

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 катализаторе Pr/R-98

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы
направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Силаева Владимира Александровича

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

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность – часть единого народнохозяйственного комплекса, которая сосредотачивая в своем составе переработку нефти, сланцев, производство моторных топлив и продуктов нефтехимии различного ассортимента, относится к числу отраслей, оказывающих существенное влияние на технический прогресс и развитие производительных сил страны в целом.

В настоящее время нефть представляет собой основной источник энергии в большинстве стран мира. Путем переработки нефти можно получить авиационное, автомобильное, дизельное, реактивное, печное и котельное топлива, а также смазочные масла. Глубина переработки нефти является основным показателем уровня развития нефтеперерабатывающей промышленности.

Нефтяная отрасль – это одно из самых приоритетных направлений экономического развития страны. По добыче и экспорту природных углеводородов Россия является одним из мировых лидеров, чего, к сожалению, нельзя сказать про глубину переработки нефти. Этот факт не позволяет нашей продукции стать конкурентноспособной на мировом рынке. А по причине повсеместного создания новых экологических стандартов, а так же ужесточения старых, поднимается проблема увеличения производства моторных топлив соответствующих этим требованиям.

Каталитический риформинг, на данный момент, один из самых важных и массовых процессов нефтепереработки в России, а так же одно из приоритетных направлений развития нефтеперерабатывающей отрасли в целом. Данные процессы позволяют получать товарные высококачественные автомобильные топлива и ароматические углеводороды, преимущественно – бензол, толуол и параксиллол, являющиеся в свою очередь исходным сырьем для производства пластмасс, синтетических волокон, моющих средств и многих других ценных материалов. Роль нефтепереработки в производстве данных углеводородов возрастает из года в год.

Каталитический риформинг занимает одно из ключевых мест в технологической структуре современных нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля. Мощности процесса составляют 13% от мирового объема первичной переработки нефти. Несмотря на введение ограничений на содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах, катализаты риформинга остаются базовым их компонентом, и доля катализатов в бензиновых пулах в Европе и Азии достигает 50 %.

Каталитический риформинг включает в себя целый ряд различных по своему механизму реакций, которые позволяют качественно преобразовать групповой состав бензиновых фракций, улучшив их детонационную стойкость. Важнейшей задачей нефтеперерабатывающей промышленности является модернизация существующих установок риформинга, которых по нашей стране насчитывается более 50 штук, с целью увеличения объемов производства высокооктановых и экологически качественных товарных топлив.

Актуальными задачами дальнейшего развития процесса каталитического риформинга являются повышение селективности и стабильности катализаторов риформинга, адаптация процесса к изменению сырьевого пула, связанного с увеличением доли бензиновых фракций вторичного происхождения, отличающихся более высокой коксогенностью и трудностью риформирования по сравнению с прямогонным сырьем, а так же ужесточением экологических стандартов, предъявляемых к товарным топливам.

Целью работы является исследование активности катализатора R-98, промотированного празеодимом, в условиях превращения стабильного гидрогенизата (продукта процесса гидроочистки) фракции 100 - 180 °С, а так же изучение влияния параметров активации, эксперимента на направления превращения каталитического риформинга – дегидрирование нафтен, циклизация парафинов в нафтены, дегидроциклизация парафинов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: модифицирование промышленного катализатора R-98 методом нанесения на него редкоземельного металла празеодима, исследование

превращения фракции 100 - 180 °С на модифицированном катализаторе, изучение влияния параметров активации и проведения процесса.

Научная новизна заключается в выявлении направлений превращения углеводородов фракции 100 – 180 °С в зависимости от температуры проведения процесса (изомеризация при низких температурах, ароматизация – при высоких), исследовании превращения исходного гидроочищенного сырья на промышленной каталитической системе, промотированной празеодимом, и получении продукта с высоким содержанием соединений, имеющих высокую детонационную стойкость, таких как ароматические углеводороды и *i*-парафины. После исследования группового состава полученного продукта было зафиксировано высокое содержание ароматических соединений – 31,1 масс.% и содержание бензола – 5 масс.%. Ароматические соединения, в свою очередь, являются важным сырьем нефтехимической отрасли.

Практическая значимость представлена результатами исследований модифицированной каталитической системы R-98, благодаря которой оценена возможность использования исследуемого катализатора в промышленности. В связи с тем, что продукт процесса имеет высокое октановое число, а именно 93 пункта, полученный катализат можно использовать как целевое автомобильное топливо или его высокооктановую добавку.

Таким образом, исследуемая каталитическая система может быть использована как в нефтеперерабатывающей, так и в нефтехимической промышленности.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Каталитический риформинг широко используется для повышения детонационной стойкости бензинов и производства ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилолов). Важную роль риформинг играет в обеспечении водородсодержащим газом (ВСГ) процессов гидроочистки нефтяных продуктов, гидрокрекинга и изомеризации.

Интенсивное развитие автомобильного транспорта увеличивает масштабы сжигания нефтепродуктов, а в следствие и выбросы выхлопных газов в атмосферу. Во всем мире ужесточаются экологические стандарты, предъявляемые к моторным топливам, ограничивается содержание опасных и вредных веществ, образующихся в результате сгорания бензина. В соответствии с Евро-5, содержание ароматических соединений в товарном бензине не должно превышать 35 об.%, содержание бензола не более 1 масс.%, доля серы ограничена 10 мг/кг. По стандарту Евро-6, содержание бензола не должно превышать уже 0,8 масс.%, а ароматических соединений 24 об.%. Эта тенденция наглядно показывает позицию современного мира, рассматривая нефтеперерабатывающую промышленность как перспективную и требуемую модернизации отрасль. Получение качественных топлив, соответствующих новейшим экологическим стандартам, возможно, в первую очередь, методом разработки новых каталитических систем [1].

Каталитический риформинг является одним из основных процессов нефтепереработки, а его корни уходят в начало XX века. За время своего существования процесс прошел много этапов развития, связанных с изменением технологии, а так же с изменением свойств и состава применяемых катализаторов.

Мощности процесса каталитического риформинга в России составляют 9,3 % от суммарной мощности первичной переработки нефти, и она занимает второе место в мире, уступая по этому показателю только США. В компонентном составе бензинов содержание продуктов каталитического риформинга достигает почти 55%, следовательно, данный процесс занимает одно из первых мест в

производстве автомобильных бензинов с высокой детонационной стойкостью на российских предприятиях.

В процессе каталитического риформинга образуются следующие соединения:

—ароматические соединения за счёт протекания реакций дегидрирования циклогексана и его гомологов;

—соединения циклогексанового ряда за счёт изомеризации гомологов циклопентана и дальнейшей их ароматизацией;

—ароматические углеводороды за счёт реакций дегидроциклизации алканов.

Значительную роль играют нежелательные реакции гидрокрекинга в результате которых образуются низкомолекулярные углеводороды, а также образование кокса, формирующегося на поверхности катализатора, что приводит к снижению его активности [2].

В процессе каталитического риформинга в качестве сырья используют прягонные бензиновые фракции нефти, имеющие пределы выкипания от 100 до 180 °С и подвергшиеся предварительной подготовке. Также сырьем могут быть их смеси с бензинами вторичного происхождения.

Составом используемого в процессе каталитического риформинга сырья определяется его качество.

В зависимости от назначения варьируется и фракционный состав, который в свою очередь зависит от схемы переработки бензиновых фракций на нефтеперерабатывающих производствах, а также ресурсов сырья [3].

Предварительная подготовка сырья каталитического риформинга включает в себя ректификацию и гидроочистку на алюмоникельмолибденовых и алюмокобальтмолибденовых катализаторах, необходимую для удаления из сырья органических серо-, азот- и кислородсодержащих соединений (гетероатомных молекул). В результате процесса гидроочистки непредельные углеводороды насыщаются водородом, превращаясь в предельные (парафиновые) углеводороды, что является наиболее важным при использовании

в качестве сырья смесей с бензинами вторичных процессов. Далее очищенное сырье подвергают обезвоживанию для предотвращения удаления хлора из промотированного носителя.

Для производства компонента автомобильного бензина наиболее предпочтительно использовать сырье с началом кипения от 85 - 100 °С до 170 - 180 °С. В случае использования фракций, кипящих при температуре ниже 80 °С, происходит незначительная ароматизация, что в свою очередь способствуют увеличению газообразования [4].

Существуют следующие причины, по которым температура конца кипения сырья процесса каталитического риформинга не должна превышать 180 °С:

1) конец кипения риформатов на 10 - 25 °С превышает конец кипения сырья, в то же время конец кипения товарных автомобильных бензинов не должен превышать 185 - 195 °С для зимних и 195- 215 °С для летних сортов;

2) наличие в сырье фракций, кипящих при температуре выше 180 °С, приводит к интенсивному закоксовыванию катализатора, следовательно, к уменьшению его активности;

3) с повышением конца кипения увеличивается количество серосодержащих соединений в сырье в результате чего могут возникнуть трудности на этапе его очистки.

Таким образом, можно сделать вывод, что фракции бензина, перерабатываемые с целью получения бензина с высокой детонационной стойкостью, выкипают примерно в пределах 85 - 180 °С. В зависимости от технологической схемы, качества сырья и целевого направления процесса пределы могут изменяться [5-8].

В результате процесса каталитического риформинга образуются газы и жидкий продукт — катализат риформинга или риформат, который можно использовать как высокооктановый компонент автомобильных и авиационных бензинов или выделять из него ароматические углеводороды, а так же газы риформинга, которые подвергаются дальнейшему разделению. Полученный при

этом водород частично используют для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа в процессах гидроочистки исходного сырья, а также на установках гидрокрекинга и изомеризации. Кроме того, из газообразных продуктов, полученных в результате процесса каталитического риформинга выделяют сухой (C_1-C_2) и сжиженный (C_3-C_4) газы [9].

В результате реакций дегидрогенизации нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов наряду с производством жидких продуктов получают значительное количество водорода.

В промышленных процессах выход и состав ВСГ зависят от химического и фракционного состава сырья, используемого катализатора и условий протекания реакции.

К увеличению выхода водорода приводит повышение концентрации в исходном сырье нафтеновых углеводородов. Повышение температуры в реакторах установки ведет к неизбежному увеличению количества образующихся газов и снижению концентрации в газе водорода.

Образующийся ВСГ может быть применен для восполнения потерь циркулирующего ВСГ и гидроочистки исходного сырья, а также на других установках (установки гидрокрекинга, изомеризации) [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. В результате систематических исследований активности катализатора R-98 с нанесенным на него празеодимом показано, что с ростом температуры увеличивается выход продуктов крекинга до 61,3 % при 500 °С, уменьшаются выход алканов нормального и изостроения до 5,3 % и 14,1% соответственно при 500 °С.

2. Показано, что содержание ароматических углеводородов в продуктах превращения стабильного гидрогенизата фракции 100 – 180 °С на катализаторе Pr/R-98 при 500 °С меньше (31,1 мас.%), чем на цеолитсодержащем катализаторе Pt,Pr/ЦВМ (31,6 мас.%), однако, выше чем на исходном промышленном R-98 (28,2%). Данный результат получен в условиях проведения процесса без подачи ВСГ в систему.

3. Установлено, что продукт, полученный в результате превращения исходного сырья с октановым числом 58 пунктов, при температуре проведения процесса равной 500 °С на катализаторе Pr/R-98 имеет высокое октановое число равное 93 пунктам, что на пункт выше, чем продукт, полученный в результате превращения этого же сырья на исходном промышленном катализаторе риформинга. Катализат с такой детонационной стойкостью может быть применен в качестве автомобильного бензина или его компонента.

4. Показано, что исследуемая каталитическая система R-98, промотированная празеодимом, может быть использована не только в нефтеперерабатывающей промышленности (процессы изомеризации, низкотемпературного риформинга, каталитического крекинга), но и с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, олуол, и ксилолы), являющихся ценным нефтехимическим сырьем путем варьирования состава сырья применяемого в процессе.

5. Результаты работы представлены в МГУ им. М.В. Ломоносова на международных научных конференциях в 2018 и 2019 годах. Опубликовано 5 статей, 1 из которых в журнале, входящем в список ВАК, 4 в сборниках трудов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты/ Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001. –384с.
- 2 Пат. RU 2240340. Способ получения высокооктанового бензина/Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Ахметов Ф.А., Касьянов А.А., Соловьев А.С., Федоринов И.А. Заявка №2003120391/04 от 03.07.2003. Опубл. 20.11.2004
- 3 Усакова, Н.А. Нефтепереработка и нефтехимия/ Н.А. Усакова, Емельянов В.Е. 1999.№1.С. 14–16
- 4 Рябов, В.Д. Химия нефти и газа/ В.Д. Рябов. М.: ФОРУМ, 2009. – 336 с.
- 5 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. Уфа: Гилем, 2002. 676 с.
- 6 Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа/ Е.В. Смидович. М.: Химия, 1966.–Ч.2.386 с.
- 7 Маслинский, Г.Н. Каталитический риформинг бензинов/Г.Н. Маслинский, Р.Н. Шапиро. Л.:Химия, 1985. 244 с.
- 8 Крылов, В.А. Каталитический риформинг бензинов. Теория и практика/ В.А. Крылов. Litres, 2021. – 330 с.
- 9 Справочник нефтепереработчика: Справочник / под ред. Ластовкина Г.А., Радченко Е.Д., Рудина М.Г.. Л.:Издательство по требованию, 2012. 648с
- 10 Сулимов, А.Д. Каталитический риформинг бензинов/ А.Д. Сулимов. 2-е изд., М.: Химия, 1974. 152 с.
- 11 Гейтс, Б. Химия каталитических процессов/ Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. М.: Мир, 1981. 552 с.
- 12 Брагин, О.В. Превращение углеводородов на металлосодержащих катализаторах/ О.В. Брагин, А.Л. Либертман. М.: Химия, 1981. 264 с.