

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Получение моторного топлива в инертной среде на цеолитном
катализаторе Nd/ЦВМ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Ашихмина Егора Александровича

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 2023 год

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее перспективные процессы вторичной переработки нефти предполагают использование цеолитов в качестве катализаторов. Широкое применение цеолитов объясняется такими их преимуществами, как малая стоимость, долговечность и невосприимчивость к каталитическим ядам. Примером такого процесса является цеоформинг, который используется для производства высокооктановых компонентов бензина.

Необходимо отметить, что на состав конечных продуктов каталитической переработки углеводородов влияет не только состав исходного сырья, но и технологические параметры, применяемые в ходе процесса.

Таким образом, исследование влияния технологических параметров процесса цеоформинг при использовании различных углеводородов в качестве сырья, на выход, фракционный состав, значение октанового числа получаемых продуктов является крайне актуальной задачей.

Целью работы является определение оптимальных параметров (температура и давление) процесса получения моторного топлива на цеолитном катализаторе.

В данной работе было проведено исследование активности катализатора Nd/ЦВМ при различном давлении на лабораторной установке высокого давления проточного типа со стационарным слоем катализатора.

Было осуществлено 4 серии опытов. Все эксперименты проводили 1 час при температуре 400-500°C (шаг 50°C), при давлении 1-7 атм абс (шаг 2 атм) в среде азота, скорость подачи газа 2 л/ч, объем загруженного катализатора 8 см³. Активация катализатора Nd/ЦВМ проходила в течение 2 часов в токе воздуха при температуре 500°C.

Магистерская работа Ашихмина Егора Александровича на тему «Получение моторного топлива в инертной среде на цеолитном катализаторе

Nd/ЦВМ» представлена на 55 страницах, содержит 12 рисунков и 18 таблиц, и состоит из двух глав:

1 – Литературный обзор

2 – Практическая часть

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе магистерской работы осуществлен поиск литературных данных о способах получения альтернативных моторных топлив, структуре и физико-химических свойствах цеолитов, об активных центрах катализаторов и используемых катализаторах в промышленности.

Снижение содержания ароматических углеводородов (УВ) в бензинах стало тенденцией в связи с экологическими требованиями. Тем не менее, процесс риформинга остается определяющим для производства высокооктановых бензинов и установки риформинга занимают второе место в мире по объему производства. Изучение закономерностей процесса риформинга остается важным в настоящее время. Каталитический риформинг бензиновых фракций развивается по двум направлениям:

а) риформинг бензиновых фракций на Pt,Re/Y-Al₂O₃ или на Pt,Re Me/y-Al₂O₃ катализаторах в присутствии водородсодержащего газа при повышенных давлениях реакционной смеси в реакторах и повышенной температуре;

б) риформинг бензиновых фракций на цеолитных катализаторах, не содержащих на поверхности металлическую фазу из благородных металлов и в отсутствие водорода.

Развитие безводородного риформинга также проходило по двум направлениям: при атмосферном давлении и при повышенном до 3,0 МПа

Цеолиты — это алюмосиликаты, состоящие из [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻ тетраэдров, которые соединяются в своих вершинах, образуя трехмерную структуру с полостями и каналами. В этих полостях содержатся молекулы воды, металлы из групп I и II периодической таблицы Менделеева, ионы

аммония, гидрония, тетраалкиламмония, а также другие катионы, введенные в результате катионного обмена

В первой главе рассмотрены общие сведения о промышленных катализаторах и их регенерации.

Технология цеоформинга, включающая СВК-цеолитный катализатор, не содержащий благородных металлов, является относительно простой и высокоэкономичной, с низким уровнем потребления основных и вспомогательных материалов. Это позволяет устанавливать и эксплуатировать установки цеоформинга различной мощности на мини-заводах по производству моторного топлива в удаленных местах вблизи газоконденсатных и нефтяных месторождений, обеспечивая тем самым моторным топливом (бензином и дизельным топливом) эти регионы

Регенерация катализатора состоит из двух этапов: окислительной регенерации и оксихлорирования, которые служат для восстановления его каталитических свойств. Окислительная регенерация достигается путем выжигания кокса из катализатора и осуществляется с помощью технического азота, содержащего определенное количество кислорода при точно регулируемой температуре.

Хлор используется в качестве кислотного промотора в риформинге для повышения и регулирования кислотности среды. Концентрация хлора в катализаторе влияет на баланс кислотно-катализируемых реакций и, соответственно, влияет на производительность катализатора и степень коксования. Соответствующее содержание хлора в катализаторе позволяет достичь максимальной селективности в этом процессе.

Хлорирование и дехлорирование катализатора при воздействии водяного пара является равновесным процессом, поэтому концентрация хлора в катализаторе зависит как от хлористого водорода, так и от влажности.

Другим способом является осернение катализатора осуществляется при температуре 150—350°C, давлении 2 – 5 МПа при циркуляции ВСГ,

содержащего 0,5 – 5,0% по объему H_2S или соединений серы (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов) и легкосернистых нефтепродуктов. Примерное количество атомов S, удерживаемой катализаторами, составляет 0,5 на атом металла.

Во второй главе магистерской работы описан принцип работы установки высокого давления, на которой проводился процесс цеоформинг, и представлена ее принципиальная схема, а также показаны результаты анализа продуктов превращения н-гексана.

Опыты по превращению нормального гексана проводили на установке проточного типа в присутствии катализатора при различном давлении. Основной частью установки является реакторный блок, состоящий из реактора, электрической печи и системы обратных клапанов. Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 12 мм, максимальным объемом загружаемого катализатора 8.0 см³. Обогрев реактора обеспечивает однозонная электрическая печь, позволяющая поддерживать температуру по слою катализатора с погрешностью + 5°C: Реакторный блок снабжен контролирующей термопарой, расположенной в слое катализатора.

Регулирующую термопару можно установить в печи реактора, через специальное отверстие в верхней части реактора, или в термопарном кармане, расположенном в испарителе реактора.

Блок разделения продуктов состоит из прямоточного холодильника и сепаратора высокого давления.

После разделения продуктов, в сепараторе высокого давления, конденсат сливается через регулирующий клапан в приемник конденсата.

Газовые продукты выходят из сепаратора высокого давления через боковой штуцер, клапан запорный, редуктор обратного давления в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля.

ВЫВОДЫ

1. В результате превращения н-гексана на каталитической системе Nd/ЦВМ, составлены материальные балансы для процессов, проведенных при атмосферном и повышенных давлениях (3-7), в температурном интервале 400-500°C.
2. Наилучшая степень превращения наблюдается при 400°C и 1 атм, а также при 500°C и 7 атм и составляет 99,0%. Можно отметить, что во всем диапазоне температур и давлений степень превращения составляет не ниже 96%.
3. Установлено, что при температуре 450°C и давлении 7 атм наблюдаются оптимальные выходы ароматических соединений (59.1 масс. %), изо-парафинов (14.1 масс. %), и бензола (3.2 масс. %), величина октанового числа составляет 100.3 пунктов по исследовательскому методу и 94.9 пунктов по моторному методу.
4. По результатам работы опубликовано 5 статей в научных изданиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алтынов, А. А. Богданов, И. А., Киргина, М. В. Исследование влияния температуры процесса цеоформинг на состав получаемых продуктов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции им. профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых. Томск: ТПУ, 2019. – С. 335-336.
2. Мохамед Амин Абдулкадер Могалес. Безводородный риформинг бензиновых фракций на смеси высококремнеземных и алюмо-кобальт-молибденовых оксидных катализаторов с модификаторами: автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н. / Мохамед Амин Абдулкадер Могалес. – М., 2003. – 27с.
3. Кузьмина, Р.И. Каталитический риформинг углеводородов. / Р.И. Кузьмина. Саратов: СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.
4. Отечественные технологии безводородной переработки низкооктановых бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Л. М. Величкина // Химическая технология. – Т. 9, № 4. – 2008. – С.158-166.
5. Влияние температуры на процесс безводородного атмосферного риформинга колесников / С. И. Могалес, М. А. Никонов, В. И. Колесников И.М. // Химия и технология топлив и масел. – № 1-2 (516). – 2003. – С. 57-58.
6. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов / В. Г. Степанов, К. Г. Ионе // Химия и технология топлив и масел. – № 1 (499). – 2000. – С. 8-12.
7. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса «Цеоформинг» / В. Г. Степанов, К. Г. Ионе // Химия в интересах устойчивого развития. – Т. 13, № 6. – 2005. – С. 809-822.
8. Алтынов, А. А. Богданов, И. А., Киргина, М. В. Влияние технологических параметров процесса цеоформинг на углеводородный состав получаемых продуктов // Проблемы геологии и освоения недр: труды

XXIII Международного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К. И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К. В. Радугина. Томск: ТПУ, 2019. – Т. 2. – С. 314-315.

9. Модифицирование катализаторов для процесса каталитического риформинга низкого давления колесников / С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов, Д. М. Икорников и др. // Нефть, газ и бизнес. – № 1. – 2013. – С.66-67.

10. Характеристика дистиллятных фракций на установке цеоформинг / Ш. Ш. Абдулаева // Вопросы науки и образования. – № 2. – 2017. – С.50-52.

11. Пат. RU 2085279 С1. Реактор каталитических процессов с экзо- и эндотермическими эффектами / В. Н. Литвинов, С. Н. Хаджиев. Заявка № 93039632/25 от 09.08.1993. Оpubл. 27.07.1997.

12. Нетрадиционные пути получения моторных топлив и ценных химических продуктов из различных углеводородных фракций / Г. В. Ечевский // Оборудование, разработки, технологии. - № 1-3 (109-111). – 2016. – С.18-22.

13. Колесников И. М. Катализ в газонефтяной отрасли. / И. М. Колесников. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2013. – 486 с.

14. Рентабельное производство высокосортных высокооктановых бензинов из низкосортного углеводородного сырья и метанола / С. Э. Долинский // Газохимия. - № 10. – 2009. – С. 42-45.

15. Пат. RU 2794676 С1. Способ получения бензиновых фракций и ароматических углеводородов / В. Г. Степанов. Заявка № 2019125390 от 09.08.2019. Оpubл. 23.10.2019. Бюл. № 30.

16. Гуреев, А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. – М.: Химия, 2007. – 224 с.

17. Пат. RU 2788947 С1. Способ получения ароматических углеводородов из широкой фракции легких углеводородов в газовой фазе / К.

А. Овчинников, С. Е. Кузнецов, В. А. Головачев и др. Заявка № 2022113713 от 23.05.2022. Оpubл. 26.01.2023. Бюл. № 3.

18. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек; пер. А.Л. Клячко. – М.: Мир, 1976. – 781 с.

19. Применение цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического риформинга / Н. А. Ищук, Н. П. Коновалов, М. Ф. Минулин // Южно-Сибирский научный вестник. - № 2 (42). – 2022. – С. 31-35.

20. Сашкина К. А. Разработка методов синтеза и исследование физикохимических и каталитических свойств новых материалов на основе цеолитов и SiO₂ с иерархической системой пор: автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. / К. А. Сашкина. – Новосибирск, 2016. – 24 с.

21. Михайлов, С. А. Металл-цеолитные катализаторы с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды: автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. / С. А. Михайлов. – М., 2017. – 24 с.

22. Пат. RU 2619685 С2. Способ получения цеолитного материала / У. Мюллер, А. Н. Парвулеску, Д. Янг и др. Заявка № 2014136174 от 05.02.2013. Оpubл. 10.04.2017 Бюл. № 14.

23. Пат. RU 2752404 С1. Цеолит типа GIS / Т. Акаоги. Заявка № 2020125826 от 27.03.2019. Оpubл. 27.07.2021 Бюл. № 21.

24. Пат. RU 2740381 С1. Цеолит типа MWW и способ его получения / Е. Е. Князева, И. В. Добрякова, А. В. Шкуропатов. Заявка № 2019140428 от 09.12.2019. Оpubл. 13.01.2021 Бюл. № 2.

25. Цеолит MEL: синтез, свойства и перспективы применения в катализе / В. А. Воробкало, Е. Е. Князева, И. И. Иванова // Современные молекулярные сита. – Т. 3, № 1. – 2021. – С. 53-77.

26. Кинетика риформинга бензиновой фракции при атмосферном давлении / И. М. Колесников, Салиху Аюба, С. И. Колесников // Промышленный сервис. - № 2 (47). – 2013. – С. 2-6.

27. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе / Т. А. Муниров, А. Р. Давлетшин, Р. Р. Шириязданов // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. - № 5. – 2018. – С. 58-77.

28. Быков, Р. А., Быкова, В. В. Оценка термодинамической вероятности превращений углеводородов стабильного газового конденсата в процессе цеоформинг // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Томск: ТПУ, 2020. – Т. 2. – С. 276-277.

29. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // А. А. Алтынов, И. А. Богданов, Н. С. Белинская и др. // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. - № 2. – 2019. – С. 217-242.

30. Пат. RU 2289475 С1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / А. С. Белый. Заявка № 2005125704/04 от 12.08.2005. Оpubл. 20.10.2006. Бюл. № 35.

31. Брагин, О.В. Превращение углеводородов на металлосодержащих катализаторах / О. В. Брагин, А. Л. Либертман. М.: Химия, 1981. – 264 с.

32. Казанцева А. В. Получение бензола цеоформингом бензиновой фракции нефти // Сборник материалов X всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием "РОССИЯ МОЛОДАЯ". Кемерово: КузГТУ, 2018. – С. 53104.1-53104.2.

33. Пат. RU 2617684 С1. Цеолитный катализатор депарафинизации и способ депарафинизации / А. Б. Пономарев. Заявка № 2016125030 от 23.06.2016. Оpubл. 26.04.2017. Бюл. № 12.

34. Пат. RU 2176661 С2. Способ получения моторных топлив из нефти / Г. С. Фалькевич, Л. М. Виленский, Н. Н. Ростанин. Заявка № 2000101372/04 от 21.01.2000. Оpubл. 10.12.2001.

35. Суханов, В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. / В. П. Суханов. – М.: Химия, 1979. – 334с.
36. Занин, И. Г. Оптимизация процессов регенерации катализаторов риформинга, дегидрирования, гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров: автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н. / И. Г. Занин. – Томск, 2016. – 23с.
37. Лещик А. В. Моделирование реактора регенератора в процессе цеоформинг // Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. Г. Стромберга. – Томск, 2020. – С. 378.
38. Дюсембаева, А. А. Физико-химические аспекты моделирования риформинга с учетом дезактивации катализатора при разных уровнях агрегирования компонентов: автореф. дис. на соискание ученой степени к.х.н. / А. А. Дюсембаева. – Омск, 2007. – 135с.
39. Поздняков, С. М. Регенерация катализаторов риформинга в каскаде реакторов. Математическое моделирование процесса / С. М. Поздняков, Г. Н. Абаев. Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. – С. 12 – 15.
40. 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 политех. ун-та. – 2013. – Т. 322, № 4. – С. 35-37.
41. Семенкова, Е. С., Ахмад, М. Перспективы развития процесса каталитического риформинга / Сборник статей XX Международной научно-практической конференции. Инновационные научные исследования: теория, методология, практика. Пенза: Наука и Просвещение, 2019. – С. 57-59.
42. Пат. RU 2157728 С1. Способ регенерации катализатора риформинга на оксиде алюминия или на сульфированном оксиде алюминия /

Р. Н. Шапиро, Б. Б. Жарков. Заявка № 99120837/04 от 07.10.1999. Опубл. 20.10.2000.

43. Ластовкин, Г. А. Справочник нефтепереработчика / Г. А. Ластовкин, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудин. – Л.: Химия, 1986. – 649с.

44. Коренман, Я. И. Практикум по аналитической химии: Хроматографические методы анализа: учеб. пособие для вузов/ Я. И. Коренман. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад, 2000. – 335с.

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

46. Превращение стабильного гидrogenизата на каталитических системах Pt/ЦВМ, Pt/ЦВМ / Е. А. Ашихмин, И. В. Внуков, С. Б. Ромаденкина и др. // Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 398-404.