

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Превращение n-гексана на модифицированном цеолите типа ZSM-5

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы _____

направления 18.04.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности

Института химии

Горбуновой Марии Игоревны

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 2023

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Усовершенствование процесса получения высокооктановых компонентов для автомобильных топлив достигается синтезом новых каталитических систем, обладающих более высокими показателями каталитической активности и селективности, строительством новых установок и улучшением уже введенных в эксплуатацию, и регулированием технологических параметров процесса.

На основе проанализированных данных, определяющим направлением развития является создание катализаторов на основе наноразмерных цеолитов и микро-мезопористых материалов. Перспективы использования этих систем обусловлены следующими факторами: увеличением доступности активных кислотных центров и уменьшением диффузионных ограничений при транспорте молекул – участников реакции, которые приводят к увеличению эффективности цеолитного кристалла, а также сокращением диффузионного пути продуктов реакции, обеспечивающим высокую стабильность работы катализатора.

Доля отечественных разработок каталитических систем, используемых на российских нефтеперерабатывающих заводах, составляют меньше половины от общей загрузки, превалирует использование импортных катализаторов. В рамках импортозамещения актуальным направлением является создание новых катализаторов риформинга, которые не будут уступать зарубежным аналогам и обеспечивать высокую глубину превращения сырья.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение превращения н-гексана на цеолитных катализаторах, модифицированных платиной и цинком.

Для достижения обозначенной цели поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Приготовление каталитических систем на основе цеолитного носителя типа ZSM-5 ($x=41$), модифицированных добавлением 0,3 % Pt и Zn.

2. Исследование влияния порядка нанесения активных компонентов на цеолитный носитель типа ZSM-5 (M=41) на активность полученного катализатора.

3. Исследование каталитической активности биметаллических катализаторов на основе платины и цинка по сравнению с активностью монометаллических катализаторов процессе превращения н-гексана.

Работа выполнена на 56 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 8 рисунков, 27 таблиц, список литературных источников содержит 34 наименования, 4 приложения. Выпускная квалификационная 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» рассмотрены требования к сырью риформинга, химизм процесса и его основные параметры. Рассмотрены основные носители и каталитические системы и, которые используются в промышленности.

В качестве сырья процесса каталитического риформинга используют прямогонную бензиновую фракцию с начальной температурой кипения 100 °С и выкипающей до 180 °С. В составе фракции содержатся парафины, нафтены и арены. В результате химических превращений, которые претерпевают углеводороды бензиновой фракции, получают соединения с более высоким октановым числом. Целевыми реакциями процесса являются дегидрирование шестичленных нафтеновых углеводородов, дегидрирование пятичленных замещенных нафтенов с последующей изомеризацией и дегидроциклизация алканов нормального строения. Углеводороды ароматического ряда, образующиеся в ходе реакций данного типа, обеспечивают значительный прирост октанового числа. Параллельно протекают нежелательные реакции гидрогенолиза, коксообразования. Циклоалканы в процессе каталитического

риформинга участвуют в реакциях дегидрирования-гидрирования, гидрокрекинга и изомеризации. В процессе каталитического риформинга парафиновые углеводороды изомеризуются, дегдрируются с образованием олефиновых углеводородов, также участвуют в реакциях дегидроциклизации и расщепления. Арены, не имеющие алкильных заместителей, в условиях каталитического риформинга сохраняют устойчивость. Алкилзамещенные арены изомеризуются по положению заместителей, участвуют в реакциях деалкилирования и диспропорционирования. Ксилолы в основном изомеризуются по карбакатионному механизму с образованием смеси изомерных о-, м-, п-ксилолов и этилбензола.

На сегодняшний день наибольшее распространение в процессе каталитического риформинга получили бифункциональные катализаторы, обладающие кислотной функцией, и на металлических центрах которых проходят реакции гидрирования-дегидрирования углеводородов. Помимо платины, увеличению выхода ароматических соединений в процессе риформинга способствует промотирование оксида алюминия металлами Pd и Rd.

Известны полиметаллические катализаторы различного состава: Pt-Ir-Ge, Pt-Re-Ge, Pt-Re-Sn, Pt-Sn-Zr и Pt-Ir-Sn (в качестве носителя – γ -Al₂O₃). Активность, селективность и устойчивость подобных систем к накоплению кокса превосходит биметаллические катализаторы. Альтернативным путем служит замена благородного металла и создание катализаторов из металлов не платиновой группы. Промотирование катализатора может осуществляться добавлением металлов II-IV групп (Cd, Ga, In, редкоземельные элементы, Sn, Pb), проявляющих малую активность в процессе каталитического риформинга.

Активный оксид алюминия обладает достаточно высокой температурой плавления, превышающей 2000 °С, что при использовании его в рамках каталитического синтеза позволяет стабилизировать мелкие частицы наносимого металла. Гамма-оксид алюминия обладает развитой внутренней поверхностью (в зависимости от условий приготовления достигает ≈ 370 м²/г и

выше), таким образом, упрощается подвод молекул реагентов к активным центрам катализатора и дальнейшая десорбция продуктов реакции. Помимо активного оксида алюминия в качестве носителей катализатора применяют цеолиты. Причины распространения цеолитов при приготовлении катализаторов заключаются в их повышенной активности, высокой селективности, стабильности при работе в условиях высоких температур и устойчивости к каталитическим ядам. Состав кристаллов цеолита описывается общей формулой $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$ (n – валентность металла Me). Активное применение в нефтепереработке нашли высококремнистые синтетические цеолиты типа ZSM-5 и ZSM-11. Мольное соотношение оксидов кремния и алюминия в цеолитах типа ZSM сравнительно выше, чем в названных выше структурах и может варьироваться в пределах 10-100.

На протекание процесса каталитического риформинга большое влияние оказывают технологические параметры. От их выбора зависит химический состав и выход получаемых продуктов, и то, как быстро катализатор будет терять свою активность. Процесс протекает в интервале температур 470-540 °С. Для снижения роли нежелательных реакций следует ограничиваться температурой в 520 °С. В промышленности практикуют ведение процесса при давлениях, близких к атмосферному (в современных установках с периодической регенерацией катализатора параметр поддерживают в рамках 1,2-1,4 МПа) и ультранизких значениях (при непрерывной регенерации – 0,35 МПа). Оптимальной для проведения процесса является скорость подачи сырья от 1,5 до 2 ч⁻¹. Мольное соотношение ВСГ к сырью увеличивают для предотвращения дезактивации каталитических центров вследствие отложения кокса. В некоторых случаях для равномерного коксообразования соотношение «ВСГ:сырье» на входе в первый реактор составляет (3-5):1 моль/моль, на последней ступени реакторного блока – (9-12):1 моль/моль.

Нанесенные на цеолит благородные металлы (например, платина и рений) являются активными центрами, ускоряющими реакции

дегидрирования парафинов с образованием олефинов, соответственно, циклические алканы превращаются в циклические алкены, шестичленные нафтены при отщеплении водородов переходят в арены. На кислотных центрах цеолита углеводороды парафинового и олефинового ряда изомеризуются, происходит их циклизация и гидрокрекинг.

Во **второй** главе «Методика проведения лабораторных испытаний» проведено приготовление каталитических систем методом пропитки носителя раствором соли ацетата цинка или гексахлорплатиновой кислоты. Приготовление монометаллического катализатора осуществлялось после предварительного прокаливания цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 41, в муфельной печи при 500 °С. После производилась пропитка носителя раствором в фарфоровой чашечке в течение 24 часов. Для приготовления биметаллического катализатора пропитка проходила в две стадии, образец выдерживался в растворе в течение 24 часов. После пропитки раствор отделяли от носителя и использовали как пробу для анализа на фотоколориметре КФК-2. Концентрация нанесенного металлического Pt и Zn определялась по методу калибровочного графика зависимости $A=f(c)$ измерением оптической плотности светового потока, проходящего через растворитель в фотоколориметре. Для удаления остаточной влаги образец сушился при 150 °С в сушильном шкафу, затем при 500 °С в муфельной печи. Сформированные брикеты под воздействием пресс-штемпеля гидравлического пресса с выдержкой под нагрузкой 10 тонн и затем подвергались дроблению и просеиванию. Фракция полученного носителя соответствует 2-3 мм среднего номинального диаметра частиц шарообразной формы. Исследование полученных 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" с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик 2.6.

В третьей главе «Результаты исследований превращения сырья на гетерогенных катализаторах» приводятся результаты экспериментов.

В ходе работы проведено каталитическое превращение н-гексана на установке проточного типа на каталитических системах:

1. ZSM-5 без модифицирующих добавок ($x=41$). Проведено исследование превращения н-гексана в качестве сырья процесса.

2. ZSM-5, модифицированный 0,3% Pt, методом пропитки в течение 24 часов. Проведено изучение превращения н-гексана в качестве сырья процесса.

3. ZSM-5, модифицированный 0,3% Zn, методом пропитки в течение 24 часов. Проведено изучение превращения н-гексана в качестве сырья процесса.

4. ZSM-5, модифицированный последовательно 0,3% Zn и 0,3% Pt, методом многостадийной пропитки для каждой стадии в течение 24 часов. Проведено изучение превращения н-гексана в качестве сырья процесса

5. ZSM-5, модифицированный последовательно 0,3% Pt и 0,3% Zn, методом многостадийной пропитки для каждой стадии в течение 24 часов. Проведено изучение превращения н-гексана в качестве сырья процесса

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование превращения н-гексана на катализаторах ZSM-5, 0,3% Pt/ZSM-5, 0,3% Zn/ZSM-5 ($x=41$), 0,3% Pt+0,3% Zn/ZSM-5, и 0,3% Zn+0,3%Pt/ZSM-5 ($x=41$) при атмосферном давлении ($P = 1$ атм.) в интервале температур 480-520°C. Установлено, что степень превращения н-гексана увеличивается с ростом температуры на всех катализаторах, а селективность определяется составом активных центров катализатора.

2. Исследование влияния порядка нанесения модификатора (платина, цинк) на цеолит ZSM-5 ($x=41$), показало, что поверхностное расположение цинка на биметаллическом катализаторе сопровождается увеличением вклада реакций изомеризации (содержание изопарафинов в жидком продукте

составляет 17,75% на 0,3% Zn+0,3% Pt/ZSM-5 и 10,62% на 0,3% Pt+0,3% Zn/ZSM-5 при $T=520\text{ }^{\circ}\text{C}$) и крекинга (при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ $S_{\text{крекинг}}$ составляет 75,53%). Установлено, что реакции крекинга активнее протекают на катализаторе 0,3% Zn/ZSM-5 по сравнению с прочими исследованными образцами. Реакции дегидрирования и дегидроциклизации парафинов, приводящие к образованию ароматических углеводородов, интенсивнее протекают на биметаллическом катализаторе с поверхностной платиной (массовое содержание аренов в жидком продукте составляет 67,16% против 42,37% на Zn+Pt/ZSM-5 при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3. Установлено, что при проведении процесса риформинга н-гексана на поверхности биметаллического цеолитного катализатора (верхний слой представлен платиной) с ростом температуры наблюдается увеличение выхода аренов до 24,6 масс. %, и рост октанового числа до 93 пунктов по моторному и 105 по исследовательскому методам.

4. Выявлено, что катализатор состава 0,3% Pt+0,3% Zn/ZSM-5 обладает большей каталитической активностью (при $t = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм.}$ – $\alpha = 89,00\%$) при проведении процесса риформинга н-гексана, чем монометаллические катализаторы, что связано с протеканием реакций разного типа (дегидрирование, дегидроциклизация, изомеризация, крекинг) на активных центрах катализатора разной природы (кислотные или основные центры) и позволяет перераспределять вклад реакций в углеводородный состав и октановое число продукта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белый, А. С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А. С. Белый, Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов [и др.] // Нефть. Газ. Новации. – 2015. – № 8. – С. 36-41.
2. Октановое число смешения ароматических углеводородов в товарных бензинах / А. Ф. Ахметов, А. Р. Гайсина, А. В. Ганцев, Д. В. Ганцев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 105-107.
3. Сидоров, Г. М. Рациональное использование легких углеводородов / Г. М. Сидоров, А. В. Ганцев, К. И. Борисова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2022. – № 2. – С. 139-154.
4. Кирьянов, Д.И., Смоликов, М.Д., Голинский, Д.В., Белопухов, Е.А., и др. // Рос. хим. ж. 2018. Т.62. №1-2. С.12-23.
5. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе / Т. А. Муниров, А. Р. Давлетшин, Р. Р. Шириязданов [и др.] // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2018. – № 5. – С. 58-77.
6. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015, С. 254.
7. Родионова, Л. И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор) / Л. И. Родионова, Е. Е. Князева, С. В. Коннов, И. И. Иванова // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, № 3. – С. 333-349.
8. Винидиктова, М. В. Влияние состава сырья на эффективность оценки качества процесса каталитического риформинга методом математического моделирования / М. В. Винидиктова // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 03–07 апреля 2017 года /

Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Том 2. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – С. 300-301.

9. Технологический регламент установки каталитического риформирования бензинов с предварительной гидроочисткой ЛЧ-35-11/600.

10. Дюсембаева, А. А. Физико-химические аспекты моделирования риформинга с учетом дезактивации катализатора при разных уровнях агрегирования компонентов; дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Дюсембаева Айкен Амангельдыевна. ФГБОУ ВО Омский государственный технический университет – Омск, 2017. – 135 с.

11. Идрисов, А. Т. Проблемы процесса каталитического риформинга бензиновой фракции / А. Т. Идрисов, М. Ж. Алмагамбетова // Инновационный потенциал развития науки в современном мире : Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Уфа, 31 октября 2019 года. Том Часть 1. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-издательский центр "Вестник науки", 2019. – С. 23-32.

12. Кинетика каталитического риформинга бензина / Р. З. Зайнуллин, К. Ф. Коледина, А. Ф. Ахметов, И. М. Губайдуллин // Кинетика и катализ. – 2017. – Т. 58, № 3. – С. 292-303.

13. Сейтенова, Г. Ж. Основы нефтепереработки : учебное пособие / Г. Ж. Сейтенова. Павлодар : Кереку, 2014. - 188 с.

14. Заботин, Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти : Учебное пособие. — Самара: "СамГТУ", 2014. — 332 с.

15. Георгиева, Э. Ю., Михайлова, М.Д. Анализ эксплуатационных характеристик катализаторов риформинга / Э. Ю. Георгиева, М. Д. Михайлова, А. В. Мартынова, В. В. Шишкин // Инновационные научные исследования: теория, методология, практика: сборник статей XVII Международной научно-практической конференции : в 2 ч., Пенза, 27 мая 2019 года. Том Часть 1. – Пенза: "Наука и Просвещение" (ИП Гуляев Г.Ю.), 2019. – С. 189-191.

16. Пат. RU 2 582 343C1 Российская федерация. Катализаторы риформинга с отрегулированной кислотностью для достижения максимального выхода ароматических соединений / М. Сербан, К. Костелло, М. Лапински. – Заявка 2014143444/04, 2013.03.18; опубл. 27.04.2016. – 22 с.
17. Трегубенко, В. Ю. Триметаллические катализаторы риформинга Pt–Sn–Zr/ γ -Al₂O₃ / В. Ю. Трегубенко, К. В. Веретельников, А. С. Белый // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 618-623.
18. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа : Гилем, 2002 – С. 528–553.
19. Белый, А. С. Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства / А. С. Белый, М. Д. Смоликов, Д. И. Кирьянов [и др.] // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2020. – № 3(99). – С. 38-42.
20. Ruan H.D., Frost R.L., Klopogge, J.T., Duong, L. Far-infrared spectroscopy of alumina phases. SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002. 58(2): p. 265-272.
21. Zahir, M.H., Nagano, T., Rahman, M.M., Alhooshani, K., Chowdhury S., Aziz, MA. Microstructural investigations of tubular α -Al₂O₃-supported γ -Al₂O₃ membranes and their hydrothermal improvement. Journal of the European Ceramic Society, 2017. 37(7): p. 2637-2647.
22. Son, S. First-Principles Study on the Electronic Structure of Bulk and Single-Layer Boehmite / S. Son, D. Kim, S. Na-Phattalung, J. Ihm // NANO. – 2018. – V.13. - № 12. - № article 1850138. – doi:10.1142/S1793292018501382
23. Choi, J. Synthesis of mesoporous spherical gamma-Al₂O₃ particles with varying porosity by spray pyrolysis of commercial boehmite / J. Choi, K.S. Yoo, S.D. Kim, H.K. Park, C.W. Nam, J. Kim // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2017. – V.56. – P.151-156. – doi: 10.1016/j.jiec.2017.007
24. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов //Методическое пособие. Курс лекций. Новосибирск: РИО ИК СО РАН, 2010. - 281 с.

25. Хомяков, И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 - Нефтехимия / Хомяков Иван Сергеевич. Национальный исследовательский Томский политехнический университет – Томск, 2014. – 135 с.

26. Пат. RU 2 458 103C1 Российская федерация. Носитель катализатора для риформинга бензиновых фракций и способ его приготовления / Б.В. Красий, Е. Г. Козлова, И. И. Сорокин, В. Б. Марышев, Т. С. Кустова. – Заявка 2011121627/04, от 27.05.2011; опубл. 10.08.2011. – 8 с.

27. Monsieur, J. Synthesis of hybrid catalysts from HZSM-5 and γ -Al₂O₃: Evaluation of the state of the art and development of new methods / J. Monsieur, M. Sabbe // Universiteit Gent. – 2020. – 110 P.

28. Бычков, В. Е. Производство бензольных углеводородов: история и перспективы развития / В. Е. Бычков, О. А. Полях // Сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых с международным участием "Россия молодая": Конференция проходит при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Кемерово, 18–21 апреля 2017 года / Ответственный редактор Костюк Светлана Георгиевна. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2017. – С. 62002.