, что подтверждает эти закономерности и для термического пиролиза.

Таблица 6.1

Средний выход основных продуктов каталитического пиролиза различных видов сырья на опытной установке в оптимальных условиях ведения процесса для каждого вида сырья

Продукты пиролиза, %масс.	Бензин-рафинат	Прямогонный бензин	Широкая фракция легких углеводородов
H ₂	0,9	0,8	1,3
CO	0,25	0,3	0,1
CO ₂	0,1	0,15	0,09
CH ₄	16,0	15,0	21,5
C ₂ H ₄	34,0	35,3	37,6
C ₃ H ₆	16,8	16,5	16,7
ΣC ₄ H ₈	5,2	4,8	4,7
C ₄ H ₆	4,1	4,5	3,6
Селективность CH ₄ /C ₂ H ₄	0,47	0,42	0,57
C ₅ -C ₈ неаром.	3,7	2,5	1,6
Бензол	4,5	4,8	1,7
Толуол	3,0	2,7	1,0
Ксилолы+этилбензол	1,7	1,5	0,5
Стирол	1,0	1,2	0,3
C ₉ -200°C	1,9	2,2	0,4
>200°C	2,1	2,25	1,4

Влияние температуры, объемной скорости и длительности работы катализатора на выход низших олефинов и бутадиена при пиролизе прямогонного бензина приведено на рис. 6.1 и в табл. 6.2. Были установлены оптимальные параметры процесса каталитического пиролиза бензиновых фракций: температура 780-790°C; объемная скорость подачи сырья 3,0-3,5 ч⁻¹; расход сырья 42-50 кг/час; расход пара 30-40 кг/час.

Стабильность работы катализатора была исследована при проведении двух длительных пробегов на одной загрузке катализатора при пиролизе прямогонного бензина в течение 2500 ч с двумя регенерациями и бензина-рафината в течение 930 ч без регенерации. В табл. 6.2 приведены результаты пиролиза прямогонного бензина.

Было показано, что выходы этилена и пропилена при пиролизе бензина прямой гонки находились в диапазоне 32,1-35,7 % масс. и 17,5-18,7 % масс., соответственно без снижения к концу пробега, что подтверждает стабильность работы катализатора после регенерации.

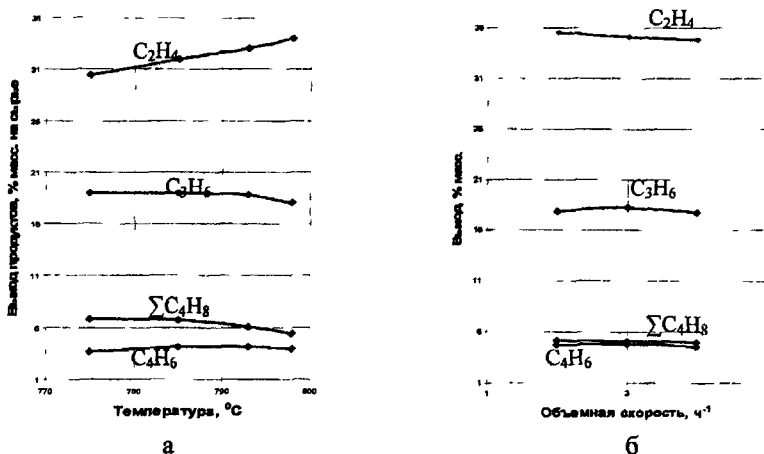


Рис.6.1. Зависимость выхода основных продуктов пиролиза прямогонного бензина: а – от температуры (объемная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹); б – от объемной скорости (температура 790°C).

Таблица 6.2

Результаты длительных испытаний катализатора КВБ/МК на опытной установке. Сырье – прямогонный бензин (расход сырья 42 кг/ч, пара 30 кг/ч)

Показатели	Пробег установки, ч					
	70	144	1330	1395	1901	1973
Температура в слое, °С:						
верх	770	770	770	760	755	760
середина	793	785	780	785	788	780
низ	790	790	790	790	790	790
Давление, МПа:						
вход						
выход	0,21 0,04	0,2 0,04	0,2 0,035	0,22 0,045	0,2 0,05	0,21 0,04
Выход основных продуктов пиролиза, %масс.						
H ₂	1,35	1,45	1,05	1,09	1,05	1,10
CH ₄	17,2	17,9	17,1	15,8	14,9	14,8
C ₂ H ₄	34,2	32,8	34,1	35,7	33,0	32,1
C ₃ H ₆	17,7	17,9	18,7	18,4	18,3	17,5
ΣC ₄ H ₈	6,0	6,1	6,3	5,9	6,0	6,7
C ₄ H ₆	4,5	4,4	4,4	5,0	4,8	5,3
ΣC ₂ -C ₄ ненасыщ.	63,4	61,2	63,5	65,0	62,1	61,5

Для определения кокса катализатор выгружали без регенерации и полученные результаты приведены в табл. 6.3. Как видно из таблицы, выход

кокса на катализаторе с увеличением пробега растет, а в расчете на сырье снижается.

Таблица 6.3

Влияние продолжительности цикла пиролиза на содержание кокса на катализаторе КВБ/МК

Сырье	Длительность пробега, ч	Количество кокса, % масс.	
		на катализатор	на сырье
прямогонный бензин	800	7,5	0,009
	1500	12,0	0,008
бензин-рафинат	930	8,8	0,01
	2000	12,0	0,01

6.2. Отработка процесса каталитического пиролиза на опытно-промышленной установке

Установка каталитического пиролиза производительностью 2000 кг/час по сырью была создана на базе реконструкции печи термического пиролиза Куйбышевского завода синтетического спирта.

Процесс каталитического пиролиза на опытно-промышленной установке отработывался с использованием в качестве сырья бензина-рафината и бутановой фракции.

Исследование процесса пиролиза бензина-рафината осуществлялось при изменении параметров в интервале: температура 750-790°C; объемная скорость – 2,8-3,2 ч⁻¹; разбавление сырья водяным паром 70-75 % масс.; среднее давление в реакционной зоне 0,20 – 0,24 МПа.

В результате проведенных исследований было установлено, что лучшими параметрами процесса являются температура 780-790°C; объемная скорость 3,0 ч⁻¹; среднее давление – 0,21 МПа; разбавление сырья водяным паром – 70 % масс. Состав продуктов пиролиза бензина-рафината в этих условиях приведен в табл. 6.4; характеристика жидких продуктов пиролиза (фракции н.к. – 150 °С и 150 °С – к.к.) приведена в табл. 6.5.

Общая длительность пробега составила 3040 ч, включая две стадии регенерации через 1000 и 2300 ч, которые проводились в течение 24-30 ч с

Таблица 6.4

Результаты испытаний каталитического пиролиза на опытно-промышленном реакторе. Сырье: бензин-рафинат. Температура 760-780°C.
Соотношение сырье : водяной пар 1 : 0,7

Показатели	Пробег установки, ч.							
	50	180	850	1000	1120	2335	2500	2750
Выход основных газообразных продуктов пиролиза, % масс.								
H ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	0,85	0,90
CO	0,2	0,2	0,4	0,26	0,4	0,2	0,3	0,30
CO ₂	0,1	0,1	0,1	0,14	0,1	0,1	0,15	0,20
CH ₄	16,0	16,1	16,9	16,8	16,8	16,9	16,9	16,00
C ₂ H ₆	4,8	4,8	4,6	4,6	4,5	4,4	4,6	4,90
C ₂ H ₄	33,4	32,4	33,2	32,4	33,5	33,1	32,0	33,30
C ₃ H ₆	16,5	16,8	16,4	16,9	17,5	17,3	15,8	16,50
ΣC ₄ H ₈	5,0	5,0	5,2	4,8	4,7	4,6	4,7	5,00
C ₄ H ₆	4,2	4,1	4,1	4,0	4,4	4,2	3,9	4,20
ΣC ₅₊ в газе	3,0	2,5	2,5	2,95	2,3	2,6	3,1	1,60

Таблица 6.5

Состав жидких продуктов пиролиза бензина-рафината
в опытно-промышленной печи*

Состав жидких продуктов пиролиза			
фракция н.к. – 150 °С		фракция 150 °С – к.к.	
Компоненты	Содержание, % масс.	Компоненты	Содержание, % масс.
Σ C5	10.90	Σ C ₆ -C ₈ (не аром.)	2.80
C ₆ -C ₈ (не аром.)	11.90	Бензол	1.00
Бензол	35.72	Толуол	3.90
Толуол	24.43	Этилбензол	1.20
Этилбензол	1.60	Мета + пара-ксилол	6.50
Мета + пара-ксилол	6.55	о-ксилол+бутилбензол	5.50
о-ксилол + вторбутилбензол	2.00	Стирол	6.20
Стирол	5.00	Изопропилбензол	3.80
Инден	1.00	Псевдокумол	3.30
Неидентифицированные	0.90	α-метилстирол	3.10
ИТОГО:	100.00	Дурол	3.50
		Инден + метилиден	10.00
		Дифенил	3.00
		Нафталин	9.20
		α + β-метилнафталин	8.10
		Неидентифицированные	28.90
		ИТОГО:	100.00

* Состав жидких продуктов пиролиза определяли совместно с к.х.н., с.н.с. ВНИИОС Кугучевой Е.Е.

последовательной подачей водяного пара и воздуха (табл. 6.4). Активность катализатора сохранялась в течение всего периода работы, при этом выход этилена находился в интервале 32-33% масс., пропилена – 15,8-17,5% масс. и сохранялся после проведения регенерации. Выход смолы пиролиза составил 15,4% масс. на сырье, в том числе фракция н.к. - 150 – 13,3% масс. и 150 - к.к. – 4,1% масс. Анализ этих фракций приведен в табл. 6.5.

Отработка процесса каталитического пиролиза в течение 900 ч непрерывной работы без регенерации с использованием в качестве сырья бутановой фракции при изменении параметров в интервале: температура в нижней части слоя катализатора 790-810°C, на выходе 785-795°C; среднее давление в реакционной зоне 0,3-0,35 МПа; разбавление сырья водяным паром 50-85% масс.; объемная скорость 2,5-3,5 ч⁻¹; расход бутановой фракции 1400 – 2100 кг/ч (табл. 6.6).

Приведенные результаты показывают стабильность работы катализатора в течение всего времени, при этом выход этилена находился на уровне

Таблица 6.6

Пиролиз бутановой фракции на опытно-промышленной печи
каталитического пиролиза

Показатели	Пробег установки, ч				
	92	163	458	642	787
Выход основных продуктов пиролиза, %масс.					
H ₂	1,0	1,3	1,2	1,2	0,9
CH ₄	24,1	26,7	26,4	27,5	22,2
C ₂ H ₄	37,6	40,3	37,7	38,0	35,1
C ₃ H ₆	18,4	14,7	14,3	16,8	18,1
ΣC ₄ H ₈	2,4	1,7	2,2	2,1	2,7
C ₄ H ₆	2,2	2,3	2,2	1,7	2,0
ΣC ₂ -C ₄ ненасыщ.	60,6	59,0	56,4	58,6	57,9

35,1-40,3% масс., что значительно выше выхода при термическом пиролизе бутановой фракции (не выше 25% масс.)

**6.3 Исследование процесса каталитического пиролиза
на промышленном блоке**

В целях отработки процесса каталитического пиролиза на крупномасштабной установке и получения необходимых данных для его

промышленного внедрения в составе установки пиролиза ЭП-300 ОАО «АНХК» был создан промышленный блок производительностью 7,5 т/час по сырью.

С целью установления стабильности работы катализатора в длительных пробегах и активности его после нескольких рабочих циклов и стадии регенерации были проведены 10 длительных рабочих циклов продолжительностью 700-1000 ч каждый. В качестве сырья применяли прямогонный бензин (н.к. 110 °С и к.к. 180 °С).

В ходе проведения длительных испытаний по каталитическому пиролизу легких и тяжелых бензиновых фракций на промышленном блоке были получены следующие результаты:

- достигнута проектная нагрузка установки 7,5 т/час по сырью и 5,3 т/час по водяному пару;
- определены оптимальные условия ведения процесса в мягком (760-770 °С) и жестком (790-800 °С) режимах пиролиза при одинаковых значениях объемной скорости (3,0 ч⁻¹) и разбавлении сырья водяным паром (70 %масс.);

Результаты исследования процесса каталитического пиролиза на промышленном блоке установки ЭП-300 АНХК в течение 2000 ч (с двумя регенерациями) приведены в табл. 6.7. Анализ приведенных результатов показывает, что на промышленном блоке получены выходы этилена (29,0-32,2% масс.), пропилена (16,8-21,0% масс.) и суммы низших олефинов 50% масс., что превышает выход этих продуктов при термическом пиролизе. Катализатор показал высокую стабильность при работе.

Приведенные результаты промышленных испытаний процесса каталитического пиролиза были рекомендованы к использованию в качестве новых технических решений по усовершенствованию конструкции промышленного блока (изменение реакционной зоны и закалочно-испаритель-

Таблица 6.7

Характеристика показателей каталитического пиролиза прямогонного бензина в зависимости от параметров процесса и длительности пробега установки

Показатели	Пробег печи, ч		
	50	1200	2000
H ₂	0,9	1,0	1,1
CH ₄	16,3	16,8	16,9
C ₂ H ₄	32,2	30,0	29,0
C ₃ H ₆	16,8	18,9	21,0
ΣC ₄ H ₈	5,0	5,2	5,8
C ₄ H ₆	5,2	5,0	4,8
ΣC ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	49,0	48,9	50,0

ного аппарата, уменьшение длины слоя катализатора до 5 м, уменьшение перепада давлений) с целью увеличения активности и селективности работы катализатора и выполнения эскизного проекта.

Полученные результаты по разработке каталитического пиролиза и испытание его на различных видах углеводородного сырья на лабораторной, опытной, опытно-промышленной установках и промышленном блоке были положены в основу технико-экономической оценки процесса, выполненной институтом ВНИПИнефть, и подтвердившей основные преимущества разработанного процесса каталитического пиролиза перед термическим пиролизом бензиновых фракций одинакового состава. Сравнительная оценка технико-экономических показателей процессов термического и каталитического пиролиза прямогонного бензина, проведенная на основе показателей работы этиленовой установки АО «АНХК» приведена в табл. 6.8. Было установлено, что внедрение процесса каталитического пиролиза на установке ЭП-300 «АНХК» улучшило следующие технико-экономические показатели процесса по сравнению с термическим пиролизом: снижение

Таблица 6.8

Сравнение технико-экономических показателей работы
установки ЭП-300 АО "АНХК"

Наименование	Един. Изм.	До реконстр. (терм. пиролиз)	После реконстр. (каталит. пиролиз)	Измен. %
I	2	3	4	5
1. Удельный расход сырья на 1 т этилена	т/т	3,6	2,812	-21,9
2. Удельный расход энергосредств на 1 т этилена				
-электроэнергии	квтч	182,3	160,4	-12,0
-теплоэнергии, всего в т. ч. со стороны	гкал	9,53	7,72	-19,0
-воды оборотной	м ³	3,63	2,71	-25,34
3. Удельный расход топлива:				
- газообразного	т	0,69	0,45	-34,8
в т.ч. со стороны		-	-	
- жидкого	т	0,122	0,108	-11,5
4. Суммарная энергоемкость на 1 т этилена на 1 т олефинов	тут	2,04	1,44	-29,4
	-	1,40	1,00	-28,6
5. Производительность труда (выработка этилена на 1 работающего)	т/чел.	733	833	+13,6
6. Себестоимость 1 т олефинов	%	100	83,21	-16,8

расхода сырья на 21,9%; снижение энергозатрат на 1 т этилена на 29%; снижение себестоимости олефинов на 16,8%; производительность труда (выработка этилена на 1 работающего) увеличилась на 13,6%.

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 прямом 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°C. 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 (K_2SO_4 , K_2CO_3 , Fe_2O_3 , V_2O_3), так и отрицательное (Ni_2O_3 , Cr_2O_3) влияние на коксуемость и/или активность катализаторов пиролиза. Введение в качестве модификаторов в катализаторы пиролиза V_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 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 V_2O_3 приводит к увеличению степени дисперсности активной массы, более равномерному ее

распределению, образованию аморфной стеклофазы и, как следствие, к снижению коксообразования.

8. Разработан отечественный муллит-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 исключая стадии пропитки, сушки и прокаливания 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.

Публикации по теме диссертации

1. Адельсон С.В., Крейнина Г.П., Жагфаров Ф.Г., Барабанов Н.Л., Задко И.И., Маторина И.А., Мухина Т.Н., Никонов В.И., Рудык Е.М., Черных С.П. Способ приготовления катализаторов для пиролиза углеводородного сырья.// А.С. № 882597 Б.И. № 43, 1981.
2. Адельсон С.В., Никонов В.И., Жагфаров Ф.Г., Воронцова Т.А., Крейнина Г.П., Кукулина О.В., Уварова Е.Ф., Рудык Е.М. Применение эффективных каталитических систем и гомогенных добавок для пиролиза углеводородного сырья.// XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии М: Наука, 1981. – с. 24.
3. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Воронцова Т.А., Никонов В.И., Мухина Т.Н. Способ получения олефиновых углеводородов.// А.С. 968055 Б.И. № 39, 1982.
4. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Крейнина Г.П., Рудык Е.М., Мухина Т.Н., Воронцова Т.А., Никонов В.И. Способ получения низших олефиновых углеводородов.// А.С. 958469 Б.И. № 34, 1982.
5. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Никонов В.И., Воронцова Т.А., Мухина Т.Н., Черных С.П. Способ получения олефиновых углеводородов.// А.С. 910728 Б.И. № 9, 1982.
6. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Крейнина Г.П., Никонов В.И., Рудык Е.М., Мухина Т.Н., Барабанов Н.И. Способ получения олефиновых углеводородов.// А.С. 924087 Б.И. № 16, 1982.

7. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Никонов В.И., Рудык Е.М., Барабанов Н.И., Мухина Т.Н., Черных С.П. Способ получения олефиновых углеводородов.// А.С. 910729 Б.И. № 9, 1982.
8. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Андрианов Н.Т., Лукин Е.С., Рудык Е.М., Никонов В.И., Мухина Т.Н. Носитель для катализатора пиролиза.//А.С. № 1074585 1982.
9. Никонов В.И., Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Рудык Е.М., Крейнина Г.П., Мухина Т.Н. Катализатор для пиролиза углеводородного сырья.// А.С. 1011236 Б.И. № 14. 1983.
10. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Никонов В.И., Рудык Е.М. Влияние промоторов на свойства катализаторов пиролиза.//Нефтепереработка и нефтехимия № 4, 1983. – с. 25-27.
11. Черных С.П., Адельсон С.В., Рудык Е.М., Жагфаров Ф.Г., Маторина И.А., Никонов В.И., Мухина Т.Н., Барабанов Н.И., Пятилетов В.И. Каталитический пиролиз прямогонного бензина на промотированном катализаторе. //Химическая промышленность № 4, 1983. – с. 10-12.
12. Жагфаров Ф.Г. Каталитический пиролиз нефтяного сырья на модифицированном катализаторе.//Депониров. в сборнике Материалы научной конференции молодых ученых по проблемам нефтехимии. Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Москва 15 - 18 марта 1983. – с. 88-92.
13. Адельсон С.В., Рудык Е.М., Смирнова Г.Ю., Жагфаров Ф.Г., Влияние модификаторов на кинетику образования продуктов уплотнения на ванадиевых катализаторах пиролиза.// Журнал физической химии, том LVIII, выпуск II, 1984. - с. 2839 – 2841.
14. Адельсон С.В., Черных С.П., Мухина Т.Н., Жагфаров Ф.Г., Каталитический пиролиз как метод повышения эффективности использования углеводородного сырья.// Тез. Докл. IV Нефтехимический симпозиум АН соц. стран Будапешт 1984 г., г. Балатонфюред, институт изотопов, Венгер. АН, с. 42-44.
15. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Рудык Е.М., Никонов В.И., Барабанов Н.И., Черных С.П., Мухина Т.Н. Каталитический пиролиз нефтяного сырья на промотированных катализаторах.// Нефтехимический симпозиум ГДР, г. Лейпциг, 1983. – с. 54-55.
16. Андрианов Н.Т., Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Жандаров В.Ю., Тарханова О.В. Муллито-корундовая керамика-носитель катализатора пиролиза углеводородного сырья.// Стекло и керамика № 11, 1985. – с. 23-25.
17. Жагфаров Ф.Г., Жандаров В.Ю., Смирнова Г.Ю. Разработка и испытание модифицированного катализатора пиролиза на полупромышленной установке.// Тез. Докл. Научно-техническая конференция молодых ученых и специалист. Уфа 26 - 28 марта, 1985, с. 63.
18. Жагфаров Ф.Г., Смирнова Г.Ю. Кинетика накопления кокса при каталитическом пиролизе смесей индивидуальных углеводородов на ванадиевом катализаторе.//Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов. Уфа 26 - 28 марта, 1985. – с 64.

19. Адельсон С.В., Рудык Е.М., Смирнова Г.Ю., Жагфаров Ф.Г., Изучение кинетики закоксовывания ванадиевого катализатора пиролиза.// Нефтепереработка и нефтехимия № 4, 1985. – с. 21-23.
20. Барабанов Н.И., Крейнина Г.П., Жагфаров Ф.Г., Пятилетов В.И. Исследование пиролиза прямогонного бензина в присутствии гетерогенного катализатора ванадаткалия на опытной установке.// Сборник трудов ВНИИОС «Пути интенсификации процессов производства низших олефинов» М. ЦНИИТЭНефтехим. 1985. – с.42-47.
21. Крейнина Г.П., Барабанов Н.И., Кузнецова О.В., Жагфаров Ф.Г., Пиролиз бензина-рафината в присутствии гетерогенного катализатора KVO_3 на опытной установке.// Сборник трудов ВНИИОС «Проблемы эксплуатации этиленовых производств» М. ЦНИИТЭНефтехим. 1986. – с.37-41.
22. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Андрианов Н.Т., Жандаров В.Ю. Влияние соотношения исходных компонентов на свойства керамического носителя катализатора пиролиза.// Нефтепереработка и нефтехимия № 7.1985. – с. 32-34.
23. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Андрианов Н.Т., Жандаров В.Ю., Черных С.П., Мухина Т.Н Катализатор для пиролиза углеводородного сырья.// А.С. 1262779 (ДСП).
24. Черных С.П., Адельсон С.В., Мухина Т.Н., Жагфаров Ф.Г. и др. Трубчатая печь для высокотемпературных каталитических процессов.// А.С. 1312804 1987.
25. Адельсон С.В., Рудык Е.М., Смирнова Г.Ю., Жагфаров Ф.Г., Влияние фазового состава ванадиевых катализаторов на их закоксовывание и активность в процессах пиролиза бензина.// Журнал физической химии, том LXII, № 8, 1988. – с. 2216 – 2218.
26. Адельсон С.В., Смирнова Г.Ю., Жагфаров Ф.Г., Взаимное влияние углеводородов в бинарных смесях на их превращения в продукты уплотнения на ванадиевом катализаторе.// Журнал физической химии том LXII, № 9, 1988. - с. 2528 – 2531.
27. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Жандаров В.Ю., Андрианов Н.Т., Мухина Т.Н Способ получения керамического катализатора для пиролиза углеводородного сырья.// А.С. № 1459008 ДСП. 1988.
28. Адельсон С.В., Смирнова Г.Ю., Жагфаров Ф.Г., Щербакова В.И. Окислительная регенерация ванадиевого катализатора пиролиза.// Химия и технология топлив и масел № 12, 1989. – с.8-9.
29. Маслобойщикова О.В., Жагфаров Ф.Г. Пиролиз углеводородного сырья на модифицированных ванадиевых катализаторах. // Тезисы докладов Роль молодежи в решении научно-технических проблем нефтегазового комплекса страны. г. Красный Курган, 1989 г. – стр. 110.
30. Адельсон С.В., Маслобойщикова О.В., Жагфаров Ф.Г., Трунина Е.В. О закономерностях каталитического пиролиза углеводородного сырья. //Химия и технология топлив и масел, № 5, 1990. - с. 13 – 15.
31. Адельсон С.В., Никонов В.И., Рудык Е.М., Жагфаров Ф.Г., Пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов и гомогенных добавок.// Тезисы

- докладов, - материалы совещания конференций вузов нефтегазового профиля по проблемам переработки нефти. М. МИНГ 24 - 26. 01. 1990. - с. 19 - 21.
32. Избякова Л.А., Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Щербакова В.И. Способ получения олефиновых углеводородов.// А.С. № 1684313. Б.И. № 38. 1991.
 33. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Черных С.П., Мухина Т.Н. О стабильности работы катализатора. //Химия и технология топлив и масел, № 2, 1991. - с. 23 - 25.
 34. Адельсон С.В., Маслбойщикова О.В., Жагфаров Ф.Г., Тимофеева М.Н. Эффективные ванадиевые катализаторы пиролиза углеводородного сырья.// Тезисы докладов. Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России М. 11 - 13. 10.1994. - с. 296.
 35. Адельсон С.В., Андрианов Н.Т., Никонов В.И., Жагфаров Ф.Г., Хованяк В. Синтез и исследование нового высокотемпературного носителя и катализатора пиролиза на его основе.// Тезисы докладов. Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России М. 22 - 24.01.1997. - с. 17.
 36. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Никонов В.И., Стариков В.Г. Новый катализатор углеводородного сырья.// Тезисы докладов в сб. Углеводородные дисперсные системы. 1997 г. - с. 30.
 37. Рябов В.Д., Чернова О.Б., Колесников И.М., Жагфаров Ф.Г., Превращения фракций газовых конденсатов над промышленными оксидными катализаторами.// Тезисы докладов. V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия 99» II том. Нижнекамск 1999. - с. 34 - 35.
 38. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Андрианов Н.Т., Никонов В.И., Стариков В.Г. Катализатор для пиролиза углеводородного сырья.// Патент РФ № 2141379 б.н. № 32. 1999.
 39. Адельсон С.В., Жагфаров Ф.Г., Андрианов Н.Т., Никонов В.И., Стариков В.Г., Сереброва С.В. Носитель для катализатора превращения углеводородного сырья.// Патент РФ № 2140818 Б.И. № 31. 1999.
 40. Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. Усовершенствованный катализатор пиролиза углеводородного сырья.// Тезисы докладов. XIII Международная научно-техническая конференция «Реактив 2000» Тула 2000. - с. 150.
 41. Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л., Адельсон С.В. Носитель катализатора пиролиза углеводородного сырья с целью получения олефинов.// Тезисы докладов. IV Научно-техническая конференция, посвященная 300-летию инженерного образования в России. М. 25 - 26.01.2001. - с. 13.
 42. Жагфаров Ф.Г., Адельсон С.В., Лapidус А.Л., Мухина Т.Н. Черных С.П. Катализатор пиролиза углеводородного сырья.// Патент РФ № 2179884. Б.И. № 6. 2002 г.
 43. F.G. Jagfarov, A.L. Lapidus, I.F. Krylov, N.A. Grigor'eva, A.Yu. Krylova. Olefins Production in Catalytic Pyrolysis of Gas Condensate and Straight-Run Gasoline.// Proceeding of the DGMK - Conference «Creating Value from Light

- Olefins - Production and Conversion» Hamburg, Germany. 10 - 12.19.2001. - с. 183 –187.
44. Крылова М.В., Жагфаров Ф.Г., Методические указания к выполнению лабораторных работ. Каталитический пиролиз углеводородного сырья. – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – М. 2001. – 34 с.
 45. Черных С.П., Мухина Т.Н., Жагфаров Ф.Г. и др. Каталитический пиролиз углеводородного сырья. Катализ в промышленности. 2002 г. - № 4. с. 5-8.
 46. Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Основы газохимии. Учебное пособие. – М: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2003. – 216 с.
 47. Жагфаров Ф.Г., Лапидус А.Л., Мухина Т.Н., Тонконогов Б.П. Влияние природы носителя на свойства катализатора пиролиза пропана. Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 4 . - г. Казань. - 2003 г. – с. – 388.
 48. Жагфаров Ф.Г., Лапидус А.Л., Мухина Т.Н. Модифицирование катализаторов пиролиза углеводородного сырья с целью снижения коксообразования. Тез. докл. II Всерос. научно-практической конф. Нефтегазовые и химические технологии. Самара. – 2003 г. с. – 58.
 49. Жагфаров Ф.Г., Мухина Т.Н., Амелечкина Г.Е., Черных С.П., Адельсон С.В., Бабаш С.Е., Андрианов Н.Т., Лапидус А.Л. Катализатор пиролиза углеводородного сырья и способ его получения.// Патент РФ № 2209115. Б.И. № 21. 2003 г.
 50. Попова А.И., Жагфаров Ф.Г., Лапидус А.Л. Исследование кинетики накопления кокса на катализаторе пиролиза углеводородов различной молекулярной массы. Тез. докл. школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. – 2004 г. – с. –84.
 51. Жагфаров Ф.Г., Лапидус А.Л., Григорьева Н.А. Получение низших олефинов в процессе пиролиза углеводородного сырья. Сб. тез. докл. научно-технической конференции, посвященной 75-летию РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 20-летию филиала РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – Оренбург. - 2004 г. – с. – 39.
 52. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия ч. II. Химическая переработка углеводородных газов. М: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Учебное пособие. – 2004 г. - 250 с.
 53. Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Лапидус А.Л. Новые катализаторы процесса пиролиза углеводородов. Химия и технология топлив и масел. 2005 г. № 2, с.41-44.

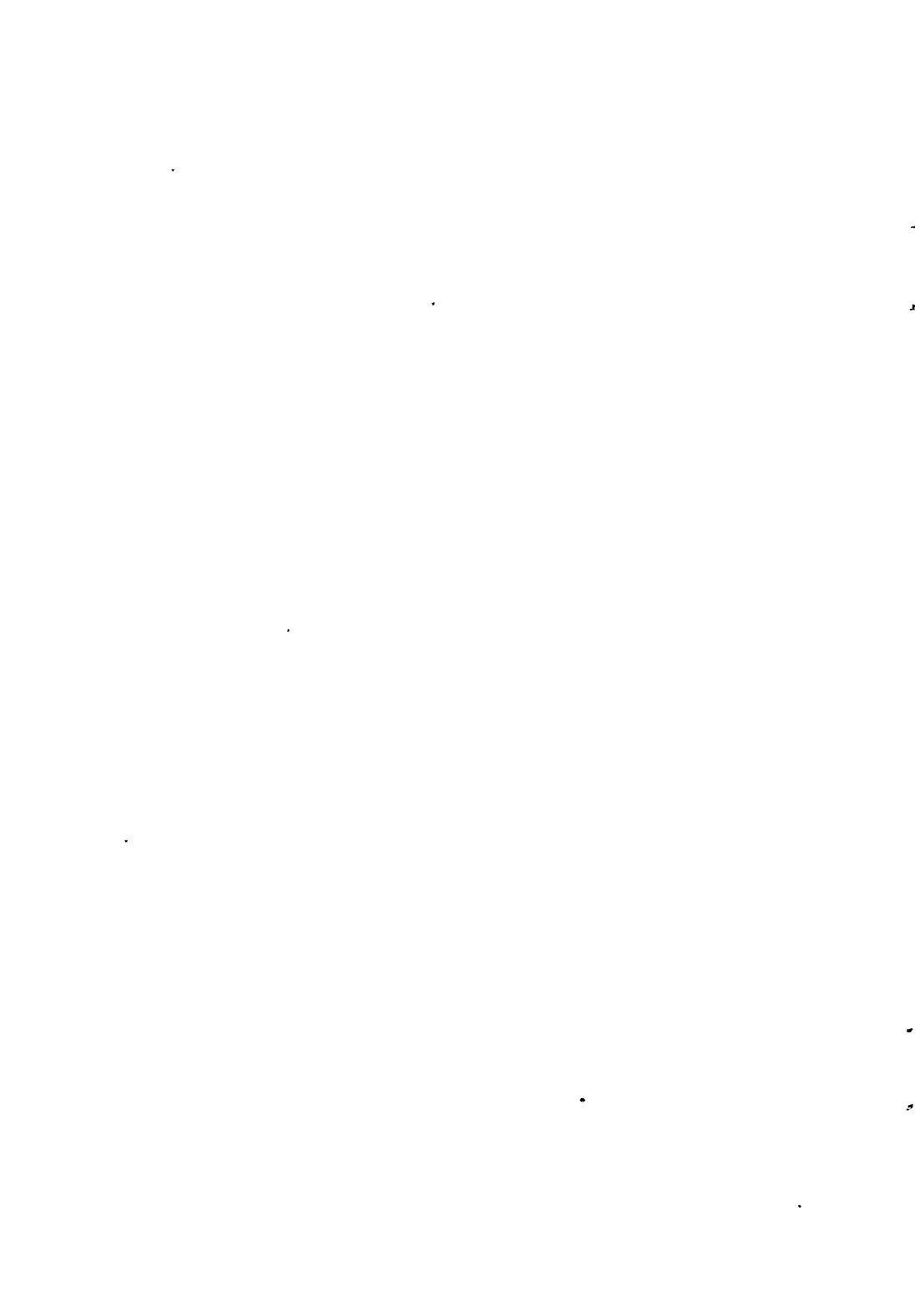


r

u

v

w



Принято к исполнению 15/08/2005
Исполнено 16/08/2005

Заказ № 989
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

РНБ Русский фонд

2006-4

14879