



## **ВВЕДЕНИЕ**

Целью работы является определение состава и свойств катализата при превращении н-гексана при атмосферном и повышенном давлении в интервале температур 400-500°C

Структура и объём. Бакалаврская работа изложена на 46 странице, состоит из введения, содержания с двумя разделами, одиннадцатью подразделами и выводом. Количество использованных списков литературы составляет 26. В тексте имеется 17 таблиц и 6 рисунков.

### **Основное содержание работы**

Назначением установки каталитического риформинга является получение высокооктановых бензинов, за счёт ароматических и разветвлённых изопарафиновых углеводородов и исключая образование нежелательных непредельных соединений, и водородосодержащего газа.

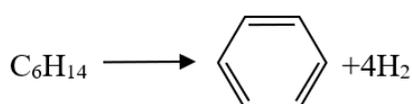
В качестве сырья риформинга обычно используются прямогонные бензиновые фракции. Также в качестве сырья могут использоваться бензины вторичных процессов — гидрокрекинга, термического крекинга и т.д., при условии их специальной подготовки. При получении высокооктанового компонента автомобильного бензина используются широкие фракции, выкипающие в пределах от 60-90°C до 180°C. Для предотвращения дезактивации катализатора в сырье ограничивается содержание серы (не более 0,00005÷0,0010% в зависимости от типа катализатора) и азота (не более 0,0001%). Бензин, полученный с установки каталитического риформинга, имеет октановое число по исследовательскому методу – 94, по моторному методу – 84.

Каталитический риформинг с целью получения высокооктанового компонента бензина проводится на полиметаллическом платиносодержащем катализаторе под давлением водорода.

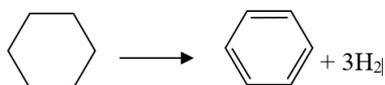
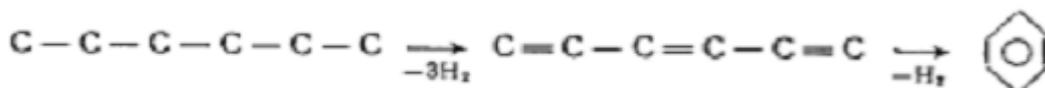
В основе технологического процесса каталитического риформинга лежат три типа реакций:

- 1) ароматизация сырья за счёт дегидроциклизации дегидроизомеризации алкилциклопентанов, дегидрирования циклогексанов;
- 2) изомеризация углеводородов;
- 3) гидрокрекинг.

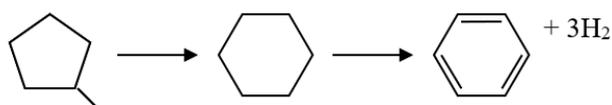
Дегидроциклизация – это одна из важнейших реакций, в ходе которой происходит превращение алкнов в арены.



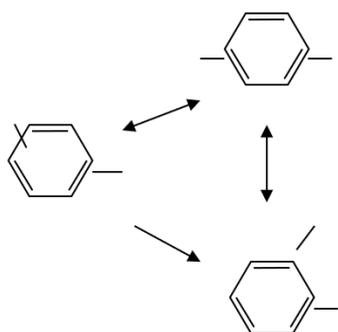
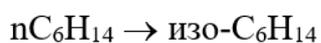
Дегидрирование:



Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов:



Изомеризация:

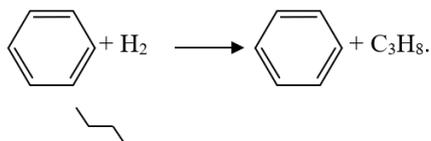


Существенную роль в процессе риформинга играют также реакции гидрокрекинга.

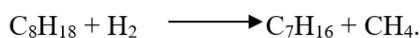
Гидрокрекинг сопровождается газообразованием, например:

1)  $C_8H_{18} + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_3H_8$ , что ухудшает селективность процесса.

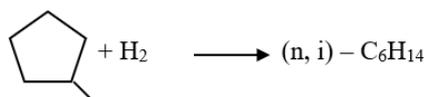
2)



В некоторых случаях заметное развитие в процессе риформинга получает реакция гидрогенолиза парафиновых углеводородов, приводящая, в отличие от гидрокрекинга, к преимущественному образованию газообразных углеводородов, особенно метана, например:



Протекают также реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и к превращению пятичленных нафтенов в парафины:



Температура на входе в реакторы является основным регулирующим параметром процесса и поддерживается в пределах  $480 \div 520^\circ C$ . При повышении температуры на входе в реакторы увеличивается жесткость процесса и ускоряются все основные реакции, однако, наиболее чувствительны к повышению температуры реакции гидрокрекинга. Повышение температуры ускоряет образование кокса на катализаторе,



На катализаторе Ni/ZSM-5 процесс проводился при температурах от 275 до 305 °С, давлении 4,0 МПа, объёмная скорость составила 4 ч<sup>-1</sup> в течение двух часов. В качестве сырья был выбран н-октан.

В результате проведённых опытов на катализаторе Ni/ZSM-5 было установлено, что основной реакцией является крекинг, так как олефины и углеводороды с числом атомов углерода выше 8 не было обнаружено. Основными полученными продуктами являются н-пентан, изопентан, н-бутан, изобутан и изогексан.

На катализаторе Ni/ЦВМ исследования проводились в проточной лабораторной установке при атмосферном давлении в диапазоне температур 350-550 °С с шагом 50 °С. Процесс превращения н-гексана осуществляли в инертной гелиевой среде.

На катализатор Ni/ЦВМ сравнительный анализ результатов превращения н-гексана в исследуемых цеолитных системах показал, что в цеолит ЦВМ н-гексан реагирует уже при 350°С и с высокой степенью (85%) при 550°С. Однако такая высокая степень превращения н-гексана связана с активностью этой гетерогенной системы в реакциях крекинга.

Модификация цеолита ЦВМ никелем немного увеличивает скорость превращения н-гексана (с 90,5% при 350 °С до 98,8% при 550 °С), в то время как выход легких углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>2</sub> значительно снижается.

На катализаторе Ni/Y процесс алкилирования проводится при следующих условиях: установка проточного типа, объём катализатора 10 см<sup>3</sup>, температура 480 °С, давление 2,0 МПа, мольное соотношение водород:толуол равно 10:1 и объёмная скорость 6 ч<sup>-1</sup>.

Процесс алкилирование идёт в сторону образования компонентов с числом углеродных атомов равных 8, в большей степени образуются 2,3,3 – триметилпентан, 2,3,4 – триметилпентан, 2,2,4 – триметилпентан. Данные

компоненты приводят к значительному повышению детонационной стойкости бензинов.

Степень конверсии бутиленов составляет 100%; выход алкилата на олефины 2.03 г/г бутиленов.

В качестве процесса ароматизации этана и пропана на катализаторе Pt/ZSM-5 использовалась установка проточного типа при температурах 400-600 °С, атмосферном давлении и объёмной скорости сырья 500 ч<sup>-1</sup>. Объём загруженного катализатора 3,0 см<sup>3</sup> с размером частиц 0,5-1,0 мм.

Содержанию платины в катализаторе равному 0,3% мас. и температуре 450 °С, конверсия пропана составляет 93%. Также ароматизирующая активность Pt-содержащих цеолитов никак не отличается от немодифицированного цеолита. При анализе продуктов реакции основным продуктом является метан и этан, селективность которых достигает при 550 °С более 70%.

Для исследования активности катализатора Pt/ЦВМ, были выбраны следующие параметры: лабораторная установка проточного типа при атмосферном давлении в инертной среде, температурный режим 300– 500°С. Скорость подачи сырья составляет 8 мл/ч, при 8 см<sup>3</sup> объема загруженного катализатора. Сырьём для проведения процесса был использован стабильный гидрогенизат – продукт процесса гидроочистки, основное сырьё процесса риформинг. В составе исходного компонента содержание ароматических соединений составляет 7 % мас., а парафинов 21 % мас.

При увеличении температуры наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов с 31,7 до 65,0 мас. % (выход H<sub>2</sub> увеличивается на 1,2 мас. %, CH<sub>4</sub> на 4,1 мас. %) на катализаторе Pt/ЦВМ. Это свидетельствует о том, что увеличивается вклад реакций гидрокрекинга.

Повышение температуры процесса приводит к уменьшению содержание в риформате парафинов изо- и нормального строения, а содержание

ароматических соединений, наоборот, увеличивается. Уменьшение доли продуктов изомеризации (с 35,2 до 26,7 мас. % на катализаторе Pt/ЦВМ) не влияет на значение октанового числа из-за того, что высокий выход ароматических соединений приводит к уравниванию. Содержание бензола при 400 °С составляет 0,8 % мас., а при других температурах содержание бензола превышает 1 % мас., что является не допустимым для современных бензиновых топлив.

Процесс алкилирования проводили на катализатор Pt/Y при следующих условиях: установка проточного типа, температура 60 °С, давление 17 атм, объёмная скорость подачи олефинов 1 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья использовалась бутан-бутиленовая фракция.

Модификация цеолитов типа Y платиной приводит к повышению октанового числа и суммарному количеству изооктанов в алкилате. Данный образец способен выдерживать многократные циклы регенерации, что является не малозначимым фактором. Кроме того, как видно из таблицы 8 содержание платины в составе цеолита позволяет получить фракцию C<sub>8</sub> более 25 % мас. В результате получается продукт с октановым числом 91-92 пункта.

Носитель оксид алюминия. Немаловажными является свойства оксида алюминия, его физические и химические характеристики. Он обладает амфотерностью, то есть в кислой среде он проявляет основные свойства, а в основной – кислотные. Это свойство позволяет наносить каталитически активные компоненты как в виде катионов, так и анионов, что в значительной степени расширяет возможности синтеза нанесенных катализаторов.

Процесс гидроизомеризации на катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводился при следующих условиях: установка проточно типа, температура 200-300°С, давление 3 МПа, в течени 2 часов. В качестве сырья использовалась фракция бензина АИ-80 с пределом выкипания 120 °С промышленного происхождения

с содержанием углеводородов ароматических – 42,85 % мас., н-парафиновых 11,90 % мас., изо-парафиновых+нафтеновых 45,25 % мас.

В ходе эксперимента катализатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает количество ароматических углеводородов и почти полностью удаляет бензол из состава бензина. Также при повышении температуры процесса происходит понижение содержания ароматических и н-парафиновых углеводородов.

Полученный продукт является экологически чистым автомобильным топливом, который удовлетворяет стандарту Евро-5.

Процесс превращения н-гексана на катализаторе  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  проводился при следующих условиях: температура 480°C, давление 0,35 МПа, объёмная скорость подачи сырья 8,4 ч<sup>-1</sup>. В качестве исходно сырья использовался н-гексан.

Основными направления превращения н-гексана – крекинг с образованием  $\text{C}_1$ -  $\text{C}_5$  углеводородов (15,5 % мас.) и образование веществ с атомом углерода от 6 и выше (63,1 % мас.). Также происходит смещение реакций в сторону ароматизации. Наибольшее количество полученных аренов наблюдается у веществ с составом атомов углерода равное 8, 9 и 10.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кузьмина Р.И. Каталитический риформинг углеводородов / Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Сидоров Г.М., Корякин В.А. – С.: Саратовский юридический институт МВД России, 2010. – 252 с.
2. Шехматова А.Д., Шайхутдинова Р.Р., Хаматшин А.Д., Валеева Г.М., Гатин Т.Р., Аксёнов К.Г., Столяров Д.П. Установка каталитического риформинга // Мирская наука: журнал. - 2020. - №8. – 41 с.
3. Технология переработки нефти. Первичная переработка нефти : учебники и учеб. пособия для студентов высших учебных заведений. В 2 ч. Ч. 1. / Под ред. Глаголевой О.Ф., Капустина В.М. – 1-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 2006. – 400 с.
4. Хатмуллина, Д. Д. Катализаторы риформинга // Молодой ученый: журнал. — 2014. — № 1. — С. 136-138.
5. Пат. 59053 Российская Федерация. Установка для каталитического риформинга бензиновых фракций. / Фалькевич Г.С., Барильчук М.В., Ростанин Н.Н., Иняева Г.В., Беляев А.Ю., Виленский Л.М., Ростанина Е.Д. - Заявка № 2009127405/22 от 31.07.2006; опубл. 10.12.2006, Бюл № 16.
6. Михайло М.Н. Металл-цеолитные катализаторы с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Михайло М.Н. – Москва, 2017. – 132 с.
7. Кузьмина, Р. И. Превращение углеводородов на никелевом катализаторе Ni/ЦВМ / Р. И. Кузьмина, М. Ю. Степанов // Современное общество: глобальные и региональные процессы : Материалы I международной научной конференции, Санкт-Петербург, 2017. – С. 22-23.
8. Ромаденкина С.Б. Превращение стабильного гидрогенизата на каталитических системах Pt/ЦВМ, Pr/ЦВМ / Ромаденкина С.Б. [и др.] // Известия Саратовского университета: журнал. – 2022. – № 4. – С. 398-404.