

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Превращение пентан-гексановой фракции
на Zr-содержащих катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Грициенко Алексея Андреевича

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 2021

ВВЕДЕНИЕ

Нефтегазовая промышленность России включает в себя производство и реализацию нефтепродуктов. Основным фактором успешного развития в данной отрасли является разработка технологий по улучшению качества продукции нефтеперерабатывающих организаций.

Большая часть потребляемой нефтехимической продукции приходится на долю моторных топлив. Для получения экологически чистых бензинов с высоким октановым числом необходим поиск современных технологий и катализаторов. Поэтому изомеризация неразветвленных алканов остается актуальной и в наши дни.

Основным фактором эффективности данного процесса является применение современных катализаторов, содержащих в своем составе платину. Однако ее использование значительно повышает стоимость катализатора.

Целью данной работы является разработка новых каталитических систем, не содержащих в своём составе платину, но обладающих высокой активностью в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ лабораторных исследований превращения пентан-гексановой фракции на поверхности исследуемых катализаторов: 1,5% Zr/Al₂O₃ и 1,5% Zr/ZSM-5 (M=100) в зависимости от температуры и давления;
- выявить влияние технологических параметров на качество получаемой продукции.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- определена закономерность превращения пентан-гексановой фракции на поверхности 1,5% Zr/Al₂O₃ и 1,5% Zr/ZSM-5 M=100 в зависимости от температуры и давления процесса;
- установлено, что каталитическая система 1,5% Zr/ZSM-5 позволяет увеличить селективность реакции изомеризации.

Практическая значимость работы:

- разработана каталитическая система для получения экологически-чистых компонентов моторных топлив с высоким октановым числом;
- выявлена зависимость состава полученных продуктов от технологических параметров (температура, давление) процесса.

Работа представлена на 57 страницах и состоит из следующих структурных элементов:

- Введение;
- Литературный обзор;
- Экспериментальная часть;
- Заключение;
- Список использованных источников.

Работа написана на основе 34 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе работы проведен анализ литературных данных о каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции и термодинамических закономерностях, протекающих во время процесса, реакций.

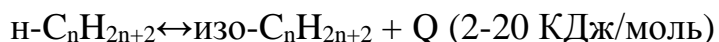
В состав бензиновой фракции нефти входит большое количество неразветвленных алканов, обладающих низким октановым числом. Для улучшения эксплуатационных характеристик легкой бензиновой фракции необходимо превратить линейные углеводороды в разветвленные алканы с высоким октановым числом [1].

Впервые в промышленных масштабах процесс изомеризации был применен для превращения н-бутана в изо-бутан. В качестве катализатора использовался хлористый алюминий при температурном режиме 90-120°C. Затем полученный продукт алкилировали бутиленами и в результате этого превращения образовывался изооктан [2].

В современной нефтяной промышленности реакции изомеризации в присутствии катализаторов применяются для получения бензинов с высоким октановым числом.

В качестве исходного сырья процесса изомеризации используются низкооктановые компоненты нефти - фракция Н.К.-62°C, рафинаты каталитического риформинга (C₅-C₆) и ПГФ с газофракционирующей установки. Для расширения сырьевой базы в процесс включают н-гептан [4].

Реакции изомеризации являются равновесными и протекают с небольшим экзотермическим эффектом [5]:



При использовании в качестве исходного сырья н-пентана в процессе изомеризации образуется только изо-пентан. Неопентан не образуется из-за неустойчивости первичного карбокатиона [6]. При превращении н-гексана

может получаться целый ряд устойчивых изомеров: 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана.

Термодинамическое равновесие протекает при постоянном объеме и зависит только от температуры. Российскими учеными были изучены составы равновесных смесей парафинов [5,7]. Основываясь на результатах этих исследований было установлено, что с увеличением температуры наблюдается смещение равновесия в сторону образования исходных веществ. Понижение температуры приводит к образованию разветвленных изомеров.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрогидрирующей и кислотной активностью, изомеризация протекает по следующей схеме [8, 9]:

- первоначально происходит дегидрирование *n*-парафина на металлических центрах катализатора;
- образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион;
- карбений-ион легко изомеризуется;
- изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины;
- олефины гидрируются на металлических центрах катализатора.

Наряду с основной реакцией в условиях изомеризации возможны следующие побочные:

- реакции гидрокрекинга;
- реакции коксообразования;
- реакции дегидрирования с образованием соответствующих алкенов.

В первой главе работы рассмотрены основные технологические параметры процесса изомеризации пентан-гексановой фракции:

- Температура. Так как реакции изомеризации обладают небольшим тепловым эффектом, то повышать температуру в реакторе можно только до определенных значений, ограничивающихся равновесием системы. При выходе за пределы термодинамического равновесия произойдет усиление влияния

побочных реакций на качество получаемого изомеризата [10]. Таким образом, верхний температурный предел ограничен термодинамическим равновесием, а нижний – скоростью процесса, так как понижение температуры приведет к необходимости увеличения времени контакта между сырьем и катализатором.

– Объемная скорость подачи. Повышение объемной скорости подачи сырья приведет к необходимости повышения температуры в реакторе и к увеличению вклада реакций гидрокрекинга в процесс, что снизит качество товарного изомеризата. Понижение объемной скорости подачи сырья при условии изотермичности процесса приведет к увеличению степени конверсии сырья, но также возрастет вклад побочных реакций [10].

– Влияние мольного отношения водород:сырье. Данный параметр повлияет на концентрацию реагентов на катализаторе. Учитывая обратимость первой стадии процесса, можно сделать вывод, что повышение парциального давления водорода сместит равновесие в сторону исходного алкана, что понизит степень конверсии сырья. Однако, для уменьшения коксообразования водород необходим [11].

– Давление. Давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации n-парафинов, но существенно влияет на кинетику этих реакций. Повышение давления при заданном молярном отношении водород:углеводород смещает равновесие реакции влево, в результате чего скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции понижается [12].

В первой главе работы рассмотрены блок-схемы процесса изомеризации и различные виды катализаторов, применяемых в процессе изомеризации, а также дана сравнительная оценка показателей процессов изомеризации пентангексановой фракции на катализаторах различного типа.

Во второй главе магистерской работы описаны принципы работы лабораторной установки проточного типа и каталитической установки высокого давления, на которых проводился процесс изомеризации, и представлены их технологические схемы. Также показаны результаты экспериментов на исследуемых катализаторах $1,5\%Zr/Al_2O_3$ и $1,5\%Zr/ZSM-5$

($M = 100$), проведенные в интервале температур 250-350°C (шаг 50°C) с объемной скоростью подачи сырья 8 мл/ч при:

- атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа;
- атмосферном давлении с циркуляцией водородсодержащего газа;
- давлении 5 атм. без циркуляции водородсодержащего газа.

Объем загружаемого катализатора равен 10 см³ с зернением 1-2 мм.

Для проведения серии экспериментов при атмосферном давлении используется установка проточного типа. Реактор установки выполнен из термостойкого стекла и помещается в вертикально установленную трубчатую печь. Внутри него находится стеклянная сетка, на поверхность которой загружают катализатор. Во избежание возникновения кипящего слоя, загруженный катализатор засыпают измельченным кварцем. Систему подачи исходного сырья. Верхнюю часть реактора подсоединяют к системе подачи реагирующих веществ, а нижнюю часть - к системе приема продуктов реакции и системе контроля над процессом.

Для проверки работы на герметичность внутри реактора создается избыточное давление (40–60 мм рт. ст.).

ЛАТР используют для достижения необходимой температуры, после чего происходит подача сырья с заданной скоростью (8 мл/ч). Исходное сырье (пентан-гексановая фракция), вытекающее из шприца объемом 10 мл, поступает в реактор через двухходовой кран. Газообразные вещества в реактор поступают через двухходовой кран.

Приемник, который используется для сбора жидкого целевого продукта, во время всего эксперимента необходимо охлаждать смесью льда и соли. Регенерация катализатора проводится при температуре 500°C в течение 2 часов после каждого эксперимента.

Для проведения серии экспериментов при условии повышенного давления ($P = 5$ атм.) используют каталитическую установку высокого давления.

В реактор с объемом реакционной зоны 10 см³ загружается исследуемый катализатор. В нижний фланец реактора устанавливается микротермопара (ТХА) таким образом, чтобы не было соприкосновений со стенками реактора. После этого необходимо включить прибор аварийной сигнализации (ПАС) и убедиться в отсутствии ошибок на панели прибора.

Необходимо провести проверку установки на герметичность. После проверки на герметичность в реакторный контур подается рабочий газ (He).

Сырьевую емкость и мерную емкость жидкостного насоса начинаем заполнять исходным сырьем. После этого задаем необходимую температуру в печи реактора и термобоксе. Максимальная температура внутри термобокса 150°C. После достижения необходимой температуры включаем насос, задаем необходимый расход исходного сырья и начинаем подачу в реакционную зону реактора.

Жидкий продукт собирается в приемную колбу при открытии клапана. Газовый продукт отбирается на линии сброса после редуктора в газометр.

В качестве исходного сырья взята пентан-гексановая фракция, которая прошла через блок электрообессоливания и атмосферно-вакуумную трубчатку.

В процессе переработки пентан-гексановой фракции на исследуемых катализаторах получены жидкие углеводороды от C₅ до C₁₆ и газы, в состав которых входят: водород и углеводороды C₁ – C₅.

Анализ углеводородов произведен на хроматографах «Хроматэк Кристалл-5000» и «Хроматэк Кристалл-2000» с заданным программированием температуры от 35 °С до 250 °С. Расчет проводился с помощью программы «Хроматэк Аналитик», устанавливающей детальный состав углеводородных смесей, фракционный состав, относительную плотность и октановое число продукта.

В работе использовались два детектора пламенно-ионизационный и фото-ионизационный для качественной и количественной идентификации углеводородов. Для проведения анализа жидких катализаторов в качестве газ-носителя применяли гелий (марка "А" ТУ-51-940-80).

Для разделения компонентов использовалась высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" (длина 100 метров, диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0,5 мкм). Фаза (полиметилсилоксан) является неполярной и выбрана в соответствии с природой разделяемых веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Проведено исследование превращения пентан-гексановой фракции на катализаторах 1,5% Zr/Al₂O₃ и 1,5% Zr/ZSM-5 (M=100) при атмосферном и повышенном давлении (P = 5 атм.) в интервале температур 250-350°C.

2. Установлено, что при проведении процесса изомеризации углеводородов C₅-C₆ на поверхности цирконийцеолитного катализатора с ростом температуры и повышением давления наблюдается увеличение выхода разветвленных алканов до 57 масс. %, ароматических углеводородов до 9,6 масс. % и рост октанового числа до 86 пунктов.

3. Установлено, что подача водорода неизбежно снижает роль реакций ароматизации с 9,6% до 8,5%, проходящих с выделением H₂. Учитывая протекающий механизм реакций изомеризации через последовательное дегидрирование карб-катиона, введение H₂ в реакционную смесь хоть и незначительно, но может снижать их селективность с 57% до 53%. При этом в интервале температур 250–350°C водород не оказывает влияние на протекание побочных реакций крекинга.

4. Выявлено, что 1,5% Zr/ZSM-5 обладает большей каталитической активностью (при t = 350°C, P = 5 атм. – α = 75%) при проведении процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, чем 1,5% Zr/Al₂O₃ (при t = 350°C, P = 5 атм. – α = 64%), что связано с большим вкладом кислотных активных центров цеолита (ZSM-5) в изомеризацию n – парафинов.

5. По результатам работы опубликована статья в журнале, входящем в перечень ВАК, и две статьи в сборниках трудов. Результаты работы представлены в Московском государственном университете на Международных научных конференциях «Ломоносов 2018», «Ломоносов 2019» г. Москва.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, Колосс, 2004. – 456 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. Пособие для Вузов. – Уфа: изд-во «Гилем», 2002. – 672 с.
4. Смоликов М.Д., Шкуренко В.А., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белопухов Е.А., Зайковский В.И., Белый А.С. Изомеризация n-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃./М.Д. Смоликов, В.А. Шкуренко, С.С. Яблокова, Д.И. Кирьянов, Е.А. Белопухов, В.И. Зайковский, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – №2 – С.51-58.
5. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
6. Бурсиан, Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н.Р. Бурсиан. – Ленинград: Химия, 1985. – 192 с.
7. Петров. А.А. Химия алканов / А.А. Петров – М.: Наука. - 1974. – 243 с.
8. Жоров, Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
9. Ono, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes / Y. Ono // Catalysis Today. – 2003. – V. 81. – P. 3-16.
10. Brouwer, D. M. Electrophilic substitutions at alkanes and in alkylcarbonium Ions / D. M. Brouwer, H. Hogeveen // Progress in Physical Organic Chemistry. - V. 9. - 1972. - С. 179-240.
11. Ахметов, С.А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учеб. пособие / С.А. Ахметов [и др.] – М.: Химия, 2005. – 736 с.
12. Кузьмина, Р.И. Технология переработки нефти и газа / Р.И. Кузьмина, Е.В. Чудакова, Т.К. Ветрова, Б.А. Карпачев – Саратов: Изд-во Научная книга, 2010. – 254 с.