

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Каталитическое превращение n-гексана в экологически чистые
компоненты моторных топлив**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Манина Сергея Дмитриевича

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 2017

Введение

В последние годы состояние нефтепереработки в мире радикально изменилось. Одной из глобальных проблем современности является постоянный рост потребления углеводородных энергоносителей при ограниченности их запасов, а также катастрофическое загрязнение окружающей среды продуктами сгорания моторных топлив. В связи с этим перед человечеством стоит ряд первоочередных задач, касающихся энергетической и экологической безопасности. В первую очередь, это связано с более эффективным использованием традиционных энергоресурсов, поиском альтернативных источников углеводородного сырья, увеличением глубины переработки нефти (ГПН), а также разработкой современных экологичных и конкурентно способных технологий переработки углеводородов.

Современный экологический стандарт Евро-5 (стандарт на ввозимые автомобили в РФ действует с 2014 года, стандарт на топливо вводится в РФ с 2016 года) предъявляет повышенные требования к экологическим и эксплуатационным характеристикам топлив. В связи с этим остро стоит задача модернизации действующих нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) на выпуск автомобильных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов, обогащенных высокооктановыми изоалкановыми и алкилциклоалкановыми компонентами.

Кроме того, требует решения проблема утилизации и переработки легких углеводородов: попутных нефтяных газов (ПНГ) и нефтезаводских газов – широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ). Разработка технологий переработки низших углеводородов в экологически чистые высокооктановые компоненты топлив (изоалканы) и ценное сырье для нефтеорганического синтеза (арены и олефины) является высоко актуальной задачей с точки зрения развития технологий, экономически целесообразного расширения сырьевой базы и экологизации производства и топлива.

Актуальность рассматриваемых проблем нашла отражение в следующих нормативно правовых актах: «Энергетическая стратегия России на период до 2030 года» (утв. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г № 1715-р), «Государственная программа РФ «Энергоэффективность и развитие энергетики» (утв. Постановлением Правительства РФ от 15 апреля 2014 № 321).

Целью выпускной квалификационной работы является создание гетерогенной высококремнистой каталитической системы $\text{Bi}+\text{Cr}/\text{ZSM-5}+\text{V}/\text{ZSM-5}$, активной в превращении н-гексана для получения высокооктановых и экологически чистых компонентов моторных топлив.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать каталитическую активность катализаторов $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5 M-80}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5 M-80}$ и их каталитическую систему.
2. Исследовать превращение н-гексана на поверхности высококремнистых модифицированных (висмут+хром и ванадий) цеолитных систем ZSM-5 по отдельности и при их послойной загрузке.
3. Изучить зависимость глубины превращения, селективности по реакциям крекинга, изомеризации, ароматизации от температуры процесса, условий активации и условного времени контакта.

Бакалаврская работа Манина Сергея Дмитриевича «Каталитическое превращение н-гексана в экологически чистые компоненты моторных топлив» представлена на 41 странице и состоит из двух разделов

1. Литературный обзор
2. Экспериментальная часть

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе приведен анализ литературных данных, касающихся перспективных процессов, производящих экологически чистые компоненты

моторных топлив. Особое внимание было уделено процессам изомеризации и риформинга, их параметрам и каталитическим системам способствующим более полной конверсии сырья.

Процесс изомеризации основан на изменении структурного скелета углеводородов, превращая обычную линейную форму углеводородов в более разветвленную. Целью является производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов (изопентана и изогексана для обеспечения требуемого фракционного состава, повышения количества легких фракций), а также получение изобутана и изопентана – сырья для производства изопренового каучука. Сырьем процесса изомеризации служат низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к. - 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном парафины и нафтены C₅ и C₆ [1]. Основными параметрами процесса являются температура, давление, скорость подачи сырья и т.д, а также не маловажную роль играют сами катализаторы, так как в зависимости от используемого катализатора будет меняться механизм превращения сырья.

Основными реакциями в процессе риформинга считается дегидроциклизация углеводорода нормального строения, дегидроизомеризация пятичленных нафтендов, дегидрирование шестичленных нафтендов [2]. Сырьем процесса, как и процесса изомеризации служат бензиновые фракции н.к. - 60-62 °С, так как эти фракции обладают наиболее ценными углеводородами для проведения процесса. Критерии оказывающие наиболее сильное влияние на протекание процесса являются температура, давление, объемная скорость, состав сырья, а также соотношение водород сырье [3].

Во втором разделе бакалаврской работы приведены данные по проведению эксперимента: описание установки, методы расчета, анализ полученных результатов, характеристика катализаторов, а также результаты исследования.

Исследование химических превращений н-гексана на поверхности полиметаллических бифункциональных каталитических систем проводили на лабораторной установке проточного типа рисунок 1 в интервале температур 300-500 °С с шагом в 50 °С, при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа, с объемной скоростью подачи сырья 1 ч⁻¹.

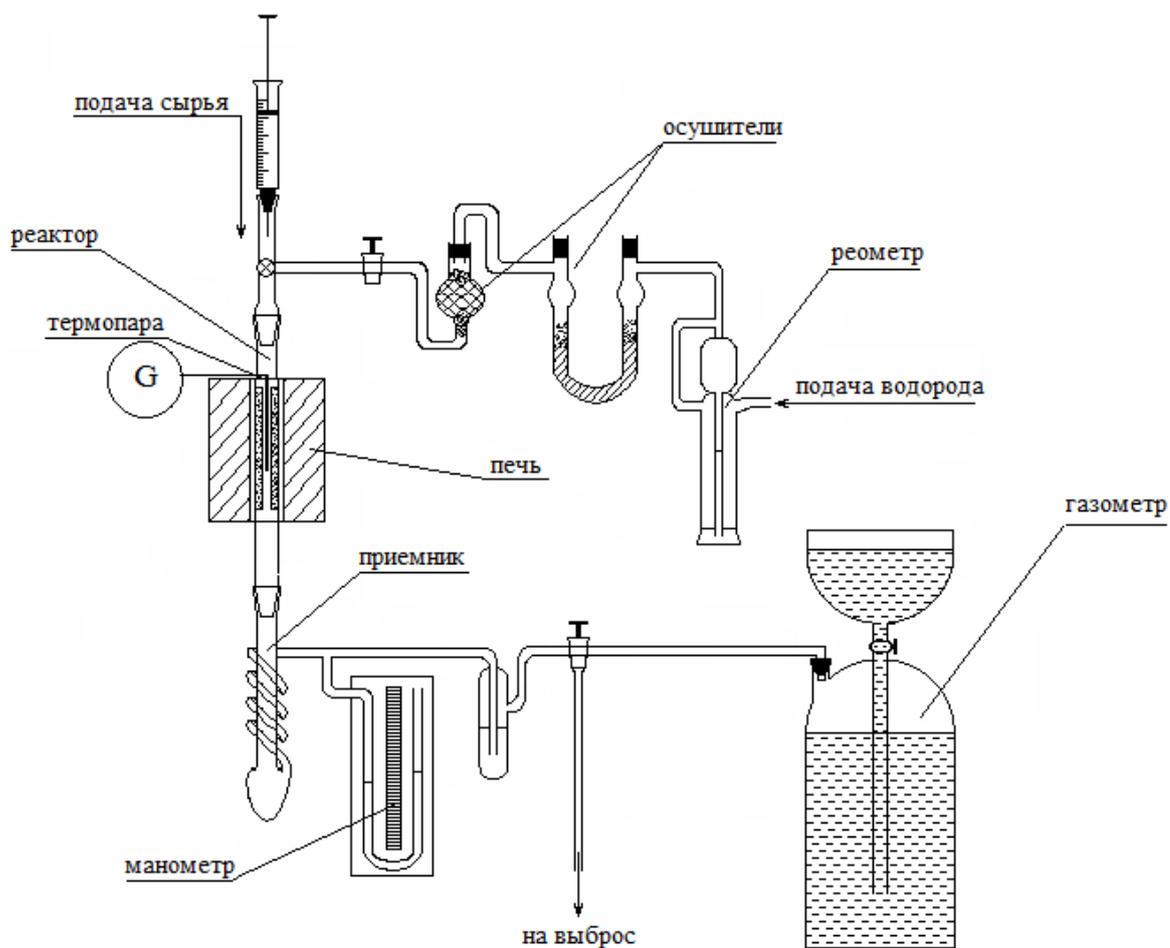


Рисунок 1. Схема лабораторной установки проточного типа.

Методику проведения эксперимента можно условно разделить на 3 части:

1. Подготовительная часть;
2. Эксперимент;
3. Анализ полученных продуктов.

Подготовительная часть включает в себя проверку целостности установки, проверка герметичности, подготовка сырья к проведению эксперимента.

В результате превращения н-гексана на исследованных катализаторах получают жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с числом углеродных атомов в углеродной цепи от C_5 до C_{15} и газообразные продукты, содержащие в своем составе водород и углеводородные газы C_1 - C_5 .

Анализ жидких продуктов проводился на хроматографе «Кристалл 5000» на капиллярной колонке DB-1 длиной 25 метров, диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной фазы используется силиконовый эластомер. Анализ осуществлялся с помощью пламенно-ионизационного детектора с линейным программированием температур от 35 °С до 250 °С, обсчет хроматограмм осуществлялся с помощью программы «Хроматек Аналитик».

Анализ газовых продуктов осуществлялся на хроматографе «Кристалл-2000М», с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационном детектором, углеводородная часть газа анализировалась на колонке Parapak Q длиной 3 метра, диаметром 3 мм, при программировании температуры от 30 °С до 180 °С. Не углеводородная часть на двух детекторах теплопроводности (ДТП -1, ДТП-2). Первая колонка 25 % I_2 на угле марки СКТ длина 5 метров, диаметр 3 мм. Вторая колонка молекулярные сита 5а длина 2 метра, диаметр 3 мм. Газ носитель гелий.

В ходе работы были исследованы такие катализаторы:

1. $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ с силикатным модулем 80 моль/моль.
2. $V_2O_5/ZSM-5$ с силикатным модулем 80 моль/моль.
3. Каталитическая система, представляющая собой послойную загрузку катализаторов $BiCr/ZSM-5$ и $V_2O_5/ZSM-5$.

Цеолит, с силикатным модулем $M=80$ моль/моль, модифицированный оксидами: 1,0% Cr_2O_3 , 2,0% Bi_2O_3 , который получен методом гидротермального синтеза в Центре трансфера технологий СО РАН (г.

Новосибирск). Несравненным преимуществом приготовления цеолитных систем методом гидротермального синтеза является возможность внедрения модифицирующих металлов на стадии формирования структуры цеолита. Данное обстоятельство, а также возможность получения цеолитов с определенным распределением пор, необходимых для ряда технологических процессов делает данный метод приготовления цеолитных систем наиболее оптимальным.

Второй катализатор, а именно $V_2O_5/ZSM-5$, используемый в ходе исследования был приготовлен методом пропитки цеолита водным раствором солью наносимого компонента. Несомненными преимуществами пропиточного способа является эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов, простота и доступность исходных веществ.

Выбор катализаторов для проведения лабораторных испытаний, обусловлен тем, что цеолитсодержащие катализаторы обладают пористой структурой и кислотными свойствами, необходимыми для протекания каталитических реакций [4]. Металлы (ванадий и хром), наносимые на поверхность цеолита, могут проявлять высокую активность в каталитических реакциях благодаря своему уникальному электронному строению и незаполненной d-орбитали. Данные элементы схожи по строению и могут выступать в роли металлических центров поверхности катализаторов в превращении n-гексана. d-элементы имеют переменную валентность, и для некоторых из них характерен «проскок» электрона – перемещение электрона с одного энергетического уровня на другой, как в случае с хромом. Валентными у данных элементов являются не только s-электроны внешнего энергетического уровня, но и d-электроны, с предшествующего уровня.

Результаты проведенных исследований были сверены с экологическими требованиями, предъявляемые к автомобильным бензинам, соответствующим стандарту Евро-4 и Евро-5 [5].

В результате исследования были получены следующие результаты, приведенные в таблицах 2.2 – 2.4

Таблица 2.2 – $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ в среде воздуха

Температура, °С	Конверсия, %	Селективность, %		
		Изомеризация	Крекинг	Дегидроциклизация
300	76,8	26,0	49,7	10,2
350	90,7	21,6	59,0	12,6
400	96,1	20,8	62,2	11,8
450	99,6	12,4	61,3	20,7
500	98,3	11,5	66,3	15,6

Как видно из таблицы зависимости выхода продукта (Таблица 2.2) Максимальная степень превращения н-гексана на $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ катализаторе достигается при температуре 450 °С и составляет 99,6%. При этом установлено рисунок 2.2, что с ростом температуры наблюдается увеличение газообразных продуктов, образующиеся в результате крекинга в следствии чего можно сделать вывод, что процесс превращения направлен в сторону образования продуктов каталитического крекинга, а также наблюдаются продукты изомеризации и дегидроциклизации максимальный выход которых 26,0 % масс. при 300 °С для продуктов изомеризации и 20,7 % масс. при 450 °С для продуктов ароматизации. Исходя из полученных данных можно говорить о соответствии полученных компонентов моторных топлив требованиям по содержанию ароматических углеводородов содержание которых не превышает заявленных 35 %.

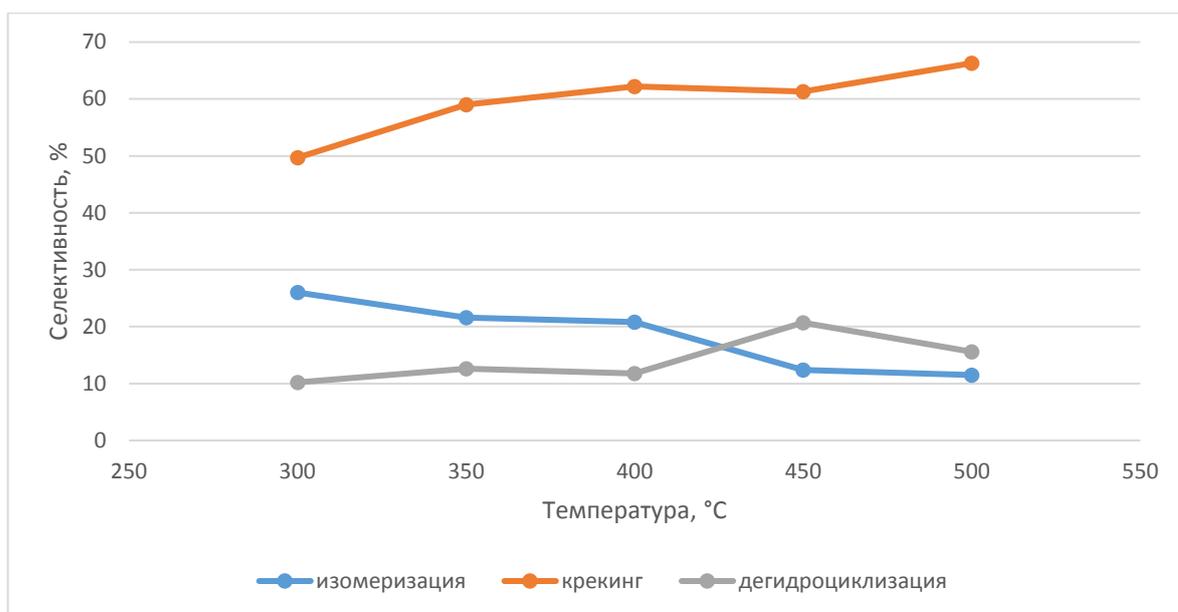


Рисунок 2.2 – Зависимость выхода продукта от температуры на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ в среде воздуха.

Таблица 2.3 – $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ в среде воздуха.

Температура, °C	Конверсия, %	Селективность, %		
		Изомеризация	Крекинг	Дегидроциклизация
300	44,7	19,1	40,2	13,3
350	54,8	22,7	42,3	13,5
400	60,4	15,1	51,3	16,2
450	81,2	15,3	55,9	18,5
500	85,2	14,0	56,5	16,5

Согласно представленным данным в таблице 2.3 максимальная степень превращения на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, составляет 85,2 % при 500 °C. На данном катализаторе, при температуре 350 °C, наблюдается максимальный выход продуктов изомерного строения, что составляет 22,7 % масс., при проведении эксперимента на более высоких температурах, наблюдается резкое понижение, что видно на рисунке 2.3 При этом выход крекинг продуктов довольно высок и при повышении температуры только растет. Также установлено, что количество ароматических углеводородов соответствует требованиям, представленным в таблице 2.1, при этом количество бензола полученного в ходе проведения эксперимента достигло

максимума при 450 °С и составляет 0,9 % масс., что также не превышает требуемых 1 %.

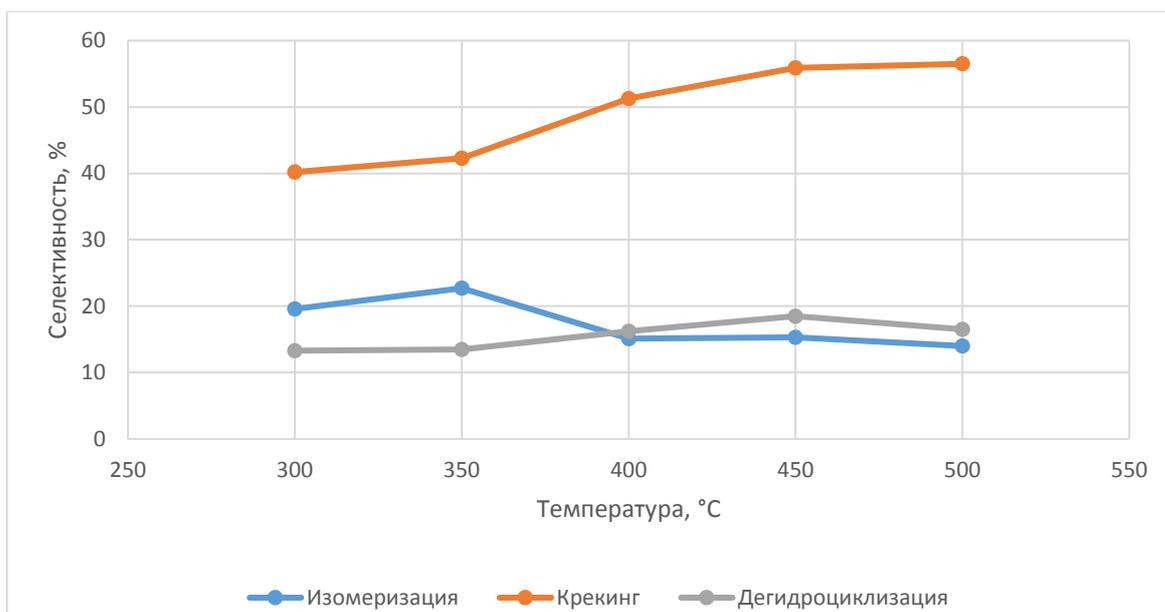


Рисунок 2.3 – Зависимость выхода продукта от температуры на $V_2O_5/ZSM-5$ в среде воздуха.

Таблица 2.4 – Каталитическая система послойной загрузки $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ и $V_2O_5/ZSM-5$ в среде воздуха.

Температура, °C	Конверсия, %	Селективность, %		
		Изомеризация	Крекинг	Дегидроциклизация
350	71,1	21,0	53,3	11,5
400	82,9	25,6	55,9	12,3
450	83,1	17,0	64,8	13,9
500	88,4	11,6	68,5	15,1

Один из перспективных способов создания эффективных каталитических систем процесса превращения углеводородов – приготовление каталитических систем с использованием эффекта синергизма. При использовании многофазных каталитических композиций возможна реализация принципа разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором. Наиболее простой способ получения таких систем – это механическое смешение двух или более

компонентов. В данной работе использовалась послойная загрузка катализаторов, разделенных слоем кварцевых кристаллов, изолирующим катализаторы друг от друга. В верхней части размещался $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, обеспечивающий более полное превращение исходного сырья и крекирование н-гексана. Ниже слоя кварца располагался катализатор $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, обеспечивающий превращение не прореагировавшего сырья и изомеризацию парафиновых углеводородов, полученных в результате реакции каталитического крекинга, проходящего на катализаторе $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. В результате данного превращения н-гексана, наблюдается увеличение степени превращения таблица 2.4, в сравнении с процессом на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, что составляет 88,4% масс., а также повышается температура максимального выхода продуктов изомеризации, по сравнению с превращением на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, но снижается само максимальное значение и составляет 25,6 % масс. при 400 °С. Максимальное количество ароматических углеводородов составляет 15,1 % при 500 °С, что соответствует требованиям предъявляемым к моторным топливам, однако количество бензола довольно высоко и составляет 3,1 %, что не соответствует заявленным 1 %.

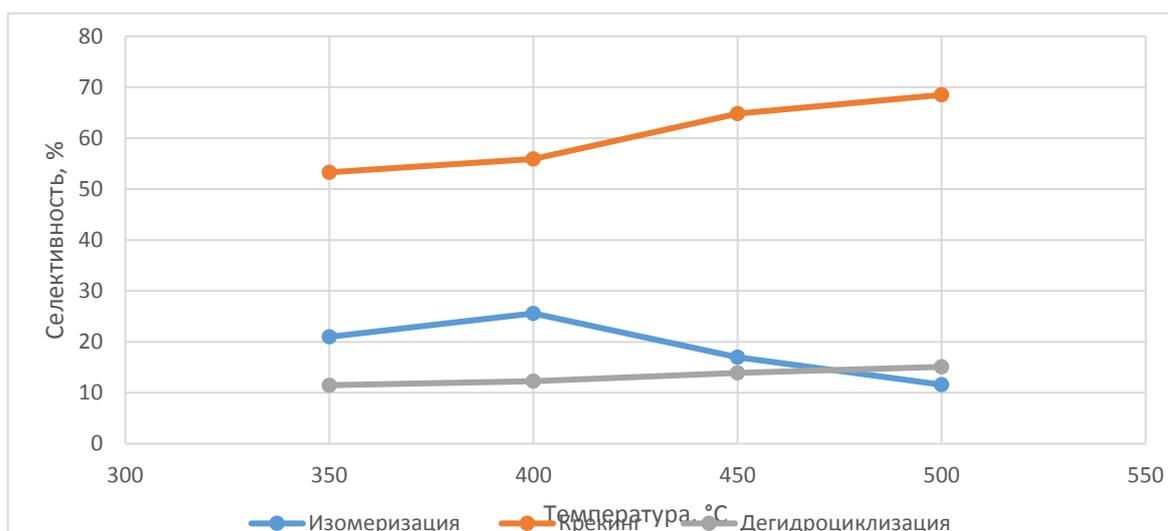


Рисунок 2.4 – Зависимость селективности от температуры на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ в среде воздуха.

Выводы

1. Проведены исследования превращения н-гексана на поверхности высококремнистых цеолитных систем модифицированных (висмутом, хромом и ванадием) в интервале температур 300 – 500 °С. Показано, что с ростом температуры повышается конверсия н-гексана и достигает 99,6 % на $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ при температуре 450 °С.

2. Проведенное исследование показало, что превращение н-гексана на катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ обособленно друг от друга, приводит в основном к крекингу исходного сырья, с высоким содержанием углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_4$, максимальное значение которых составляет 56,5 % масс. и 66,3 % масс. соответственно.

3. Показано, что послойная загрузка каталитических систем, промотированных V_2O_5 , Cr_2O_3 и Bi_2O_3 , приводит к более высокой конверсии исходного вещества 88,4 % по сравнению с загрузкой катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, а также повышается температура максимального выхода продуктов изомеризации, по сравнению с превращением на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, однако селективность по данному процессу снижается и составляет 25,6 % масс. при 400 °С.

4. Установлено, что все полученные компоненты соответствуют требованиям, предъявляемым к моторным топливам, и не превышают по содержанию ароматических углеводородов 35%. Однако, продукт, полученный при послойной загрузке, показал содержание бензола 3,1%, что не соответствует заявленным требованиям в 1,0 %.

5. Результаты работы опубликованы в статье и тезисах докладов. В материалах Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016», а также в Научном издании "Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)".

Список использованной литературы

1. Кузьмина Р. И. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов. Саратов: Издательство Саратовского университета, 2008. – 88 с.
2. Кондрашев Д.О., Каталитический риформинг с блоком межступенчатого разделения риформата: автореф. дис. канд. техн. наук / Д. О. Кондрашев. Уфа, 2007. 23 с.
3. Кузьмина Р. И. Каталитический риформинг углеводородов. – Саратов: СЮИ МВД России, 2010. – 252 с.
4. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. Н., Пилипенко А. В. Превращение углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах // Приоритетные направления развития науки и технологии. Тула, 2014. С. 51-54.
5. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. Москва: Стандартинформ, 2014. 15 с.