

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Превращения пентан-гексановой фракции на Zr-содержащих
катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Гриценко Алексея Андреевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

Т.В. Аниськова

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н.

Р.И. Кузьмина

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Производство бензинов является одним из важнейших составляющих нефтепереработки. Требования, которые предъявляют сегодня к высокооктановым моторным топливам, предусматривают переход к выпуску только неэтилированных бензинов и ограничение на содержание ароматических (в особенности бензола), а также непредельных углеводородов.

Отечественные бензины не отвечают требованиям европейских стандартов по количественному содержанию ароматических соединений (бензол). На сегодня этот показатель превышает европейские стандарты.

В подобных условиях процесс изомеризации пентан-гексановой фракции – наиболее перспективный способ получения высокооктановых компонентов бензина, который позволяет получить товарный бензин, соответствующий действующим и перспективным требованиям к топливу.

Одними из самых эффективных катализаторов для процесса изомеризации являются катализаторы, содержащие в своем составе платину в качестве гидрирующего/дегидрирующего компонента. Но использование платины намного повышает стоимость катализаторов.

Целью данной работы является разработка новых каталитических систем, не содержащих в своём составе платину, но которые будут обладать активностью в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции.

В данной работе проведено сравнение каталитической активности катализаторов в превращении пентан-гексановой фракции:

1. 1,5% Zr на Al_2O_3 ;
2. 1,5% Zr на ZSM-5 (M=100).

Исследования осуществлялись на лабораторной установке проточного типа по схеме “за проход”.

Серию опытов проводили в токе водорода с интервалом температур 250-350°C (шаг 50 °C) в токе водорода. С целью более детального изучения превращения пентан-гексановой фракции на изучаемых катализаторах

полученные результаты были сравнены с серией опытов в токе воздуха и без подачи водорода в систему. Перед проведением эксперимента катализаторы регенерировали в токе водорода при температуре 500°C в течение двух часов. Анализ сырья и полученных продуктов был осуществлен методом газожидкостной хроматографии.

Работа представлена на 45 страницах и состоит из следующих структурных элементов:

- Введение;
- Литературный обзор;
- Экспериментальная часть;
- Заключение;
- Техника безопасности работы с установкой каталитической изомеризации;
- Список использованных источников.

Работа написана на основе 33 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе работы был проведен анализ литературных данных о процессе каталитической изомеризации и химизме реакций, протекающих в условиях каталитической изомеризации.

Бензиновые фракции, получающиеся при базовой переработке нефти, содержат в себе неразветвленные парафиновые углеводороды. Они имеют низкое октановое число и не могут использоваться в качестве горючего, без предварительной его переработки [1]. Для того чтобы достичь большего количества изомерных алканов в получаемых фракциях, их нужно изомеризовать в атмосфере водорода.

Ранние процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из н-бутана на хлористом алюминии при температурном режиме 90-

120°C. Затем изобутан алкилировали бутиленами и в результате этого получали изооктан [2].

В современной нефтяной промышленности реакции изомеризации в присутствии катализаторов применяются для получения бензинов с высоким октановым числом.

Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в использовании низкооктанового компонента нефти - фракции Н.К.-62°C, и рафинатов каталитического риформинга, содержащих в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны с низким значением октанового числа. Для расширения сырьевой базы в процесс включают *n*-гептан [3]. Также сырьем может служить пентан-гексановая фракция с газофракционирующей установки. Получаемый изомеризат имеет высокие показатели октанового числа и приближается к выполнению требований экологической безопасности.

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6-8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрогидрирующей и кислотной активностью, изомеризация протекает по следующей схеме [4]:

- первоначально происходит дегидрирование *n*-парафина на металлических центрах катализатора;
- образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион;
- карбений-ион легко изомеризуется;
- изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины;
- олефины гидрируются на металлических центрах катализатора.

Наряду с основной реакцией в условиях изомеризации возможны следующие побочные:

- реакции гидрокрекинга;
- реакции коксообразования;
- реакции дегидрирования с образованием соответствующих алкенов.

В первой главе работы рассмотрены типы промышленных процессов изомеризации, а также основные технологические параметры изомеризации.

На сегодняшний день разработано три типа промышленных процессов изомеризации [5]:

- высокотемпературная изомеризация ($360-440^{\circ}\text{C}$) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;
- среднетемпературная изомеризация ($250-300^{\circ}\text{C}$) на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация на оксиде алюминия, промотированном хлором ($120-180^{\circ}\text{C}$) и на сульфатированных оксидах металлов ($180-210^{\circ}\text{C}$).

Низкотемпературная изомеризация позволяет увеличить ОЧ, но предъявляет высокие требования к сырью.

На процесс изомеризации углеводородного сырья влияют такие параметры, как температура, давление, скорость подачи сырья и т.д.

Температура. С повышением температуры интенсивность изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакции гидрокрекинга с образованием легких углеводородов. При этом возрастает расход водорода, однако дальнейшее повышение температуры до 400°C приводит к возрастанию реакций гидрокрекинга и снижению выхода изопентана [6]. Таким образом, при высоких температурах в зоне реакции выход изо-парафинов ограничивается равновесием, а при низких температурах для достижения достаточной степени конверсии необходимо увеличивать время контакта катализатора и сырья, то есть скорость изомеризации будет низкой.

1) Давление. Давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации *n*-парафинов, но существенно влияет на кинетику этих реакций. Повышение давления при заданном молярном отношении водород: углеводород смещает равновесие реакции влево, в результате чего скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции понижается.

2) Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают противоположное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса на 8-11°C [7].

3) Присутствие водорода. Для того, чтобы реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе проходила постоянно, ее проводят в присутствии водорода. Это связано с такими явлениями как диссоциация водорода на металле и перенос частиц водорода с металла на носитель, а также явлениями адсорбции водорода. При низком давлении быстрота скорости изомеризации водорода определяется быстротой образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу посредством их вытеснения с поверхности катализатора водородом. Отсюда, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных концентраций промежуточных ненасыщенных соединений. То есть водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода выше определенного, промежуточные соединения и водород начинают соперничать за участки поверхности катализатора, которые ответственны за протекание реакции. Но при последующем увеличении давления водорода происходит понижение скорости проводимой химической реакции.

При проведении реакции на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных хлором и фтором, и на металлцеолитных катализаторах

скорости реакций гидрокрекинга и диспропорционирования имеют максимальное значение в отсутствии водорода и постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела.

Отсюда следует, что существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводородов на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением прохождения побочных реакций [8].

В первой главе работы рассмотрены блок-схемы процесса изомеризации и различные виды катализаторов, применяемых в процессе изомеризации, а также дана сравнительная оценка показателей процессов изомеризации пентан-гексановой фракции на катализаторах различного типа.

В первой главе произведен сравнительный анализ перспектив использования наиболее распространенных технических схем процесса каталитической изомеризации.

Во второй главе бакалаврской работы описан принцип работы лабораторной установки процесса изомеризации, и представлена ее принципиальная схема. Также показаны результаты исследований активности цеолитсодержащих катализаторов в токе воздуха и в токе водорода.

На установке проточного типа проведены исследования превращения пентан-гексановой фракции с использованием анализируемых цирконий-содержащих катализаторов. Основную часть установки проточного типа составляет реактор из химического термостойкого стекла, помещаемый в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора установлена впаянная стеклянная сетка, на которую загружают катализатор в необходимом количестве (10 см^3), что соответствует объему реакционной зоны. Зернение катализатора составляет 2-3 мм.

Для того, чтобы предотвратить возникновение «кипящего слоя», катализатор засыпают кварцем. Верхнюю часть реактора подсоединяют к системе подачи реагирующих веществ, а нижнюю часть - к системе приема продуктов реакции и системе контроля над процессом.

ЛАТР используют для достижения необходимой температуры, после чего происходит подача сырья с заданной скоростью (8 мл/ч). Исходное сырье (пентан-гексановая фракция), вытекающее из шприца объемом 10 мл, поступает в реактор через двухходовой кран. Газообразные вещества в реактор поступают через двухходовой кран.

Чтобы проверить установку на герметичность, необходимо создать избыточное давление внутри реактора (40-60 мм водяного столба) перекрытием кранов, которые сообщаются с атмосферой и внешними устройствами. Установку считают герметичной, если уровень водяного столба не изменится в течение 20 минут.

Сбор сконденсированного целевого продукта осуществляется в приемник, охлаждаемый смесью льда и соли, а газообразные продукты через кран собираются в газометре с мерной шкалой.

После каждого опыта катализатор регенерируют при температуре 500 °С в течение 2 часов в зависимости от серии опытов в токе водорода или в инертной среде без подачи водорода в систему.

В качестве исходного сырья взята пентан-гексановая фракция, которая прошла через блок электрообессоливания и атмосферно-вакуумную трубчатку.

В процессе переработки пентан-гексановой фракции на исследуемых катализаторах получены жидкие углеводороды от C₅ до C₁₆ и газы, в состав которых входят: водород и углеводороды C₁ – C₅.

Анализ углеводородов произведен на хроматографах «Хроматэк Кристалл-5000» и «Хроматэк Кристалл-2000» с заданным программированием температуры от 35 °С до 250 °С. Расчет проводился с помощью программы «Хроматэк Аналитик», устанавливающей детальный состав углеводородных

смесей, фракционный состав, относительную плотность и октановое число продукта.

В работе использовались два детектора пламенно-ионизационный и фото-ионизационный для качественной и количественной идентификации углеводородов. Для проведения анализа жидких катализаторов в качестве газ-носителя применяли гелий (марка "А" ТУ-51-940-80).

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований активности катализаторов $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Zr}/\text{ZSM-5}$ ($M=100$) показано, что использование катализатора с цеолитным носителем приводит к изменению соотношения и характера реакционных центров, что приводит с ростом температуры к увеличению выхода алканов изостроения до 44,3 %, ароматических углеводородов до 7,2% и увеличению октанового числа до 81 пунктов. Необходимо отметить, что данные результаты получены на катализаторе, не содержащем благородные металлы, и при осуществлении процесса в условиях без подачи водорода в систему.

2. Активация катализатора и осуществление превращений в токе водорода незначительно влияет (в пределах 2-3%) на выход изоалканов, ароматических углеводородов. Отличительной особенностью превращения пентан-гексановой фракции на 1,5% $\text{Zr}/\text{ZSM-5}$ в токе водорода является наличие олефинов, содержание которых при 350°C достигает значения 18,3 мас. %,

3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2018", г. Москва. По результатам работы опубликовано 2 статьи в сборниках трудов

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Лapidус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах Li эрионите. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. - № 7. – С. 9-12.
- 2 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. Пособие для Вузов. – Уфа: изд – «Гилем», 2002. – 672 с.
- 3 Смоликов М.Д., Шкуренко В.А., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белопухов Е.А., Зайковский В.И., Белый А.С. Изомеризация н-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃./М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренко, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, Е.А. Белопухов, В.И. Зайковский, А.С. Белый // Катализ в промышленности. 2014. №2 С.51-58.
- 4 Хаимова Т.Г., Мхитарова Д.А. Изомеризация, как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина // информационно-аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим 2005. – 80 с.
- 5 Марышев В.Б., Осадченко А.И., Белоусов А.Е., Вышенцев А.Ю., Иванов С.Л. Опыт длительной промышленной эксплуатации цеолитсодержащих катализаторов риформинга. Нефтепереработка и нефтехимия – 2014. - № 10.
- 6 Крачилов Д.К., Тишкина О.Б., Елшин А.И., Кузора И.Е., Гурдин В.И. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах. Нефтепереработка и нефтехимия – 2012. - № 3.
- 7 Боруцкий П.Н. Об изомеризации алканов и аренов на цеолитах // Нефтехимия – 2009. - № 2.
- 8 Orata K. Appl. Catal., A, 1996, v.146, p 3-32.