

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Превращение стабильного гидрогенизата на катализаторе Pr/ЦВМ

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Силаева Владимира Александровича

Научный руководитель

профессор, д.х.н.

Т.В. Аниськова

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефть – основной источник энергии в большинстве стран мира. Из нефти получают: авиационное, автомобильное, дизельное, реактивное, печное и котельное топлива, смазочные масла. Показателем уровня развития нефтеперерабатывающей отрасли является глубина переработки нефти. Россия занимает одно из первых мест по запасам, добыче и экспорту нефти, но далеко не первое по глубине ее переработки. Более того, в связи с ужесточением экологических стандартов, весьма остро стоит проблема увеличения выпуска экологически качественных моторных топлив.

Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства. 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 применяемого катализатора.

В связи с этим, целью данной работы стало исследование активности катализатора Pr/ЦВМ в условиях превращения стабильного гидрогенизата (продукта процесса гидроочистки), а также изучение влияния параметров активации и осуществления эксперимента на групповой состав продуктов риформинга.

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора Pr/ЦВМ и его сравнение с промышленным платиносодержащим катализатором риформинга R-98 на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. Серию опытов

проводили в интервале температур 300-500 °С (шаг 50 °С) в инертной среде. Осуществлено 2 серии опытов:

1) на катализаторе Pr/ЦВМ при активации каталитической системы в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 2 часов, эксперимент проводили при температуре 300-500 °С в инертной среде.

2) на катализаторе R-98 при активации каталитической системы в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 2 часов, эксперимент проводили при температуре 300-500 °С в инертной среде.

Бакалаврская работа Силаева Владимира Александровича на тему «Превращение стабильного гидрогенизата на катализаторе Pr/ЦВМ» представлена на 44 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 – это один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Он широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов. Важную роль риформинг играет также в обеспечении ВСГ процессов гидроочистки нефтяных продуктов, гидрокрекинга и изомеризации.

С развитием автомобильного транспорта увеличиваются масштабы сжигания нефтепродуктов, а в следствие и выбросы выхлопных газов в атмосферу. В России, как и в остальном мире, ужесточаются требования к моторным топливам и содержанию вредных веществ в продуктах их сгорания. По стандарту Евро-5, массовая доля серы в автомобильном бензине не должна превышать 10 мг/кг, доля бензола не должна превышать 1 масс. %, содержание

ароматических углеводородов 35 об. %. По стандарту Евро-6, содержание бензола не должно превышать уже 0.8 масс. %, а ароматических соединений 24 об. %, что позволяет сделать вывод о модернизации производства и разработке новых каталитических систем, с целью получения высококачественных риформатов.

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

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.

Процесс каталитического риформинга бензиновых фракций с целью их облагораживания и получения в качестве товарных продуктов индивидуальных углеводородов ароматического строения включает в себя следующие реакции:

- образование ароматических соединений за счёт протекания реакций дегидрирования циклогексана и его гомологов;
- образование соединений циклогексанового ряда за счёт изомеризации гомологов циклопентана и дальнейшей их ароматизацией;
- образование ароматических углеводородов за счёт реакций дегидроциклизации алканов.

Большое значение имеют и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием низкомолекулярных углеводородов, а также уплотнения с образованием кокса, отлагающегося на поверхности катализатора.

В результате процесса каталитического риформинга на полиметаллических каталитических системах протекают реакции - дегидроциклизация, дегидрирование углеводородов ряда циклогексана; изомеризация парафинов, гидрокрекинг парафинов и нафтенов, но, данные реакции гидрокрекинга

нежелательны для каталитического риформинга, которые приводят к образованию УВ с низкой молекулярной массой, а также приводят к появлению коксовых отложений на поверхности каталитической системы, что напрямую снижает селективность и степень превращения углеводородов.

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

Сырьем каталитического риформинга являются прямогонные бензиновые фракции нефти с пределами выкипания 100 - 180 °С, а также их смеси с бензинами вторичного происхождения, которые подвергаются предварительной подготовке. Прямогонные бензиновые фракции применяются в качестве исходного сырья и в производстве реактивных топлив, этилена, а также и в других отраслях.

Фракционный и химический состав исходного сырья процесса каталитического риформинга определяет его качество. В зависимости от назначения варьируется и фракционный состав. Предварительная подготовка сырья каталитического риформинга включает в себя ректификацию и гидроочистку. Гидроочистка на алюмоникельмолибденовых и алюмокобальтмолибденовых катализаторах необходима для удаления из сырья органических серо-, азот- и кислородсодержащих соединений (гетероатомных молекул). В процессе гидроочистки непредельные углеводороды насыщаются водородом, превращаясь в предельные (парафиновые) углеводороды, и это будет наиболее значительно при использовании в качестве сырья смесей с бензинами вторичных процессов. Гидроочищенное сырье подвергают почти исчерпывающему обезвоживанию для того, чтобы предотвратить удаление хлора из промотированного носителя.

Для производства компонента автобензина предпочтительнее использовать сырье с началом кипения от 85 - 100 °С до 170 - 180 °С. Фракции, кипящие ниже температуры 80 °С, подвергаются лишь незначительной ароматизации и способствуют увеличению газообразования при каталитическом

риформинге. Фракционный состав сырья риформинга, в первую очередь, зависит от схемы переработки бензиновых фракций на НПЗ, а также ресурсов сырья.

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 химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальной трубчатой печи. Внутри реактора впаяна стеклянная 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 термодпары. 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, 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°С в течение 2 часов в токе воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований активности катализатора Pr/ЦВМ показано, что с ростом температуры увеличивается выход продуктов крекинга при 500 °С, уменьшаются выход алканов нормального и изостроения так же при 500 °С.

2. Установлено, что содержание ароматических соединений в продуктах превращения стабильного гидрогенизата на каталитической системе Pr/ЦВМ при 500°С меньше, чем на промышленном катализаторе R-98. Необходимо отметить, что данные результаты получены на катализаторе, не содержащем благородные металлы, и при осуществлении процесса в условиях без подачи водорода в систему.

3. По результатам работы опубликованы 1 статья в журнале, входящем в перечень ВАК, 4 статьи в сборниках трудов. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международных научных конференциях «Ломоносов 2018», «Ломоносов 2019» г. Москва (очное участие).