

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

Превращения n-гексана в условиях каталитического риформинга

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Комаровой Нины Игоревны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Т.В.Аниськова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня Россия после нескольких лет динамичного роста нефтедобычи стоит перед перспективой нехватки моторных топлив, в первую очередь, высокооктановых бензинов. Весьма остро стоит проблема увеличения выпуска экологически качественных моторных топлив.

В настоящее время процесс каталитического риформинга является одним из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Он широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов.

Одной из важнейших задач современных НПЗ является модернизация существующих установок с целью увеличения объемов производства и улучшения качества товарного продукта. Одним из методов повышения качества продуктов риформинга является получение максимальных значений выхода риформата и его октанового числа, за счет повышения активности, селективности и стабильности катализатора, для увеличения октанового числа продукта. В связи с этим разработка новых каталитических систем, активных в процессе каталитического риформинга является актуальной задачей.

Цель данной работы - исследование активности носителя $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ в условиях превращения н-гексана, а так же изучение влияния параметров активации и осуществления эксперимента на степень превращения н-гексана и групповой состав продуктов риформинга.

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора.

В качестве сырья для данного процесса использовали н-гексан.

Серию опытов проводили в интервале температур 300-500 °С (шаг 50°С), без и в токе водорода.

Осуществлено 2 серии опытов:

- 1) при активации каталитической системы в токе водорода при температуре 500 °С в течение 2 часов, эксперимент проводили при температуре 300-500 °С в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 часа.
- 2) при активации каталитической системы в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 2 часов, эксперимент проводили при температуре 300-500 °С в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 часа.

Бакалаврская работа Комаровой Нины Игоревны на тему «Превращения н-гексана в условиях каталитического риформинга» представлена на 50 страницах и состоит из двух 2 глав:

- 1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
- 2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных о процессе каталитического риформинга, о химизме реакций протекающих в условиях каталитического риформинга.

Каталитический риформинг предназначен для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов из низкооктановых бензинов путем их ароматизации и изомеризации. Такой риформинг называют топливным. Другим направлением каталитического риформинга является получение индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и этилбензола). В этом случае риформинг называют ароматическим. Важной особенностью каталитического риформинга является возможность получения дешевого водородсодержащего газа для гидрогенизационных процессов переработки нефтяного сырья [1].

Автомобильный транспорт является основным источником загрязнения окружающей среды токсичными продуктами сгорания топлив. В России, как

и в большинстве развитых стран, ужесточаются требования к автомобильным бензинам по содержанию серы (не более 0,05, а в дальнейшем 0,015—0,001 % масс.), бензола (не более 5 и далее 1 % об.), ароматических углеводородов (не более 45, а в перспективе 42-30 % об.) и олефиновых углеводородов (не более 20 и 18-14 % об. соответственно), базовым компонентом которых является катализат риформинга.

Из-за роста потребления высокооктановых неэтилированных бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов требуется увеличение объема производства высококачественных риформатов, что, в свою очередь, связано с совершенствованием каталитических систем и самого процесса [2].

Со времени пуска первой промышленной установки гидроформинга в 1940 г. по настоящее время процесс претерпел значительное усовершенствование и модернизацию, как в технологии, так и в используемых катализаторах: прошел путь развития от стационарного до движущегося слоя катализатора, от монометаллического до би- и полиметаллического катализаторов, что способствовало улучшению экономических показателей. В настоящее время в мире освоено свыше 10 видов различных технологий, в которых используются свыше 100 типов би- и полиметаллических катализаторов.

Мощности процесса каталитического риформинга в России составляют 9,3 % от суммарной мощности первичной переработки нефти, и она занимает второе место в мире, уступая по этому показателю только США. В компонентном составе бензинового фонда содержание риформата достигает 54,1%, т. е. процесс каталитического риформинга занимает ведущее место в производстве высокооктановых бензинов на российских предприятиях.

Таким образом, каталитический риформинг, постоянно совершенствуясь, прошел несколько этапов развития, которые связаны как с изменением состава и свойств катализатора, так и с изменением технологии процесса.

При применении процесса каталитического риформинга для облагораживания бензиновых фракции с получением ароматических углеводородов могут в той или иной мере протекать следующие целевые реакции:

- дегидрирования циклогексана и его гомологов в ароматические углеводороды;
- изомеризации гомологов циклопентана в циклогексановые углеводороды с последующей их ароматизацией;
- дегидроциклизации парафиновых в ароматические углеводороды.

В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием низкомолекулярных углеводородов, а также уплотнения с образованием кокса, отлагающегося на поверхности катализатора.

В первой главе представлены основные технологические параметры процесса риформинга, а также сырье, которое используется в промышленности.

В качестве сырья для каталитического риформинга используют фракции первичной перегонки нефти с пределами выкипания 100 - 180 °С. Прямогонные бензиновые фракции применяются в качестве исходного сырья не только в процессе каталитического риформинга, но и в производстве этилена, реактивных топлив и других отраслях.

Качество сырья каталитического риформинга определяется его фракционным и химическим составом. Фракционный состав сырья выбирается в зависимости от целевых продуктов процесса, а химический состав сырья полностью зависит от перерабатываемой нефти. Из-за содержания органических серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также непредельных углеводородов и металлов сырье каталитического риформинга предварительно следует подвергать гидроочистке. При гидроочистке непредельные углеводороды насыщаются водородом,

превращаясь в предельные (парафиновые) углеводороды; кроме того, удаляются гетероатомные соединения [3].

Для производства компонента автобензина предпочтительнее использовать сырье с началом кипения не ниже 85 °С. Фракции, кипящие ниже температуры 80 °С, подвергаются лишь незначительной ароматизации и способствуют увеличению газообразования при каталитическом риформинге. С повышением температуры начала кипения с 65 до 85 °С обеспечивается удаление бензола и бензолобразующих углеводородов (метилпентана, метилциклопентана и циклогексана) из сырья риформинга и, тем самым, эффективно снижается содержание бензола в риформате.

При получении риформата с более высоким октановым числом важное значение приобретает температура отгона, желательно, чтобы она находилась в пределах 120 - 140 °С.

Температура конца кипения сырья не должна превышать 180 °С по ряду причин:

1) конец кипения риформатов на 10 - 25 °С превышает конец кипения сырья, в то же время конец кипения товарных бензинов не должен превышать 185 - 195 °С для зимних и 195 - 215 °С для летних сортов;

2) наличие в сырье фракций, перегоняющихся выше 180 °С, способствует увеличению скорости закоксовывания катализатора;

3) с повышением конца кипения возрастает содержание серы в сырье, и могут возникнуть трудности с его очисткой.

Таким образом, фракции бензина, перерабатываемые с целью получения высокооктановых компонентов бензина, выкипают примерно в пределах 85–180 °С. Разумеется, эти пределы могут и несколько изменяться, в зависимости от общей топливной схемы завода, качества сырья и направления процесса [4].

В процессе каталитического риформинга образуются газы и жидкий продукт — катализат риформинга или риформат, который можно использовать как высокооктановый компонент автомобильных и

авиационных бензинов или выделять из него ароматические углеводороды, а так же газы риформинга, которые подвергаются дальнейшему разделению. Водород, получаемый при этом, частично используют для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и гидроочистки исходного сырья, балансовую его часть выводят с установки с целью применения в гидрогенизационных процессах. Кроме того, из газообразных продуктов каталитического риформинга выделяют сухой газ (C_1-C_2) и сжиженный газ (C_3-C_4) [5].

Наряду с производством жидких продуктов при каталитическом риформинге в результате дегидрогенизации нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов попутно получают водород.

В промышленных процессах каталитического риформинга выход и состав водородсодержащего газа зависят от химического и фракционного состава сырья, типа применяемого катализатора и условий ведения реакции.

Повышение концентрации нафтеновых углеводородов в сырье каталитического риформинга приводит к увеличению выхода водорода. Повышение температуры в реакторах установки ведет обычно к увеличению газообразования и снижению концентрации водорода в газе.

Образующийся водородсодержащий газ может быть применен для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и гидроочистки исходного сырья, а также на других установках, при которых используется водород.

Таким образом, ужесточение требований к качеству автомобильных бензинов, непрерывный рост потребности в ароматических углеводородах и постепенное наращивание расхода водорода в гидрогенизационных процессах на НПЗ стимулируют развитие каталитического риформинга.

В первой главе рассмотрены общие сведения о структуре и физико-химических свойствах цеолитов, изучены особенности цеолитов структурного типа MFA, а также произведён анализ перспектив

использования различных каталитических систем в условиях каталитического риформинга.

Во второй главе бакалаврской работы описан принцип работы лабораторной установки каталитического риформинга и представлена ее принципиальная схема, а также показаны результаты анализа продуктов каталитического риформинга.

Исследования превращения н-гексана проводились на установке проточного типа в присутствии цеолитных систем. Основной частью установки проточного типа является реактор из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см^3 с зернением 2-3 мм.

Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи, которая устанавливается до опыта последовательным измерением распределения температуры с помощью термопары. Установив длину «площадки» неизменной температуры, рассчитывают объем реакционной зоны.

Сверху катализатор засыпан кварцем, для предотвращения возникновения «кипящего слоя» цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ. Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции и системой контроля над процессом.

Устройство подачи жидких веществ состоит из шприца, емкостью 10 мл. С помощью ЛАТРа устанавливается нужная температура и начинается подача сырья с заданной скоростью. Подача газообразных веществ в реактор осуществляется через отвод с краном.

Для проверки герметичности установки закрывают все краны, сообщенные с атмосферой и внешними устройствами; для создания внутри реактора избыточного давления в 40-60 мм водяного столба его выходная часть соединяется с манометром. Таким образом, кран закрывают в

последнюю очередь после нагнетения воздуха. Установку считают герметичной, если уровень водяного столба не изменится в течение 10 минут.

Целевой продукт конденсируется и собирается в приемник, газообразные продукты через кран, манометр поступают в газометр.

После каждого опыта катализатор регенерируют при температуре 500°C в течение 2 часов в зависимости от серии опытов в токе водорода или воздуха.

В результате конверсии н-гексана на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C₁ до C₁₅ и газы содержащие в своем составе водород, углеводороды C₁ – C₅, анализ которых осуществлялся на хроматографах «Кристалл-5000» и «Кристалл-2000» с линейным программированием температуры с 35 °С до 250 °С. Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес.; об.; моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

Качественную и количественную идентификации углеводородов проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фотоионизационного (ПИД и ФИД). В качестве газа-носителя для проведения хроматографического анализа жидких катализаторов использовали гелий, газообразный очищенный марки "А" ТУ-51-940-80 чистотой не хуже 99,995% с содержанием O₂, N₂, CO, CO₂ не более 0,0005 об. % каждого.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм, толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам превращения н-гексана на цеолите $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ можно сделать следующие выводы:

1. С ростом температуры увеличивается степень превращения н-гексана на цеолите $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$. Максимальное значение отмечено при температуре 500 °С.
2. При превращениях н-гексана на $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ при различных способах активации возможно получение ценных газообразных продуктов: пропана, а также жидких продуктов - компонентов моторных топлив с высоким октановым числом, а также сырья для нефтехимического производства.
3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2017", г. Москва. По результатам работы опубликовано 5 статей в сборниках трудов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты/ Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001.384с.
2. Усакова, Н.А. Нефтепереработка и нефтехимия/ Н.А. Усакова, Емельянов В.Е. 1999.№1.С. 14–16
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1./ Поконова Ю.В., Страхов В.И.; С.-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. 988 с.
4. Белоусова, Ю.С. Использование прямогонной бензиновой фракции в процессе производства высокооктанового автомобильного бензина / Ю.С. Белоусова, А.Е. Белоусов, А.И. Осадченко, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 3. С. 10-13
5. Кузьмина Р.И. Каталитический риформинг углеводородов. /Р.И. Кузьмина. Саратов: СЮИ МВД России, 2002. 252 с.