

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 катализаторах Pt/ЦВМ и  
Pr,Pt/ЦВМ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы \_\_\_\_\_

направления 18.03.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности Института химии

Ашихмина Егора Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Саратов 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Катализатор каталитического риформинга является основой процесса, который в настоящее время является наиболее используемым методом облагораживания прямогонных бензинов. Практически на каждом современном НПЗ имеются установки каталитического риформинга. Одной из основных задач НПЗ является постоянное усовершенствование имеющихся установок с целью повышения объемов производства и усовершенствования качества товарного продукта. Одним из таких методов увеличения качества продуктов является получение максимальных значений выхода катализата и его октанового числа, из-за повышения активности, стабильности и селективности применяемого катализатора.

Актуальность темы обуславливается сегодняшними тенденциями модернизации каталитических систем для промышленной реализации процесса риформинга, ориентированные на создание катализаторов с конкретным набором заданных свойств, которые дадут возможность получать риформат с необходимыми эксплуатационными и экологическими характеристиками (фракционный состав, детонационная стойкость и т.д.), при более низких температурах без уменьшения выхода.

Целью работы является исследование эффективности процесса превращения углеводородного сырья на платиновых цеолитсодержащих катализаторах.

В данной работе было проведено исследование активности катализаторов Pt/ЦВМ и Pr,Pt/ЦВМ и их сравнение с цеолитсодержащими катализаторами Pr/ЦВМ и Pt,Pr/ЦВМ на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора.

Было осуществлено 4 серии опытов. Все эксперименты проводились 1 час при температуре 300-500°C (шаг 50°C) в инертной среде при атмосферном

давлении. Скорость подачи сырья 8 мл/ч, объем загруженного катализатора 8 см<sup>3</sup>.

Бакалаврская работа Ашихмина Егора Александровича на тему «Превращение стабильного гидrogenизата на катализаторах Pt/ЦВМ и Pr,Pt/ЦВМ» представлена на 42 страницах, содержит 12 рисунков и 16 таблиц, 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 структуре и физико-химических свойствах цеолитов, об активных центрах катализаторов.

Первый синтетический цеолит получил Сент-КлерДевиль, а систематическое исследование гидротермального синтеза цеолитов в условиях высокого давления начато М.Р. Баррером. Далее, фирма UnionCarbideCorporation на основе цеолита синтезировала первый катализатор, который нашел промышленное применение. Это был цеолит типа Y, используемый в процессах крекинга, гидрокрекинга и в ряде других каталитических процессов. Данный цеолит и в настоящее время имеет значительное преимущество по масштабам производства среди других цеолитов, используемых в катализе.

Важнейшие реакции риформинга протекают согласно бифункциональному механизму, в соответствии с которым некоторые стадии одной и той же реакции идут либо на металлических, либо на кислотных центрах. Металл ускоряет реакции дегидрирования алканов в олефины, циклопарафинов – в циклоалкены и шестичленных нафтендов – в ароматические углеводороды. Непредельные углеводороды (продукты

изомеризации и гидрокрекинга), перемещающиеся с кислотных центров на металлические, подвергаются на них гидрированию.

*В первой главе* рассмотрены общие сведения о промышленных катализаторах и их регенерации.

Регенерация катализаторов риформинга состоит из двух этапов:

Окислительная регенерация.

Восстановление каталитических свойств активных компонентов (оксихлорирование катализатора).

Окислительная регенерация катализатора – это выжиг кокса, отложившегося на катализаторе. Регенерация осуществляется техническим азотом с определенным содержанием кислорода при строго контролируемой температуре.

Так как в ходе использования снижается активность катализатора, то в качестве кислотного промотора в риформинге применяется хлор. Его роль заключается в усилении и регулировании кислотности носителя.

Для хлорирования катализатора риформинга используются хлорорганические соединения (дихлорэтан, трихлорэтилен, четырёххлористый углерод и т.д.).

Дозировку хлора устанавливают таким образом, чтобы в зоне катализа поддерживалось заданное соотношение «вода : хлорид», которому при постоянной температуре соответствует равновесное содержание хлора в катализаторе.

Другим способом повышения активности является осернение катализатора. Его проводят с целью подавления крекирующей активности полиметаллических катализаторов и повышения активности в реакциях ароматизации.

Количество серы прочно удерживаемой катализаторами составляет около 0,5 атома серы на атом металла.

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 нержавеющей стали, который помещается в вертикальной трубчатой печи. Внутри реактора впаивается тонкая титановая сетка, на которую помещается катализатор Pt/ЦВМ, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны  $8 \text{ см}^3$  с зернением 2-3 мм.

Катализатор находится в области постоянной температуры печи. Эта зона устанавливается до опыта методом последовательного измерения распределения температуры с помощью термопары. 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.

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.

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидкого продукта, который охлаждается смесью льда и соли.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что с увеличением температуры уменьшается вклад реакций изомеризации, вследствие уменьшения содержания изопарафинов с 35,2 до 26,7 мас. % на катализаторе Pt/ЦВМ; с 38,0 до 21,0 мас. % на катализаторе Pr,Pt/ЦВМ.
2. Экспериментально установлено, что при превращении стабильного гидrogenизата на катализаторе Pt/ЦВМ при температуре 400°C содержание бензола в катализате наименьшее, что соответствует стандарту автобензина ЕВРО-5
3. При превращении стабильного гидrogenизата при температуре 400°C на катализаторе Pt/ЦВМ величина октанового числа составляет 95,7 пунктов по исследовательскому методу и 84,6 пунктов по моторному методу.
4. По результатам работы опубликована 1 статья в сборнике трудов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ландышева, М.С. Процесс каталитического риформинга нефти [Электронный ресурс] / М.С. Ландышева, Р.А. Кемалов. // Научный электронный архив. – URL: (дата обращения 10.12.2020).

2 Пат. RU2626747C1. Катализатор изомеризации n-алканов в процессе риформинга гидроочищенных бензиновых фракций (варианты) / Фадеев В.В. Заявка № 2016137134 от 16.09. 2016. Оpubл. 31.07.2017

3 Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. - 455.

4 Мустафаева Р.М. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах получения ароматических углеводородов: Монография./ Р.М. Мустафаева. - Баку, 2012. – 175 с.

5 Пат. RU 2716704 С1. Кислотный катализатор ароматизации с улучшенной активностью и стабильностью. / Алвез-Манолу, Габриэлла Д. Заявка 2019106041 от 07.09.2017. Оpubл. 16.03.2020.

6 Бушуев, Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2011. – 104 с.

7 Пат. RU 2712077 С2. Способ получения катализатора и сам катализатор / Ю. Бауэр, Р. Дотцель, Й.В. Мюнх. Заявка 2016141916 от 27.03.2015. Оpubл. 27.01.2020.

8 Кузьмина, Р.И. Каталитический риформинг углеводородов. / Р.И. Кузьмина. Саратов: СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.

9 Анализ эксплуатационных характеристик катализаторов риформинга/ Э.Ю. Георгиева, М.Д. Михайлова, А.В. Мартынова и др. // Сборник статей XVII Международной научно-практической конференции. Инновационные

научные исследования: теория, методология, практика. Пенза : Наука и Просвещение, 2019. – С. 189-191.

10 Технологические расчеты и теория каталитического риформинга бензина. / Н.К Кондрашева, Д.О. Кондрашев, К.Г. Абдульминев. Уфа: Монография, 2008. – 160с.

11 Ганцев, А.В. Применение цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического риформинга / А.В. Ганцев, Э.Р. Аюпов // Universum: Химия и Биология. – 2019. - №12(66). – С. 65-67.

12 Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства / А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов и др. // Neftegaz.RU. – 2020. - №3(99). – С.38-42.

13 Пат. RU 2289475 С1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А.С. Белый. Заявка № 2005125704/04 от 12.08.2005. Оpubл. 20.10.2006

14 Пат. RU 2370315. Способ восстановления платинорениевого катализатора риформинга / В.Б. Марышев, А.И. Осадченко, И.П. Афанасьев и др. Заявка № 2007136834/04 от 04.10.2007. Оpubл. 20.10.2009

15 Брагин, О.В. Превращение углеводов на металлосодержащих катализаторах / О.В. Брагин, А.Л. Либертман. М.: Химия, 1981. - 264 с.

16 Поздняков, С.М. Регенерация катализаторов риформинга в каскаде реакторов. Математическое моделирование процесса / С.М. Поздняков, Г.Н. Абаев. Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. – С. 12 – 15.

17 Бакулина, В.И, Воробьева, Е.В. Пути оптимизации каталитического риформинга // Материалы XVII Международной научно-технической конференции. Новые технологии в учебном процессе и производстве. Рязань: Рязаньпроект, 2019. – С. 397-399.

18 Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. – М.: Университет, 2016. – 274с.

19 Полубоярцев, Д.С. Выбор и оценка эффективности Pt- катализаторов процесса риформинга бензинов с применением моделирующей системы :автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н./ Д.С. Полубоярцев. - Томск, 2007. - 24с.

20 Пат. RU 2727887 С1. Установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / М.А. Лебедской-Тамбиев, Д.А. Калабин А.Д. Ермоленко и др. Заявка № 2019145563 от 30.12.2019. Опубл. 24.07.2020

21 Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. / В.П. Суханов. - М.: Химия, 1979. – 334с

22 Занин, И.Г. Оптимизация процессов регенерации катализаторов риформинга, дегидрирования, гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров :автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н. / И.Г. Занин. – Томск, 2016. – 23с.

23 Лещик А. В. Моделирование реактора регенератора в процессе цеоформинг // Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томск, 2020. – С. 378.

24 Дюсембаева, А.А. Физико-химические аспекты моделирования риформинга с учетом дезактивации катализатора при разных уровнях агрегирования компонентов: автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. / А.А. Дюсембаева. – Омск, 2007. – 135с.

25 Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе / С.А. Фалеев, И.К. Занин, Э.Д. Иванчина и др. // Известия томского политехнического ун-та. – 2013. – Т. 322, № 4. – С. 35-37.

26 Семенкова, Е.С., Ахмад, М. Перспективы развития процесса каталитического риформинга / Сборник статей XX Международной научно-практической конференции. Инновационные научные исследования: теория, методология, практика. Пенза: Наука и Просвещение, 2019. – С. 57-59.

27 Пат. RU 2157728 С1. Способ регенерации катализатора риформинга на оксиде алюминия или на сульфированном оксиде алюминия / Шапиро Р.Н., Жарков Б.Б. Заявка № 99120837/04 от 07.10.1999. Оpubл. 20.10.2000

28 Справочник нефтепереработчика / Ластовкин Г.А., Радченко Е.Д., Рудин М.Г. – Л. : Химия, 1986. – 649с.

29. Скворцов, Е. В. Газовая хроматография / Е. В. Скворцов, В. Ф. Ильин. – Саратов : СГУ, 1997. – 63с.

30. Коренман, Я.И. Практикум по аналитической химии: Хроматографические методы анализа: учеб. пособие для вузов/ Я.И. Коренман. – Воронеж:Воронеж. гос. технол. акад, 2000. – 335с.