

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Каталитическая конверсия этилового спирта и
пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»
Института Химии

Усовой Дарьи Вячеславовны

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2016

Введение

В настоящее время топливно-энергетические и экологические проблемы являются наиболее актуальными и глобальными. Основным сырьем для производства моторных топлив в настоящее время остается нефть.

Сейчас в большинстве стран мира решается задача поиска заменителей топлива нефтяного происхождения, запасы которого резко сокращаются, а потребности в топливе растут. Решение проблемы значительного сокращения потребления моторного топлива автомобилями, за счет совершенствования рабочего цикла ДВС, вряд ли может быть достигнуто. Известные способы улучшения экономичности использования моторных топлив, такие как совершенствование топливных систем и систем зажигания, управление процессом газообмена, применение наддува, рециркуляция отработавших газов, недостаточно эффективны для кардинального решения проблемы.

Применение альтернативных топлив может значительно помочь решению этой задачи, а также в решении проблемы загрязнения автомобилями окружающей среды. В связи с этим во всех промышленно развитых странах мира широко развернуты работы по поиску альтернативных и эффективных топлив, которые частично заменят существующие углеводородные системы.

Актуальность работы. В последние годы более перспективным возобновляемым источником, отвечающим современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы. Однако применение его в виде моторного топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах. В связи с этим актуальной проблемой в последние годы является разработка новых технологических основ каталитической конверсии биоэтанола с получением углеводородов бензинового ряда, а также олефинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимии.

Целью работы является исследование процесса получения жидкого топлива превращением этилового спирта и пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах типа ZSM-5.

Бакалаврская работа Усовой Дарьи Вячеславовны «Каталитическая конверсия этилового спирта и пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах» представлена на 41 странице и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы осуществлен поиск литературных данных, связанных со структурой цеолитных катализаторов, характеристикой биотоплив, а также применением различных каталитических систем при превращении этилового спирта и пропан-бутановой смеси.

Приведена характеристика катализаторов типа ZSM-5. Выявлено, что модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств катализатора типа ZSM-5 для изменения его активности и селективности в процессах нефтепереработки. Представлены три основных способа введения промотирующей добавки металла в цеолит: пропитка цеолитов растворами солей, механохимическое смешение и внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза за счет частичного изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла.

Приведена характеристика биотоплив, рассмотрены достоинства и недостатки. К главным достоинствам стоит отнести экологичность продукта и его возобновляемость. К недостаткам: агрессивное воздействие к деталям автомобиля, особенно резиновым; при низких температурах могут образоваться отложения в виде кристаллов воска, что ведёт к закупорке деталей.

Согласно литературным данным, разработкой новых каталитических систем для превращения этанола занимаются многие исследователи. Ранее уже были изучены процессы с применением каталитических систем, в основе которых лежит использование цеолитных структур с модифицирующими

добавками, в качестве которых выступают металлы (хром, никель, марганец, цинк).

Таким образом, в первой главе выпускной квалификационной работы показано, какие существуют виды биотоплив и с помощью каких каталитических систем достигается их превращение в углеводороды бензинового ряда.

Во второй главе выпускной квалификационной работы приведены исследования по превращению этилового спирта и пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах типа пентансил (ZSM-5 M60, ZSM-5 M100). Изучено влияние модифицирующей добавки в виде циркония (Zr), на состав продуктов превращения этилового спирта и пропан-бутановой смеси.

Решение актуальной проблемы - производство альтернативного вида топлива связано в квалификационной работе с разработкой новых катализаторов, которые позволят получить высокооктановое топливо. Поэтому был приготовлен катализатор на носителе (ZSM-5 M100). Методом пропитки (с промежуточным прокаливанием в течение 2 ч. при температуре 600°C) был нанесен цирконий из соли $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$. Разработанный катализатор тестировался на этиловом спирте и пропанобутановой смеси в интервале температур 350 – 500°C.

Таблица – 1. Состав газового продукта превращения этанола на цеолитных катализаторах

Компонент, %масс	Катализатор											
	ZSM-5 M60				ZSM-5 M100				1,5% Zr ZSM-5 M100			
	350	400	450	500	350	400	450	500	350	400	450	500
H ₂	1,8	2,0	7,2	3,7	2,8	3,7	4,4	4,7	3	2,7	2,5	3,0
CH ₄	5,0	1,3	8,0	8,9	2,3	3,2	3,7	5,8	1,5	-	2,0	4,3
C ₂ H ₄	41,5	32,5		7,5	6,8	8,0	9,3	10,6	7,2	5,6	3,7	-
C ₂ H ₆	-		11,9	14,2	6,4	7,8	8,6	10,0	6,9	8,0	8,5	9,1
C ₃ H ₆	24,8	33,8	44,4	48,6	35,3	39,7	41,4	38,9	37,0	40,0	49,9	53,6
i-C ₄	16,2	19,5	17,3	9,2	27,0	24,0	22,1	19,6	28,2	26,6	23,3	20,9
n-C ₄	5,8	6,1	7,0	5,3	9	8,6	7,1	6,8	7,2	9,0	4,9	3,8
i-C ₅	3,7	3,4	3,1	2,0	4,2	4,0	2,7	2,5	-	6,2	4,0	4,3
n-C ₅	1,2	1,4	1,0	0,6	1,7	1,5	0,9	0,7	-	1,8	1,4	1,0

Установлено, что с ростом температуры увеличивается выход C_1-C_3 , но уменьшается доля $C_4 - C_5$, что может быть связано с наиболее интенсивными реакциями крекинга.

С увеличением силикатного модуля наблюдается снижение содержания водорода и метана, выход углеводородов состава C_3-C_5 увеличивается.

В таблице 3 представлен состав жидкого продукта превращения этанола на цеолитных катализаторах.

Таблица - 2. Состав жидкого продукта превращения этанола на цеолитных катализаторах

Компонент, %масс	Катализатор											
	ZSM-5 M60				ZSM-5 M100				1,5%Zr ZSM-5 M100			
	350	400	450	500	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины	1,3	1,7	1,0	1,0	4,4	5,8	1,7	1,2	5,3	3,5	3,5	2,0
Изопарафины	17,6	22,5	12,7	7,2	31,5	19,9	9,9	6,1	30	25	27	23,3
Ароматика, Бензол	24 2,1	37,6 4,3	58,5 5,2	63 6,2	37,4 1,9	51,8 3,6	71,3 8,1	79,7 10,8	26 1,0	31,8 3,3	46,8 5,3	58,6 8,1
Нафтенy	5,6	6,5	0,9	1,2	2,2	5,8	1,5	1,6	4	4,2	1,1	1,4
Олефины	4,6	6,5	0,9	0,9	1,8	1,4	1,5	0,6	4	6,6	4,9	2,4
Оксигенаты	0,2	0,2	-	0,06	0,5	-	0,6	-	0,5	0,3	0,6	0,1

Исследование температуры показало, что по мере ее увеличения в рамках каждого катализатора уменьшается содержание парафиновых и изопарафиновых углеводородов, в то время как показатели ароматических углеводородов значительно увеличиваются.

Исследование влияния силикатного модуля цеолита показало, что с его увеличением возрастает содержание изопарафинов и н-парафинов. Использование 1,5%Zr-ZSM-5(100) катализатора приводит к увеличению изопарафинов и ароматических углеводородов. Однако содержание бензола соответствует требованиям ЕВРО-стандарта по классу 4. В таблице - 4 представлены показатели октанового.

Таблица -3. Показатели октанового числа

Октановое число	Силикатный модуль катализатора											
	ZSM-5 M60				ZSM-5 M100				1,5% ZrZSM-5 M100			
	350	400	450	500	350	400	450	500	350	400	450	500
ИМ	99	105	108	110	106	108	110	113	102	108	113	116
ММ	81	82	86	86	84	92	86	86	83	90	86	96

Наибольшее значение октанового числа жидкого продукта по исследовательскому и моторному методам достигается на катализаторе 1,5% Zr ZSM-5 M-100 и равно 116 и 96 пунктов соответственно.

Произведен расчет селективности по изопарафинам и ароматическим углеводородам. Данные расчета представлены на рисунках 1 и 2.

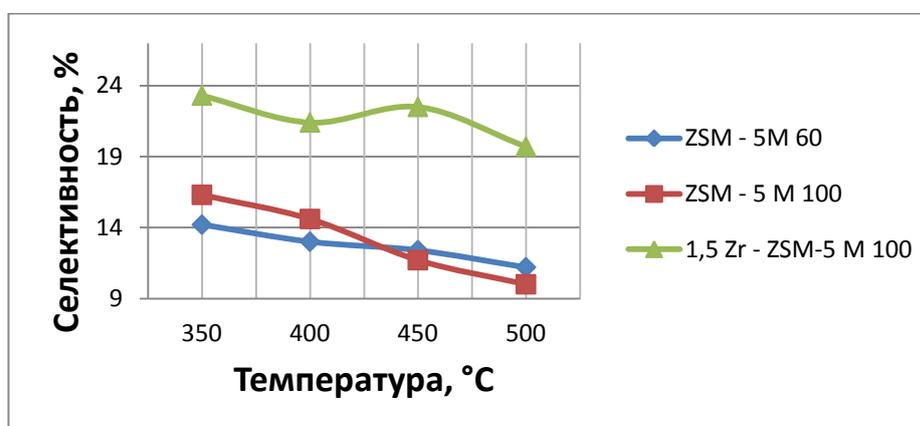


Рисунок 1. График зависимости селективности по изопарафинам от температуры на разных катализаторах

Из приведенных данных следует, что наибольшая селективность по изопарафинам достигается на катализаторе с промотирующей добавкой при 350°C, она составляет 23,3%.

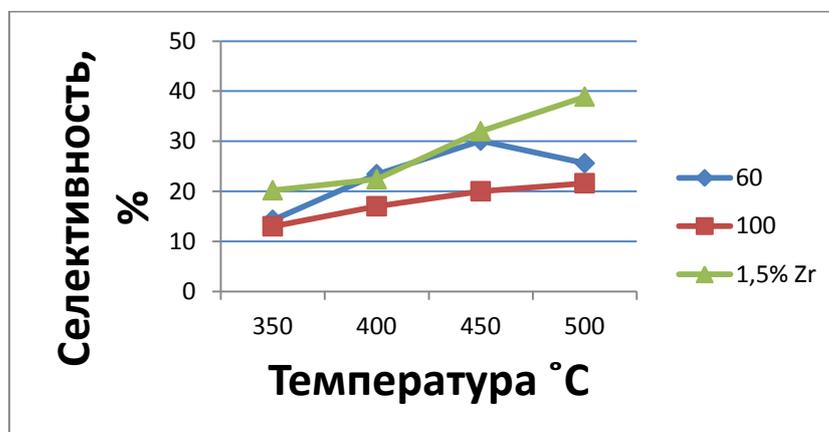


Рисунок 2. График зависимости селективности по ароматическим углеводородам от температуры на разных катализаторах

Из приведенных данных следует, что наибольшая селективность по ароматическим углеводородам достигается на катализаторе 1,5%Zr-ZSM-5 модуль 100 при 500°C, она составляет 39%. С возрастанием температуры наблюдается рост ароматики и снижение изопарафинов. Анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование толуола и ксилолов. Максимальное содержание толуола и ксилола в продуктах реакции наблюдается при температуре 500 °С.

С увеличением температуры процесса наблюдается рост октанового числа полученного катализата за счет увеличения содержания ароматических углеводородов и углеводородов изостроения.

Наиболее оптимальный углеводородный состав отмечен при 350°C: изопарафины 30 % масс, арены 26 % масс. Содержание бензола составляет 0,8 % масс в пересчете на жидкую углеводородную часть, что удовлетворяет стандартам моторного топлива класса "Евро-4".

Высокие октановые числа полученных жидких продуктов (до 116 по исследовательскому методу), глубокая степень превращения этанола (до 98%), высокая селективность по ароматическим продуктам и изокомпонентам указывают на перспективность этого катализатора для промышленного процесса получения компонентов моторных топлив.

Конверсия пропан-бутановой смеси

Анализ конверсии этилового спирта на цеолитных катализаторах показал, что продуктами превращения этанола являются углеводороды C₃-C₄. В связи с этим целесообразно исследовать превращение пропан-бутановой фракции и влияние модифицирования цеолита на каталитические свойства цеолитных систем.

Опыты проводились на той же установке. Согласно литературным данным [41,42], опыты проводились при 500 °С, атмосферном давлении и скоростью подачи 670 и 1340мл/час. Состав исходной смеси :пропан 32,2%, бутан 38,5%, изобутан 28,5%. В таблице 4 содержатся данные о газовом

продукте превращения пропан-бутановой смеси на катализаторах ZSM-5(100) и 1,5%Zr ZSM-5(100).

Таблица – 4. Состав газового продукта превращения ПБС

Компонент, %масс.	Катализатор	
	ZSM-5(100)	1,5%Zr ZSM-5(100)
CH ₄	5,8	7,1
C ₂ H ₄	3,4	-
C ₂ H ₆	6,6	19,0
C ₃ H ₈	34,1	57,3
i-C ₄ H ₁₀	23,2	7,1
n-C ₄ H ₁₀	23,9	6,4
i-C ₅ H ₁₂	1,8	1,7
n-C ₅ H ₁₂	1,2	1,4

По данным таблицы делаем вывод, что внедрение металла в структуру цеолита, приводит к увеличению содержания этана и пропана, и заметно снижает долю углеводородов C₄-C₅. Наличие циркония в катализаторе способствует образованию жидкого продукта, состав которого представлен в таблице 5.

Таблица -5. Состав жидкого продукта превращения ПБС в зависимости от скорости подачи сырья

Группа,% масс.	Скорость подачи сырья, мл/час	
	1340	670
Парафины	2,2	0,7
Изопарафины	19,8	7,8
Ароматика, Бензол	60,5 7,0	64,7 8,9
Толуол	29,5	32,0
Ксилол	15,0	13,7
Нафтены	2,2	1,8
Олефины	0,2	0,1
Оксигенаты	0,1	0,07

Из приведенных в таблице данных видно, что модифицирование цеолитного катализатора цирконием приводит к увеличению активности каталитической системы в процессе конверсии пропан-бутановой смеси. В

ходе реакции исходный пропан подвергается дегидроциклизации с образованием ароматических соединений.

При увеличении времени контакта возрастает содержание ароматических углеводородов, в том числе и бензола. Значительно снижается содержание изопарафинов (с 20 масс.% до 8 масс.%). Ароматические углеводороды представлены бензол-толуол-ксилольной фракцией, содержание которых соответственно равно 8,9 %, 32%, 13,7%.

Таблица - 6. Материальный баланс превращения пропан-бутановой смеси при скорости подачи 670мл/час

Сырьё	Мл	грамм	%	Продукты	Мл	грамм	%
Пропан-бутановая смесь	2000,0	4,1	100	Газовый продукт	1850,0	3,0	73,2
				жидкий продукт	1	0,9	21,9
Всего				Потери			4,9

Таблица - 7. Материальный баланс превращения пропан-бутановой смеси при скорости подачи 1340мл/час

Сырьё	Мл	Грамм	%	Продукты	Мл	Грамм	%
Пропан-бутановая смесь	2000,0	4,1	100	Газовый продукт	1600,0	2,5	61
				жидкий продукт	1,0	0,8	19,5
Всего	2000,0	4,1	100	потери			19,5

Конверсия пропан-бутановой смеси при скорости подачи 1340мл/ч и 670мл/ч, соответственно равны 80,5% и 95%.

Выводы

- Изучено превращение этилового спирта и пропан-бутановой фракции углеводородов на цеолитных катализаторах типа ZSM-5. Показано, что степень конверсии этилового спирта достигает 98%
- Модифицирование катализатора цирконием по сравнению с исходным цеолитом ZSM-5 (M=100 моль/моль) позволило снизить содержание ароматических углеводородов в катализате (с 37,4 % масс. до 26 % масс.) и увеличить содержание алканов изостроения (с 22,5 % масс. до 30 % масс.) при температуре процесса 350°C. Содержание бензола в жидком продукте составляет 0,8 % масс, что удовлетворяет стандартам моторного топлива класса "Евро-4".
- Экспериментально доказано, что для каталитических систем ZSM-5 M-60 и ZSM-5 M-100 наибольшее значение октанового числа (110-113 пунктов) и выхода ароматических углеводородов достигается при температуре 500°C. Для каталитической системы ZSM-5 с силикатным модулем 60 при температуре 350 °C не удастся достичь высоких показателей октанового числа моторного топлива.
- Установлено, что конверсия пропан-бутановой смеси на катализаторах ZSM-5 M100 и 1,5%Zr ZSM-5 M100 составила 80,5% и 95% соответственно. Доказано, что в результате конверсии пропан-бутановой смеси на модифицированном цирконий содержащем катализаторе образуется преимущественно бензол-толуол-ксилольная фракция. Селективность по бензолу, толуолу и ксилолу составила 8,8%, 32%, 13,7%, соответственно.