

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Превращение n- гексана на смешанных биметаллических катализаторах

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Мендагалиевой Динары Рамазановны

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 современных этапах развития общества и промышленности, наблюдается неуклонный рост потребления продуктов нефтепереработки и химической промышленности. И, одновременно, повышаются требования к качеству нефтепродуктов. Ужесточение требований привело к развитию промышленных процессов производства углеводородных материалов, особенно каталитических процессов. Каталитические процессы в Российской промышленности становятся все более неотъемлемой частью нефтехимической промышленности. В последние годы, в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в качестве каталитических систем, все более широкое применение находят цеолиты. Они определяют высокую активность, селективность и стабильность катализаторов в таких процессах, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов

Актуальность работы связана с необходимостью разработки эффективных катализаторов для производства высокооктановых и экологически чистых компонентов моторных топлив. Весьма значимыми в перспективе являются исследования, направленные на создание эффективных многокомпонентных систем и выявление особенностей гетерогенных реакций углеводородов, протекающих на их поверхности, с образованием изо-парафинов, ароматических углеводородов и алкилциклопарафинов с высоким октановым числом.

Цель работы – создание эффективной полиметаллической каталитической системы превращения н-гексана и получения высокооктановых компонентов моторных топлив

Научная новизна состоит в том, что установлены закономерности превращения н-гексана на поверхности смешанной биметаллической системы $Si-2+V/Cr/Al_2O_3$ в зависимости от условий активации и температуры проведения процесса. Показано, что влияние послойной загрузки каталити-

ческих систем СИ-2+BiCr/Al₂O₃, активированной в токе водорода и в воздухе позволяет увеличить степень превращения исходного сырья до 85,6-98,2 % , выход целевых продуктов составил 11,7 % ароматических соединений, 65,8% - изомеров УВ, ОЧ катализата - 72 пункта.

Объем и структура работы. Выпускная квалификационная работа изложена на 41 страницах, содержит 6 таблиц, 13 рисунков, список использованной литературы из 26 библиографических ссылок. Квалификационная работа состоит из введения, 2 глав, основных выводов работы, списка используемых источников.

В первой главе приведен анализ литературных данных, касающихся активности, свойств, структуры катализаторов. Особое внимание уделено превращению н-гексана на поверхности биметаллических систем. Отдельно рассмотрены послойно загруженные катализаторы, как наиболее перспективные с точки зрения конверсии углеводородов в высокооктановые компоненты топлив и сырье нефтехимической промышленности. Рассмотрены промышленные каталитические процессы (изомеризации и ароматизации) переработки углеводородов с использованием смешанных катализаторов.

Во второй главе описаны условия проведения экспериментальных работ по превращению н-гексана на катализаторах СИ-2, СИ-2+BiCr/Al₂O₃, приведены результаты исследования особенностей превращения н-гексана на поверхности промышленного катализатора СИ-2 и модифицированной послойно загруженной бифункциональной каталитической системы СИ-2+BiCr/Al₂O₃. Изучение химических превращений легких углеводородов на поверхности гетерогенных катализаторов проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 150-500 °С с шагом в

50-100°C, при атмосферном давлении, с циркуляцией водородсодержащего

газа. Установлены закономерности влияния условий активации (в токе водорода и в токе воздуха) на состав продуктов конверсии н-гексана.

Результаты превращения н-гексана на поверхности исследованных катализаторов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица - 1. Результаты превращение н-гексана на СИ-2 и СИ-2+BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода)

| Групповой состав про-дуктов | СИ-2 (в токе водорода) | | | СИ-2+BiCr/Al ₂ O ₃ (в токе водорода) | | | |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|-------|---|-------|-------|-------|
| | Т, °С | | | Т, °С | | | |
| | 150 | 200 | 250 | 200 | 300 | 400 | 500 |
| C ₁ -C ₂ | 0,7 | 1,1 | 1,5 | 2,5 | 3,4 | 1,4 | 15,4 |
| C ₃ | 12,7 | 15,0 | 26,8 | 25,7 | 14,6 | 33,5 | 38,3 |
| н-C ₄ -C ₅ | 2,5 | 3,7 | 6,2 | 1,6 | 9,7 | 9,6 | 7,6 |
| н- C ₆ H ₁₄ | 12,5 | 7,0 | 10,3 | 1,9 | 2,7 | 4,9 | 3,4 |
| н-C ₇ -C ₁₄ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| i-C ₄ -C ₆ | 52,2 | 69,2 | 51,6 | 65,7 | 54,2 | 26,2 | 21,0 |
| i-C ₇ -C ₁₄ | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 0,1 |
| ен-C ₄ -C ₆ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,2 |
| ен-C ₇ -C ₁₄ | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ar-C ₆ -C ₈ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,4 | 2,3 | 7,3 | 9,9 |
| Ar-C ₉ -C ₁₄ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Нафт C ₅ -C ₆ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Нафт C ₇ -C ₁₄ | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Окси C ₅ -C ₁₄ | 5,5 | 0,0 | 2,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Потери | 13,7 | 3,8 | 1,2 | 1,1 | 13,1 | 16,7 | 4,1 |
| Сумма | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Конверсия | 67,8 | 88,4 | 82,3 | 98,2 | 92,3 | 92,7 | 93,3 |

Таблица - 2. Результаты превращение н-гексана на СИ-2+BiCr/Al₂O₃

| Групповой состав продуктов | СИ-2+BiCr/Al ₂ O ₃ | | |
|--------------------------------------|--|-------|-------|
| | Т, °С | | |
| | 300 | 400 | 500 |
| C ₁ -C ₂ | 0,1 | 11,3 | 15,8 |
| C ₃ | 18,0 | 37,4 | 44,6 |
| н-C ₄ -C ₅ | 0,1 | 4,0 | 2,6 |
| н- C ₆ H ₁₄ | 7,9 | 0,0 | 7,1 |
| н-C ₇ -C ₁₄ | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| i-C ₄ -C ₆ | 28,3 | 11,2 | 10,2 |
| i-C ₇ -C ₁₄ | 0,1 | 2,9 | 0,6 |
| ен-C ₄ -C ₆ | 4,7 | 18,2 | 2,3 |
| ен-C ₇ -C ₁₄ | 0,1 | 0,2 | 0,0 |
| Ар-C ₆ -C ₈ | 3,2 | 10,9 | 11,7 |
| Ар-C ₉ -C ₁₄ | 0,0 | 0,4 | 0,2 |
| Нафт C ₅ -C ₆ | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| Нафт C ₇ -C ₁₄ | 0,0 | 0,2 | 0,0 |
| Окси C ₅ -C ₁₄ | 0,0 | 0,2 | 0,0 |
| Потери | 37,5 | 2,9 | 4,9 |
| Сумма | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Конверсия | 54,6 | 75,8 | 85,6 |

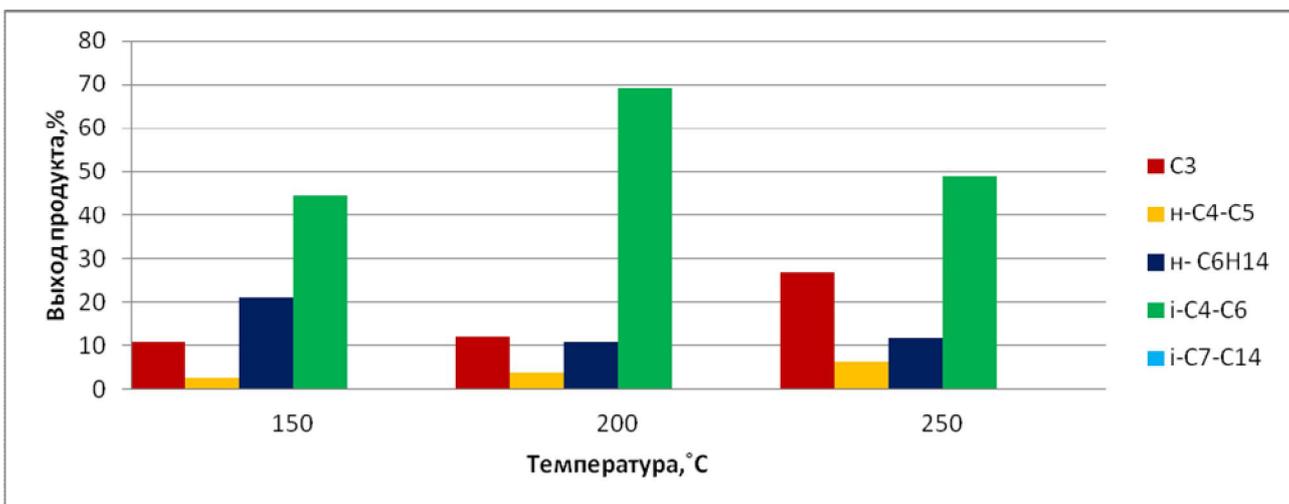


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов от температуры реакции на катализаторе СИ-2

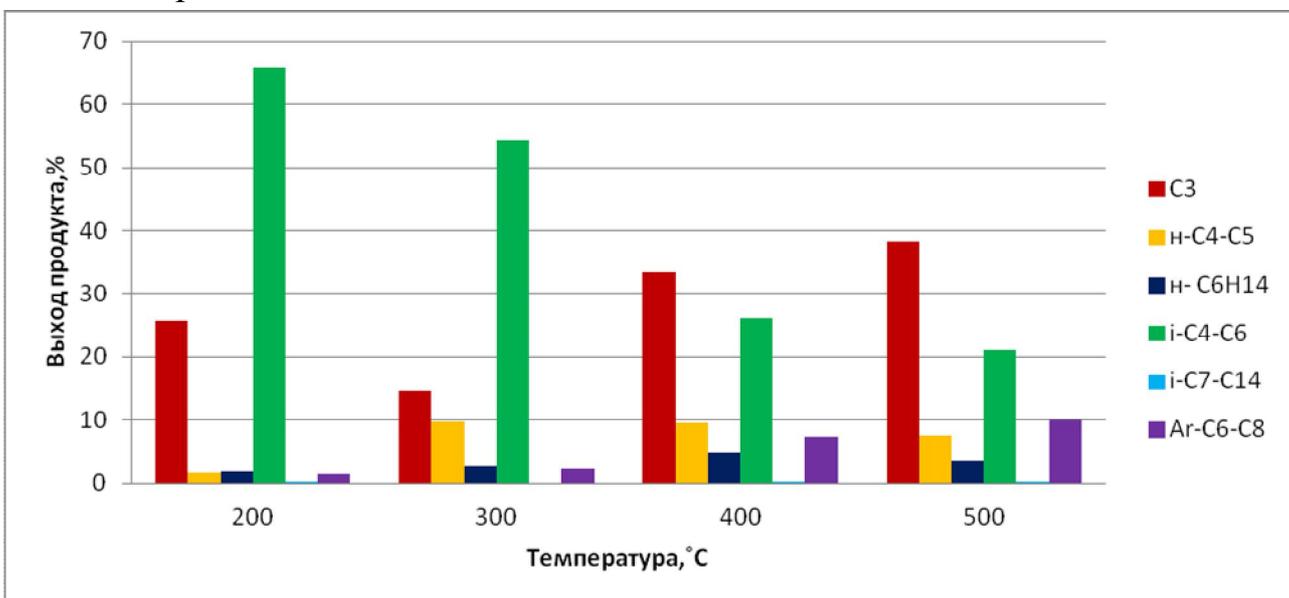


Рисунок 2. Зависимость выхода продуктов от температуры реакции на катализаторе СИ-2+ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в токе водорода)

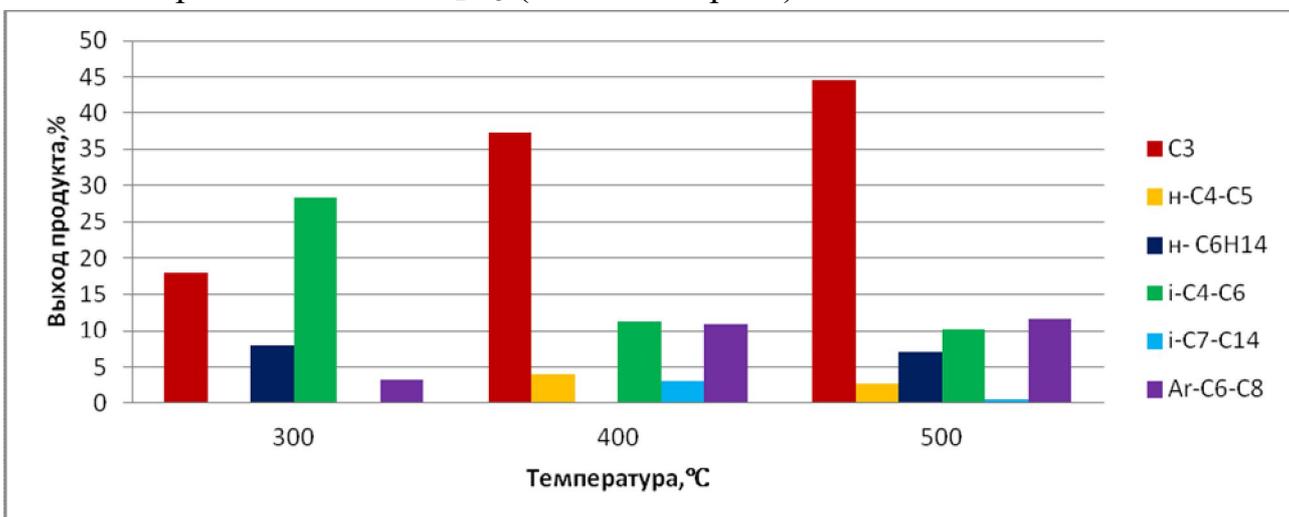


Рисунок 3. Зависимость выхода продуктов от температуры реакции на катализаторе СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Проведенные исследования по превращению н-гексана на изученных катализаторах показали, что катализаторы СИ-2, СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в токе водорода), СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в данных условиях проявляют активность в реакциях изомеризации, ароматизации и крекинга н-гексана. В зависимости от состава катализатора и условий процесса конверсия н-гексана составляет 54- 98%.

При повышении температуры с 150°C до 200°C на промышленном катализаторе СИ-2 конверсия н-гексана увеличилась на 20 %, а при дальнейшем росте температуры уменьшилось на 6%. На послойно загруженном катализаторе СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в токе водорода) конверсия максимальна при температуре 200°C и составляет 98,2%. На катализаторе СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия н-гексана с ростом температуры все время увеличивается и достигает 85,6% при 500°C (рис. 4).

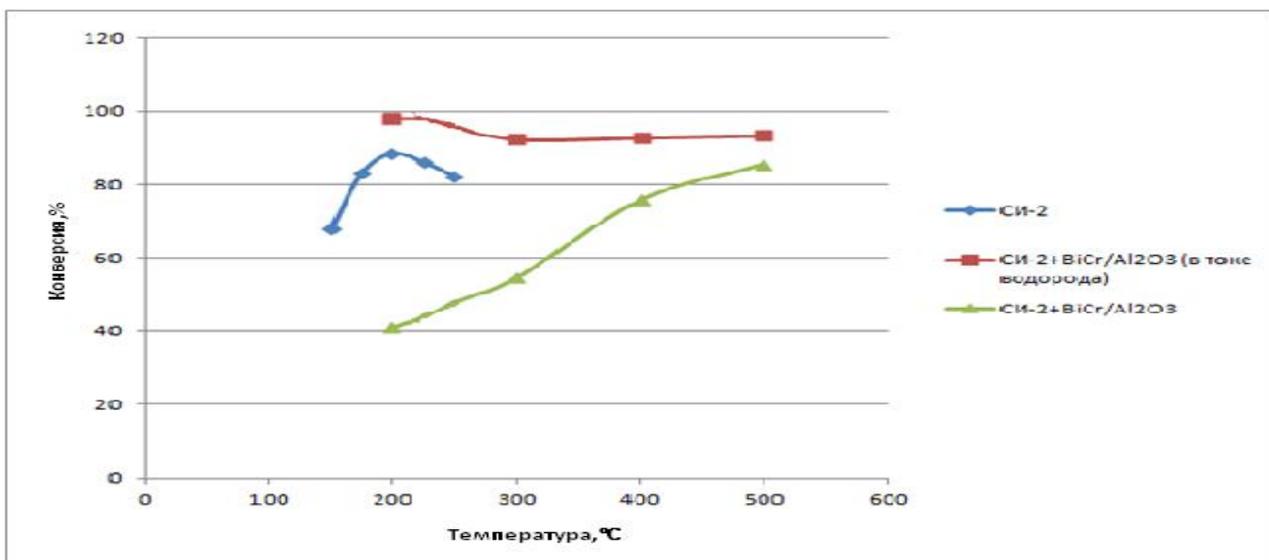


Рисунок 4. Зависимость конверсии н-гексана от температуры реакции на катализаторах СИ-2, СИ-2+BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+BiCr/Al₂O₃

Состав катализатора и параметры протекания процесса превращения н-гексана значительно влияют не только на глубину конверсии, но и на состав полученного продукта.

Максимальный выход изопродуктов превращения н-гексана на данных катализаторах при температуре 200°C составил 69,3 % на СИ-2, 65,8 % соот-

ветственно на СИ-2+ BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), а для СИ-2+ BiCr/Al₂O₃ 41,4 %. С увеличением температуры выход изомерных углеводородов снижается для всех катализаторов СИ-2, СИ-2+ BiCr/Al₂O₃(в токе водорода), СИ-2+ BiCr/Al₂O₃ (рис.5).

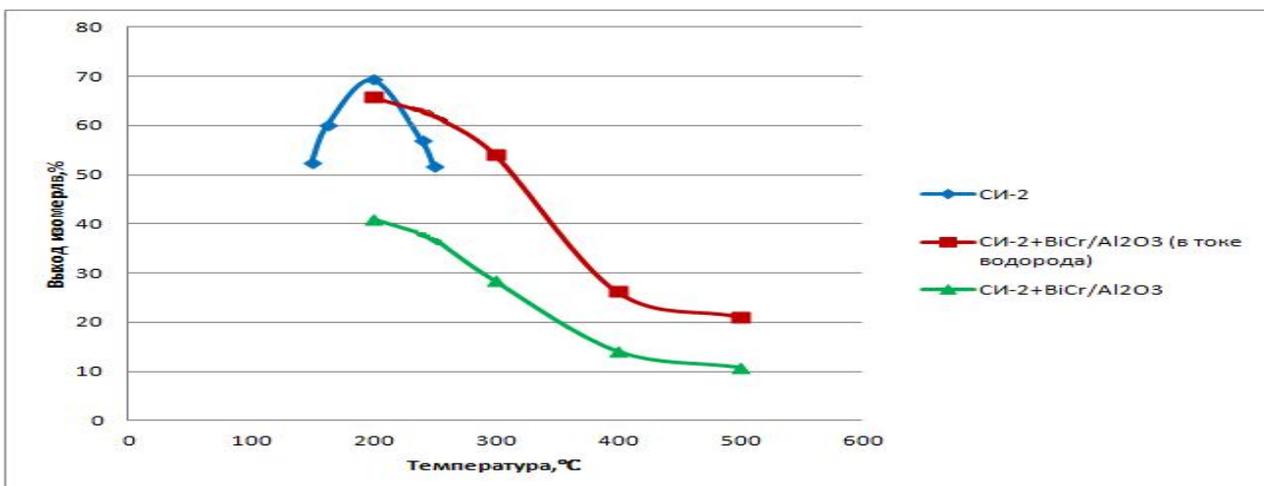


Рисунок 5. Влияние температуры на выход изомеров на катализаторах СИ-2, СИ-2+ВіCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+ВіCr/Al₂O₃

Присутствие ароматических соединений в катализате, полученном на катализаторе СИ-2 наблюдается только в следовых количествах. С ростом температуры (200-500°C) выход ароматических соединений на катализаторе

СИ-2 +ВіCr/Al₂O₃ (в токе водорода) и СИ-2+ВіCr/Al₂O₃ постоянно увеличивается. Максимальный выход составил 9,9% на послойно загруженном катализаторе СИ-2+ВіCr/Al₂O₃ (в токе водорода) и 11,7% СИ-2+ВіCr/Al₂O₃ при 500°C (рис.6).

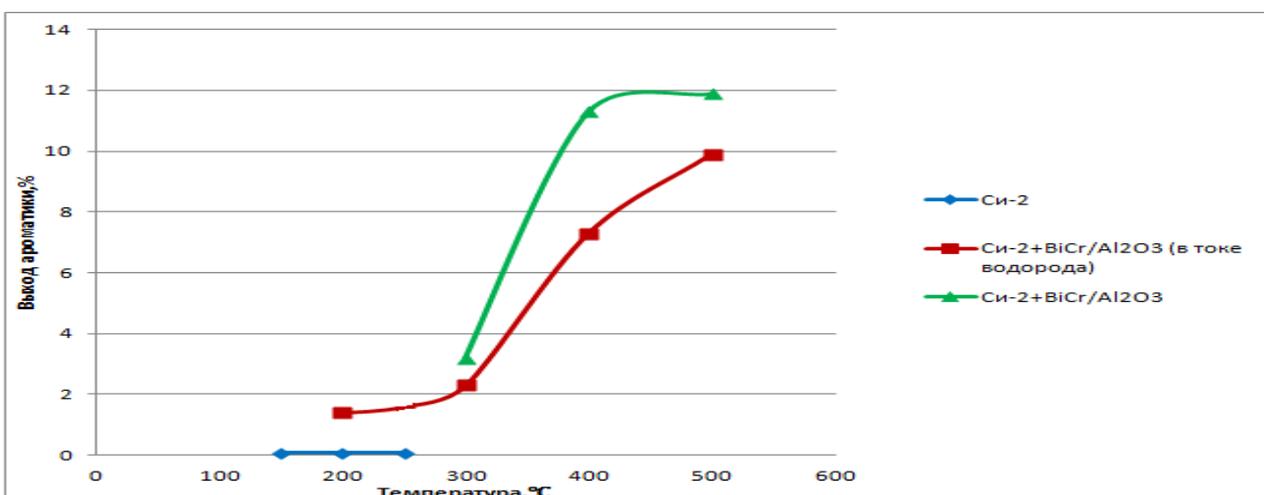


Рисунок 6. Влияние температуры на выход ароматических соединений на катализаторах СИ-2, СИ-2+BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+BiCr/Al₂O₃

С увеличением температуры возрастает и роль процесса крекинга, то есть увеличивается выход легких углеводородных газов в связи разрывом С-С-связи молекулы н-гексана. Максимальный выход газообразных продуктов

наблюдается при 500°С на катализаторах послойной загрузки СИ-

2+BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода) и СИ-2+BiCr/Al₂O₃, что составляет 53,7 и 60,4% соответственно. На промышленном катализаторе СИ-2 выход продуктов крекинга равен 16,1% (рис. 7).

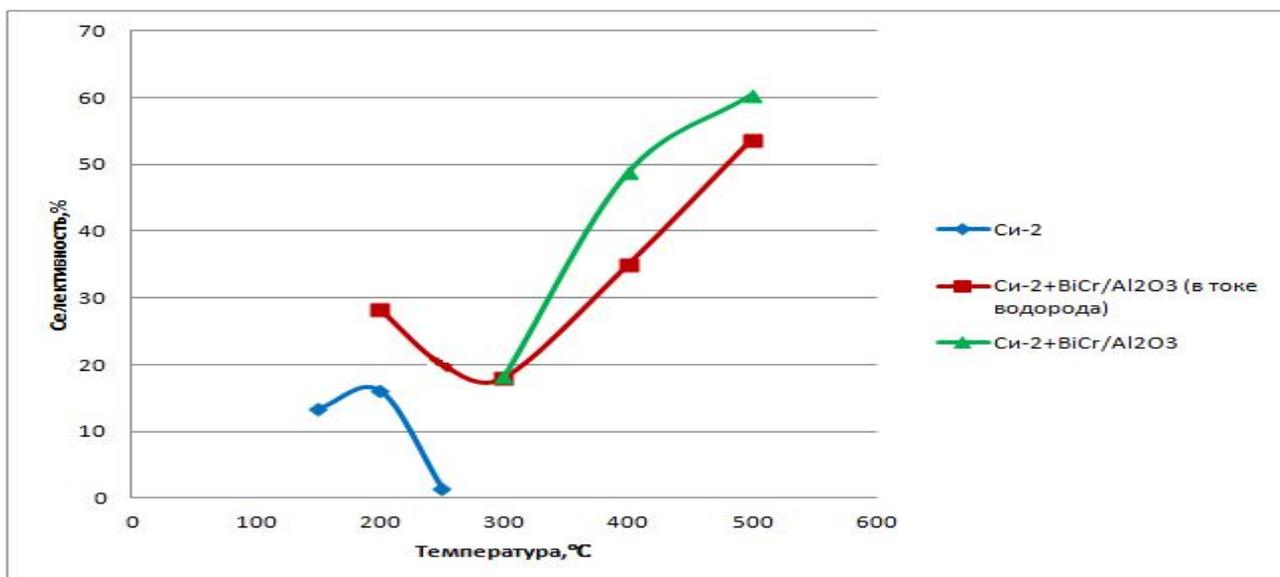


Рисунок 7. Зависимость выхода легких газов от температуры на катализаторах СИ-2, СИ-2+BiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+BiCr/Al₂O₃

Таблица – 3. Октановое число продуктов превращения н-гексана

| Метод | СИ-2 (в токе водорода) | СИ-2+BiCr/Al ₂ O ₃ | СИ-2+BiCr/Al ₂ O ₃ |
|-------|------------------------|--|--|
| | | | |

| | | | | (в токе водорода) | | | | (в токе воздуха) | | |
|----|-------|-----|-----|-------------------|-----|-----|-----|------------------|-----|-----|
| | T, °C | | | T, °C | | | | T, °C | | |
| | 150 | 200 | 250 | 200 | 300 | 400 | 500 | 300 | 400 | 500 |
| ИМ | 61 | 69 | 67 | 72 | 60 | 57 | 59 | 59 | 50 | 45 |

При превращении н-гексана на промышленном катализаторе СИ-2 и на послойно загруженном СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (активация в токе водорода) и

СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (активация в токе воздуха) получаем высокооктановые

компоненты. ОЧ при температуре 200°C на катализаторе СИ-2 (процесс изо-

меризация) составляет только лишь ИМ 69, на СИ-2+ $\text{BiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в токе во-

дорода) ИМ=72, на СИ-2+ $\text{ViCr/Al}_2\text{O}_3$ (активация в токе воздухе)

ИМ=59(процессы изомеризации и ароматизации).

Таким образом, целесообразно использовать катализатор послойной загрузки СИ-2+ $\text{ViCr/Al}_2\text{O}_3$ активированный в токе водорода, так как мак-

симальное ОЧ достигается при 200°C 72 при основных процессах изомеризации и ароматизации (табл.3).

Выводы

- Проведены исследования превращения н-гексана на катализаторах СИ-2, СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+ВiCr/Al₂O₃. Установлено, что на данных катализаторах возможно получение высокооктановых компонентов автомобильных топлив и с увеличением температуры до 500°С наблюдается увеличение конверсии н-гексана на всех катализаторах (максимально до 98,2%).
- Показано, что катализаторы СИ-2, СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ (в токе воздуха) проявляют наибольшую активность и селективность в реакциях изомеризации н-гексана в среднетемпературной области (200-400°С), а также послойная загрузка катализаторов СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ способствует выходу ароматических соединений при температуре 400-500°С.
- Влияние послойной загрузки каталитических систем СИ-2, СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ (в токе водорода), СИ-2+ВiCr/Al₂O₃ позволяет увеличить степень превращения исходного сырья до 98,2 %, выход целевых продуктов 11,7 % - ароматики, 65,8% - изомеров и достигает ОЧ 72 пункта.