

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 гидrogenизата на Pt,Pr-катализаторе»

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Цой Александра Вадимовича

Научный руководитель

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

ВВЕДЕНИЕ

В современной нефтепереработке одним из важнейших процессов является каталитический риформинг. Он широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и ксилолы. Также немаловажную роль играет то, что каталитический риформинг обеспечивает водородом процессы гидроочистки нефтяных продуктов.

Процесс каталитического риформинга разработан в 1950-х годах и показал феноменальный рост в 1953 - 1959 годах. Также, как и термический каталитический риформинг повышает октановое число бензина. В то время как термический риформинг может производить риформат с октановым числом 65-80 (в зависимости от выхода), каталитический риформинг увеличивает октановые числа приблизительно до 90-95. Его проводят в присутствии водорода над катализаторами гидрирования-дегидрирования, которые могут быть нанесены на оксид алюминия или диоксид кремния-оксид алюминия. В зависимости от катализатора происходит определенная последовательность реакций, включающая структурные изменения в сырье. Этот более современный процесс фактически сделал термическое риформинг несколько устаревшим.

Одним из методов повышения качества продуктов нефтепереработки является получение максимальных значений выхода катализата с наибольшим октановым числом, за счет повышения активности, селективности и стабильности применяемого катализатора.

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора Pt,Pr/ЦВМ и его сравнение с промышленным платиносодержащим катализатором риформинга R-98 и с катализатором Pr/ЦВМ на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья был использован стабильный гидрогенизат - продукт процесса гидроочистки, из

которого в стабилизационной колонне выделяются вода, углеводородные газы и сероводород. Серии опытов проводили в интервале температур 300-500 °С (шаг 50 °С) в инертной среде. Осуществлено 3 серии опытов:

- 1) на катализаторе Pt,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.
- 3) 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.

Бакалаврская работа Цой Александра Вадимовича на тему «Превращение стабильного гидрогенизата на катализаторе Pt,Pr/ЦВМ» представлена на 41 странице и состоит из двух 2 глав:

1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе описываются основы процесса каталитического риформинга, а частности основные параметры проведения процесса, реакции каталитического риформинга, сырье и продукты процесса, а также применяемые катализаторы.

Основным предназначением каталитического риформинга бензиновых фракций является производство легких ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксилолов, являющимися высокооктановыми компонентами автомобильных бензинов.

Сырьем каталитического риформинга являются бензиновые фракции с началом кипения 60°С и выше и концом кипения не выше 180°С. Фракции, с температурой кипения ниже 60°С не целесообразно подвергать

реформированию так как, углеводороды этих фракций не способны преобразовываться в арены (ароматические углеводороды).

В зависимости от состава сырья меняется выход продукта и в нем содержание ароматических углеводородов. Состав сырья также влияет на выход водорода и на тепловой эффект реакции в процессе каталитического риформнга. С увеличением содержания циклоалканов и аренов в сырье растет выход бензина риформинга. Это обусловлено тем, что скорость реакций дегидрирования циклоалканов во много раз превышает скорость дегидроциклизации алканов.

Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные превращения углеводородов. В состав бензиновых фракций, служащих сырьем этого процесса, входят парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. В ходе реакций, протекающих на катализаторах риформинга, образуются множество веществ различного углеводородного состава.

В процессе каталитического риформинга протекает множество химических реакций, все из которых являются каталитическими и происходят в условиях высокого парциального давления водорода. Значения температуры проведения процесса и давления могут меняться в диапазоне примерно от 495 до 525 ° С и от давлений примерно от 5 до 45 атм. в зависимости от состава исходного сырья и желаемой интенсивности реакций.

Четырьмя основными реакциями каталитического риформинга являются: дегидрирование нафтенов для превращения их в ароматические соединения, изомеризация нормальных парафинов в изопарафины, дегидрирование и ароматизация парафинов в ароматические соединения (дегидроциклизация), гидрокрекинг парафинов.

Реакции, протекающие в процессе риформинга, как правило, протекают с поглощением тепла и с значительным увеличением объема реакционной

смеси. Например, в ходе реакции ароматизации парафинов объем увеличивается в пять раз и поглощается теплоты 260 Дж/моль, а при ароматизации нафтенов объем увеличивается в четыре раза и поглощается 221 Дж/моль теплоты. Все это оказывает влияние на выбор технологических параметров проведения процесса.

Основным технологическим параметрам процесса являются: температура на входе в реактор, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляции водородсодержащего газа.

Процесс каталитического риформинга постоянно совершенствуется и модернизируется. Внедрены и успешно эксплуатируются промышленные установки каталитического риформинга в подвижном слое катализатора и с непрерывной регенерацией катализатора. Ведутся работы по совершенствованию существующих и разработке новых катализаторов для этого процесса и в частности цеолитных катализаторов.

В настоящее время в процессе каталитического риформинга используют три типа катализаторов: монометаллические, биметаллические, и полиметаллические. Они представляют собой носитель, промотированный фтором или хлором, и нанесенные на его поверхность металлы. В качестве носителя чаще всего используют оксид алюминия или цеолиты.

С течением времени активность катализатора падает. Это связано с отложением на его поверхности кокса. Для восстановления эксплуатационных свойств катализатора его подвергают регенерации.

Регенерация катализаторов риформинга состоит из двух стадий:

- окислительной регенерации;
- восстановление каталитических свойств активных компонентов (оксихлорирование катализатора).

Окислительная регенерация катализатора представляет собой выжиг отложившегося на нем кокса. Окислительная регенерация проводится техническим азотом с определенным содержанием кислорода при строго контролируемой температуре.

После выжига кокса катализатор подвергается оксихлорированию-обработке хлорсодержащими соединениями при высокой температуре в окислительной среде для реактивации катализатора путем диспергирования платины при одновременном введении в катализатор необходимых количеств кислотного промотора-хлора.

Окислительная регенерация проводится, когда падение активности и селективности катализатора не может быть скомпенсировано изменением управляющих параметров.

Признаки падения активности катализатора:

- изменение выхода продуктов - понижение выхода риформата, рост выхода углеводородных газов;
- изменение качества риформата - снижение октанового числа, повышение концентрации нафтеновых углеводородов, повышение бромного числа в 2-3 раза, появление зеленовато-желтой окраски катализата;
- резкое снижение концентрации водорода в циркуляционном газе риформинга;
- снижение температурного перепада в реакторах риформинга (чаще всего заметное снижение температурного перепада в первой ступени).

Перед остановкой на регенерацию следует убедиться, что изменение выхода и качества продуктов реакции, изменение показателей технологического режима действительно связаны с падением активности катализатора риформинга, а не связаны с иными причинами - изменением фракционного и углеводородного состава сырья, смешением риформата с

гидрогенизатором в теплообменниках реакторного блока, байпасированием слоя катализатора в реакторах, поступлением каталитических ядов на блок риформинга, вследствие неудовлетворительной гидроочистки сырья. Путем окислительной регенерации активность катализатора может быть восстановлена почти до нормального уровня.

Во второй главе представлена схема лабораторной установки каталитического риформинга и описан принцип её работы, а также показаны результаты анализа продуктов каталитического риформинга.

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, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см³ с зернением 2-3 мм.

Катализатор находится в области постоянной температуры печи. Эта зона устанавливается до опыта методом последовательного измерения распределения температуры с помощью термпары. 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°C в течение 2 часов в токе воздуха.

Качественную и количественную идентификации углеводородов проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фото-ионизационного (ПВД и ФВД). В качестве газа-носителя для проведения хроматографического анализа жидких катализаторов использовали гелий, газообразный очищенный марки "А" ТУ-51-940-80 чистотой не хуже 99,995% с содержанием O₂, N₂, CO, CO₂ не более 0,0005 об. % каждого.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм, толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза

подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

Активность, изученного катализатора, оценивали по содержанию ароматических углеводородов, углеводородов изостроения и C1-C5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В результате систематических исследований активности катализаторов Pt/CBM показано, что с ростом температуры отмечается увеличение вклада реакций крекинга (с 47,6 мас.% до 70,3 мас.% на катализаторе Pt,Pt/CBM, с 44,6 мас.% до 68,34 мас. %, для каталитической системы Pt/CBM), уменьшение содержания углеводородов изостроения (с 23,5 мас.% до 12,7 мас.% на катализаторе Pt,Pt/CBM, с 29,2 мас.% до 8,2 мас. %, для каталитической системы Pt/CBM).
2. Установлено, что содержание ароматических соединений в продуктах превращения стабильного гидрогенизата на каталитической системе Pt,Pt/CBM при 500°C больше (31,6 мас.%), чем на промышленном катализаторе R-98 (28,2 мас.%). Необходимо отметить, что данные результаты получены на катализаторе, с меньшим содержанием платины, чем в промышленном катализаторе, и при осуществлении процесса в условиях без подачи водорода в систему.
3. Показано, что исследуемая каталитическая система Pt,Pt/CBM может быть использована не только в нефтеперерабатывающей промышленности (процессы изомеризации, низкотемпературного риформинга, каталитического крекинга), но и с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, и ксилолы), являющихся ценным сырьем нефтехимической промышленности.
4. Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международных научных конференциях "Ломоносов 2018", "Ломоносов 2019" г. Москва (очное участие).