

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

---

**Гетерогенно-каталитическое превращение n-гексана и фракции 62-  
100°C на алюмоцеолитных катализаторах**

---

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Давыдова Владислава Олеговича

Заведующий кафедрой

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 2020 год

**ВВЕДЕНИЕ.** Актуальность работы. В настоящее время существуют соединения, которые универсальны при применении их в промышленных условиях и вызывают повышенный интерес среди ведущих компаний по переработки нефти. Одним из таких соединений являются цеолитсодержащие системы, так называемые молекулярные сита, которые выступают в промышленности в роли носителя для создания катализаторов и в роли материалов для очистки газовых выбросов от токсичных соединений.

Однако исследования в области изучения эффективных катализаторов в гидрогенизационных процессах ароматизации, гидрокрекинга, изомеризации, гидроочистки продолжаются и по сей день для достижения максимальной степени превращения сырья. Поэтому разработка и изучение уникальных каталитических систем, которые могут осуществлять процесс переработки в условиях с меньшим потреблением энергии, с высокой селективностью и степенью превращения исходного сырья, и устойчивостью к воздействиям каталитических ядов являются актуальными проблемами на сегодня.

Материал для этой работы собирался за время прохождения производственной и научно-исследовательской практики.

Цель работы. Изучение каталитической активности и создание универсальной синтетической системы на основе цеолита ZSM-5 для превращения гептан-гексановой смеси в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Для достижения этой цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Изучить превращение н-гексана на цеолитном катализаторе ZSM-5 с силикатным модулем M-80, модифицированный оксидами металлов Cr и Bi;
2. Представить сравнительный анализ при протекании реакций ароматизации, изомеризации и каталитического крекинга в присутствии

каталитических систем на основе цеолита и альтернативной системой на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модифицированного оксидом Cr при превращении н-гексана;

3. Исследование каталитической активности цеолита ZSM-5 с силикатным модулем M-41 в превращении углеводородов фракции 62-100°C;

4. Исследование влияния способа нанесения модифицирующих компонентов на изменение степени превращения и селективности реакций н-гексана.

Работа выполнена на 52 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 15 рисунков, 8 таблиц, список литературных источников содержит 26 наименований. Выпускная квалификационная работа содержит главы: «Литературный обзор», «Методика проведение экспериментов и создания каталитических систем» и «Результаты исследований превращения сырья на гетерогенных катализаторах».

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.** В первой главе «Литературный обзор» отмечено, что каталитические процессы имеют решающее значение для многих практических химических превращений. Гетерогенные катализаторы особенно привлекательны из-за их высокой стабильности и относительной легкости, с которой они могут быть восстановлены и использованы повторно.

Гетерогенные катализаторы представляют собой, в большинстве случаев, твердотельный пористый носитель с нанесенными на него активными центрами.

Катализаторы должны соответствовать некоторым требованиям для достижения максимальной их эффективности:

1. Катализатор должен обеспечивать высокую каталитическую активность для максимальной конверсии сырья;

2. Способность катализатора противостоять каталитическим ядам;

3. Катализатор должен обладать высокой селективностью по отношению к получаемым продуктам;
4. Простота и экологичность утилизации отработанных катализаторов;
5. Поддержание высокой механической прочности для сохранения эффективной поверхности катализатора;
6. Катализатор должен обладать низкой стоимостью.

В промышленности каталитическое превращение процесса риформинга происходит с одновременной подачей в реактор сырья с циркулирующим водородсодержащим газом. Так же известен способ проведения процесса риформинга в инертной среде с предварительной ароматизацией сырья, что позволяет повысить массовый выход риформата на 0,9% и содержание ароматических углеводородов на 5,4% об по сравнению с классическим процессом.

На установку каталитического риформинга с установки ЭЛОУ АВТ-6 поступает прямогонная бензиновая фракция в качестве сырья, которая содержит углеводороды, выкипающие при температуре 100-180 °С. Включение фракции начало кипения – 100 является нецелесообразным при использовании алюмоплатиновых катализаторов из-за возрастания селективности реакций гидрокрекинга с увеличенным выходом газообразных веществ, что экономически является не выгодным. На цеолитсодержащем катализаторе возможно использование фракций с большим содержанием низкокипящих компонентов, а именно при исследовании фракции 60-170°С при температуре проведения исследования равной 425°С содержание ароматических углеводородов снижалось до 31,5% масс. с одновременным повышением выхода соединений изо-строения до 36,7% масс.

Так же возможно переоборудование установки каталитического риформинга Л-35-11/300 под процесс изоселекториформинг, который обеспечивает прирост октанового числа риформата порядка 6-8 пунктов. Модернизация установки позволяет снизить температуры проведения

реакций ароматизации и изомеризации при совместном добавлении в сырье смесь легких бензиновых фракций 62-100°C.

В зависимости от способа приготовления катализаторы различают:

1. Катализаторы, приготовленные механическим смешением компонентов.
2. Полученные в результате термического разложения солей и гидроксидов
3. В результате нанесение активного компонента из жидкой или газовой фазы

Содержание носителя в катализаторе обычно в разы превосходит содержание нанесенного активного металлического компонента.

В настоящее время широкое распространение в качестве каталитических систем получили так называемые молекулярные сита (цеолиты). Алюмосиликаты важное значение имеют в газовой хроматографии, очистки отходящих газов от вредных веществ. Адсорбционные свойства цеолитов обусловлены величиной пористости и их химического строения.

Структуру и состав цеолитов можно представить в виде  $Me \frac{2}{n} O * Al_2O_3 * SiO_2 * yH_2O$ . В качестве ионов металлов могут выступать Na, K, Ca, Ba, Sr и Mg.

К цеолитам, применяемым в нефтепереработке, относят: ZSM-5, ZSM-12 в H-форме, ЦВМ, морденит. Основное различие между представленными цеолитами заключается в структуре и активности кислотных центров.

Во второй главе «Методика проведение экспериментов и создания каталитических систем» проведено приготовление каталитической системы методом пропитки и циркуляционного распределения.

Нанесение оксида хрома (III) осуществлялось двумя способами: циркуляционным распылением в течение 2 часов и пропиткой раствором в фарфоровой чашечке.

Метод циркуляционного распределения в делительной воронке с переливным каналом изображенный на рисунке 13 осуществлялся при помощи перистальтического насоса настроенного регулятором подаваемого напряжения через сопротивление. Время пропитки – 2 часа. Прокаленный носитель помещается в делительную воронку нерегулярной засыпкой на предварительно расположенную в нижней части вату. Раствор перекачивается перистальтическим насосом из емкости и распределяется на носитель в верхней части делительной воронки. Избытки водного раствора удаляются через переливное отверстие обратно в ёмкость.

Метод пропитки раствором в фарфоровой чашечке проводился в течение суток. Погруженный в водный раствор активный оксид алюминия адсорбирует на своей поверхности оксид хрома (III) образуя металлические центры. Спустя сутки с помощью фильтровальной бумаги отделяем раствор, для определения концентрации, от катализатора.

Концентрация нанесенного компонента определялась с помощью метода калибровочного графика зависимости  $A=f(c)$ . Оптическая плотность ( $A_x$ ) исследуемого раствора измеряется в фотоколориметре, принцип действия которого основан на измерении светового потока, проходящего через растворитель и контрольный раствор сравнения.

Описана методика проведения экспериментов на установке проточного типа и высокого давления. Анализ продуктов превращения проводился с использованием газо-жидкостных хроматографов «Кристалл-5000» и «Кристалл-2000» с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик 2.6.

Произведен расчет результатов хроматографического анализа с использованием законов Бойля – Мариотта, Шарля – Гей-Люссака и Авогадро.

Третья глава «Результаты исследований превращения сырья на гетерогенных катализаторах».

В данной работе проведены исследования на следующих каталитических системах:

1.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  модифицированный 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  методом нанесения (пропитки). Исследование каталитической активности на установке проточного типа.

2.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  модифицированный 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  методом циркуляционного распределения. Исследование каталитической активности на установке проточного типа.

3. Цеолит ZSM-5 M-80 (полученный методом гидротермального синтеза в Центре трансфера технологий СО РАН г. Новосибирск) модифицированный 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 2%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Исследование каталитической активности на установке «Риформинг» высокого давления.

4. Цеолит ZSM-5 M-41 (полученный при сотрудничестве с ЗАО «Нижегородские сорбенты» соответствует ТУ 38.102168-85). Исследование каталитической активности на установке проточного типа.

Результаты исследования катализатора, модифицированного методом пропитки, представлены в таблицу №1.

Таблица №1 – Результаты превращения н-гексана на катализаторе  $1\%\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (метод пропитки)

Температура, °С	Конверсия, %	Селективность реакции, %			
		Крекинг	Ароматизация	Изомеризация	Дегидрирование
400	15,6	16,4	4,3	51,4	27,9
450	20,3	31,1	5,6	35,3	28,0
500	22,4	53,1	6,4	6,3	34,2

Для сравнения результатов исследований в таблице №2 представлены степень превращения и селективности по реакции крекинга, ароматизации,

изомеризации и дегидрирования на катализаторе с циркуляционным распределением активных металлических центров.

Таблица №2 – Результаты превращения н-гексана на катализаторе  $1\%Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  (метод циркуляционного распределения)

Температура, °С	Конверсия, %	Селективность реакции, %			
		Крекинг	Ароматизация	Изомеризация	Дегидрирование
400	14,3	21,4	4,8	42,1	31,7
450	20,4	37,8	6,2	24,0	32,0
500	25,5	54,1	6,8	5,3	33,8

Использование метода циркуляционного распределения позволяет адсорбировать большее количество активных металлических центров, что способствует созданию не только приповерхностных слоев оксида хрома, но и формирование высокодисперсных частиц внутри порового пространства оксида алюминия. При 450°С на катализаторе приготовленного циркуляционным распределением при одинаковой величине конверсии возрастает селективность реакций крекинга, ароматизации, что свидетельствует о повышении металлической силы системы по сравнению с катализатором приготовленный методом пропитки носителя.

При превращении углеводородов нормального строения на висмутхромовом катализаторе селективность реакций направлена в сторону образования продуктов крекинга, ароматизации и изомеризации.

Каталитические свойства на установке высокого давления описаны в таблице №3 в виде зависимости селективности реакции и конверсии углеводородов от температуры.

Таблица №3 – Результаты превращения н-гексана на установке высокого давления в инертной среде

Температура, °С	Давление, МПа	Конверсия, масс %	Селективность реакций, %		
			Гидрокрекинг	Изомеризация	Ароматизация



300	1,2	33,1	25,7	41,5	21,3
350	1,2	68,9	31,8	24,6	22,1
400	1,2	79,5	36,4	21,1	23,2
450	1,2	88,4	41,9	15,5	25,6
500	1,2	94,0	45,6	7,2	28,9

В зависимости от температуры проведения химического превращения селективность преобладающих процессов меняется в сторону изомеризации при снижении температуры, а при повышении направлена в сторону гидрокрекинга и ароматизации, данное явление особенно заметно в условиях с давлением инертного газа 1,2 МПа. Ведение процесса при повышенном давлении позволяет повысить выход ароматических углеводородов до 28,9% и снизить количество газообразных продуктов, что позволяет повысить октановое число катализата с одновременным соответствием стандарту ЕВРО-5, где содержание ароматики не должно превышать 35%. Влияние металлических центров висмутхромового катализатора подтверждается высоким содержанием продуктов крекинга и ароматизации до 45,6% и 28,9% соответственно на установке высокого давления.

Исследование активности цеолита марки ZSM-5 силикатным модулем 41 проводилось в реакторе проточного типа при атмосферном давлении в инертной среде с использованием в качестве сырья модельной фракции 62-100°С (25% масс. н-гексан, 25% масс. циклогексан и 50% масс. н-гептан) и н-гексана.

Целью настоящего исследования выступила роль фракционного состава при превращении исходного сырья на цеолитном катализаторе и последующая разработка каталитической системы для внедрения фракции 62-100°С в долю НПЗ, работающих по топливному механизму, так как данная фракция используется в нефтехимическом синтезе бензол-толуол-ксилольной смеси.

При использовании в качестве сырья модельной фракции 62-100°C снижается степень превращения за проход и повышается содержание в продуктах соединений изо-строения и ароматических углеводородов до 19,7% и 75,8% соответственно.

Результаты превращения модельной смеси и н-гексана представлены в таблице №4.

Таблица №4 – Углеводородный анализ по продуктам превращения н-гексана и модельной системы на ZSM-5 с силикатным модулем 41

Сырье: н-гексан				Сырье: модельная смесь 62-100°C			
Температура	400	450	500	Температура	400	450	500
Степень превращения	63,9	62,9	84,9	Степень превращения	41,6	54,3	71,9
<b>Продукты превращения в жидком состоянии</b>							
Арены, %масс	52,5	52,2	69,6	Арены, %масс	42,7	70,5	75,8
Изомеры, %масс	13,5	9,7	8,0	Изомеры, %масс	15,8	19,7	12,9
Парафины % масс	20,5	20,1	11,7	Парафины % масс	22	1,6	1,8
Олефины % масс	1,8	1,2	0,3	Олефины % масс	2,6	0,4	0,4
Нафтены % масс	3,5	2,6	2,0	Нафтены % масс	8,6	1,2	0,3
Оксигенаты % масс	0,2	0,2	0,1	Оксигенаты % масс	0,2	0	0
Не идентифицировано % масс	8	14	8,3	Не идентифицировано % масс	8	6,6	8,7
Всего % масс	100	100	100	Всего % масс	99,9	100	99,9
<b>Продукты превращения в газовом состоянии</b>							
Азот, %об	4,7	8,6	2,8	Азот, %об	9	6,8	4
H <sub>2</sub> , %об	3,6	2,9	3,7	H <sub>2</sub> , %об	3,3	8	6,5
CH <sub>4</sub> , %об	6,9	11,7	24,5	CH <sub>4</sub> , %об	5,8	14	22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %об	12,2	7,6	12,4	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %об	5,7	15,8	2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %об	0	18,8	27,8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %об	10,8	0	24,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %об	60,2	0	27,0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %об	55,7	49,1	37,4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , %об	0,5	42,8	0,3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , %об	0,3	0	0,3
C <sub>4</sub> + i-C <sub>4</sub> , %об	11,9	7,6	1,5	C <sub>4</sub> + i-C <sub>4</sub> , %об	9,4	6,3	3,2
Всего, %об	100	100	100	Всего, %об	91	93,2	96

Выход газопродуктовой смеси и его углеводородный состав изменяется из-за меньшей энергии, которая затрачена для циклизации линейной молекулы н-парафина. Именно поэтому выход ароматических

углеводородов наблюдается выше при превращении модельной смеси, чем при конверсии н-гексана.

### **Выводы.**

1. Изучение превращения н-гексана и гексан-гептановой смеси на цеолитсодержащих катализаторах  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ , ZSM-5 показало, что в условиях проведения риформинга при отсутствии водородсодержащего газа процесс наиболее селективен по отношению реакции ароматизации и изомеризации (более 40% и 12% соответственно, при проведении опыта на установке проточного типа и 15% и 10% при повышенном давлении).

2. При исследовании превращения модельной смеси н-гексана, н-гептана и циклогексана в соотношении 1:2:1 на цеолите ZSM-5 с силикатным модулем 40 обеспечивает высокую степень конверсии, до 71,9% при 500°C за проход, с сохранением избыточного газообразования, что свидетельствует о высокой доли реакций крекинга при времени контакта углеводорода с катализатором 0,24 ч<sup>-1</sup>.

3. Применение углеводородной фракции 62-100°C в качестве сырья каталитического риформинга при производстве автомобильных бензинов возможно, при подборе технологических параметров проведения промышленного процесса в низкотемпературных условиях (до 400°C) с применением цеолитсодержащих систем с высокой изомеризирующей способностью для подавления реакции крекинга в реакционной зоне.

4. Высокая кислотность цеолитных катализаторов позволяет достичь высокой степени превращения исходного сырья (до 84,9 мас. %) в продукт с высоким октановым числом (до 108 пунктов) по сравнению с алюмооксидными катализаторами. Повышение количества оксида алюминия в структуре цеолита снижает его активность. Исследование методов нанесения позволяет сделать оценку и выбрать наиболее эффективный способ приготовления катализаторов, что подтверждается изучением химического превращения н-гексана. При одинаковой величине конверсии

при 450°C повышение селективности крекинга с 31,1 мас. % до 37,8 мас. % при использовании циркуляционного распределения.