

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

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

Тараскина Максима Олеговича

Научный руководитель

<u>доцент, к.х.н.</u>	_____	<u>Т.В.Аниськова</u>
должность, уч. ст., уч. зв.	подпись, дата	инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

<u>д.х.н., профессор</u>	_____	<u>Р.И. Кузьмина</u>
должность, уч. ст., уч. зв.	подпись, дата	инициалы, фамилия

Саратов 2018

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.

В связи с этим, целью данной работы явилось изучение каталитической активности $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ и $\text{Pt}/\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ катализаторов в превращении н-гексана.

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащих катализаторов $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ и $\text{Pt}/\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ 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) в токе водорода.

Активации каталитической системы проводилась в токе водорода при температуре 500°C 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 Тараскина Максима Олеговича на тему «Превращения n-гексана в условиях каталитического риформинга» представлена на 56 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.

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.

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.

В результате процесса каталитического риформинга на бифункциональных катализаторах протекают следующие реакции:

- дегидроциклизация парафиновых углеводородов в ароматические;
- дегидрирование циклогексана и его гомологов;
- изомеризация парафиновых углеводородов;
- гидрогенолиз проходит на металлических центрах катализатора и приводит к образованию парафиновых углеводородов;
- гидрокрекинг парафиновых и нефтяных углеводородов, однако, этот процесс является нежелательным в процессе каталитического риформинга.

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

Сырьем каталитического риформинга служат, как прямогонные бензиновые фракции нефтей и газовых конденсатов, так и бензины вторичного происхождения, получаемые при термической и термокаталитической переработке тяжелых нефтяных фракций, а также выделяемые из продуктов переработки углей и сланцев. Основным источником сырья риформинга - прямогонные бензиновые фракции.

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.

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)

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.

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 нержавеющей стали, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаяна тонкая титановая 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 15 минут.

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

После каждого опыта катализатор регенерируют при температуре 500°С в течение 2 часов в токе водорода.

В результате конверсии н-гексана на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C₁ до C₁₄ 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 (ПВД и ФВД). 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

В результате систематических исследований цеолита NH₄(ЦВМ) и катализатора Pr/NH₄(ЦВМ) в превращении н-гексана можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что с ростом температуры увеличивается конверсия, как для чистого цеолита, так и для цеолита, промотированного металлом. Максимальное значение отмечено при температуре 500 °С.
2. Добавление металла в цеолит увеличивает выход газообразных продуктов, что свидетельствует о росте крекирующих реакций в результате осуществления процесса.
3. Содержание ароматических соединений в жидком продукте растет с увеличением температуры. Максимальное значение отмечено при 500°С и составляет 31,5% для NH₄(ЦВМ) и 41,5% для Pr/NH₄(ЦВМ). При этом содержание бензола не превышает максимально допустимого значения.
4. В результате исследований было установлено, что промотированный цеолит показывает себя лучше в процессе риформинга: повышается октановое число, увеличивается конверсия, выше выход ароматических соединений, содержание которых на промотированном цеолите достигает 41%.
5. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международных научных конференциях "Ломоносов 2017" и "Ломоносов 2018", г. Москва. По результатам работы опубликовано 3 статьи в сборниках трудов.