

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 БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студент 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Иванова Виктора Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

С. Б. Ромадёнкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

## **ВВЕДЕНИЕ**

Производство различных моторных топлив одна из главных задач нефтепереработки и определяет не только путь развития данной отрасли в целом, но и влияет на экономическое благополучие многих стран мира. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности направлено на увеличение глубины переработки сырья, а также получения товарного продукта с лучшими эксплуатационными свойствами и более экологически чистого. Добиться этого возможно либо путём модернизации существующих технологий и установок, либо путём создания или модернизации использующихся каталитических систем.

В настоящее время важную роль в производстве современных автомобильных бензинов играет процесс каталитического риформинга, особенно в России. Этот процесс совершенствуется уже на протяжении 50 лет, и это позволило существенно увеличить выход целевых продуктов и их селективность, также увеличился средний пробег установок до регенерации катализатора.

На установках риформинга используют катализаторы, содержащие благородные металлы, которые с одной стороны очень чувствительны даже к следам каталитических ядов и воды, а с другой стороны очень дороги. Поэтому разработка эффективных каталитических систем с минимальным содержанием благородных металлов или без них является актуальной задачей.

В данной работе исследована активность катализаторов Pr/ЦВМ (содержание празеодима 0,7% мас..) и катализатора Pt+Pr/ЦВМ (содержанием празеодима 0,7% мас., платины 0,12% мас..). Осуществлено две серии опытов на различных каталитических система:

1) Первая серия проводилась на катализаторе Pr/ЦВМ, в качестве сырья использовался н-гексан. Эксперимент проводился 1 час при температуре 300-500 °С (шаг 50 °С) в инертной среде.

2) Вторая серия на катализаторе Pt+Pr/ЦВМ. Эксперимент проводился 1 час при температуре 300-500 °С (шаг 50 °С) в токе водорода.

Бакалаврская работа Иванова Виктора Александровича на тему «Преобразование н-гексана в условиях каталитического риформинга» представлена на 46 страницах и состоит из двух 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.

Сырьём процесса каталитического риформинга являются прямогонные бензиновые фракции, выходящие с установок АВТ прямой перегонкой нефти, а также бензиновые фракции процесса термического крекинга, пиролиза и висбрекинга. Данные фракции имеют октановое число 40-65 по моторному методу, что является недопустимым для товарного бензина, поэтому их направляют на дальнейшую переработку, а именно каталитический риформинг.

Современная политика в области экологии диктует для автомобильных бензинов новые требования по содержанию примесей серы, ароматических и алифатических веществ. В классификации ЕВРО указаны максимально допустимые нормы содержания в бензинах и в остальных видах топлива вредных веществ, которые негативно влияют на окружающую среду. Поэтому используется термин «экологические классы бензина». Согласно требованиям

стандарта ЕВРО-5 в бензине содержание серы не должно превышать 10 мг/кг. Этот параметр сильно снизился за последнее десятилетие.

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 катализаториформинга.

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 и требования, которые к нему применяются.

С момента запуска первой промышленной установки гидроформинга в 1940 г. и до сих пор процесс постоянно модернизировался и улучшался с технологической точки зрения. А так же совершенствовались катализаторы риформинга. Со временем в процессе стали применять движущийся слой катализатора вместо стационарного слоя, и катализатор стал полиметаллическим, нанесенным на современные носители. Всё это неминуемо привело к улучшению экономических показателей, получению максимальных значений выхода риформата и повышению его октанового числа. В настоящее время в мире освоено более десяти видов различных технологий, в которых используются более сотни типов би- и полиметаллических катализаторов.

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. 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.

В процессе риформинга применяются различные виды сырья: помимо прямогонных бензинов используют бензины вторичных процессов переработки: термического крекинга и висбрекинга. Традиционным сырьём процесса каталитического риформинга являются бензиновые фракции с началом кипения в пределах 60 – 63 °С, использование более легких фракции не целесообразно, так как в них содержится большое количество низкомолекулярных углеводородов, а также при их использовании выделяется

большое количество газов. В настоящее время в промышленности на процесс риформинга направляются фракции с температурой выкипания 85 – 180 °С. Повышение температуры конца кипения не рекомендуется, так как это приводит к сильному коксообразованию. В то же время повышение температуры начала кипения увеличивает выход бензина из-за большего содержания парафиновых и тяжёлых нафтеновых углеводородов, так как они легче превращаются в ароматические углеводороды.

Фракции с началом кипения 105 или 140 °С, применяются, когда более легкие фракции (62 – 105 °С, 105 – 140 °С) используют для получения отдельных ароматических углеводородов. Большое значение имеет исходный углеводородный состав сырья. Существуют бедные и богатые бензиновые фракции, разделение происходит по содержанию в них ароматических и нафтеновых углеводородов. При преобладании в сырье большого количества нафтеновых и ароматических углеводородов, процесс характеризуется высокой селективностью, то есть увеличивается выход катализата (продукта) и уменьшается выход продуктов побочных реакций гидрокрекинга, то есть минимальное выделение углеводородного газа. 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, разобраны различные каталитические системы риформинга, а также был рассмотрен реакционно-регенераторный блок и способы его модернизации. Был 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 методы расчёта газовых хроматограмм и представлены результаты анализа продуктов каталитического риформинга.

Опыты по превращению н-гексана проводили на установке проточного типа в присутствии цеолитных систем промотированными различными металлами. 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, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см<sup>3</sup> с зернением 2-3 мм.

Результаты эксперимента оценивали по содержанию ароматических углеводородов, углеводородов изостроения и газообразных углеводородов C1-C5. В результате проведения каталитических процессов образуются газообразные и жидкие продукты. На основании результатов превращения н-гексана составлены материальные балансы соответствующих процессов. Введение платины в каталитическую систему приводит к небольшому перераспределению доли жидкого и газообразного продукта в структуре материального баланса. Необходимо отметить, что максимальное количество газообразного продукта образуется при температурах 450-500 °С, что говорит о превалировании реакций крекинга при данных температурах. Что касается жидких продуктов превращений, то их количество возрастает в интервале температур 400-500 °С в системе где присутствует платина. Степень превращения сырья зависит от температуры проведения процесса. Однако также необходимо отметить, что все жидкие продукты, полученные при разных температурах, обладают большими октановыми числами, что можно объяснить превалированием продуктов изостроения при низких температурах осуществления опыта и продуктов ароматического строения при высоких температурах осуществления опыта.

Основными критериями качества получаемого продукта являются эксплуатационные характеристики. В нашем случае это показатель октанового числа (ОЧ) и содержание ароматических углеводородов. В данном случае при превращении н-гексана на каталитических системах увеличивается показатель октанового числа при уменьшении суммарного содержания ароматических углеводородов с ростом температуры. Максимальное содержание ОЧ отмечено при температуре 500°С – 119 пунктов по исследовательскому методу для биметаллического катализатора, в то же время катализатор без платины имеет октановое число при 500°С – 96,5.

Жидкие продукты превращения н-гексана на исследуемых каталитических системах содержат в своём составе ароматические углеводороды ряда C6-C8 и изомерные углеводороды ряда C4-C6. С

повышением температуры эксперимента увеличивается содержание ароматических соединений в жидких продуктах превращения и углеводородов C1-C4 в газообразных продуктах реакции. Основными компонентами ароматических углеводородов являются бензол и его гомологи (этилбензол, m-ксилол, o-ксилол). Также жидкие продукты реакции в своем составе в небольшом количестве содержат непредельные шестичленные циклы (циклогексен, циклогексадиен), дегидрирование которых на металлических центрах каталитических систем приводит к образованию ароматических соединений.

Алкилциклогексаны, которые в своем составе содержат четвертичный атом углерода, подвергаются дегидрированию и при температурах 450-500°C и происходит их ароматизация, которая сопровождается перегруппировками атомов углерода. Например, при дегидрировании 1,1-диметилциклогексана происходит отрыв метильной группы с образованием толуола и метана. Выделяющийся при этом водород участвует в реакциях гидрирования. Также при дегидрировании 1,1-диметилциклогексана может происходить перераспределение метильных групп, что приводит к образованию изомеров ксилола.

Выход пропана увеличивается с увеличением температуры, для каталитической системы Pt+Pr/ЦВМ данная тенденция прослеживается более отчетливо. Газообразные продукты превращения представлены углеводородами C1-C4 и основное количество газообразных продуктов составляет пропан, образующийся в результате симметричного распада молекулы n-гексана. Также образование продуктов крекинга возможно за счет разрыва связи C-C алканов и изоалканов, что подтверждается уменьшением содержания данных классов углеводородов с ростом температуры.

В ходе работы незначительно снижалась активность каталитических систем, но возрастала селективность по пара-изомерам, что связано с уменьшением количества активных центров, блокируемых коксовыми

отложениями, поэтому после каждого опыта проводили активацию каталитических систем в токе воздуха для выжигания кокса.

Газообразные компоненты, представленные в основном пропан-бутановой фракцией, образующиеся в большом количестве в промышленности, выделяются посредством двух стабилизационных колонн и могут быть использованы в качестве топлива, хладагентов и в качестве ценного реагента в химической промышленности. Содержание бензола в продуктах превращения н-гексана увеличивалось с ростом температуры для всех исследуемых каталитических систем, но не превышало максимального значения в 3,7 мас.% (промышленный катализатор R-98). Для каталитической системы Pt/ЦВМ при 500°C содержание бензола в продуктах достигает 3,64 мас.%, на катализаторе промотированном платиной – 1,4 масс%. Низкое содержание бензола является важным практическим результатом, так как в настоящее время существуют ограничения по содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах – не более 35 мас.%, а также ограничивается содержание бензола – не более 1 мас.%. Однако получение бензола является целевой реакцией в других химических промышленных процессах. Преобладание в продуктах превращения бензола, толуола и ксилолов позволяет рассматривать данную каталитическую систему в качестве катализатора риформинга, с целью последующего выделения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимического синтеза. Катализатор промотированный платиной, имеет меньший выход бензола, что позволяет продуктам превращения проходить более требовательные экологические нормы, в то же время октановое число данной каталитической системы больше, из-за большего выхода других ароматических соединений, среди них в основном преобладает толуол.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

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

1. С ростом температуры увеличивается степень превращения н-гексана на двух каталитических системах. Максимальное значение 99%, отмечено для катализатора, содержащего платину в интервале температур 400-500 °С.

2. Превращение н-гексана исследуемых катализаторах позволяет получать ценные газообразные продукты (сырьё процессов нефтехимических производств, топливо для внутризаводских нужд) и жидкие продукты, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив, характеризующиеся высокими значениями октановых чисел.

3. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2019" (устный доклад), г. Москва (очное участие). По результатам работы опубликована 1 статья в сборнике трудов.