

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Превращение n-гексана на катализаторе Pt/ЦВМ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Гадирова Эльшада Афсар Оглы

Научный руководитель

профессор, д.х.н.

Т.В. Аниськова

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

ВВЕДЕНИЕ

В наши дни процесс каталитического риформинга модернизируется и совершенствуется. Внедряются и эксплуатируются крупные промышленные установки данного процесса, где используется подвижный слой катализатора и происходит его непрерывная регенерация. Также ведется работа по усовершенствованию уже введенных и разработке новых каталитических систем для процесса каталитического риформинга.

Процесс каталитического риформинг является одним из основных процессов нынешней нефтяной промышленности. Данный процесс позволяет получать конечный товарный продукт – бензин, обладающий высокой детонационной стойкостью, и индивидуальные углеводороды ароматического ряда - сырьё нефтехимической промышленности.

Одним из методов повышения качества продуктов риформинга является получение увеличение выхода жидкого продукта - риформатас максимальным значением октанового числа, за счет повышения активности, селективности и стабильности катализатора, для увеличения октанового числа продукта.

Исходя из этого, основной целью данной работы стало изучение влияние параметров активации цеолита ЦВМ, промотированного празеодимом, и осуществление процесса, отталкиваясь от эффективности превращения н-гексана.

В данной работе проведено исследование параметров активации цеолитсодержащего катализатора Pr/ЦВМ на установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. Осуществлено две серии опытов с различными параметрами активации:

- 1) Первая серия с активацией каталитической системы в токе воздуха с объемной подачей равной 2 л/ч при температуре 500 °С в течение 2 часов, эксперимент проводился 1 час при температуре 300-500 °С (шаг 50 °С) в инертной среде.

- 2) Вторая серия с активацией каталитической системы в токе водорода с объемной подачей равной 2 л/ч при температуре 500 °С в течение 2 часов,

эксперимент проводился 1 час при температуре 300-500 °С (шаг 50 °С) в токе водорода.

Бакалаврская работа Гадирова Эльшада Афсар оглы на тему «Превращение н-гексана на катализаторе Pt/ЦВМ» представлена на 43 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 его условиях проведения.

Каталитический риформинг (от англ. to reform - переделывать, улучшать) – это каталитическая ароматизация низкооктановых углеводородов в высокооктановые ароматические и изопарафиновые углеводороды (повышение содержания аренов в результате прохождения реакций образования ароматических углеводородов), относящаяся наряду с каталитической изомеризацией лёгких алканов к гидрокаталитическим процессам реформирования нефтяного сырья.

Сырьем процесса являются бензиновые фракции, которые получают прямой перегонкой нефти на установках АВТ, а также бензиновые фракции, образующиеся при термическом крекинге, пиролизе, коксовании нефтяных остатков. Эти фракции обладают низким октановым числом (40-65 по моторному методу) и должны подвергаться риформингу. Процесс получения индивидуальных аренов (бензола, толуола этилбензола и ксилолов) называют ароматическим риформингом. Одной из особенностей каталитического риформинга является получение водородсодержащего газа с низкой себестоимостью для гидрогенизационных процессов переработки нефтяного сырья.

В наше время основным источником загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлив являются транспортные средства на двигателях внутреннего сгорания. В России, как и во многих развитых странах, требования к автомобильным топливам ужесточаются по содержанию серы (не более 0,05% масс.), бензола (не более 5 % об.), ароматических углеводородов (не более 45% об.) и олефиновых углеводородов (не более 20 % об.), базовым компонентом которых является катализатриформинга.

В связи с ростом потребления высокооктановых неэтилированных бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов, необходимо увеличение производственного объема высококачественных риформатов, что, в свою очередь, связано с усовершенствованием каталитических систем и самого процесса каталитического риформинга. Таким образом, каталитический риформинг, постоянно совершенствуясь, прошел через несколько этапов развития, связанные как с изменением состава и свойств катализатора, так и с изменением технологии самого процесса.

Основными целями процесса риформинга являются:

- повышение октанового числа бензинов с целью получения неэтилированного высокооктанового бензина;
- получение ароматических углеводородов (аренов);
- получение ВСГ для процессов гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации и т. д.

В результате процесса каталитического риформинга протекают следующие реакции:

- дегидроциклизация парафиновых углеводородов в ароматические;
- дегидрирование циклогексана и его гомологов;
- изомеризация парафиновых нафтеновых углеводородов;
- гидрогенолиз проходит на металлических центрах катализатора и приводит к образованию парафиновых углеводородов;
- гидрокрекинг парафиновых и нафтеновых 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 процесса каталитического риформинга являются бензиновые фракции с началом кипения не ниже 60-62 °С, так как в самых легких бензиновых фракциях не содержатся шестичленные углеводороды и присутствие легких фракций в сырье вызывает ненужное газообразование. Фракции с высокими пределами выкипания приводят к более высокому коксообразованию, поэтому оптимальной для риформинга считается фракция, выкипающая при 85-180 °С.

Решающее значение имеет углеводородный состав исходного бензина: чем выше содержание ароматических и нафтеновых углеводородов, тем селективнее протекает процесс, то есть больше выход катализата и соответственно меньше выход продукта побочных реакций гидрокрекинга – углеводородного газа.

Также сырьем риформинга могут служить сжиженные газы состава C_2-C_4 при использовании катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов.

Подготовка сырья риформинга включает ректификацию и гидроочистку. В случае ректификации выделяются определенные бензиновые фракции в зависимости назначения процесса, а 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.

При производстве ароматических углеводородов сырьем служат узкие бензиновые фракции. Например, для получения бензола и толуола используют фракцию, выкипающую в пределах от 62 до 105 °С, а для получения технического ксилола фракцию, выкипающую в интервале 105 - 140 °С.

С повышением температуры начала кипения с 65 до 85 °С обеспечивается удаление бензола и бензолобразующих углеводородов (метилпентана, метилциклопентана и циклогексана) из сырья и, тем самым, эффективно

снижается итоговое содержание бензола в риформате, так как его содержание в нем строго ограничено.

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, приводит к росту 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. Эти пределы могут изменяться, в зависимости от общей топливной схемы завода, качества сырья и целевого направления процесса.

В первой главе рассмотрены общие сведения о структуре и физикохимических 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.

Опыты по превращению стабильного гидрогенизата проводили на установке проточного типа в присутствии цеолитных систем. Основной частью установки проточного типа является реактор, сделанный из нержавеющей стали, который помещается в вертикальной трубчатой печи. Внутри реактора впаяна

тонкая титановая сетка, на которую помещается катализатор Pt/ЦВМ, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см^3 с зернением 2-3 мм.

Катализатор находится в области постоянной температуры печи. Эта зона устанавливается до опыта методом последовательного измерения распределения температуры с помощью термопары. Установив длину «площадки» неизменной температуры, рассчитывается объем реакционной зоны.

Загруженный катализатор сверху засыпан кварцем, для избежания 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 с трансфузионной системой емкостью 10 мл. Исходное вещество, вытекающее из шприца, через переходной шлиф и двухходовой кран поступает в реактор. 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 U-образным манометром, заполненным манометрической жидкостью. 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, поступают в газометр. Манометр необходим для контролирования давления в системе, которое возрастает, из-за образования газовых продуктов.

Перед подачей сырья в реактор предварительно устанавливается скорость подачи сырья (8 мл/ч).

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидкого продукта, который охлаждается смесью льда и соли.

Газообразные продукты собираются в газометр с мерной шкалой.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам превращения н-гексана на катализаторе Pr/ЦВМ можно сделать следующие выводы:

1. С ростом температуры увеличивается степень превращения н-гексана на катализаторе Pr/ЦВМ. Максимальное значение для двух серий опытов отмечено при температуре 500 °С – 99,9%.

2. Превращение н-гексана на Pr/ЦВМ одинаково эффективно протекает и на системе, активированной в токе водорода, и на системе, активированной в токе воздуха. Использование данного катализатора дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив, характеризующихся большими значениями октановых чисел, с умеренным содержанием ароматических соединений, а также сырья для нефтехимического производства.

3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2018" (стендовый доклад) и "Ломоносов 2019" (устный доклад), г. Москва (очное участие). По результатам работы опубликовано 1 статья в журнале, входящим в перечень ВАК и 4 статьи в сборниках трудов.