



УДК 544.478.13

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ NH₄(ЦВМ)

Н. И. Комарова, М. О. Тараскин, Т. В. Аниськова

Комарова Нина Игоревна, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, komarova.ni@mail.ru

Тараскин Максим Олегович, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, m_taraskin@bk.ru

Аниськова Татьяна Владимировна, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aniskovatv@mail.ru

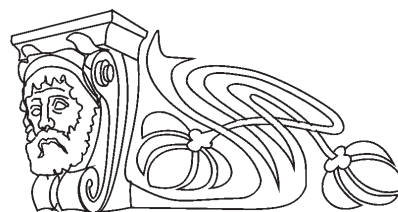
Процесс каталитического риформинга остается одним из основных процессов современной нефтехимической промышленности, позволяющий получать товарные продукты – бензины с высокой детонационной стойкостью и сырьё для нефтехимической промышленности – ароматические углеводороды. Одной из важнейших задач совершенствования процесса риформинга является разработка новых эффективных каталитических систем, не имеющих в своем составе благородных металлов. В связи с этим целью работы явилось изучение влияния параметров активации цеолита NH₄(ЦВМ) и осуществления процесса на результаты превращения н-гексана. Исследование проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали н-гексан. Суммарный анализ продуктов позволяет нам говорить о том, что данный цеолит как при активации в токе воздуха, так и в токе водорода, является подходящей матрицей для дальнейшего промотирования различными металлами, что дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. Наиболее целесообразно использование изучаемой цеолитной системы при её активации в водороде. В зависимости от температуры изучаемая цеолитная система может быть использована для различных процессов (изомеризация, риформинг, каталитический крекинг).

Ключевые слова: цеолиты, катализаторы, структура, состав, каталитический риформинг.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144

В связи с сокращением разведанных запасов углеводородного сырья и неуклонным ростом потребления высококачественных моторных топлив возрастает актуальность работ по модернизации существующих процессов производства бензинов [1–7].

В настоящее время каталитический риформинг – это один из основных процессов совре-



менной нефтеперерабатывающей промышленности, который позволяет получать бензины с высокой детонационной стойкостью, а также ароматические углеводороды, которые являются сырьем для нефтехимической промышленности.

Одна из важнейших задач совершенствования процесса риформинга – создание новых эффективных каталитических систем, которые не содержат в своем составе благородные металлы.

Выбор в качестве исходного сырья н-гексана обусловлен, во-первых, его способностью образовывать бензол, содержание которого в моторном топливе ограничивается в настоящее время по российским стандартам 1,0 масс. % из-за преобразования его в канцерогенный бензпирен при горении топлива.

С точки зрения химизма превращения н-алканов выбор н-гексана связан с числом углеродных атомов в углеводороде, так как известно, что углеводороды, содержащие в своей цепи большое количество углеродных атомов, гораздо легче подвергаются превращениям при одних и тех же условиях проведения конверсии.

Катализатор NH₄(ЦВМ), взятый для исследования, относится к структурному типу высококремнистых цеолитов MFI, дегидроксилированная NH₄⁺ форма цеолита, структурный аналог цеолитов типа ZSM. Предполагается, что в процессе обработки цеолита NaY растворами аммонийных солей образуется водородная форма цеолита Y из аммонийной формы. Катионы металлов удаляются так называемым декатионированием. В этом случае ионы заменяются на катион аммония NH₄⁺, а в результате последующей термообработки удаляется газообразный NH₃, а освободившийся протон прикрепляется к атому кислорода, образуя кислотную OH-группу [8–12].

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора NH₄(ЦВМ) на лабораторной установке в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Серию опытов проводили в интервале температур 300–500 °С (шаг 50 °С), в токе водорода и без его подачи. Осуществлено 2 серии опытов:



1) при активации каталитической системы в токе водорода при температуре 500 °С в течение 2 ч, эксперимент проводили при температуре 300–500 °С в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 ч;

2) при активации каталитической системы в токе воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч, эксперимент проводили при температуре 300–500 °С в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 ч.

В результате превращения *n*-гексана на исследуемой каталитической системе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C₅ до C₁₄ и газы, содержащие в своем

составе углеводороды C₁ – C₅, анализ которых осуществлялся с помощью газожидкостной хроматографии.

Анализ полученных газообразных и жидких продуктов позволяет говорить о высокой активности данной цеолитной системы в реакциях превращения *n*-гексана. Проведение эксперимента при температуре 300 °С говорит о конверсии *n*-гексана на 80,8% (при активации системы в токе воздуха) и на 89,1% (при активации системы в токе водорода). С ростом температуры степень превращения увеличивается и достигает максимального значения при 500 °С – 97,5% и 99,5% соответственно для катализатора, активированного в токе воздуха и в токе водорода (рис. 1).

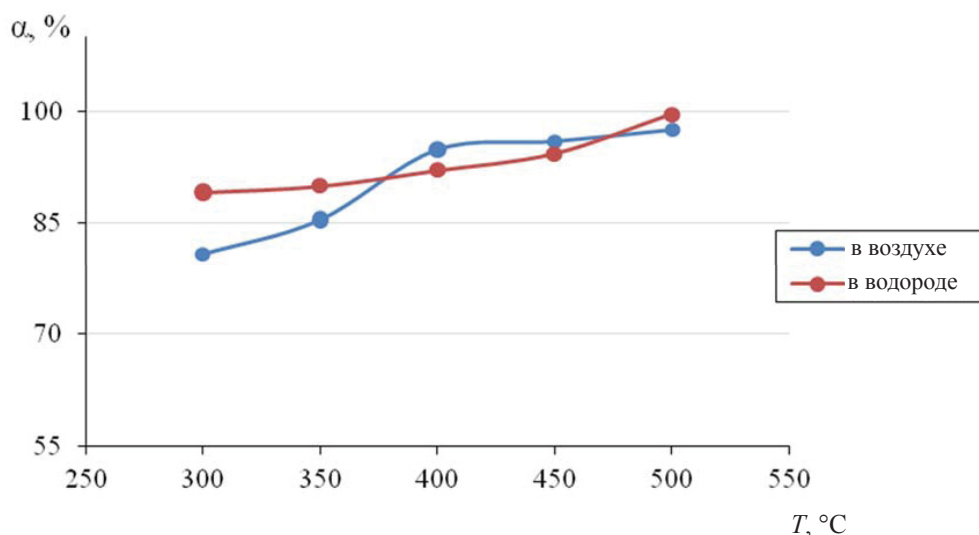


Рис. 1. Зависимость степени превращения *n*-гексана от температуры на катализаторе NH₄(ЦВМ)

Анализ состава газа показал одинаковую тенденцию для двух серий опытов. Доля газовых продуктов с ростом температуры уменьшается. В газе преобладает пропан, доля которого растет с увеличением температуры; для цеолита, активированного в токе воздуха, эта тенденция прослеживается более отчетливо. Большая доля в продуктах реакций крекинга пропана позволяет говорить о симметричном распаде молекулы *n*-гексана по связи C–C.

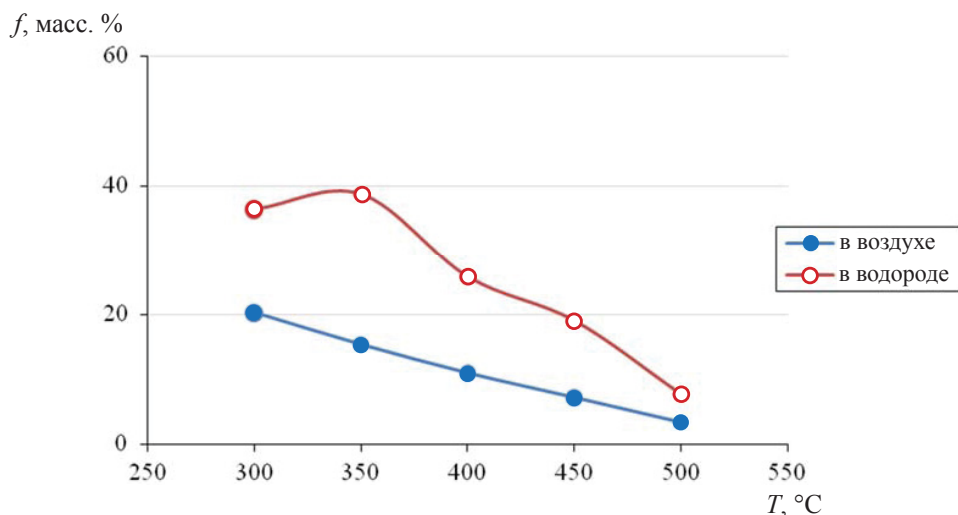
С ростом температуры уменьшается содержание алканов нормального и изо-строения. Данная тенденция прослеживается для двух серий опытов (рис. 2).

В жидком продукте с ростом температуры для двух серий опытов отмечается уменьшение суммарного содержания продуктов реакций изомеризации (с 28,6 до 6,3% – для цеолита, активированного в токе воздуха; с 48,1 до 10,6% –

для цеолита активированного в токе водорода), что не отражается на величине октанового числа (ОЧ) за счет увеличения продуктов ароматического строения, также обладающих большим октановыми числами.

Основными критериями качества получаемого жидкого продукта в процессе риформинга является показатель октанового числа и содержания ароматических углеводородов.

В данном случае при превращении *n*-гексана на катализаторе с ростом температуры показатель октанового числа увеличивается. Максимальное значение ОЧ отмечено при температуре 500 °С – 90 пунктов по моторному методу в токе водорода, за счет значительного суммарного содержания в них ароматических углеводородов и алканов изо-строения, обладающих высокой детонационной стойкостью (таблица).

Рис. 2. Влияние температуры на выход n-парафинов (C_4 – C_5) на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

Зависимость октанового числа жидких продуктов превращения n-гексана на катализаторе NH_4 (ЦВМ) от температуры, при активации системы в токе воздуха в интервале температур 300–500 °C

Температура, °C	Октановое число при активации системы в токе			
	воздуха		водорода	
	Метод			
	исследовательский	моторный	исследовательский	моторный
300	50,2	55,8	90,5	71,6
350	53,0	57,7	93,7	76,3
400	66,5	60,6	97,4	80,8
450	93,4	71,5	100,2	85,6
500	100,5	79,1	105,6	90,0

Однако также необходимо отметить, что все жидкие продукты, полученные при разных температурах, обладают большими октановыми числами, что можно объяснить превалированием продуктов изоостроения при низких температурах осуществления опыта и продуктов ароматического строения при высоких температурах осуществления опыта.

Для двух серий опытов содержание ароматических соединений в жидком продукте растет с увеличением температуры. Максимальное значение и в одном и в другом случае отмечено при 500 °C – 20,6% для цеолита, активированного в токе воздуха, и 28,7% – для цеолита, активированного в токе водорода (рис. 3).

Поскольку содержание бензола в товарных бензинах регламентируется стандартами ЕВРО, немаловажным показателем является содержание бензола. Анализ продуктов превращения показал, что с ростом температуры содержание бензола растет, при температуре

300–350 °C содержание бензола в продукте превращения минимальное и находится в интервале 0,3–0,8 масс.%, независимо от способа активации цеолита. В дальнейшем с ростом температуры роль активации цеолита оказывает значительное влияние на образование бензола. При активации цеолита в токе воздуха отмечен менее интенсивный рост выхода бензола по сравнению с системой, активированной в токе водорода (рис. 4).

Суммарный анализ газообразных и жидких продуктов позволяет предположить, что данный цеолит как при активации в токе воздуха, так и при активации в токе водорода, является подходящей матрицей для дальнейшего промотирования его различными металлами.

Использование данной системы при активации в токе водорода целесообразно при $T = 300$ – 350 °C в процессе изомеризации, при $T = 350$ – 400 °C – низкотемпературного риформинга, при $T = 400$ – 500 °C – в процессе крекинга.

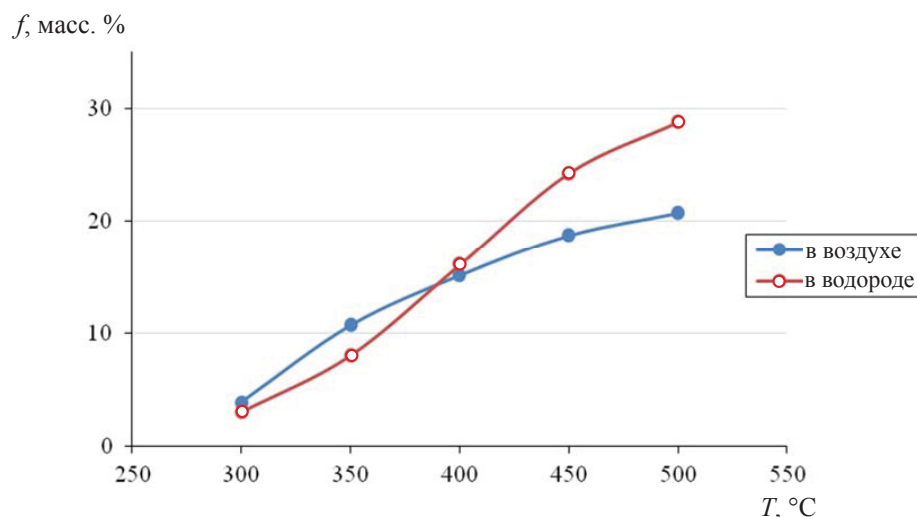


Рис. 3. Влияние температуры на выход ароматических углеводородов на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

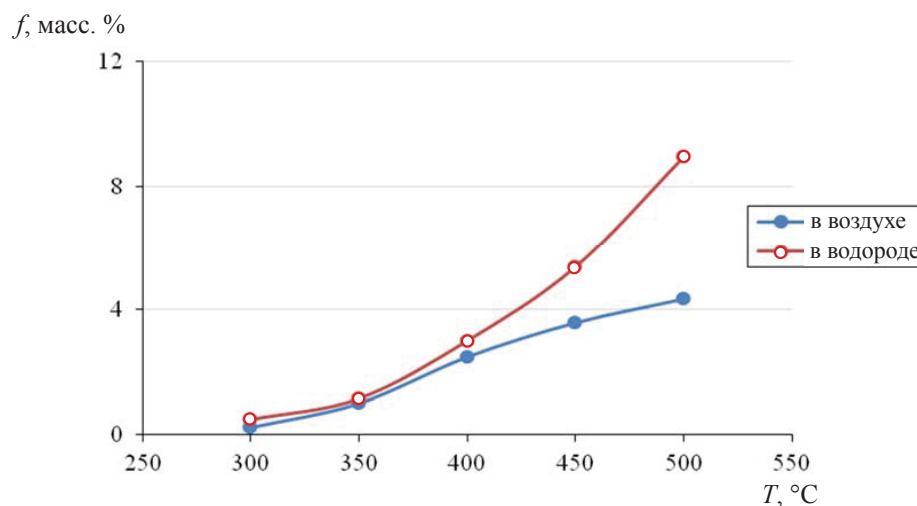


Рис. 4. Влияние температуры на выход бензола на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

Необходимо отметить, что в двух сериях опыта образование кокса незначительно, что является немаловажным и позволяет говорить о большом межрегенерационном периоде данной цеолитной системы.

Таким образом, из совместного анализа двух серий опытов можно сделать вывод, что наиболее целесообразно использование изучаемой цеолитной системы при её активации в водороде. Показано, что в зависимости от температуры изучаемая цеолитная система может быть использована для различных процессов (изомеризация, риформинг, каталитический крекинг).

Список литературы

1. Кузьмина Р. И., Афонин А. А., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 23–26.

2. Кузьмина Р. И., Аниськова Т. В., Филипенко А. Ю., Степанов М. Ю. Влияние параметров активации висмутхромцеолитной системы на превращение *n*-гексана // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 65–68.
3. Алиев Р. Р., Ёлишин Н. А. Стратегия усовершенствования процесса гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 8–10.
4. Смирнов В. К., Талисман Е. Л., Капустин В. М., Бабаева И. А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14–17.
5. Степанов В. Г., Ионе К. Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые автобензины // Хим. пром-сть. 1996. № 3. С. 59–70.
6. Еришов М. А., Емельянов В. Е., Климов Н. А., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Головачев В. А. Разработка нового неэтилированного авиационного бензина // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 3–6.



7. Величина Л. М., Восмериков А. В. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти на ренийсодержащих цеолитах типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 7–13.
8. Database of Zeolite Structures. URL: www.iza-structure.org/databases (дата обращения: 15.01.18).
9. Пат. RU 22555879. Способ модифицирования кристаллического цеолита типа ZSM-5 и применение полученного цеолита с дезактивированной внешней поверхностью / Попов А. Г. – № 2013153141/05; заявл. 29.11.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 19.
10. Пат. 2471854 RU. Катализатор для риформинга и способ его приготовления / Красий Б. В., Козлова Е. Г., Сорокин И. И., Марышев В. Б., Осадченко А. И. – № 2011150736/04; заявл. 10.01.2013; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1.
11. Смит Дж. В. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / под ред. Дж. Рабо. М. : Мир, 1980.
12. Shrivastava S., Bera T., Roy A., Singh G., Ramachandra-rao P., Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles // Nanotechnology. 2007. № 18. P. 1–9.

Features of the Reactions of n-hexane on the Catalyst NH₄(ZHM)

N. I. Komarova, M. O. Taraskin, T. V. Aniskova

Nina I. Komarova, ORCID 0000-0001-9888-8471, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, komarova.ni@mail.ru

Maxim O. Taraskin, ORCID 0000-0002-5673-3241, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, m_taraskin@bk.ru

Tatyana V. Aniskova, ORCID 0000-0003-1988-323X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aniskovatv@mail.ru

The process of catalytic reforming remains one of the main processes of the modern petrochemical industry, allowing for obtain commodity products – gasoline, with high detonation resistance and raw materials for the petrochemical industry – aromatic hydrocarbons. One of the most important tasks of improving the reforming process is the development of new efficient catalytic systems that don't have noble metals in their composition. In this connection, the aim of the work was to study the influence of the activation parameters of zeolite NH₄(ZHM) and the process on the results of the conversion of n-hexane. The study was carried out on a laboratory installation with a flow-through type reactor with a stationary catalyst bed. N-hexane was used as the raw material. The total analysis of the products allows us to say that this zeolite, both when activated in a stream of air and in a current of hydrogen, is a suitable matrix for further promotion by various metals, which makes it possible to obtain high-octane components of automotive gasolines. It is most expedient to use the zeolite system under study when it is activated in hydrogen. The studied zeolite system can be used for various processes (isomerization, reforming, catalytic cracking).

Key words: zeolites, catalysts, structure, composition, catalytic reforming.

Образец для цитирования:

Комарова Н. И., Тараскин М. О., Аниськова Т. В. Особенности превращения n-гексана на катализаторе NH₄(ЦВМ) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 140–144. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144.

Cite this article as:

Komarova N. I., Taraskin M. O., Aniskova T. V. Features of the Reactions of n-hexane on the Catalyst NH₄(ZHM). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 140–144 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144.