

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 цеолитсодержащих катализаторах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Айрапетян Алисы Владимировны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Е.И. Линькова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2025 год

## ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение требований к качеству и экологическим характеристикам моторных топлив в последние годы обусловлено необходимостью снижения вредных выбросов в атмосферу и повышения эффективности работы двигателей внутреннего сгорания. В связи с этим актуальной становится замена высокооктановых ароматических компонентов бензинов на более экологически безопасные вещества, обладающие высокими октановыми числами. Одним из перспективных направлений является использование алканов разветвленного строения, которые характеризуются высокой стойкостью к детонации и способствуют улучшению эксплуатационных характеристик топлива.

Изомеризация является одним из ключевых технологических процессов в производстве компонентов моторных топлив на сегодняшний день. Благодаря этому процессу удается не только повысить качество бензинов, но и значительно снизить содержание ароматических углеводородов, которые являются нежелательными с точки зрения экологии и здоровья человека. В условиях ужесточения требований стандарта Евро-5, касающихся максимального допустимого содержания аренов (ароматических углеводородов) в бензинах, значение и важность процесса изомеризации существенно возрастают [1].

Целью выпускной квалификационной работы является создание каталитической системы, проявляющей активность в реакциях превращения фракции С<sub>6</sub>- в высокооктановые компоненты моторных топлив.

Бакалаврская работа содержит 47 страниц, 13 рисунков, 9 таблиц. Список используемых источников включает 36 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе «Литературный обзор» рассмотрены термодинамика, механизм реакций и основные параметры процесса изомеризации. Изучены носители и каталитические системы, которые используются в промышленности. В качестве сырья для процесса изомеризации, направленного на производство экологически чистых моторных топлив, используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н. к. – 62 °С, а также продукты каталитического риформинга. Основным химическим составом такого сырья являются парафиновые и нафтеновые углеводороды C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> [2].

Реакции изомеризации парафинов обратимы и идут без изменения объема. Протекают с низким экзотермическим эффектом (2-20 кДж/моль). Так как реакции изомеризации идут с постоянным объемом, термодинамическое равновесие регулируется исключительно температурным режимом. В смеси нормальные «алканы - изоалканы» при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования неразветвленных и слаборазветвленных структур. Напротив, снижение температуры процесса способствует формированию разветвленных изомерных форм, что приводит к получению изомеризата с повышенными показателями антидетонационной стойкости [3].

На бифункциональных катализаторах, которые обладают как дегидрирующей, так и кислотной активностями, процесс изомеризации протекает следующим образом: на первом этапе происходит дегидрирование нормальных парафиновых углеводородов (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>) на металлических центрах катализатора, в результате чего образуется олефин. Этот промежуточный продукт затем взаимодействует с кислотным центром катализатора, превращаясь в карбений-ион. Карбений-ион легко подвергается изомеризации, изменяя структуру углеводородной цепи и образуя различные изомеры. В процессе изомеризации изомерные карбений-ионы возвращают протон кислотному центру катализатора, вновь превращаясь в олефины. Заключительным этапом является гидрирование олефина на металлических центрах катализатора, что приводит к получению целевого продукта — изопарафина.

Важные аспекты процесса включают работу в атмосфере водорода, который снижает риск закоксовывания катализатора и повышает его активность, а также предотвращает образование нежелательных побочных продуктов [4].

На протекание процесса каталитической изомеризации значительно влияют технологические параметры. От их выбора зависит химический состав и выход продуктов реакции, сохранение каталитической активности.

Температура играет ключевую роль в процессе изомеризации. При повышении температуры скорость реакции изомеризации увеличивается до определённого предела, который ограничен равновесием реакции. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит к нежелательным последствиям [5].

При постоянной степени превращения объёмная скорость и температура влияют на скорость изомеризации противоположно. Повышение объёмной скорости приводит к снижению скорости реакции, и для сохранения степени превращения нужно увеличивать температуру. Напротив, рост температуры ускоряет изомеризацию, но эта зависимость нелинейна [6].

Изменение времени реакции оказывает влияние на степень изомеризации, при этом практически не изменяя её селективность (если выход изоалканов не достигает термодинамически возможного уровня). Это объясняется низкой скоростью побочных реакций. При низкотемпературной изомеризации скорость побочных реакций минимальна, что позволяет времени реакции влиять преимущественно на степень превращения без существенного изменения селективности процесса.

Глубина дегидрирования *n*-алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в их молекуле, что приводит к повышению скорости изомеризации. Так, например степень превращения в одинаковых условиях реакции достигалась до 50% для пентана при 384 °С, для гексана при 346 °С и для гептана при 323 °С.

С ростом числа атомов углерода в карбокатионе эндотермичность его распада уменьшается, а вероятность распада увеличивается. Это приводит к повышению выхода побочных продуктов гидрокрекинга, и для алканов C<sub>7</sub> и выше

селективность изомеризации снижается по сравнению с C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Изомеризация алкана в смеси с алканом большей молекулярной массы протекает быстрее, чем в чистом виде [7].

Процесс изомеризации относится к гетерогенному катализу, поскольку катализатор и реагенты (углеводороды и водород) находятся в разных фазах. Катализатор представляет собой твёрдое тело, расположенное в неподвижных слоях реактора, в то время как реагенты находятся в парожидкостной фазе. Реакции изомеризации происходят в каталитическом слое, что способствует снижению содержания *n*-парафинов в потоке.

Каталитическая реакция протекает на активных центрах, поэтому важно обеспечить надёжный доступ реагентов к этим центрам. Основными параметрами такого катализатора являются: площадь удельной поверхности носителя, степень дисперсии активных компонентов на носителе, распределение пор в носителе [8].

С учётом экзотермического эффекта реакции изомеризации (хотя и незначительного), ключевым фактором является активность катализатора. Процессы изомеризации можно классифицировать по температурным интервалам [9]: высокотемпературная 360-420 °С; среднетемпературная 250-300 °С; низкотемпературная 100-200 °С.

Высокотемпературный процесс изомеризации осуществляется на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, под давлением водорода до 4 МПа. Эти катализаторы работают в диапазоне температур 360-440 °С.

Наибольшее распространение в промышленных установках получили процессы низкотемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции. Этот метод экономически выгоден, однако требует применения высокоактивных низкотемпературных катализаторов и предъявляет более строгие требования к качеству сырья. Среди наиболее известных промышленных катализаторов можно выделить СИ-2 и НИП-74.

Носителем для катализаторов НИП служит гранулированный η-оксид алюминия, который подвергается специальной обработке хлорсодержащими

соединениями для формирования структуры. В состав катализаторов почти всегда входит платина как активный гидрирующий компонент, основная функция которого заключается в активации водорода, что обеспечивает продолжительный реакционный цикл [10].

Катализатор СИ-2 представляет собой платину, нанесенную на сульфатированный оксид циркония. Этот катализатор демонстрирует высокую изомеризующую активность, сравнимую с импортными хлорированными алюмооксидными катализаторами, но обладает большей устойчивостью к каталитическим ядам.

К среднетемпературным катализаторам изомеризации относятся платиновые катализаторы, нанесенные на цеолит типа морденит. Эти катализаторы работают в температурном диапазоне 250-300 °С, что делает их эффективными для процессов изомеризации.

Среди достоинств среднетемпературной изомеризации стоит отметить её технологическую простоту, отсутствие необходимости в постоянных сбросах в атмосферу и сточных вод, а также отсутствие коррозионно-активных веществ в реакционной среде.

На сегодняшний день в процессе изомеризации используются наиболее эффективные низкотемпературные катализаторы. Они представляют собой платину, нанесённую на хлорированный оксид алюминия или сульфатированный диоксид циркония. Ранее применявшиеся высокотемпературные катализаторы, в которых платина была нанесена на фторированный оксид алюминия, а также среднетемпературные платиновые катализаторы на цеолите, считаются неэффективными из-за высоких температур их работы. В связи с этим они постепенно выводятся из эксплуатации [11].

В современной нефтеперерабатывающей промышленности известно широкое применение платину-содержащих катализаторов в процессе изомеризации углеводородных фракций. Однако, применение платины делает процесс дорогостоящим. Актуальным является поиск альтернативных

модифицированных каталитических систем, обладающих активностью в реакциях изомеризации.

В литературе влияние циркония на селективность изомеризации *n*-гексана не описано напрямую в контексте модификацией цеолита ZSM-5. С другой стороны, цирконий используется в различных катализаторах для изомеризации алканов, включая *n*-гексан.

Во второй главе «Экспериментальная часть» проведено приготовление катализатора методом пропитки носителя. Приготовление монометаллического катализатора осуществлялось после предварительного прокаливания цеолита типа ZSM-5 ( $M = 41$ ), в муфельной печи при 500 °С. Затем следовала пропитка высушенного носителя раствором соли циркония в фарфоровой чашке, которая продолжалась в течение 24 часов.

Под воздействием гидравлического пресса с выдержкой под нагрузкой 10 тонн формировался брикет. Полученный брикет дробили и просеивали, в результате чего получали носитель с частицами шарообразной формы. Средний номинальный диаметр этих частиц составлял 2-3 мм.

Полученная каталитическая система исследовалась на установке проточного типа. Анализ результатов проводился с использованием хроматографов «Кристалл-2000» и программного обеспечения Хроматэк Аналитик 2.6.

Процесс изомеризации осуществлялся на лабораторной установке проточного типа при температурах 340-400 °С со скоростью 2 л/ч (объемная скорость подачи сырья 0,8 ч<sup>-1</sup>).

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

1. ZSM-5 без модифицирующих добавок. В качестве сырья использовался нормальный гексан.
2. ZSM-5, модифицированный 3% Zr, методом пропитки в течение 24 часов. В качестве сырья использовался нормальный гексан.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены систематические исследования активности и селективности цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 41, а также монометаллического катализатора 3%Zr/ZSM-5 в реакциях превращения *n*-гексана при температурном диапазоне 340-400 °С. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению степени конверсии, которая достигает максимальное значение на монометаллическом катализаторе 3%Zr/ZSM-5 при температуре 400 °С.

Селективность по ароматическим соединениям повышается с увеличением температуры на всех катализаторах. Максимальное значение селективности достигнуто на монометаллическом катализаторе 3%Zr/ZSM-5 при 400 °С.

В ходе эксперимента установлено, что максимальная селективность по изо-парафиновым углеводородам достигается на монометаллическом катализаторе 3%Zr/ZSM-5 при температуре 360 °С.

Выявлено, что при превращении *n*-гексана на монометаллическом катализаторе 3%Zr/ZSM-5 при 400 °С образуются высокооктановые компоненты моторного топлива.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Абасов С. И. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах / С. И. Абасов, С. Б. Агаева, Р. В. Стариков и др. // Катализ в промышленности. – 2015. – № 4. С. 73-78.

2 Билло Е. В. Реакция изомеризации как способ повышения у лёгких бензиновых фракций октанового числа / Е. В. Билло, Е. С. Сухаревская, И. Б. Истомин // Глобализация экологических проблем: прошлое, настоящее и будущее : сборник материалов заочной международной научно-практической конференции. – Кемерово : Кузбас. гос. технич. ун-т, 2017. – С. 201-206.

3 Мамедов С. Э. Каталитические свойства биметаллических бицеолитных катализаторов в процессе изомеризации узкой бензиновой фракции (62-85 °С) прямогонного бензина / С. Э. Мамедов, Н. Ф. Ахмедова, Э. С. Мамедов и др. // Башкирский химический журнал. – 2022. – Т. 29, № 3. С. 63-67.

4 Журавлева М. В. Каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки: Учебное пособие / М. В. Журавлева, Г. Ю. Климентова – Казань: Изд-во Казан. исслед. технолог. ун-та, 2019. – 316 с.

5 Яковенко О. В. Вариант совершенствования процесса изомеризации пентан-гексановой фракции / О. В. Яковенко, С. М. Леденев // Альманах современной науки и образования. – 2011. – № 5. С. 70-71.

6 Хаимова Т. Г. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонента бензина / Т. Г. Хаимова, Д. А. Мхитарова, Д. Н. Левченко и др. М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 2005. – 80 с.

7 Харламова Т. С. Методы исследования каталитических свойств гетерогенных катализаторов: Учебное пособие / Т. С. Харламова, О. В. Водянкина. – Томск : Дом ТГУ, 2017. – 62 с.

8 Васильченко Д. С. Типы катализаторов для процесса изомеризации пентан-гексановых фракций / Д. С. Васильченко, Е. В. Янчуковская // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции. – Иркутск : Иркут. исслед. технич. ун-т, 2022. – С. 113-115.

9 Ключева В. П. Изомеризация бензиновых фракций / В. П. Ключева // Инновационные научные исследования : сборник статей Международной научно-практической конференции. – Пенза : МЦНС «Наука и Просвещение», 2023. – С. 11-13.

10 Рамазанов А. Р. Низкотемпературная изомеризация пентан-гексановой фракции / А. Р. Рамазанов, Н. В. Якупов, И. Г. Лапшин и др. // Булатовские чтения. – 2022. – Т. 2. С. 125-127.

11 Казанцев Е. О. Аналитический обзор катализаторов изомеризации легкой бензиновой фракции / Е. О. Казанцев // Вестник магистратуры. – 2019. – № 2. С. 17-22.