

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Евдокимова Александра Александровича

Научный руководитель

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

Введение. Бакалаврская работа Евдокимова А. А. посвящена превращению н-гексана на биметаллических катализаторах.

Каталитические процессы в нефтеперерабатывающей промышленности заняли особое положение к концу 20 века. Применение промышленных катализаторов позволило получать высококачественные ценные продукты, которые нашли свое предназначение в различных областях жизнедеятельности человека.

Примерно 80-90% из всех производственных задач для получения химической продукции решается с помощью каталитических процессов направленных на получение высокооктановых топлив, качественных масел, пластика, асфальтного покрытия и других компонентов.

С тенденцией развития каталитических процессов в промышленности ужесточаются многие экологические параметры, возникает необходимость очистки загрязняющих атмосферу выбросов или загрязняющих гидросферу сбросов. В последнее время возникновение идей о создании безотходных технологий не оставляет в покое население Земли. На помощь в решении данных задач так же приходят каталитические процессы с превращением загрязняющего агента в ценный продукт.

Принцип действия катализаторов, с одной стороны, кажется простым, ведь это вещества во много раз, увеличивающие скорость химической реакции исходных компонентов, с другой же стороны взаимодействия этих компонентов с катализатором до сих пор являются малоизученными.

Скорость химической реакции регулируется такими термодинамическими параметрами как давление, температура, концентрация и время контакта реагентов, но для того, чтобы осуществлять это регулирование в реальных условиях необходимы большие экономические затраты на создание оборудования и реакторов позволяющих изменять данные величины в широком интервале. Множество существующих каталитических процессов без участия катализаторов невозможно было бы осуществить.

Целью настоящей работы является исследование превращения н-гексана на оксиде алюминия, модифицированном хромом и цирконием, а так же сравнение его каталитической активности с промышленным сульфатированным цирконий содержащим (СИ-2) и хлорированным платинорениевым катализатором риформинга и представление возможности перехода на алюмосиликатные катализаторы с меньшим содержание оксида алюминия.

Для достижения цели поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Изучение влияния очередности нанесения металлов (хрома и циркония) на оксид алюминия на каталитическую активность в превращении н-гексана.

2. Превращение н-гексана в среде водородсодержащего газа на промышленном катализаторе СИ-2 в низко- и среднетемпературной области изомеризации.

3. Проведение исследования каталитической активности цеолита ZSM-5 с силикатным модулем 80 и 200. Изучение влияния содержания оксида алюминия в алюмосиликатах, используемых для химического превращения н-гексана.

Выпускная квалификационная работа Евдокимова Александра Александровича «Превращение н-гексана на биметаллическом катализаторе» состоит из 45 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Методика проведения экспериментов и анализ полученных данных;

Глава 3 – Каталитическое превращение н-гексана.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы проведен литературный обзор. Рассмотрено становление промышленных гетерогенно-каталитических процессов. Приведена классификация и оценка эффективности катализаторов.

В промышленности применяется большое разнообразие каталитических контактных масс, из них особо распространение получили цеолиты и катализаторы, получаемые пропиткой активного носителя.

По общему признаку для всех катализаторов можно разделить на две большие группы: однокомпонентные и многокомпонентные катализаторы.

Так же различают катализаторы по агрегатному состоянию:

- Газообразные катализаторы (NO для процессов окисления)
- Жидкие катализаторы (раствор $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ для гидроформилирования олефинов)
- Аморфные катализаторы (силикагель)
- Кристаллические катализаторы (цеолит)

По структуре активного центра подразделяют на массивные, нанесенные и закрепленные.

По методу приготовления катализаторы подразделяют на нанесенные, плавные, катализаторы, полученные осаждением, механическим смешением активных компонентов, термическим разложением солей, выщелачиванием.

Во второй главе описана установка проточного типа, на которой проводилось превращение н-гексана на биметаллических катализаторах.

Установка проточного типа, изображенная на рисунке 1, состоящая из совокупности герметично соединённых блоков, позволяет подавать сырье в газовом и жидком состоянии. Основными секциями являются узел подачи сырья, реакционная камера, обогреваемая печью сопротивления, блок сепарации и сбора продуктов.

Сырье поступает в реакционную камеру через шприц (5), расположенный в верхней части реактора, подача осуществляется через капилляр для установления расхода - 0,2 мл/мин.

Химическое превращение осуществляется на слое катализатора объемом 10 см^3 «за проход». Площадка расположения катализатора находится в средней части реактора. Перед проведением эксперимента проводится измерение

распределения температуры в печи для определения точки с максимальным нагревом.

Газопродуктовая смесь поступает в приёмник (6), где охлаждается и разделяется на газовый и жидкий продукт. Газ, через систему с U-образным манометром, для контроля давления в реакторе, поступает в газометр, заполненный насыщенным раствором NaCl для предотвращения растворения продукта.

Измерение температуры в реакционной камере и отслеживание изменений ее в ходе процесса производится термоэлектрическим пирометром (термопарой). Термопары представляют собой цепь из двух разнородных проводников, соединённых одной стороной с измерительным прибором (потенциометр) и спаяны на другой стороне. Стороны соединения обычно называют холодным и горячим спаем. Из-за разности температуры на концах соединения проводников возникает термоэлектродвижущая сила, измеряемая потенциометром.

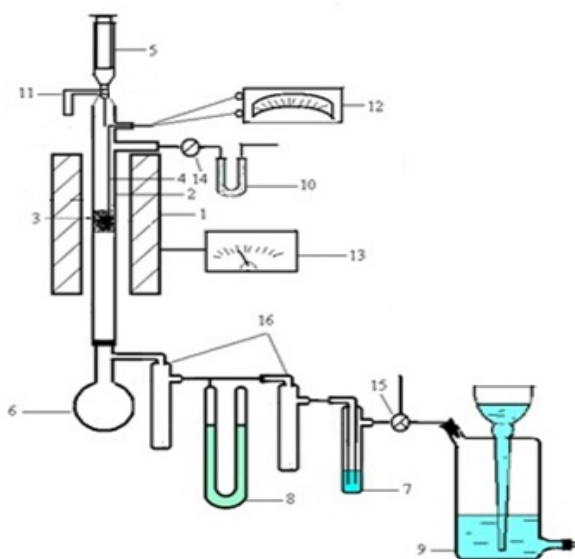


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки проточного типа

1 - печь; 2 - реактор; 3 - катализатор; 4 - термопара реактора; 5 - шприц; 6 - приемник; 7 - барботер; 8 - манометр; 9 - газометр; 10 - осушительная колонка; 11 – отвод через трехходовой кран; 12 - потенциометр; 13 - ЛАТР; 14, 15 - кран двухходовой; 16 – жидкостные ловушки.

Режим работы установки - непрерывный из расчета на часовую производительность. Загрузка катализатора осуществляется в несколько основных стадий: засыпка кварца с размером кристаллов 0,5 мм в объеме 3-5 см³; слой катализатора объемом 10 см³ помещается на нижний слой кварца; покрытие верхним слоем кварца с диаметром кристаллов 3-5 мм катализатора для наибольшего распределения сырьевой смеси.

Перед проведением процесса каталитическую систему подвергают активации в токе воздуха в течение 2 часов при 500°С и последующим замещением на инертную среду, подачей гелия в течение 1 часа. Температура в реакционной камере поддерживается с помощью лабораторного автотрансформатора (13), которым задается необходимое напряжение 0-300 В для печи сопротивления.

Для исследования химического превращения на гетерогенном катализаторе производится запись каждые 15 минут объема поданного сырья и количества собранного газа по градуированной шкале газометра. Данные сведения необходимы для определения активности катализатора во времени.

Кроме этого, во второй главе рассмотрены количественный анализ продуктов химического превращения и обработка полученных данных, а также разобрана технология приготовления каталитической системы методом пропитки носителя.

Для приготовления каталитической системы использовался активный оксид алюминия, который обладает преимуществами в формировании структуры позволяющей хорошо адсорбировать компоненты раствора с образованием поверхностных групп.

Благодаря амфотерности оксида алюминия на его поверхности может происходить сорбция как анионов, так и катионов. Так же оксид алюминия выбран из-за его хорошей термической стабильности. При добавлении модифицирующих компонентов с низкой температурой плавления на поверхность γ -Al₂O₃ система стабилизируется.

В большинстве случаев активный оксид алюминия получают при дегидратации его гидроксида. При приготовлении могут образоваться объемистые гели, которые обладают развитой поверхностью и относительно высокой пористостью с низкой величиной насыпной плотности. Так как образуются гели, можно легко образовывать формы необходимые для приготовления катализатора.

Перед нанесением модифицирующих компонентов носитель необходимо прокалить при температуре выше 500°C в течение 2-х часов для удаления влаги, что позволяет проявить координационно-насыщенные ионы алюминия, которые обладают сильной кислотностью по Льюису.

Для приготовления хромциркониевого катализатора применялись растворимые соли хрома и циркония. Первой фазой создания каталитической системы являлось приготовление раствора соли циркония и пропитка прокаленного оксида алюминия в раствор с последующей сушкой для осаждения кристаллов оксида циркония. Оксид циркония в данном случае будет являться как промотирующей добавкой, так и модифицирующей, обладающей хорошей термической стабильностью и проявляющий активность в реакциях изомеризация парафинов.

Метод пропитки отличается своей простотой среди других методов приготовления каталитических систем. Нанесение активного вещества осуществляется при прокаливании катализатора в процессе осаждения внутри пор. Пропитка осуществляется в течение суток в керамической чашечке, помещенной в эксикатор.

Следующей стадией является нанесение второго активного компонента на поверхностный слой оксида алюминия с последующей сушкой и прокаливанием.

Концентрация растворов для пропитки определяется с помощью прибора КФК-2. Замеряется оптическая плотность раствора до пропитки и после. Оптическая плотность после пропитки заносится на калибровочный график растворов с известными концентрациями.

В третьей главе проводится описание результатов превращения н-гексана на хромциркониевой каталитической системе. Изучение химического превращения н-гексана на хромциркониевой каталитической системе проводилось в интервале температур 450-550°C с шагом 50°C. Так же изучено влияние очередности нанесения активных металлов на поверхность оксида алюминия.

При изучении каталитической конверсии н-гексана выявлено протекание реакций крекинга и дегидрирования, что свойственно металлическим центрам. Более эффективная комбинация приготовления катализатора является ZrCr/Al₂O₃, так как достигается максимальная степень превращения 18,5 мас. % при температуре 550°C. Так же наблюдается высокий выход продуктов изомеризации 2,3 мас. %. Образование продуктов крекинга и дегидрирования, являются препятствующими реакциями для процессов ароматизации.

Также проведено исследование каталитического превращения н-гексана на катализаторе СИ-2 и цеолитах ZSM-5 M-80 и M-200.

В лабораторных условиях проведено исследование превращения н-гексана на катализаторе СИ-2 в токе водорода. По результатам опытов была отмечена высокая активность данной каталитической системы.

Высокая активность каталитической системы обуславливается содержанием Pt и оксида циркония в ее составе. Октановое число изокомпонентов при превращении н-гексана за проход составляет 81-85 пунктов. Основными компонентами продуктов изомеризации являются 2-метилпентан, 3-метилпентан и 2,3-диметилбутан. Действие катализатора в процессах изомеризации н-гексана распространяется на интервал температур 150-250°C, где наблюдается выход соединений изо-строения от 44,6 мас. % до 55,3 мас. %.

Добавление платины в состав катализатора позволяет проводить процессы крекинга и ароматизации при повышенных температурах. При 400°C выход продуктов крекинга 61,0 мас. %. При этом содержание ароматических углеводородов 6,0 мас. %, что соответствует действующим стандартам ЕВРО-5.

Для исследования были выбраны цеолиты ZSM-5 с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃ = 80 и 200. Превращение проводилось в реакторе проточного типа

при атмосферном давлении в инертной среде при температурах 300-500°C с интервалом 50°C.

Из-за высокой кислотности алюмосиликатной системы при превращении н-гексана протекают реакции крекинга, изомеризации и ароматизации. Степень превращения на цеолите М-80 достигает максимальных значений при температуре 500°C до 99,5%, и при 450°C для цеолита М-200 до 98,2%.

На цеолитах марки ZSM-5 при снижении содержания оксида алюминия возрастает селективность по реакциям ароматизации и крекинга при повышенных температурных условиях 450-500 °C.

Кроме этого, в 3 главе представлены результаты риформинга фракции 100-180°C на алюмоплатиновом катализаторе.

Выводы.

1. Проведены лабораторные исследования по изучению кислотной силы оксида алюминия как носителя для приготовления каталитических систем. Кислотность катализатора не позволяет проводить высокоселективные превращения по реакциям крекинга и изомеризации. Промышленное применение оксида алюминия обуславливается повышением уровня кислотности модифицированием ионами хлора.
2. Исследование каталитической активности хромциркониевых систем показало, что поочередное нанесение хрома, а затем циркония позволяет добиться более высоких конверсионных характеристик до 18,5 мас. % "за проход".
3. Проведено исследование низкотемпературного катализатора СИ-2 в интервале 150-400°C в среде водородсодержащего газа с получением продуктов изомерного строения до 55,3 мас. % в условиях низких температур и продуктов крекинга до 61,0 мас. % при повышенных температурах, что говорит об универсальности данного катализатора.
4. Альтернативным видом каталитических систем являются алюмосиликатные катализаторы с высокой кислотной силой. Превращение н-гексана проводилось на цеолитах ZSM-5 с силикатным модулем 80 и 200. При

снижении силикатного модуля возрастает селективность реакции ароматизации н-гексана при высоких температурах проведения опытов.