

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Превращение фракции 62-100°C в высокооктановые компоненты бензина
на модифицированном цеолите ZSM-5**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Давыдова Владислава Олеговича

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 2022

ВВЕДЕНИЕ. Актуальность работы. Топливная энергетика Российской Федерации находится в ситуационно новом этапе развития, когда внимание общества, государственных органов и независимых агентств сконцентрировано на разработке и внедрении технологий, позволяющих добиться максимального выхода светлых нефтепродуктов с умеренной нагрузкой на окружающую среду. Важным аспектом производства топлива является сочетание в нем оптимальных эксплуатационных характеристик, а также экологичности и экономичности.

В 2020 году производство топливных марок бензина АИ-95 и АИ-92 и дизтоплива сократилось из-за снижения переработки сырья без снижения мирового спроса [1]. Данное утверждение вызывает интерес международных авторских коллективов по разработке технологий, катализаторов и нанодобавок для повышения глубины переработки нефти и вывода светлых нефтепродуктов [2,3].

Выпуск высокооктановых бензинов требует комплексного подхода по решению задач содержания ароматических углеводородов, сокращения эксплуатационных и энергетических затрат, и разработка эффективных каталитических систем. Объектом исследования в последнее время стала лёгкая углеводородная фракция 62-100°C. Цеоформинг бензина газового стабильного позволяет получать широкий спектр ароматических углеводородов и соединений изомерного строения [4].

Цель работы. Изучение превращения модельной фракции 62-100°C на галлиевых, хромовых и циркониевых катализаторах для увеличения глубины переработки и выхода товарных светлых нефтепродуктов.

Для достижения этой цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Приготовление каталитических систем на основе цеолитного носителя ZSM-5 модифицированного недорогими металлами Cr, Ga, Zr.

2. Опробывание в качестве сырья каталитического превращения н-гексана, как основного компонента фракции 62-100°C, участвующего в процессе образования бензола и других ароматических углеводородов, на катализаторах 1% Cr/ZSM-5, 1% Ga/ZSM-5 на установке проточного типа и 1% Zr/ZSM-5 на установке высокого давления.

3. Исследование каталитической активности 1% Cr/ZSM-5 и 1% Ga/ZSM-5 в процессе превращения модельной фракции 62-100°C состоящей из н-гексана, н-гептана и циклогексана.

Работа выполнена на 62 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 10 рисунков, 35 таблиц, список литературных источников содержит 40 наименований. Магистерская работа содержит главы: «Литературный обзор», «Методика проведения лабораторных испытаний» и «Результаты исследований превращения сырья на гетерогенных катализаторах».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ. В первой главе «Литературный обзор» отмечено, что основными задачами нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли являются рациональное использование ресурсов, повышение глубины переработки нефти, обеспечение сырьем растущих потребностей нефтехимической промышленности, рациональное комбинирование и совмещение нескольких процессов в одном технологическом блоке, использование автоматизированных систем управления предприятием, улучшение качества нефтепродуктов (снижение содержания серы, повышение ОЧ бензинов, ЦЧ дизельных топлив, улучшение низкотемпературных свойств топлив и масел), улучшение экологических показателей работы нефтяного комплекса Гетерогенные катализаторы представляют собой, в большинстве случаев, твердотельный пористый носитель с нанесенными на него активными центрами.

Помимо увеличения количества процессов углубляющих переработку нефти необходимо доводить до соответствия требованиям качество нефтепродуктов. Согласно требованиям Таможенного и Европейского Союза,

содержание полициклических ароматических углеводородов в дизельных топливах не должно превышать 8% масс., а в бензине до 35% масс. Данное ограничение связано с высокой токсичностью и канцерогенной активностью ароматических углеводородов.

Во второй главе «Методика проведения лабораторных испытаний» проведена подготовка носителя ZSM-5 и приготовление каталитической системы методом пропитки.

Исследование каталитических систем проведено на установке проточного типа и установке высокого давления в инертной среде азота. Обработка результатов и обнаружение компонентов в газопродуктовой смеси проведено на хроматографах "Кристалл-2000" и "Кристалл-5000" с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик 2.6.

Третья глава «Результаты исследований превращения сырья на гетерогенных катализаторах».

В ходе работы для выполнения поставленных задач проведено каталитическое превращение н-гексана и модельной фракции 62-100°C произведено на установке проточного типа и установке «Риформинг» высокого давления на каталитических системах:

1. ZSM-5, модифицированные 1% Cr₂O₃, методом капиллярной пропитки в течение 7 дней. Проведено изучение влияния объемной скорости подачи сырья на превращение н-гексана. По результатам исследования превращения н-гексана, использована фракция 62-100°C в качестве сырья процесса.

2. ZSM-5, модифицированные 1% Ga₂O₃, методом капиллярной пропитки в течение 7 дней. Проведено изучение влияния объемной скорости подачи сырья на превращение н-гексана. По результатам исследования превращения н-гексана, использована фракция 62-100°C в качестве сырья процесса.

3. ZSM-5, модифицированные 1% ZrO_2 , методом капиллярной пропитки в течение 1 дня. Проведено исследование превращения н-гексана на установке высокого давления при $P=2,5$ атм в инертной среде.

ВЫВОДЫ.

1. Литературно-библиографических и патентный анализ показал основные направления изучения каталитических систем, содержащих Ga, Zr, Cr используемых в превращении лёгких фракций в высокооктановые компоненты топлив. Определен состав фракции 62-100°C и основные физико-химические свойства. На основе данных компонентного состава выявлены основные реакции, протекающие на катализаторах риформинга.

2. Проработана методика проведения экспериментов по пропитке носителя типа ЦВМ со структурой ZSM-5, каталитическому превращению на установке проточного типа и установке высокого давления и расчета систем на компьютерных моделирующих программ с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов.

3. Проведен цикл испытаний влияния объемной скорости подачи сырья при превращении основного компонента, влияющего на образование ароматических углеводородов, в частности бензола, на катализаторах 1% Cr/ZSM-5, 1% Ga/ZSM-5 и 1% Zr/ZSM-5. Общее содержание ароматических углеводородов не превышает 33,1 масс. %, что ниже требований действующего стандарта. Ведение процесса под давлением приводит к образованию ароматических углеводородов C_{8+} .

4. Изучено каталитическое превращение модельной фракции 62-100°C, состоящей из н-гексана, н-гептана и циклогексана. Увеличение выхода бензина с октановым числом 82,7 пункта на хромовом катализаторе и 87,2 пункта на галлиевом катализаторе составило ~50% от выхода исходной фракции 62-100°C. Газообразные продукты превращения могут быть направлены на газофракционирующую установку или использоваться в качестве топлива на собственные нужды.

5. Полученные результаты исследования отражены в 6 публикациях:

- Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О. Риформинг углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах в инертной среде // Теор. Основы хим. технологии. – Москва. – 2021. – С. 390-396.
- Давыдов В.О., Заикин М.А., Петров А.А., Родионова В.А., Кузьмина Р.И. Изучение влияния методов пропитки носителя на активность алюмохромового катализатора // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник» 2020. – С. 203-206. октябрь 2020 г.
- Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О. Селективное превращение н-гексана на модифицированном цеолитном катализаторе // Сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону. – 2021. – С. 388-391.
- Давыдов В.О., Заикин М.А., Родионова В.А., Кузьмина Р.И. Вовлечение бутановой фракции в прямогонный бензин // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник» 2021. – С. 277-279.
- Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О., Петров А.А., Гурковский В.Д. Превращение углеводородов нормального строения на цеолитном катализаторе // Химические проблемы современности. - Донецк. - 2020. - С. 354-357.
- Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Давыдов В.О. Изучение влияния модифицирующих добавок оксида хрома на каталитическую активность алюмосиликатного катализатора // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II научно-технической конференции. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 2020. – С. 23-24.

Автор выражает благодарность Кузьминой Раисе Ивановне, Заикину Михаилу Алексеевичу, Зенюкову Михаилу Александровичу, Паниной Татьяне Григорьевне и Мухиной Людмиле Павловне за практические навыки в области катализа и практическое понимание технологических процессов нефтепереработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1. Карпов, Н.В., Вахрамов, Н.Н., Дутлов, Э.В., Тихомиров, Д.Н., Дружинин, А.А., Низовцев, В.А., Рыбаков, Е.В., Бубнов, М.А., Гудкевич, И.В., Гриценко, А.И., Тарасов, А.В., Максимов, А.Л., Раткин, Л.С., Шарин, Е.А., Борисанов, Д.В. Оптимальные условия одновременного протекания реакций гидрирования ароматических углеводородов и изомеризации в процессе депарафинизации дизельного топлива / Н.В. Карпов, Н.Н. Вахрамов, Э.В. Дутлов, Д.Н. Тихомиров, А.А. Дружинин, В.А. Низовцев, Е.В. Рыбаков, М.А. Бубнов, И.В. Гудкевич, А.И. Гриценко, А.В. Тарасов, А.Л. Максимов, Л.С. Раткин, Е.А. Шарин, Д.В. Борисанов // Химия и технология топлив и масел – 2022. - №1. – С. 7-10.
2. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник для вузов / В. М. Потехин, В. В. Потехин. — Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2017. — 943 с.
3. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика: научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
4. Копаев, Д.И., Морозов, А.Ю., Каратун, О.Н. Облагораживание бензиновой фракции Астраханского газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / Д.И. Копаев, А.Ю. Морозов, О.Н. Каратун // Достижения науки и образования, 2020. – С. 5-10.