

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный
технический университет»

На правах рукописи

Бескровная Валерия Анатольевна

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ
НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Кафедра «Материаловедение и технология новых материалов»
Направление 22.04.01 – «Материаловедение и технологии новых
материалов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание академической степени магистра

2016 г.



Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технологии новых материалов» Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Петров В.В.

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет

Рецензент: специалист по контролю за проектно – изыскательскими работами
ООО «РН – КНПЗ»

Кулик А.А.

Защита состоится «29» июня 2016 г. в 12 часов на заседании государственной аттестационной комиссии в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, КнАГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться на кафедре «Материаловедение и технологии новых материалов» КнАГТУ.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. На сегодняшний день процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Актуальность установок изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничения по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола.

Установки изомеризации позволяют получить топливо с характеристиками, отвечающими жестким стандартам ЕВРО-4 и ЕВРО-5. Интенсивное наращивание мощностей процесса изомеризации осуществляется за счет реконструкции существующих и строительства новых установок. Одновременно проводятся модернизация и интенсификация действующих установок изомеризации под процессы с рециркуляцией непревращенных нормальных парафинов.

Сырьём изомеризации являются легкие бензиновые фракции с концом кипения от 62 °С до 85 °С. Повышение октанового числа достигается за счёт увеличения доли изопарафинов. Процесс осуществляется, как правило, в одном или двух реакторах при температуре, в зависимости от применяемой технологии, от 110 °С до 380 °С и давлении до 35 атм.

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая прямогонная бензиновая фракция, состоящая главным образом из углеводородов C_5-C_6 в основном нормального или слаборазветвленного строения, что обуславливает невысокое октановое число. Для повышения октанового числа фракцию подвергают процессу изомеризации.

Изомеризация – процесс, значительно увеличивающий октановое число легких бензиновых фракций. В сочетании с другими процессами он также позволяет производить товарный бензин с пониженным содержанием бензола и серы.

Модернизация реакторного оборудования, использование высокоэффективных катализаторов и оптимизация режимных параметров установок являются важными составляющими для повышения эффективности процесса изомеризации.

Целью работы является изомеризация бензиновой фракции на цеолит-содержащих катализаторах.

Основными задачами исследовательской работы являлось:

- выявить возможность протекания реакции крекинга и дециклизации углеводородного сырья;
- изучить образец исследуемого катализатора и определить степень его каталитической активности в отношении реакции гидрирования бензола;
- разработать методику проведения реакции изомеризации на базе установки высокого давления;
- определить степень изомеризирующей активности в отношении н.к. – 85 °С;
- подобрать интервал температур, в которых катализатор обладает изомеризирующей способностью в отношении углеводородов гептанового ряда;
- выявить возможность катализа реакции циклизации алканов нормального строения.

Объектом исследования является бензиновая фракция и образец катализатора с содержанием модернита в Н – форме 75 % мас. и платины 0,3 % мас.

Научная новизна работы:

- проведенный анализ продуктов реакции изомеризации в атмосфере водорода показал, что при температурах свыше 300 °С наблюдается протекание крекинга, дециклизации и изомеризации;
- в области низких температур (240 – 300 °С) преобладают реакции циклизации алканов нормального строения.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных экспериментальных данных в процессе изомериза-

ции бензиновой фракции на цеолитсодержащих катализаторах. Разработанный катализатор может быть использован в нефтеперерабатывающей промышленности для реформулирования прямогонных бензиновых фракций с целью облагораживания ее высокооктановыми компонентами.

Личный вклад:

- собраны и проанализированы литературные данные;
- выполнена экспериментальная часть работы (проведение хроматографического анализа и процесса изомеризации на цеолитсодержащем катализаторе);
- осуществлен анализ полученных результатов, сформулированы выводы, выносимые на защиту.

Достоверность результатов обеспечивается применением унифицированных методик проведения эксперимента на современном оборудовании, которое проходит регулярную проверку на соответствие всем нормам и стандартам, а так же подтверждается литературными данными.

Структура и объём работы. Магистерская работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованных источников. Работа изложена на ___ страницах машинописного текста, содержит ___ таблиц, ___ рисунков и список использованных источников из ___ наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, задачи, новизна и объект исследования, раскрыты практическая значимость, апробация результатов.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор, посвященный проблеме изомеризации бензиновой фракции на цеолитсодержащих катализаторах. Обобщены литературные данные о назначении процесса изомеризации и хроматографического анализа.

Приведены сведения о современных технологиях процесса изомеризации на различных катализаторах. Изучены причины специфических свойств катализаторов и механизмы реакций, протекающие на цеолитах. Проанализированы возможные реакции изомеризации углеводородов и описан испытуемый объект – цеолитный катализатор (модернит в H – форме).

Во **второй главе** описан процесс метода хроматографического анализа, процесс изомеризации. Приведено описание экспериментальной установки и параметров процесса изомеризации цеолитного катализатора.

Экспериментальные исследования процесса изомеризации бензиновой фракции проводились в лабораторных условиях на лабораторной установке высокого давления.

Приведены методики по определению индивидуального углеродного состава и принцип работы газового хроматографа GC 2010 Plus. Определены физические характеристики образца катализатора с помощью анализатора удельной площади поверхности «TriStar II 3020» и приведен принцип работы анализатора. Методика определения содержания серы в сырье проводилась на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре, приведен принцип работы спектрометра.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса изомеризации бензиновой фракции.

Исходным сырьем для изучения процесса изомеризации служила фракция н.к. – 85 °С, которую выделили из фракции н.к. – 100 °С – продукт атмо-

сферной перегонки западносибирской нефти. Фракционный состав прямогонной бензиновой фракции н.к. – 100 °С, получен по стандартной методике ГОСТ 2177 – 99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава [8]. Результаты представлены на рисунке 3.1.

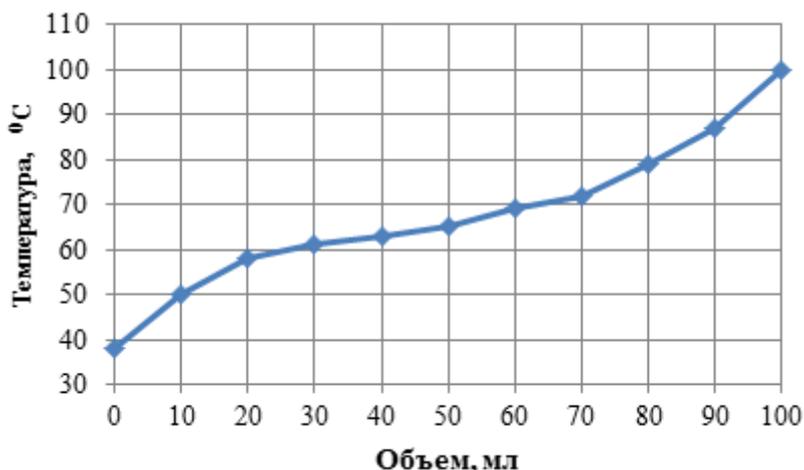


Рисунок 3.1 – Фракционный состав н.к. – 100 °С по ГОСТ 2177 – 99

Как видно из рисунка 3.1. фракция н.к. – 85 °С составляет 85 % фракции н.к. – 100 °С. Индивидуальный углеводородный состав сырья н.к. – 85 °С исследовался согласно стандартной методике [9] на газовом хроматографе фирмы Shimadzu, модель «GC-2010 Plus». Данные по углеводородному составу приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Данные хроматографического анализа продуктов и сырья процесса

Время выхода, мин	Компонент	Температура, °С							Сырьё
		240	260	280	300	320	340	360	
3,923	Пропан	0,18	0,25	0,25	0,61	2,59	8,30	9,68	—
4,214	Изобутан	0,19	0,45	0,54	0,64	3,06	8,60	8,94	—
4,464	н-Бутан	0,76	0,95	0,46	0,59	1,46	3,17	3,81	0,58
4,476	2,2-Диметилпропан	-	-	-	-	0,34	0,38	0,62	—
5,384	Изопентан	4,43	4,49	4,40	4,32	5,84	6,31	7,62	6,45
5,88	н-Пентан	11,0	10,9	10,1	9,26	9,32	6,91	6,70	14,4
6,813	2,2 - Диметилбутан	0,50	0,63	0,68	0,96	1,54	2,46	3,28	0,46
7,824	Циклопентан	6,17	6,56	6,69	6,76	6,99	3,19	-	6,34
7,871	2,3-Диметилбутан	-	-	-	.	.	3,40	6,41	—

Продолжение таблицы 3.1									
Время выхода, мин	Компонент	240	260	280	300	320	340	360	Сырьё
8,036	2-Метилпентан	15,2	14,6	14,7	14,8	14,6	14,4	15,1	15,0
8,67	3-Метилпентан	8,99	8,98	9,32	9,63	9,83	10,1	11,0	8,48
9,578	н-Гексан	20,2	19,3	18,8	18,2	17,2	13,1	13,0	18,9
11,282	Метилциклопентан	13,5	14,0	14,4	14,9	12,7	9,97	7,13	12,8
11,512	2,4-Диметилпентан	-	0,27	0,33	0,28	-	-	-	—
13,19	Бензол	1,67	0,32	0,02	-	-	-	-	1,80
13,961	Циклогексан	3,78	4,38	4,44	3,94	2,90	1,90	1,26	3,23
14,87	2-Метилгексан	0,88	0,91	1,09	1,11	0,68	0,44	0,24	0,72
15,046	3-Метилгексан	0,36	0,35	0,36	0,41	-	-	-	0,31
15,311	2,3-Диметилпентан	-	0,29	0,46	0,48	0,45	0,42	0,31	—
15,818	1,1-Диметилциклопентан	1,23	1,16	1,36	1,37	1,10	0,69	0,42	1,05
16,536	транс-1,2-Диметилциклопентан	0,67	0,78	0,89	1,01	0,84	0,66	0,53	0,59
16,858	цис-1,3-Диметилциклопентан	0,65	0,74	0,86	0,98	0,83	0,67	0,54	0,56
17,196	транс-1,3-Диметилциклопентан	1,29	1,25	1,36	1,47	1,27	0,95	0,73	1,16
18,979	н-Гептан	2,87	2,49	2,40	2,31	1,84	0,66	0,37	2,49
21,864	Метилциклогексан + 1,2- диметилциклопентан	3,66	3,89	3,91	3,92	2,90	1,95	1,36	3,06
23,958	Этилциклопентан	0,43	0,45	0,63	0,64	0,56	0,46	0,36	0,38
28,795	2,3,4-Триметил пентан	1,14	1,12	1,05	0,93	0,75	0,52	0,24	1,05
33,706	1, цис-2, транс-4- триметилциклопентан+1, цис-2, цис-4-триметилциклопентан		0,28	0,31	0,34	0,34	0,27	0,23	
Итого		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Исследование каталитической активности катализатора содержащего модерниит в Н – форме и платину при различных температурах представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Выход продуктов изомеризации в изучаемом каталитическом процессе

Продукт	Режим						
	240	260	280	300	320	340	360
УВГ, % мас.	1,1	1,7	1,8	1,9	6,6	19,7	21,7
Катализат, % мас.	98,9	98,3	98,2	98,1	93,4	80,3	78,3
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Содержание общей серы в сырье определялось на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «NEXCG» фирмы RIGACU Co

[10] и во фракции н.к. – 85 °С составляло 1,69 ppm.

Перед испытаниями на каталитической установке катализатор предварительно прокаливается в токе осушенного воздуха и азота для удаления сорбированной влаги и других веществ, затем образец катализатора подвергался восстановлению в среде водорода, а по окончании восстановления – осернению для подавления его гидрокрекирующих свойств [11]. По завершении осернения установка выводилась на рабочий режим со следующими параметрами:

- давление водорода в системе 3 МПа;
- мольное соотношение водород: сырьё 2:1;
- объёмная скорость подачи сырья 4 ч⁻¹;
- диапазон температур 240-360 °С с шагом 20 °С [12].

Отбор пробы производился каждый час в течение 6 ч. Параллельно отбирались пробы газа на анализ. Результаты хроматографического анализа представлены в таблице 3.1, выходы продуктов – в таблице 3.2.

Графическая зависимость содержания углеводородов в газообразных и жидких продуктах от температуры процесса представлена на рисунках 3.2 - 3.8.

Изменение концентрации углеводородов C₅ (н - бутан, пропан, изобутан) представлены на рисунке 3.2.

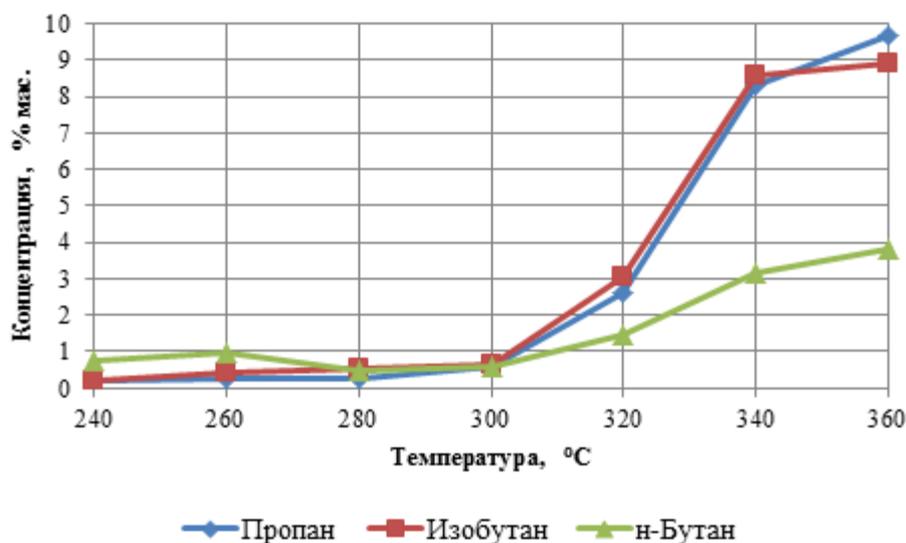


Рисунок 3.2 - Концентрация углеводородов $C_3 - C_4$ в продуктах процесса

При 240 °C наибольшая концентрация наблюдается для н-бутана составляет 0,76 % масс., концентрация пропана и изобутана имела приблизительно одинаковое значение (0,18 и 0,19 соответственно).

Далее, по мере роста температуры концентрации пропана и изобутана медленно возрастают, а н-бутана падает и при 300 °C концентрации всех трех компонентов выравниваются до значений 0,6 %, масс.

Далее, по мере роста температуры, концентрация газов в продуктах реакции возрастает и практически достигает максимальных значений при 360 °C.

Изменение концентрации углеводородов C_5 (2,2 – диметилпропан, изопентан, н-пентан) представлены на рисунке 3.3.

При 240 °C концентрация изопентана составляет 4,43 % масс., а 2,2 – диметилпропан в пробах отсутствует.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация н – пентана падает, а изопентана остается постоянной до температуры 300 °C и далее в интервале температур 300 – 360 °C растет до значения 7,62 % масс. Появление 2,2 – диметилпропана наблюдается при температуре 320 °C и выход этого углеводорода слабо возрастает с увеличением температуры экспери-

мента.

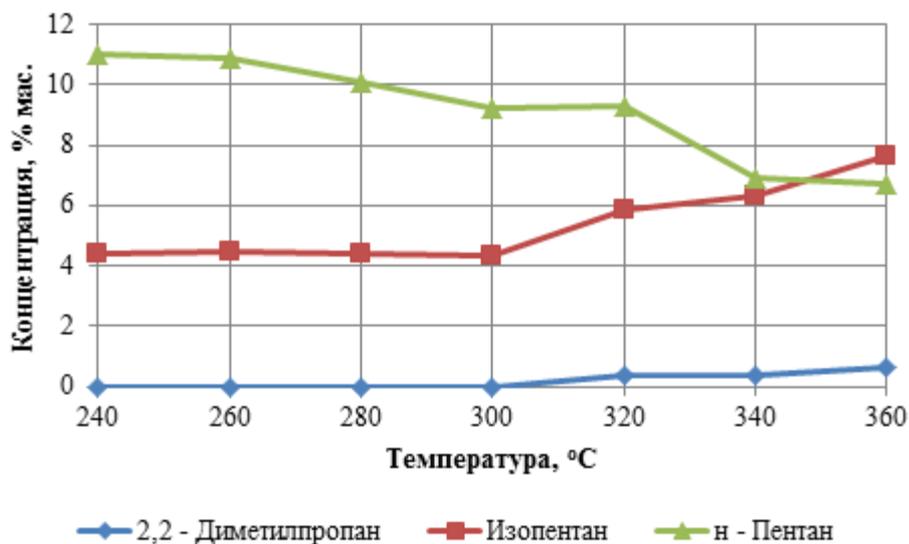


Рисунок 3.3 – Концентрация углеводородов C₅ в продуктах процесса

Выход углеводородов фракции C₆ (н – гексан, 2,3 – диметилбутан, 2,2 – диметилбутан, 2 – метилпентан, 3 – метилпентана) представлены на рисунке 3.4.

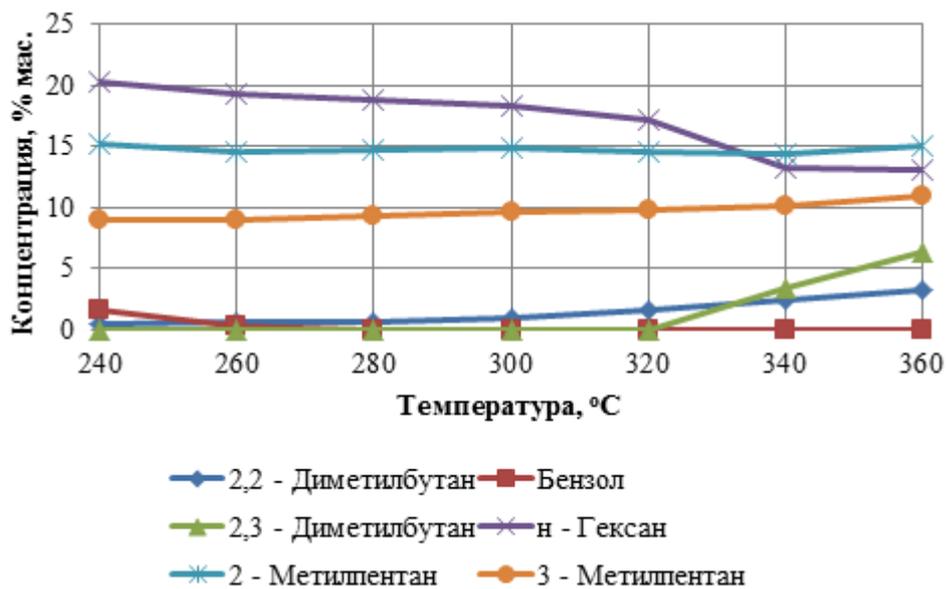


Рисунок 3.4 – Концентрация углеводородов C₆ в продуктах процесса

При 240 °C наибольшая концентрация наблюдается для н – гексана составляет 20,2 % масс., а 2,3 – диметилбутан в пробах отсутствует.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация н – гептана падает, концентрации 3 – метилпентана, 2,2 – диметилбутана медленно возрастает. В интервале температур 280 - 360 °С бензол в пробах отсутствует. Концентрация 2 – метилпентана незначительно меняется в интервале температур 240 – 360 °С и концентрации 15 % масс.

Появление 2,2 – диметилбутана наблюдается при температуре 320 °С и далее в интервале температур 320 – 360 °С растет до значения 3,28 % масс.

Изменение концентрации углеводородов C₇ (н – гептан, 2,3 – диметилпентан, 2,4 – диметилпентан, 2 – метилгексан, 3 - метилгексан) представлены на рисунке 3.5.

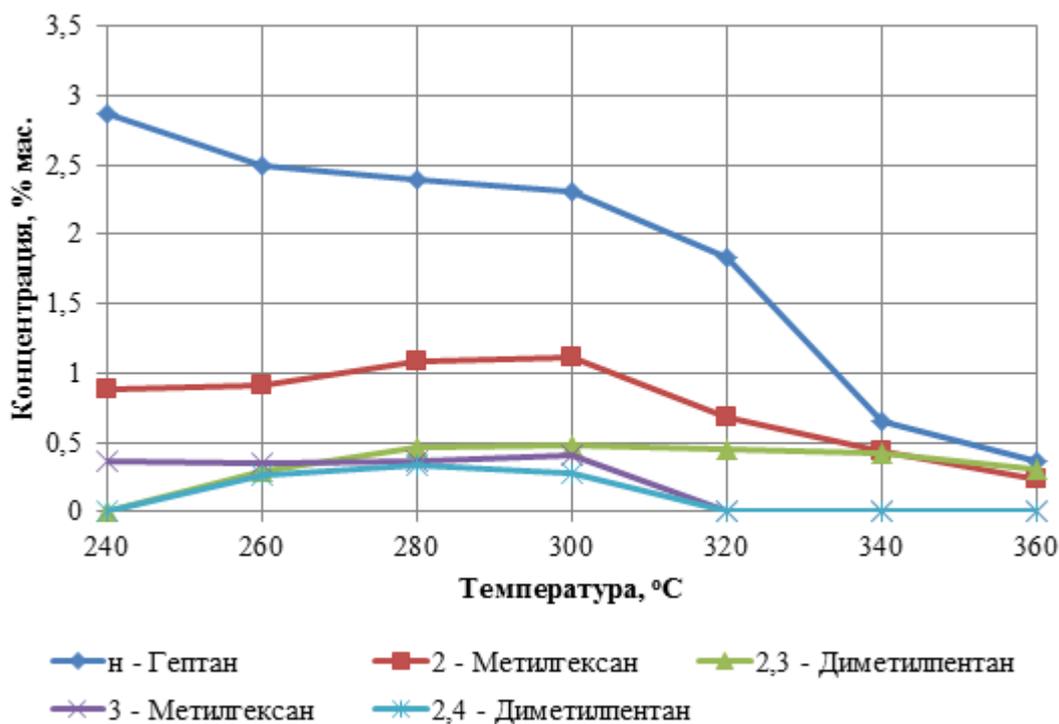


Рисунок 3.5 – Концентрация углеводородов C₇ в продуктах процесса

При 240 °С наибольшая концентрация наблюдается для н – гептана составляет 2,87 % масс., а 2,3 – диметилпентан и 2,4 – диметилпентан в пробах отсутствуют.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация н – гептана падает, концентрации 2 – метилгексана, 2,3 – диметилпентана, 2,4 – ди-

метилпентана, 3 - метилгексана в интервале температур от 240 – 300 °С медленно возрастает.

Далее, по мере роста температуры изомеризации концентрации 2 – метилгексана, 2,3 – диметилпентана, н – гептана падают. При 360 °С концентрации всех трех компонентов встречаются в одной точке. В интервале 320 – 360 °С

3 – метилгексан и 2,4 – диметилпентан в пробах отсутствуют.

Выход углеводородов фракции нафтенового ряда C_5 и C_6 (метилциклопентан, циклогексан, циклопентан) представлены на рисунке 3.6.

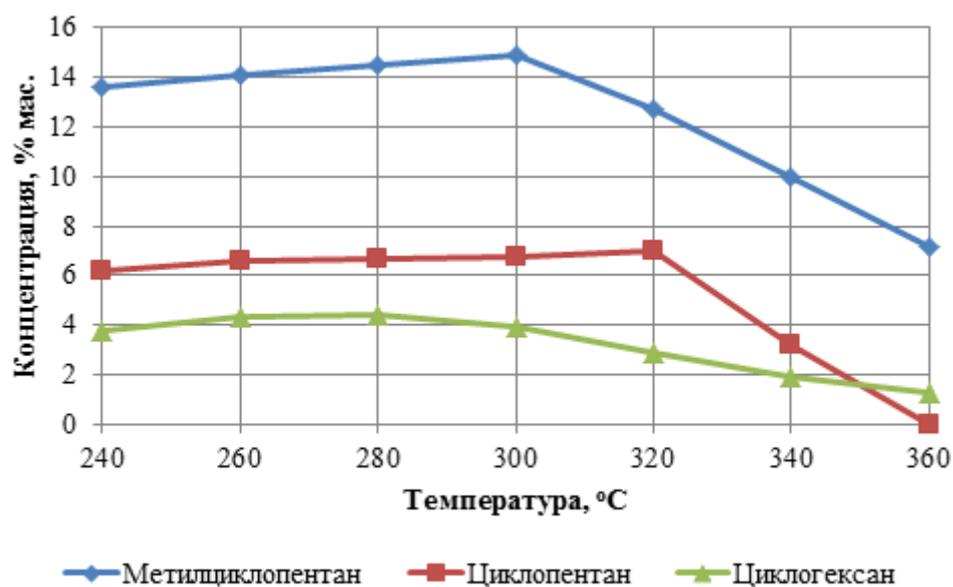


Рисунок 3.6 – Концентрация углеводородов цикло – C_5 и цикло – C_6 в продуктах процесса

При 240 °С наибольшая концентрация наблюдается для метилциклопентана составляет 13,58 % масс., а наименьшая концентрация наблюдается для циклогексана составляет 3,78 % масс.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация метилциклопентана и циклопентана возрастает. Концентрация циклогексана медленно возрастает в интервале температур 240 – 280 °С.

Далее, по мере роста температуры концентрация циклогексана снижается и концентрация метилциклопентана в интервале температур 300 – 360 °С,

так же снижается. Концентрация циклопентана в интервале температур 320 – 360 °С снижается и к концу изомеризации отсутствует в пробе.

Изменение концентрации углеводородов цикло - С₇ (метилциклогексан + цмс – 1,2 - диметилциклопентан, транс – 1,3 – диметилциклопентан, 1,1 – диметилциклопентан, транс – 1,2 – диметилциклопентан, цис – 1,3 – диметилциклопентана, этилциклопентан) представлены на рисунке 3.7.

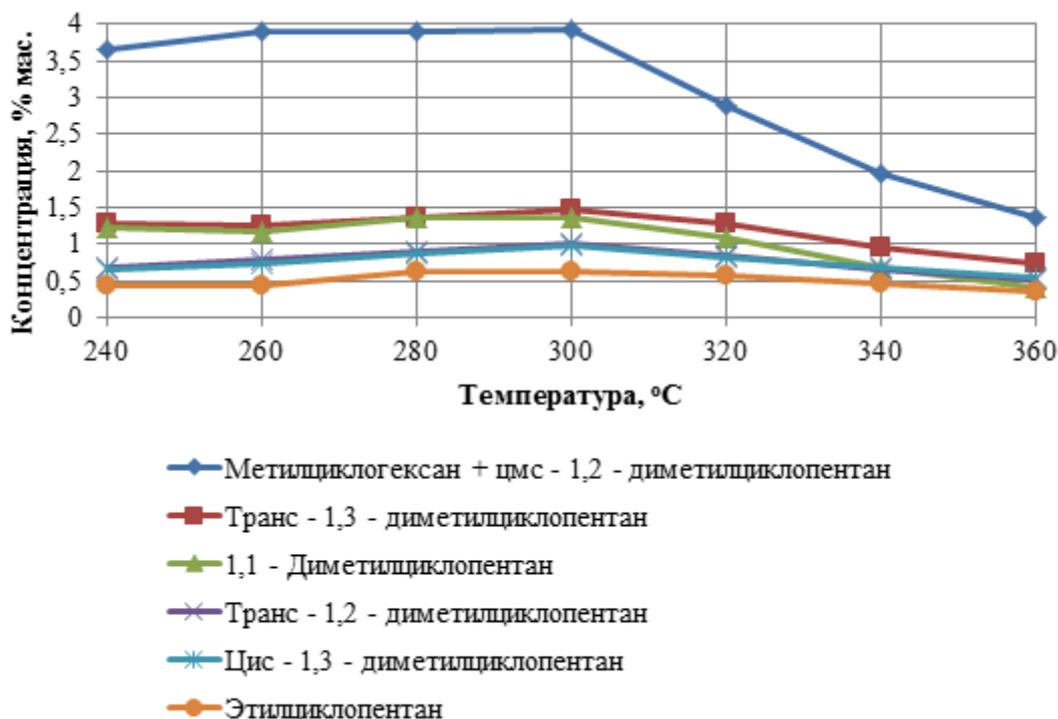


Рисунок 3.7 – Концентрация углеводородов цикло - С₇ в продуктах процесса

При 240 °С наибольшая концентрация наблюдается для метилциклогексан + цмс – 1,2 - диметилциклопентана составляет 13,58 % масс., а наименьшая концентрация наблюдается для этилциклопентан составляет 0,43 % масс.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация всех углеводородов медленно возрастает в интервале температур 240 – 300 °С.

Далее, по мере роста температуры концентрация газов в продуктах реакций снижается и транс – 1,3 – диметилциклопентан, 1,1 – диметилциклопентан, транс – 1,2 – диметилциклопентан, цис – 1,3 – диметилциклопентана,

этилциклопентан имеет близкое значение концентрации при 360 °С.

Изменение концентрации углеводородов цикло – С₈ (2,3,4 – триметилпентан, 1, цис – 2, трнс – 4 – триметилциклопентан + 1, цис – 2, цис – 4 – триметилциклопентан) представлены на рисунке 3.8.

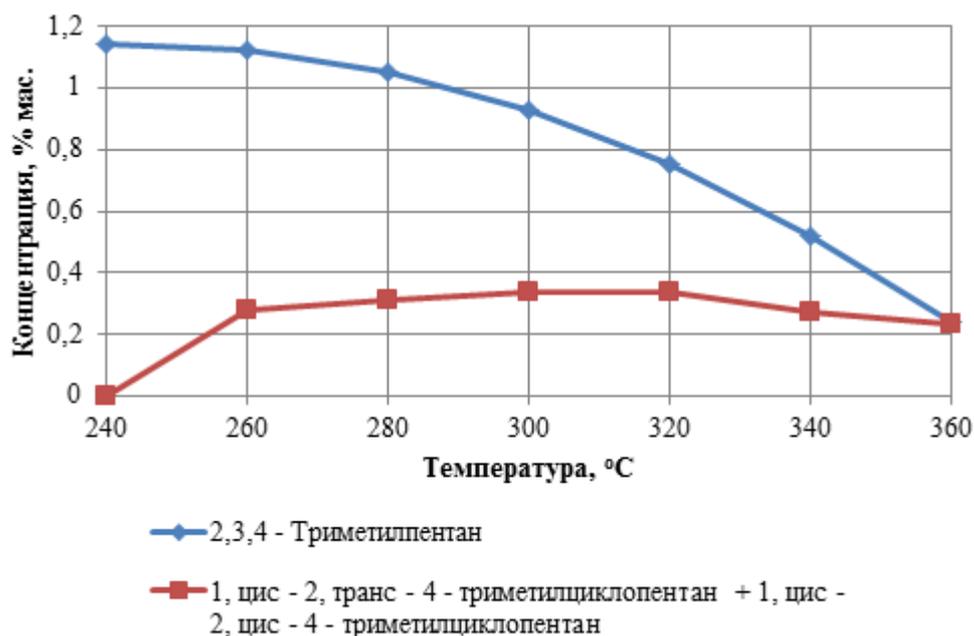


Рисунок 3.8 – Концентрация углеводородов С₈ в продуктах процесса

При 240 °С концентрация 2,3,4 – триметилпентана составляет 1,14 % масс., а 1, цис – 2, транс – 4 – триметилциклопентан + 1, цис – 2, цис – 4 – триметилциклопентан в пробах отсутствует.

Затем, по мере роста температуры изомеризации концентрация 2,3,4 – триметилпентана падает, а 1, цис – 2, транс – 4 – триметилциклопентан + 1, цис – 2, цис – 4 – триметилциклопентана постепенно возрастает. При 360 °С концентрации имеют одинаковое значение равное 0,24 % масс.

По полученным экспериментальным данным, представленным на рис. 3.2 – 3.8, отражающих конверсию углеводородного сырья, можно сделать следующие выводы:

а) в условиях повышенной температуры при изомеризации фракции н.к. – 85 °С протекают процессы связанные с образованием большого количества газообразных и жидких продуктов различного строения;

б) механизм наблюдающихся химических превращений включает в себя реакции крекинга, дециклизации и изомеризации, вклад которых изменяется от температуры процесса.

Общие выводы по работе

1. При температуре процесса свыше 300 °С наблюдается повышенное газообразование, причём в газообразных продуктах преобладает пропан и изобутан, что свидетельствует о протекании реакций крекинга и дециклизации углеводородного сырья;

2. Образец изученного катализатора проявляет высокую каталитическую активность в отношении реакции гидрирования бензола;

3. Катализатор изомеризации n – алканов обладает умеренной изомерирующей активностью в отношении гексанов во всём изученном интервале температур;

4. Катализатор обладает изомерирующей активностью в отношении углеводородов гептанового ряда от 240 °С до температуры 310 - 320 °С;

5. В области температур 240 - 300 °С в продуктах реакции наблюдается рост углеводородов циклического строения, что свидетельствует о возможности катализа реакций циклизации алканов нормального строения.

С учётом вышесказанного разработанный катализатор на основе модернита в H - форме может быть использован в нефтеперерабатывающей промышленности для реформулирования прямогонных бензиновых фракций с целью обогащения её высокооктановыми компонентами путём изомеризации и циклизации парафиновых углеводородов в области температур 240 – 320 °С.