

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 в условиях каталитического риформинга

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Комаровой Нины Игоревны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч.степень, уч. звание

подпись, дата

Т.В. Аниськова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой, д.х.н., профессор

должность, уч.степень, уч. звание

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Нефть по сравнению с другими исходными источниками углеводородов на сегодняшний день занимает лидирующую позицию.

Бензин можно считать одним из основных видов горючего топлива для двигателей внутреннего сгорания техники современности. Поршневые двигатели с каждым годом увеличивают мощность а, следовательно, требуют все больше топлива. Производство бензинов одна из главных задач нефтепереработки и определяет путь развития данной отрасли в целом.

Каталитический риформинг - это одним из основных процессов нефтехимической промышленности, который используется для производств углеводородов ароматического ряда, главным образом, бензола (C_6H_6), толуола ($C_6H_5-CH_3$) и ксилолов ($C_6H_5-(CH_3)_2$). Кроме того, каталитический риформинг имеет огромное значение как процесс производства водорода, который в дальнейшем используется в гидрогенизационных процессах переработки нефтяного сырья.

Модернизируя существующие установки, для увеличения объемов производства и улучшения качества выпускаемых продуктов, можно решить одну из важнейших задач заводов нефтеперерабатывающей отрасли. Одним из методов повышения качества продуктов риформинга является получение максимальных значений выхода риформата, с максимальным октановым числом, за счет повышения активности, селективности и стабильности катализатора [1].

В связи с этим, целью данной работы является создание и исследование активности различных каталитических систем, содержащих благородные металлы, в условиях превращения н-гексана.

Объектами исследования в данной работе являлись следующие каталитические системы:

1. Промышленный катализатор риформинга R-98;
2. Цеолит $NH_4(ЦВМ)$;
3. Цеолит $NH_4(ЦВМ)$, модифицированный 0,73% Pr;
4. $\gamma-Al_2O_3$, модифицированный 0,7% Pr.

Исследование активностей данных каталитических систем проводилось в реакциях изомеризации, дегидроциклизации, крекинга в температурном интервале 300 - 500°C, на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. Исходным углеводородом в качестве сырья выбран н-гексан. Выбор обусловлен, во-первых, его способностью образовывать бензол, содержание которого в моторном топливе ограничивается в настоящее время по российским стандартам 1,0 мас.% из-за преобразования его в канцерогенный бензпирен при горении топлива.

С точки зрения химизма превращения н-алканов выбор н-гексана связан с числом углеродных атомов в углеводороде, так как известно, что углеводороды, содержащие в своей цепи большое количество углеродных атомов, гораздо легче подвергаются превращениям при одних и тех же условиях проведения конверсии.

Магистерская работа Комаровой Нины Игоревны на тему «Превращение н-гексана в условиях каталитического риформинга» представлена на 51 странице и состоит из двух 2 глав:

- 1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
- 2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Каталитический риформинг – это процесс превращения низкооктановых углеводородов в углеводороды ароматического строения и изопарафиновые соединения с высоким показателем октанового числа. Процесс является высокоэнталпическим и требует большого количества энергии. Сырьем процесса являются бензиновые фракции которые получают прямой перегонкой нефти на установках АВТ, а так же бензиновые фракции, образующиеся при термическом крекинге, пиролизе или коксовании нефтяных остатков. Эти фракции обладают низким октановым числом (40-65 по моторному методу) и должны подвергаться риформингу[1].

Рост потребления высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов требует увеличение объемов производства риформатов, это напрямую связано с совершенствованием каталитических систем и химикотехнологического процесса [2].

Существует много модификаций риформинга, различающихся типом применяемого катализатора, способом его регенерации, технологическим режимом и аппаратурным оформлением.

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 [3,4].

Во второй главе магистерской работы описан принцип работы лабораторной установки каталитического риформинга и представлена ее принципиальная схема, а также показаны результаты анализа продуктов каталитического риформинга, а так же описана методика приготовления каталитических систем [5,6].

В данной главе проводилось создание новых каталитических систем - Pr/NH₄(ЦВМ) и Pr/Al₂O₃ для превращения углеводородного сырья. На NH₄(ЦВМ) и γ -Al₂O₃, которые были использованы в качестве носителей для дальнейшего промотирования металлом, было нанесено 0,7-0,73 мас.% празеодима методом пропитки с дальнейшим изучением остаточного раствора спектрофотометрическим методом анализа. Приготовление каталитических систем осуществлялось по одной методике.

В данной главе проведено исследование активности каталитических систем на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. Серию опытов проводили в интервале температур 300-500°C (шаг 50°C) в инертной среде (гелий) без циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) при атмосферном давлении. Активация каталитических систем производилась в токе воздуха при температуре 500°C в течение 2 часов. Объемная скорость подачи сырья в реактор составляла 8 см³/ч.

Активность исследуемых катализаторов оценивали по содержанию ароматических углеводородов, углеводородов изостроения и C₁-C₅. Также для более качественной интерпретации полученных данных каталитические свойства исследуемых систем в данной работе сравниваются со свойствами промышленного катализатора риформинга R-98.

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 см³ с зернением 2-3 мм.

Необходимо отметить, что максимальное количество газообразного продукта образуется при температурах 300-350 °C, что говорит о превалировании реакций крекинга даже при низких температурах осуществления процесса. Что

касается жидких продуктов превращений, то их количество возрастает с увеличением как температуры, так и введения празеодима. Существенно влияет наличие металла на увеличение жидкой фазы, что говорит в случаях, без введения металла на $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$, недостатком является малая степень превращения не более 85%, введение празеодима на поверхность Al_2O_3 так же не дает больших результатов. При этом потери составляли не более 5 мас. %.

В результате превращения н-гексана на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C_1 до C_{15} и газы содержащие в своем составе водород, углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_5$, анализ которых осуществлялся на хроматографах «Кристалл-5000» и «Кристалл-2000» с линейным программированием температуры с 35°C до 250°C . Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес.; об.; моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. На основании экспериментальных данных установлено, что максимальной активностью обладает каталитическая система Pr/NH₄(ЦВМ), которая обеспечивает высокую степень превращения сырья 98,4%, которая сопоставима с результатами превращения на промышленном катализаторе, содержащим в своём составе платину.
2. Установлено, что содержание бензола в продуктах превращения н-гексана на каталитической системе Pr/NH₄(ЦВМ) при 500°C меньше (1,4 мас.%), чем на промышленном катализаторе R-98 (3,6 мас.%) при сравнительно высоких значениях октанового числа (106 и 112 пунктов, соответственно).
3. По результатам работы опубликовано: 1 статья в журнале, входящим в перечень ВАК, 3 статьи в сборниках трудов. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международных научных конференциях "Ломоносов 2017", "Ломоносов 2018", г. Москва.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский [и др]. – М. : Техника, 2001. - 384 с.
2. Пат. 2240340 Российская Федерация. Способ получения высокооктанового бензина / К.Г. Абдульминев [и др]. - Заявка № 2003120391/04 от 03.07.2003 ; опубл. 20.11.2004, Бюл. № 32.
3. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. – М. : ФОРУМ, 2009. - 336 с.
4. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. - 676 с.
5. Пат. 2471854 Российская Федерация. Катализатор для риформинга и способ его приготовления / Б.В. Красий [и др]. - Заявка № 2011150736/04 от 10.01.2013 ; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1.
6. Алиев, А.М. Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтеновых углеводородов / А.Н. Алиев [и др] // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90, № 5. – С. 591-597.