

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Исследование активности бифункциональных катализаторов на
превращение н-гексана**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности Института химии

Внукова Ильи Владиславовича

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 год

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефть, как основной источник топливной энергии, является не возобновляемым природным энергоресурсом.

С каждым годом наблюдается тенденция на утяжеление нефти и преобладание темных фракций, температура кипения которых начинается с 350°C. Светлые фракции с температурой выкипания до 350°C традиционно используются для получения различных моторных топлив.

Производство различных моторных топлив является одной из главных задач нефтепереработки, которое определяет не только продвижение отрасли в целом, но и экономическое состояние многих стран мира.

Задачей развития нефтеперерабатывающей промышленности можно отнести глубину переработки сырья, а также получение товарного продукта с лучшими эксплуатационными свойствами и одобрение его в использование со стороны экологических нормативов, которые ужесточаются с течением времени.

Актуальностью темы является выполнение выше поставленных задач путём усовершенствования существующий технологических объектов управления или путём создания, или модернизации эксплуатирующих ранее каталитических систем.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование эффективности превращения н-гексана на бифункциональных катализаторах.

Бакалаврская работа Внукова Ильи Владиславовича на тему «Исследование активности бифункциональных катализаторов на превращение н-гексана» представлена на 47 страницах 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 катализаторах каталитического риформинга и общих сведений промышленных марках эксплуатируемых катализаторов.

В нынешнее время в промышленности каталитического риформинга используют катализаторы, на носитель которого нанесены благородные металлы. Данная группа металлов отличается особой чувствительностью к воздействию каталитических ядов и воды, помимо этого являются очень дорогими.

Наиболее часто в каталитическом риформинге используются: монометаллические катализаторы, биметаллические катализаторы и триметаллические катализаторы.

Большое распространение, за счет большой удельной поверхности, получили $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По средствам модификации свойств можно повысить селективность, активность и стабильность катализатора.

Первыми были внедрены монометаллические катализаторы типа АП-56 на основе фторирования и АП-64 на основе хлорирования носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование катализатора АП-64 стало возможно при условии меньшей концентрацией серы (5-10 ppm).

Недостатками монометаллических катализаторов в промышленности является большие экономические затраты и их нестабильность при более жестких условиях проведения процесса, по средству спекания активных металлических центров и понижение активности.

Вышеперечисленные недостатки привели к внедрению биметаллических катализаторов. Основным металлом в биметаллических катализаторах осталась платина, которая способна увеличивать скорость реакций гидрирования и дегидрирования, помимо этого металл способен

увеличивать межрегенационный период, а в качестве второго металла были нанесены Re, Sn или Ir. В биметаллических катализаторах платину наносят на поверхность носителя так, чтобы было доступно максимальное количество активных центров. Водород адсорбируется на платине и диссоциирует на атомы, после чего диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, что увеличивает гидрирование углерода и десорбирует их с поверхности катализатора.

С 80-х годов прошлого века в Институте катализа СО РАН осуществлялась разработка и введение в эксплуатацию серии полиметаллических катализаторов процесса – ПР марки ПР-50 и ПР-51. С 2003-2006 годов была модернизирована технология производства, после чего последовало освоение производства улучшенного по показателям активности и селективности катализатора марки ПР-71. Новым этапом стало введение в производство катализаторов марок ПР-81А и ПР-81D в 2010 году.

Одним из вариантов совершенствования технологии процесса каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора является увеличением кислотных центров в катализаторах. Данный способ рассчитан на снижение аренов в товарном продукте на 3-5 % мас., который сможет обеспечить улучшение целевого продукта по экологическим требованиям.

В наши дни триметаллические катализаторы для риформинга бензина, наряду с биметаллическими, также пользуются спросом. Триметаллические катализаторы характеризуются большей селективностью и устойчивостью к образованию кокса.

К распространенным металлам, которые используют в качестве добавок к Pt-Re катализаторам, относят элементы IV группы главной подгруппы (Zr, Ti) и побочной подгруппы (Pb, Sn и Ge) периодической таблицы Менделеева.

Разработка новых катализаторов не приостанавливается, создают и модернизируют новые составы катализаторов, признанием которых будет являться решение многих задач.

В первой главе также рассмотрены общие сведения бифункциональности цеолитных катализаторов.

Особенностью цеолитных катализаторов является их бифункциональность. Благодаря этой особенности, отдельные стадии одной реакции каталитического риформинга, в присутствии катализатора на основе цеолитов, протекают на металлических и кислотных центрах.

Металлические центры увеличивают скорость реакций гидрирования и дегидрирования Ненасыщенные углеводороды, которые были произведены реакциями изомеризации и гидрокрекинга, способны к миграции с кислотных центров на металлические с последующим гидрированием молекул.

Функция кислотных центров, осуществляемая носителем, заключается в изомеризации непредельных алифатических углеводородов, их циклизации и гидрокрекинге. Олефины и циклоолефины являются важнейшими промежуточными продуктами реакции. Вышеперечисленные реакции протекают по карбкатионному механизму.

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.

Превращение н-гексана осуществлялась на лабораторной установке с проточным типом реактора. Основная часть установки – это реактор, который изготовлен из нержавеющей стали. Реактор расположен в вертикальной трубчатой печи. Внутри реактора впаяна тонкая титановая сетка, на которую загружают катализатор с зернением 2-3 мм. Объем реакционной зоны составляет 8 см³.

Катализатор находится в зоне с постоянной температурой, которая устанавливается до опыта по средству измерения распределения температуры с помощью термопары. Установив длину «площадки» неизменной температуры, рассчитывают объем реакционной зоны.

Слой кварца, который засыпается сверху катализатора, устраняет возникновения «кипящего слоя» цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ. Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакций и системой контроля процесса.

Подача жидкого сырья осуществляется с помощью устройства подачи, состоящее из шприца с трансфузионной системой, емкостью 10 мл. Исходное вещество – н-гексан, вытекающий из шприца, через переходной шлиф и двухходовой кран поступает в реактор. С помощью лабораторного автотрансформатора, регулируемого устанавливается необходимая температура для проведения опыта и начинается подача сырья с заданной скоростью. Подача газообразных веществ в реактор осуществляется через отвод с краном.

Определение герметичность установки происходит путем перекрывания всех кранов, сообщенных с атмосферой, данная процедура необходима для создания внутри системы избыточного давления в 40-60 мм водяного столба, выходная часть реактора для этого соединена с манометром. Таким образом, кран закрывают в последнюю очередь после нагнетения воздуха. Установку принято считать герметичной, если уровень водяного столба не изменится в течение 10 минут.

Катализат конденсируется и собирается в приемнике, газообразные продукты через кран, манометр поступают в газометр.

С целью очищения образовавшегося на поверхности катализатора кокса, после каждого опыта катализатор подвергают регенерации при температуре 500°C в течение 2 часов. В зависимости от серии опытов, активация проходит в токе водорода и в токе воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при проведение процесса при температуре 450 °С наибольший выход целевого продукта составляет на Pt,Pr/ЦВМ (30,7% масс.)

2. С ростом температуры, повышается выход бензола. Минимальный выход бензола при 450 °С отмечается у биметаллического катализатора.

3. Наибольшая степень превращения на исследуемых каталитических системах в соответствии с стандартизирующими нормативами документами наблюдается при превращении н-гексана на Pt,Pr/ЦВМ при 450 °С (0,6 масс.%).

4. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – СПб.: Недра, 2020. – 308 с.
2. Рябов В.Д. Химия нефти и газа/ В.Д. Рябов. М.: ФОРУМ, 2019. – 335 с.
3. Агабеков В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков В. К. Косяков. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. - 455.
4. Кириллова М.Д. Исследование влияния состава сырья процесса каталитического риформинга / Е.С. Черняков // Проблемы геологии и освоения недр: статья в сборнике трудов конференции / Томский политехнический ун-т, Томск, 2016. – 501 – 503с
5. Белый А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности. 2014.№5. с. 23 – 28.
6. Пат. RU 2289475C1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А.С. Белый Заявка № 2005125704/04 от 12.08.2005. Оpubл. 20.10.2006
7. Кирьянов Д.И. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков и др. // Российский хим. журн. – 2007. - № 4. – С. 60-68.
8. Пат. RU 2727887C1. 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. Оpubл. 24.07.2020
9. Фалеев С.А. 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 университета. – 2013. – Т. 322, № 4. – С. 35-37.

10. Кирьянов Д.И. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР/ Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков и др. // Российский хим. журн. – 2007. - № 4. – С. 60-68.

11. Пат. RU 2677283C1. Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины / А.А. Алексенко, В.Е. Гутерман, С.В. Беленов и др. Заявка №2018122407 от 18.06.2018 Оpubл. 16.01.2019

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

13. 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.

14. 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.

15. Пат. RU 2640043C1 «Способ получения высокооктанового компонента бензина» Белый А.С., Смоликов С.М., Кирьянов Д.И. и др. Заявка: 2016146257 от 24.11.2016 Опубликовано: 26.12.2017].

16. Трегубенко В. Ю. Триметаллические катализаторы риформинга Pt-Sn-Zr/ γ -Al₂O₃ / В.Ю. Тригубенко, К.В. Веретельников, А.С. Белый // Журнал кинетика и катализ. – 2019. М.: С. 618-623

17. Пат. RU 2650897C1. Способы получения микро-мезопористого цеолита Y и цеолит, полученный этим способом. / Маерле А.А., Добрякова И.В, Князева Е.Е. и др. Заявка № 2016140321 от 13.10.2016 Оpubл. 18.04.2018

18. Пат RU 2526990C1. «Способ приготовления гранулированного цеолита и цеолит» Плинер С.Ю., Шмотьев С.Ф., Сычев В.М. и др. Заявка: 2013102264/05 от 16.01.2013 Опубликовано 27.08.2014
19. Кузьмина Р.И. Каталитический риформинг углеводородов. / Р.И. Кузьмина. Саратов: СЮИ МВД России, 2010. 252 с.
20. 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.
21. Бушуев Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев - Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 15 2011. – 104 с.
22. Романовский Б.В. Основы катализа – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 172 с.
23. Пат. RU2626747C1. Катализатор изомеризации н-алканов в процессе риформинга гидроочищенных бензиновых фракций (варианты) / Фадеев В.В. Заявка № 2016137134 от 16.09. 2016. Опубл. 31.07.2017
24. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. – М.: Университет, 2016. – 274с.
25. Гейтс Б. Химия каталитических процессов/ Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. М.: Мир, 1981. - 552 с
26. Алиев А.М. Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтяных углеводородов / А.Н. Алиев [и др] // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90, № 5. – С. 591-597.
27. Мишанин И.И. Дезактивация смешанного оксидного катализатора состава Mo–V–Te–Nb–O в реакции окислительного

дегидрирования этана / И.И. Мишанин [и др] // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90, № 6. – С. 855-859.

28. Краснобаева О.Н. Танталсодержащие катализаторы окислительного дегидрирования углеводородов и спиртов / О.Н. Краснобаева [и др] // Журнал неорганической химии. - 2011. - Т. 56, № 7. – С. 1073-1077.

29. Ромаденкина С.Б. Катализаторы и каталитические процессы химической технологии топлив: учебно-методическое пособие для студентов / Ромаденкина С. Б., Кузьмина Р. И., Анискова Т.В. М.: Изд-во Саратовского ун-та, 2018. – 66 с.

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

31. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии: Хроматографические методы анализа : учеб. пособие для вузов / Я.И. Коренман. – Воронеж : Б. и., 2000. - 296 с.