

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Каталитическое превращение н-гексана на модифицированном цеолите  
ZSM-5**

автореферат магистерской работы

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Манина Сергей Дмитриевича

Научный руководитель

профессор, д.х.н.

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 2019

## Введение

В настоящее время одной из глобальных проблем является устойчивая тенденция роста потребления моторных топлив, снижение запасов нефтяного сырья, а также катастрофическое загрязнение окружающей среды продуктами горения моторных топлив. В связи с этим перед человечеством стоит ряд первостепенных 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.

В связи с этим стоит первостепенная задача модернизации действующих мощностей нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) на выпуск автомобильных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов, обогащенных высокооктановыми изоалкановыми углеводородами.

Целью настоящей работы является создание гетерогенной каталитической системы активной в превращении *n*-гексана для получения высокооктановых компонентов моторных топлив, соответствующих актуальными экологическим стандартам.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

- 1) Изучение степени превращения и селективности реакций ароматизации, изомеризации и крекинга *n*-гексана на поверхности цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных оксидами висмута, хрома и ванадия;
- 2) Сравнительный анализ каталитической активности модифицированных и не модифицированных цеолитов типа ZSM-5 в превращении *n*-гексана;
- 3) Изучение изменения каталитической активности и направления превращения *n*-гексана на послойно загруженных цеолитных системах.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

- выявлены физико-химические особенности превращения *n*-алканов  $C_6$  в условиях высоких температур (300-500  $^{\circ}C$ ) на модифицированных оксидами

висмута, хрома и ванадия цеолитах типа ZSM-5 с силикатным модулем M-80 и M-200;

- показан синергетический эффект в реакциях превращения н-гексана на каталитических системах ( $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  (M-80) и ZSM-5 (M-200),  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ ), полученных при послойной загрузке цеолитсодержащих катализаторов в реакционном объеме.

Магистерская работа Манина Сергея Дмитриевича «Каталитическое превращение н-гексана на модифицированном цеолите ZSM-5» представлена на 80 страницах и состоит из трех разделов

1. Литературный обзор;
2. Экспериментальная часть;
3. Результаты исследования.

### **Основное содержание работы**

*В первом разделе* магистерской работы проведен анализ литературных данных, касающиеся цеолитных катализаторов, а также их характеристики и механизм протекания реакций на их поверхности.

Цеолиты являются отличной матрицей для введения катионов различных металлов, кластеров полупроводников и других неорганических и органических композитов, при создании систем с уникальными химическими и физическими свойствами. Изучение природы каталитического действия цеолитных катализаторов, модифицированных катионами различных металлов и проявляющих активность в химических реакциях, особенно важно для современной науки [1].

Вместе с тем, к настоящему времени исчерпывающих сведений о природе каталитического действия многих катализаторов на основе цеолитов все еще не получено. В современной научной литературе существуют различные взгляды на природу катионных центров в цеолитах и их роль в каталитических реакциях [2].

Цеолиты представлены в виде следующей молекулярной формулы  $Me \frac{2}{n} O * Al_2O_3 * SiO_2 * yH_2O$ , где Me – катион металла 1 или 2 группы, а n – степень окисления. В качестве катионов металла могут выступать натрий, калий, кальций, барий, стронций и магний. Кристаллическая структура цеолитов состоит из тетраэдров оксидов кремния и алюминия[3].

Превращение углеводородов на ЦСК проходит через ряд последовательно-параллельных реакций. Эти реакции осуществляются в основном по карбоний-ионному механизму [4]. Лимитирующая стадия каталитической реакции – первичная активация алканов. Эта реакция приводит к образованию карбкатионов или алкенов, которые более реакционноспособны, чем алканы.

Для первой стадии каталитической реакции характерны реакции разрыва углеводородной связи -C-C-, обладающие большим эндотермическим эффектом, в результате чего образуются промежуточные олефиновые фрагменты. Для второй стадии характерны реакции перераспределения водорода, в результате которых алкены превращаются в алканы и арены, обладающие большим экзотермическим эффектом. Именно на данной стадии в ходе реакций перераспределения образуются изо-алканы, являющихся целью многих промышленных каталитических нефтехимических процессов. Вместе с основными реакциями также протекают реакции алкилирования промежуточными олефиновыми фрагментами изо-алканов и аренов, реакции изомеризации алканов и циклоалканов, реакции диспропорционирования и изомеризации аренов (рисунок 1).

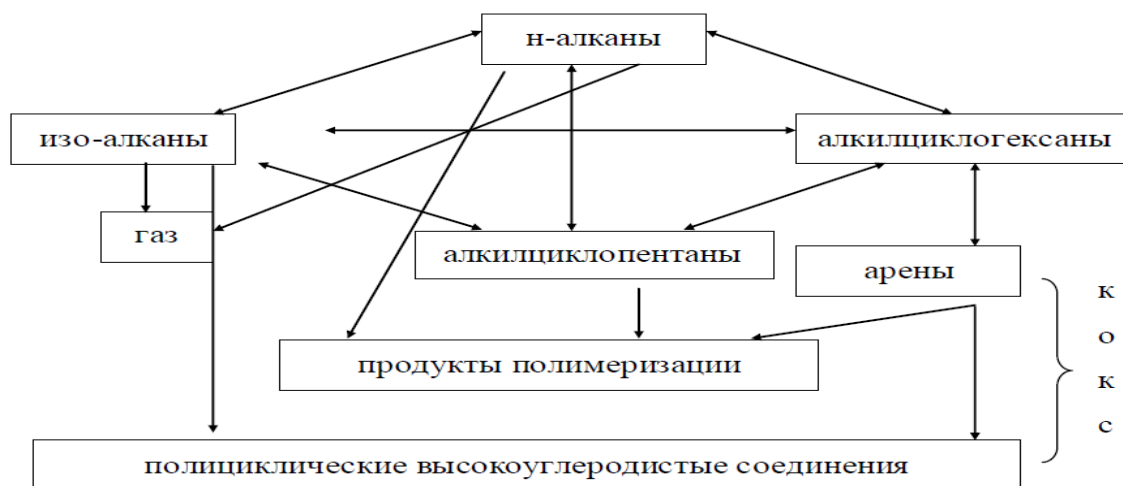


Рисунок 1 – Схема превращения углеводородов на цеолитных катализаторах.

*Во втором разделе* магистерской работы приведены данные по проведению эксперимента, описание установки и методы получения модифицированных катализаторов.

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<sup>-1</sup>[5].

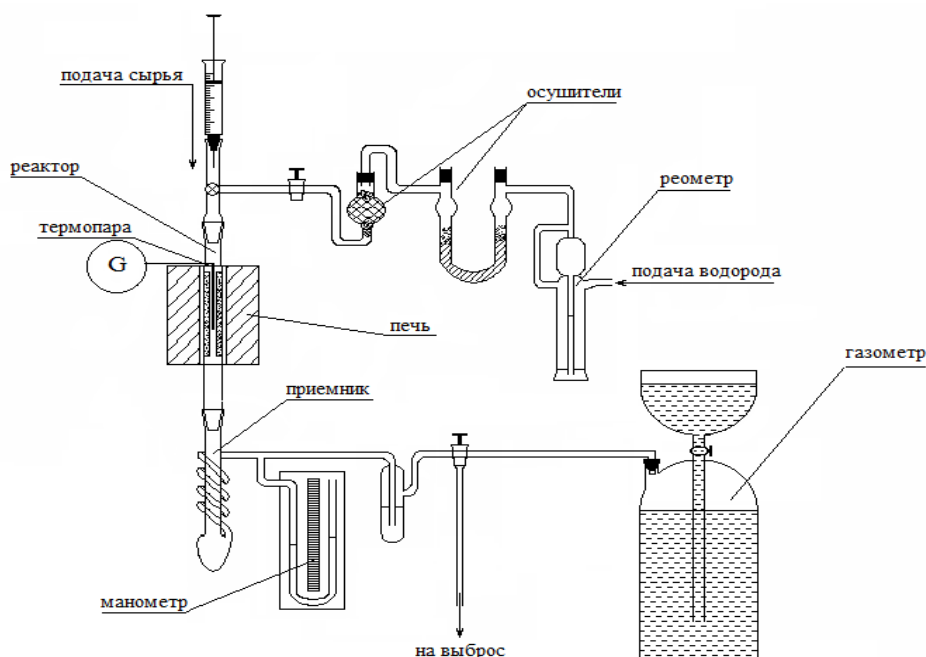


Рисунок 2. Схема лабораторной установки проточного типа.

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 получаются жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с числом углеродных атомов в углеродной цепи от  $C_5$  до  $C_{12}$  и газообразные продукты, содержащие в своем составе водород и углеводородные газы  $C_1$ - $C_5$  подлежащие дальнейшему исследованию на хроматографе.

**В третьем разделе** магистерской работы представлены результаты превращений н-гексана на модифицированных катализаторах типа ZSM-5 и проведено сравнение их активности, а также показана работа превращения н-гексана при послойной загрузке катализаторов.

Исследование влияния силикатного модуля (M-200 и M-80) цеолитного катализатора типа ZSM-5 на протекание реакций н-гексана в температурном интервале 300-500 °C показало, что степень превращения н-гексана на цеолитах увеличивается с повышением температуры и достигает максимальных значений при 450 °C для ZSM-5 M-200 (98,2%) и при 500 °C для ZSM-5 M-80 (99,5%) соответственно. На обоих цеолитах протекают реакции изомеризации, крекинга и ароматизации. При низких температурах (до 350 °C) на цеолитах типа ZSM-5 преобладает реакция изомеризации н-гексана (рисунок 3). С ростом температуры возрастает селективность реакции ароматизации н-парафина при снижении селективности реакции крекинга (рисунок 4). Степень превращения и селективность реакции ароматизации н-гексана на цеолите ZSM-5 M-80 выше по сравнению с ZSM-5 M-200. Поэтому для дальнейшего изучения физико-химического превращения н-гексана и нанесения оксидов металлов в качестве активных компонентов выбран цеолит типа ZSM-5 с силикатным модулем 80.

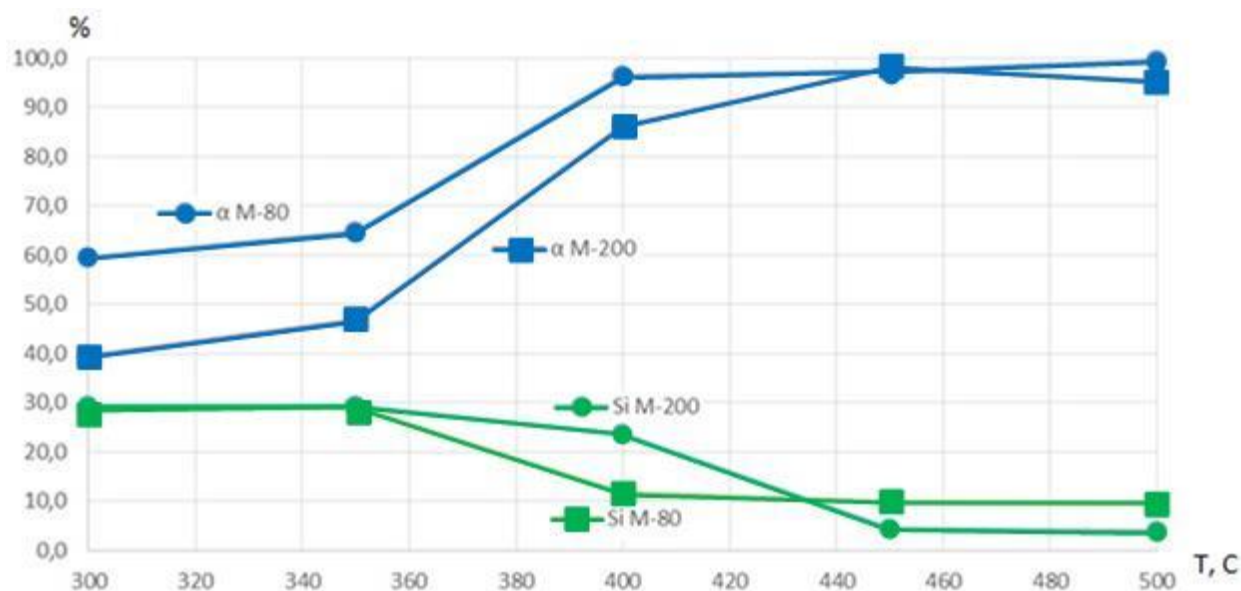


Рисунок 3 – Зависимость селективности ( $S_i$ ) реакции изомеризации и степени превращения ( $\alpha$ ) н-гексана от температуры на цеолитах ZSM-5 M-80 и M-200.

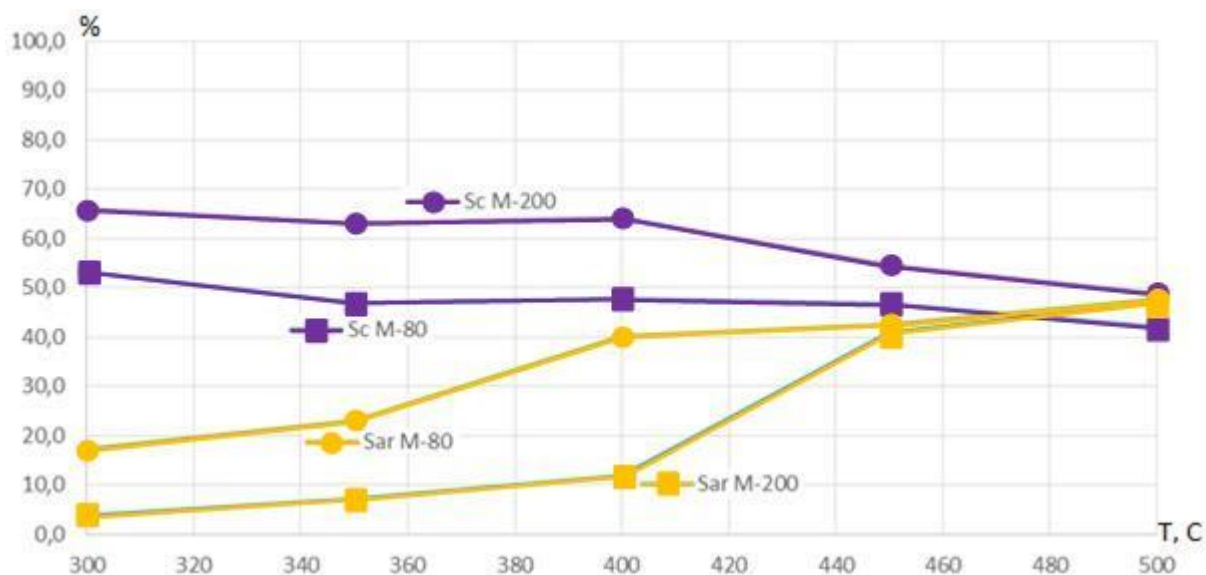


Рисунок 4 – Зависимость селективности реакций крекинга ( $S_c$ ) и ароматизации ( $S_{ar}$ ) н-гексана от температуры проведения опыта.

Превращения н-гексана в температурном интервале 300-500 °С после нанесения оксида ванадия представлены реакциями изомеризации, ароматизации и крекинга. Однако после модифицирования ZSM-5 M-80 оксидом ванадия наблюдается снижение селективности реакций изомеризации и ароматизации н-гексана и увеличение вклада реакции крекинга (рисунок 5).

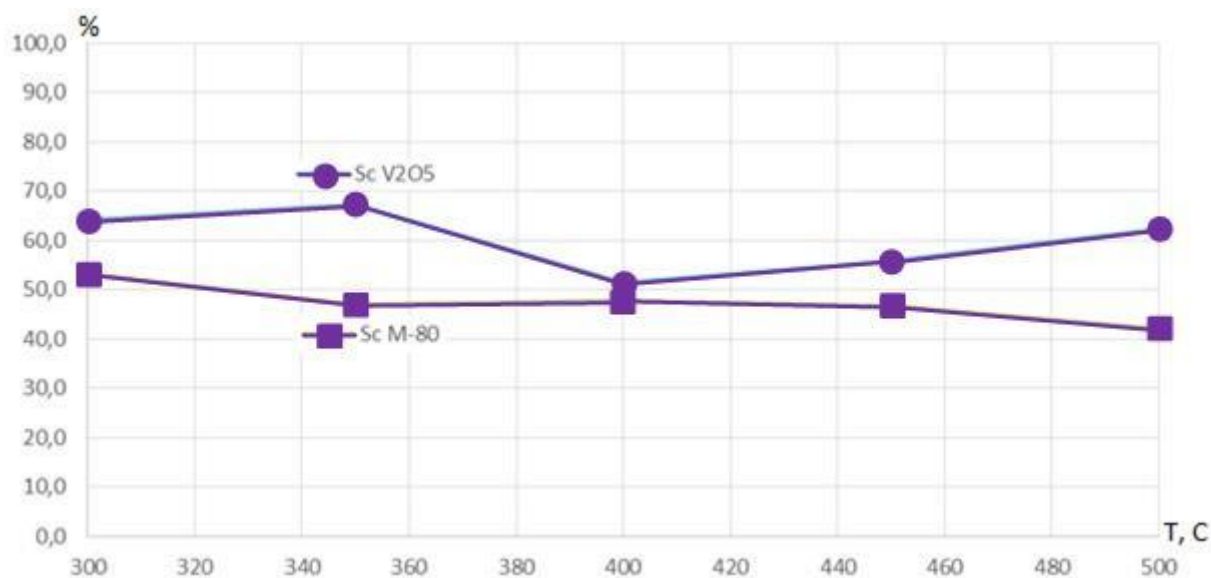


Рисунок 5 – Зависимость селективности реакции крекинга (Sc) н-гексана от температуры на катализаторах ZSM-5 M-80 и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5.

Максимальное значение селективности реакции крекинга н-гексана на цеолите, модифицированном оксидом ванадия, достигается при температуре 350 °С и составляет 67,3%. Углеводородный состав газообразных продуктов крекинга н-гексана представлен углеводородами C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

Превращение н-гексана на цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем M-80 после поочередного нанесения оксидов висмута и хрома также направлена в сторону образования продуктов реакций крекинга, изомеризации и ароматизации н-гексана. Степень превращения при нанесении оксидов металлов увеличивается по сравнению с не модифицированным цеолитом - при температуре 350 °С превращение н-гексана составляет 91% и достигает при 500 °С 99,6 %. Компонентный состав продуктов превращения н-гексана изменился следующим образом: снизилось содержание ароматических углеводородов при всех температурных режимах за счет интенсификации реакции крекинга. Селективность реакции изомеризации на катализаторе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 наибольшая (рисунок 6) среди всех изучаемых каталитических систем (ZSM-5 M-200, ZSM-5 M-80, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5) и составляет 30,3% при 300 °С.



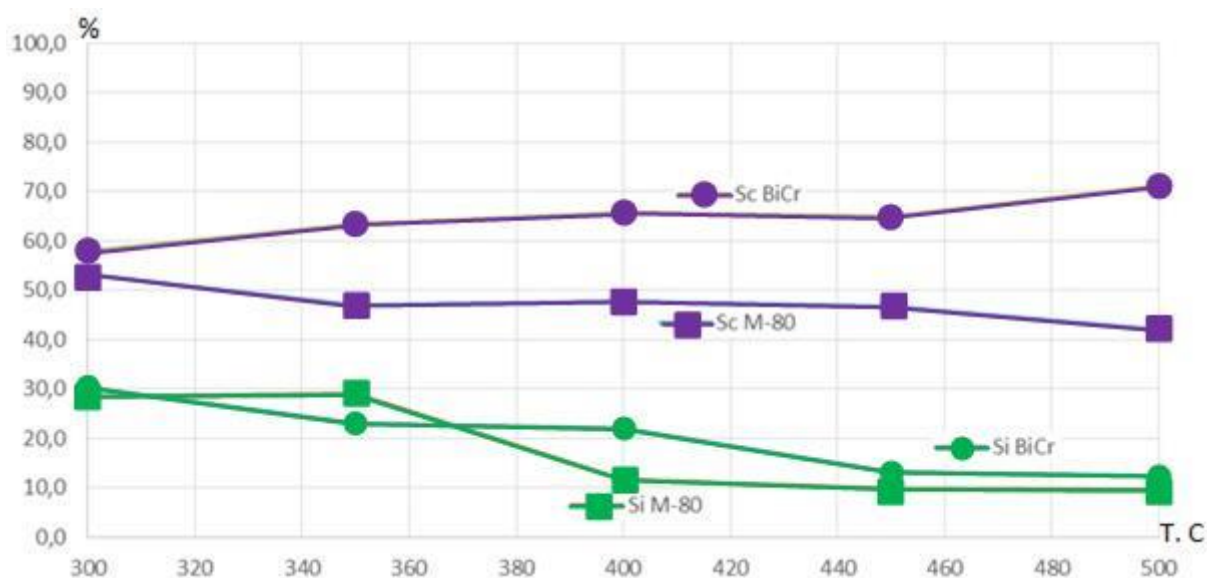


Рисунок 6 – Зависимость селективности реакции изомеризации (Si) и крекинга (Scr) н-гексана на катализаторах  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  и  $\text{ZSM-5 M-80}$  от температуры.

При послойном расположении  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$  наблюдается высокая степень превращения н-гексана в интервале температур 400-500 °С – более 90%. Превращение н-гексана в низкотемпературной области низкое – при 300 °С всего лишь 24%. С повышением температуры возрастает селективность реакции ароматизации, особенно при температурах от 450-500 °С (рисунок 7).

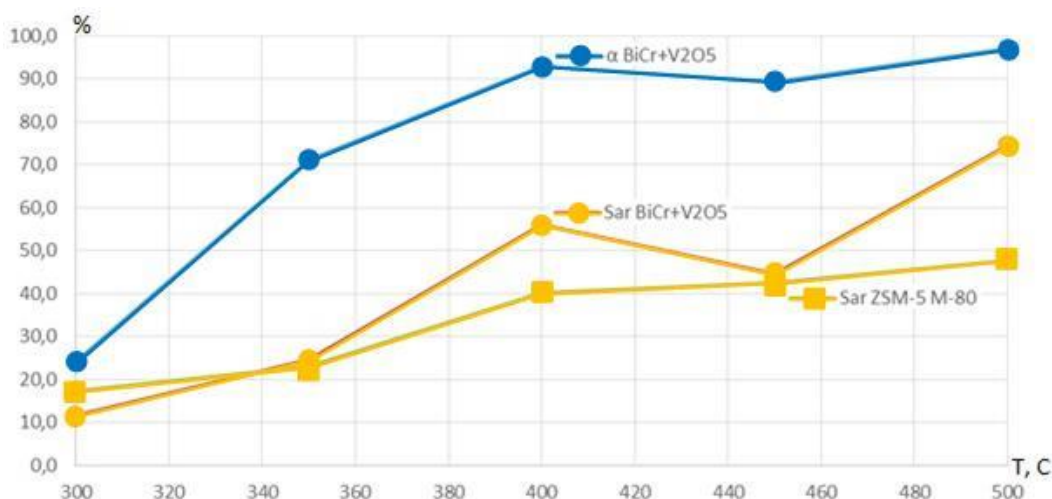


Рисунок 7 – Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) и селективности по реакции ароматизации (Sar) н-гексана на послойно загруженных  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ .

При послойном расположении  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  (M-80) и ZSM-5 (M-200) степень превращения н-гексана увеличивается с ростом температуры и достигает максимальных значений при 400 °С (рисунок 17).

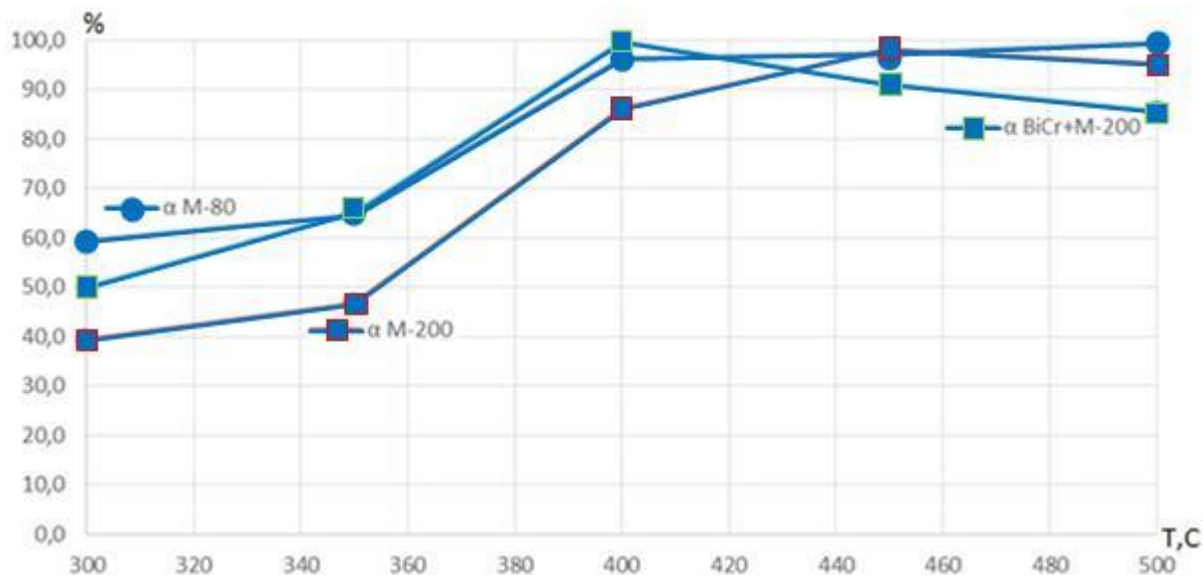


Рисунок 17 – Зависимость степени превращения н-гексана ( $\alpha$ ) на послойно загруженных  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  (M-80) и ZSM-5 (M-200), ZSM-5 M-80, ZSM-5 M-200.

В отличие от всех рассмотренных ранее экспериментов при послойной загрузке висмут-хромового катализатора и высококремнистого цеолита типа ZSM-5 M-200 образуются изомерные углеводороды  $\text{C}_7-\text{C}_{14}$  с максимальным выходом в 16,8%, а именно, 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилгексан, 2,3-диметилгептан. Образование данных углеводородов может протекать по карбокатионному механизму. На висмут-хромовом катализаторе интенсифицируется реакция крекинга н-гексана, с образованием, в основном, пропана.

## Выводы

1. Исследовано превращение н-гексана на поверхности цеолитов ZSM-5 (M-80 и M-200) и цеолитных системах, модифицированных оксидами ванадия, хрома и висмута. Установлено, что степень превращения н-гексана увеличивается с повышением температуры и достигает максимальных значений при 450 °С на ZSM-5 M-200 (98,2%) и при 500 °С на ZSM-5 M-80 (99,5%) с протеканием реакций изомеризации, крекинга и ароматизации.

2. В результате исследования установлено, что в низкотемпературной области 300-350 °С на цеолитах ZSM-5 преобладает реакция изомеризации углеводородов с селективностью до 30%. С повышением температуры увеличивается выход продуктов дегидроциклизации н-гексана до 47% при температуре 500 °С.

3. Показано, что промотирование цеолита типа ZSM-5 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> позволяет увеличить степень превращения н-гексана на 25% в диапазоне температур 300-350 °С, а также повысить избирательность каталитических реакций, протекающих на кислотных активных центрах катализатора (изомеризация, крекинг).

4. Впервые показано влияние послойной комбинированной загрузки двух цеолитсодержащих биметаллических катализаторов в одном реакционном объеме. Превращение н-гексана на активных центрах ZSM-5, промотированных висмутом хромом и ванадием, при их послойной загрузке возможно благодаря синергетическому действию каталитической системы

Рост октанового числа до 101 пунктов на каталитической системе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5(M-80)+ZSM-5(M-200) и до 115 пунктов на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5(M-80)+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZSM-5(M-80) обусловлен увеличением содержания ароматических углеводородов 71% масс. и изопарафинов 54%.

5. Результаты работы опубликованы в трех сборниках статей и двух тезисах докладов. В материалах Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016», межвузовского сборника научных трудов «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», а также в Научном издании "Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения)".

## Список литературы

1. Kazansky V.B. Drift study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption / V.B. Kazansky, A.I. Serykh, E.A. Pidko // J. Catal. – 2004. - №225. – P. 369-373.
2. Serykh A.I. On photoluminescence properties of gallium-exchanged ZSM-5 zeolite / A.I. Serykh // Chem. Phys. Lett. – 2012. – № 554. – P. 162-165.
3. Ерофеев В.И. Пиролиз прямогонных бензинов на цеолитах ZSM5, модифицированных катионами щелочноземельных металлов / В.И. Ерофеев, Л.В. Адяева, Ю.В. Рябов / Журнал прикладной химии. - 2001.- Т.74. - Вып. 2. – С. 231-234.
4. Leftin H.P. Carbonium-ions on the Surface of Acid Catalysts In Carbonium-ions / G. Olah and P.V.R.Schlyer // Catalysis Letters. – 1972. – V. 1. – chapter 10. – P. 128-146.
5. Кузьмина Р.И. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов: учебное пособия для студентов химического факультета / Р.И.Кузьмина, М.П.Фролов. – Саратов.: Издательство СГУ, 2008. – 185 с.