

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

Кафедра нефтехимии техногенной безопасности

**ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАДЕКАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5  
(M-60)**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Охрименко Вадима Алексеевича

Научный руководитель  
доцент, к.х.н.

Т.В. Аниськова

Заведующий кафедры  
профессор, д.х.н.

Р. И. Кузьмина

**Введение** Бакалаврская работа Охрименко В.А. посвящена исследованию свойств цеолит содержащего катализатора  $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$  в превращении н-гексадекана.

В связи с неуклонным ростом потребления высококачественных моторных топлив и исчерпанием запасов нефти с каждым днем все более актуальной становится модернизация существующих технологий и процессов по производству высокооктановых бензинов с целью повышения их эксплуатационных и экологических характеристик.

Одним из основных направлений решения проблемы истощения природных ресурсов углеводородов и снижения доли светлых фракций в извлекаемой нефти является углубление ее переработки. Суть направления состоит в разработке и внедрении гибких технологических схем и совершенных высокоинтенсивных экологически безвредных термокаталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков.

Для увеличения глубины переработки нефти с целью производства бензина решающее значение имеет каталитический крекинг, позволяющий из малоценного тяжелого сырья получать с максимально высоким выходом до (50-65% и более) высококачественный компонент автобензина с октановым числом 85-93 пункта и ценные сжиженные газы – сырьё для последующих производств алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. За длительный период своего развития процесс неоднократно совершенствовался, благодаря чему выход бензина увеличился с 30-40% мас. до 50-70% мас. [1]. Изменения коснулись не только способа контакта сырья и катализатора (проведение процесса в «кипящем» слое микросферического катализатора в аппаратах с лифт-реактором), но и используемых катализаторов: важнейшим событием стал переход от алюмосиликатных к цеолитсодержащим катализаторам [2].

Поэтому создание более активных, стабильных и селективных в отношении получения бензина катализаторов, применяемых в процессе

каталитического крекинга, является важной задачей в процессе его модернизации.

Целью работы является оценка активности системы на основе цеолита ZSM-5, промотированной  $V_2O_5$  в превращениях н-гексадекана при изменении температуры процесса, а также объемной скорости подачи сырья.

Выпускная квалификационная работа Охрименко Вадима Алексеевича «Превращение н-гексадекана на катализаторе  $V_2O_5$ /ZSM-5 (M-60)» состоит из 46 страниц и содержит следующие разделы:

Раздел 1 – Литературный обзор

Раздел 2 – Экспериментальная часть

Раздел 3 – Результаты превращения н-гексадекана на выбранном катализаторе

**Основное содержание работы.** Первый раздел выпускной квалификационной работы посвящен литературному обзору, в котором предоставлена информация об основах промышленного процесса каталитического крекинга, в том числе: тип и состав используемого сырья и предъявляемые к нему требования, целевые и побочные продукты процесса, изменение их селективности и состава, в зависимости от подобранных параметров процесса и состава катализатора, подробно изучен механизм превращения углеводов в ходе основных и побочных реакций.

Особое внимание уделено катализаторам процесса каталитического крекинга, их классификации, свойствам, ряду ключевых компонентов, входящих в их состав, а также новейшим цеолитсодержащим каталитическим системам.

Существует несколько типов катализаторов процесса каталитического крекинга, в разное время применяемых в промышленных масштабах [3-4]:

1) Природные катализаторы в естественном виде или активированные серной кислотой специальные глины в виде цилиндриков размерами 3-4 мм. Такие катализаторы широко применялись при крекинге тяжелого сырья для получения автомобильных бензинов с октановым числом до 78 пунктов по

моторному методу, однако вследствие низкой устойчивости при высокой температуре и большого содержания железа настоящее время уже не применяются;

2) Синтетические аморфные алюмосиликаты. Производятся из алюмогеля и силикагеля, когда в процессе химической реакции атом кремния в силикагеле замещается атомом алюминия. Существуют катализаторы данного типа в виде [5-6]:

а) Шариков, диаметром 3-6 мм. Использовались в системах кат. крекинга с неподвижным и циркулирующим катализатором;

б) Цилиндриков размером 3-4 мм. Они обладают недостаточной механической прочностью и использовались в системах каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора;

в) Микросферические и пылевидные части диаметром 20-100 микрон;

Синтетический катализатор отличается от природного главным образом более высокой термостойкостью и активностью, а также аморфной структурой, содержит больше кремния и меньше алюминия, железа и кальция.

3) Синтетические кристаллические алюмосиликаты. К этим веществам относятся цеолиты, получаемые чаще всего при кристаллизации натриевых алюмокремнегелей. Цеолитсодержащие катализаторы крекинга имеют несколько лучшие регенерационные характеристики, чем аморфные алюмосиликаты, и более активны и селективны по выходу бензина при одновременном снижении выхода газа и кокса, вследствие чего являются наиболее используемыми в современных промышленных процессах каталитического крекинга.

В катализаторах крекинга содержится ряд компонентов, каждый из которых предназначен для улучшения общих показателей катализатора. Некоторые компоненты влияют на активность и селективность, в то время как другие оказывают влияние на целостность и удерживающие свойства частиц катализатора. Катализаторы FCC, как правило, состоят из цеолита, активной матрицы, глины и связующего, а также вспомогательных добавок при этом все

компоненты объединяют в одну частицу или они состоят из смеси отдельных частиц с разными функциями [7-8].

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. Кроме того, при синтезе матрицы используют стабилизаторы, например каолин, и связующее — силикатные и алюмосиликатные золи, оксисоли алюминия или высокогидратированные гидрогели [9-12]. Связующее при минимальном содержании должно обладать высокими механической прочностью и термостабильностью в условиях процесса, не оказывать существенного влияния на каталитические свойства катализатора, обеспечивать селективность процесса. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья, а также каолиновую глину. Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  и сернокислого алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой:



где  $x$  — число молей  $\text{SiO}_2$  на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6-30 % мас.

Активным компонентом последних катализаторов крекинга является цеолит типа Y в редкоземельной форме или ультрастабильный цеолит. Их матрица включает преимущественно оксиды кремния и алюминия, каолиновую глину или их смеси [13]. Такой состав позволяет осуществлять вторичные

каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

В качестве вспомогательных добавок используют [14-16]:

а) платину, нанесенную в малых концентрациях ( $< 0,1$  % мас.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

б) добавки на основе ZSM-5, с целью улучшения качества целевых продуктов и повышения октановое число бензинов на 1-2 пункта;

в) специальные пассиваторы металлов, представляющие собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута или фосфора для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели;

Второй раздел описывает методику проведения лабораторных опытов и обработки результатов после проведения экспериментов.

Исследования превращения n-углеводородов проводили при атмосферном давлении, трех разных объемных скоростях подачи сырья 4, 6 и 8 миллилитров в час и интервале температур 500-600 °С, с шагом 50 °С на установке проточного типа. Основной частью установки является реактор из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор  $V_2O_5(1\%)/ZSM-5$  ( $M=60$ ). Устройство для подачи жидких веществ состоит из шприца, емкостью 5 мл. Исходное вещество, вытекающее из шприца, через переходной шпиф и трехходовой кран поступает в реактор. Температуру печи отсчитывают по потенциометру, с помощью термопары.

Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состоит из приемника жидкого продукта, который охлаждается смесью льда с солью. Газообразные продукты собираются в газометре с мерной шкалой.

Качественную и количественную идентификации углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>15</sub> в исследуемых катализатах проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фото-ионизационного (ПЖД и ФЖД). В качестве газа-носителя для проведения хроматографического анализа жидких продуктов использовали гелий, газообразный очищенный марки "А" ТУ-51-940-80 чистотой не хуже 99,995% с содержанием O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> не более 0,0005 об.% каждого.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм., толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

При расчете хроматограмм использовали метод внутренней нормализации, основанный на определении соотношений между площадями пиков всех компонентов анализируемой смеси. Сумма площадей всех пиков на хроматограмме с учетом поправочных коэффициентов принимается за 100 %, а площадь каждого пика составляет определенную долю от суммы площадей всех пиков.

$$\sum Q_i = \sum k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M,$$

где Q<sub>i</sub> - площадь пика; i - компонент; k<sub>i</sub> - поправочный коэффициент, определяющий чувствительность детектора к данному компоненту; h<sub>i</sub> - высота пика; μ<sub>i</sub> - ширина пика; M - множитель шкалы.

Концентрацию компонента в смеси рассчитывали по формуле:

$$c_i = (Q_i \cdot 100) / \sum Q_i = (k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M \cdot 100) / \sum k_i \cdot h_i \cdot \mu_i \cdot M$$

Третий раздел включает интерпритацию и анализ полученных экспериментальных данных. С целью оценки свойств и активности катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5 (M-60), а также влияния на них параметров,

изменяемых в ходе исследования (температура, объемная скорость подачи) в нем была изучена селективность образования следующих углеводородов: ароматических углеводородов, бензола, пропан-бутановой фракции (сырье газодифракционирующей установки), метана, используемого в качестве компонента топливного газа для нагрева сырья и газосырьевых смесей в печах установок НПЗ, алканов и изоалканов, а также изменение степени превращения сырья и октанового числа жидкого продукта. Были выведены и проанализированы полученные результаты, построены графики зависимости селективности от объемной скорости подачи сырья и температуры процесса для каждой выбранной группы углеводородов, выделены наилучшие результаты превращений и используемые при этом параметры процесса.

## **Выводы:**

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1) В результате превращения н-гексадекана на катализаторе  $V_2O_5/ZSM-5$  ( $M=60$ ) с ростом температуры и снижением объёмной скорости подачи сырья увеличиваются: конверсия, октановое число, селективность по метану, ароматическим углеводородам, бензолу. Уменьшается по изоалканам и пропан-бутановой фракции.

2) Наилучшие результаты превращений отмечены при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и объёмной скорости подачи сырья  $0,4\text{ ч}^{-1}$ : конверсия н-гексадекана составила  $95,0\%$ , октановое число 89 пунктов, селективность по ароматическим углеводородам  $26,0\%$ , по бензолу  $23,8\%$ .

3) Результаты работы были представлены в Московском государственном университете на Международной научной конференции "Ломоносов 2018", г. Москва (очное участие). По результатам работы опубликовано 1 статья в журнале, входящим в перечень ВАК и 3 статьи в сборниках трудов

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. М.: Техника, 2001. 384 с.

2 Бондаренко, Б. И. Каталитический крекинг / Д. Д. Никулин, В. П. Суханов // М.: Москва, 1986. С. 24-28.

3 Бабаев, М. И. Катализаторы каталитического крекинга / М. И. Бабаев, М. С. Михалев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2006. № 10. С. 13-15.

4 Нефедов, Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. М., Химия, 1992. 265 с.

5 Пат. 4542118 США. Catalyst manufacture / Nozemack R. J., Rudesill J. A., Denton D. A., Feldwick R. D.; W. R. Grace and Co. (USA). - № 4542118; Заявл. 02.02.1984; Оpubл. 17.09.1985.

6 Пат. 4248739 США. Stabilized pillared interlayered clays / Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee Jr J. S. W. R. Grace and Co. (USA). - № 4248739; Заявл. 04.09.1979; Оpubл. 03.02.1981.

7 Пат. 4561968 США. Carbometallic oil conversion with zeolite y containing catalyst / Beck H. W., Carruthers J. D., Cornelius E. B., Кmecak R. A., Kovach S. M., Hettinger, Jr. W. P. Ashland Oil, Inc. (USA). - № 4561968; Заявл. 27.02.1984; Оpubл. 31.12.1985.

8 Пат. 4615996 США. A novel catalyst composition comprising a solid cracking catalyst and a diluent containing substantially catalytically inactive crystalline aluminosilicate / Occelli M. L. Gulf Research & Development Company. (USA). - № 4615996; Заявл. 25.08.1983; Оpubл. 07.10.1986.

9 Пат. 2582665 Франция. Catalytic cracking process / Dufresne P., Marcilly C. Inst Francais du Petrole (FRA). - № 2582665; Заявл. 04.06.1985; Оpubл. 05.12.1986.

10 Пат. 4458023 США. Catalyst manufacture / Welsh W. A., Seese M. A., Peters A. W. W. R. Grace and Co. (USA). - № 4458023; Заявл. 02.11.1982; Оpubл. 03.07.1984.

11 Пат. 4775461 США. Cracking process employing catalysts comprising pillared clays / Harris J. R., Battiste D. R., Bertus B. J. Phillips Petroleum Company. (USA). – 4775461; Заявл. 21.01.1988; Оpubл. 04.10.1988.

12 Пат. 3425956 (США. Process for preparing molecular sieve containing cracking catalysts / Baker R. W., Ciapetta F. G., Wilson Jr C. P., Maher P. K. W. R. Grace and Co. (USA). - № 3425956; Заявл. 08.02.1965; Оpubл. 02.04.1969.

13 Закарина, Н. А. Медь-содержащие катализаторы в реакции крекинга изопропилбензола / Н. А. Закарина [и др.] // Нефтехимия. 1999. Т. 38, №5. С. 354-356.

14 Kresge, C. T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism / C. T. Kresge [et al.] // Letters of Nature. 1992. V. 359. P. 710.

15 Corma, A. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY-Zeolite / A. Corma [et al.] // Journal of Catalysis. 1996. V. 159. P. 375.

16 Koch, H. Characterisation studies on the new microporous aluminium-containing ETS-10 molecular sieve used for processing larger molecules / H. Koch, W. Reschetilowski // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 27. P. 217.