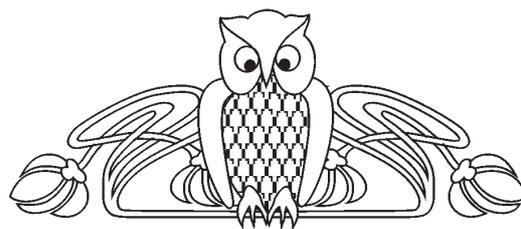




УДК 544.478.13

ПРЕВРАЩЕНИЕ *n*-НОНАНА В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ZSM-5 И V₂O₅/ZSM-5

К. А. Осипова, Д. С. Сенатов, В. А. Охрименко, Т. В. Аниськова



Осипова Кристина Александровна, студентка кафедры нефтехимии и техногенной безопасности, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, osipovaka18@mail.ru

Сенатов Дмитрий Станиславович, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, senatovds@yandex.ru

Охрименко Вадим Алексеевич, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, vadim.ohrimenko1@gmail.com

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

Растущий спрос на качественные моторные топлива требует постоянного усовершенствования и модернизации существующих технологий переработки нефти. В промышленности одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья, позволяющих получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, ценные сжиженные газы, а также сырьё для нефтехимических производств, является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья. В настоящее время большинство промышленных катализаторов каталитического крекинга содержат в своем составе дорогостоящие редкоземельные элементы и платину. Поэтому разработка более дешевых, высоко активных и стабильно работающих каталитических систем превращения *n*-углеводородов является актуальной задачей. В связи с этим целью данной работы явилось исследование каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 (M=60), промотированной пятиоксидом ванадия, и оценка влияния модифицирующей добавки V₂O₅ на превращения *n*-нонана. Исследование проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали *n*-гексан. Анализ превращения *n*-нонана позволяет говорить, что введение модифицирующей добавки дает возможность получать ценные газообразные продукты и жидкие продукты с высоким октановым числом, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализаторы, превращения *n*-нонана, бензин, цеолит.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-252-255

Постоянное ужесточение требований к характеристикам моторных топлив, неуклонный рост потребления высококачественных моторных топлив

и исчерпание запасов нефти делают актуальной задачей разработку новых каталитических гетерогенных систем, позволяющих получать моторные топлива, соответствующие современным экологическим стандартам и нормативам.

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти, позволяющих получать с максимально высоким выходом (до 50% и более) высокооктановый бензин и ценные сжиженные газы – сырьё для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств.

Одна из важнейших задач совершенствования процесса каталитического крекинга – это создание новых эффективных каталитических систем, которые не содержат в своем составе благородных и редкоземельных металлов [1–7].

Исследования активности цеолитсодержащего катализатора проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора, при атмосферном давлении, в интервале температур 450–600°C (шаг 50°C), при объемной скорости подачи сырья 0,1 ч⁻¹. В качестве сырья использовали *n*-нонан. Активирование катализатора проводили в токе воздуха при температуре 500°C в течение двух часов.

Синтетический, высококремнистый цеолит типа ZSM-5 характеризуется большим объёмом пор, высокой кислотностью, хорошей гидротермальной стабильностью, а также молекулярно-ситовыми свойствами, что позволило использовать его в качестве матрицы для создания каталитической системы [8–10].

В результате конверсии *n*-нонана на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C₁ до C₁₅ и газы, содержащие в своем составе водород, моно- и диоксид углерода и углеводороды C₁-C₅, анализ которых осуществлялся на хроматографах Кристалл-5000 и Кристалл-2000 с линейным программированием температуры с 35 до 250°C. Расчет осуществлялся с помощью программы



«Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес., об., моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

Эффективность превращения *n*-нонана на катализаторе оценена по следующим параметрам: степень превращения *n*-нонана, выход бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, а также сухого газа (фракция C_1 - C_2), используемого

в качестве топлива для нужд НПЗ, ароматических углеводородов, а также алканов и изоалканов и изменению октанового числа в зависимости от температуры.

Конверсия *n*-нонана для двух каталитических систем возрастает с увеличением температуры, и достигает максимального значения при 600°C, 95% и 91,0% на катализаторах $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ и $ZSM-5(M-60)$ соответственно (рис. 1).

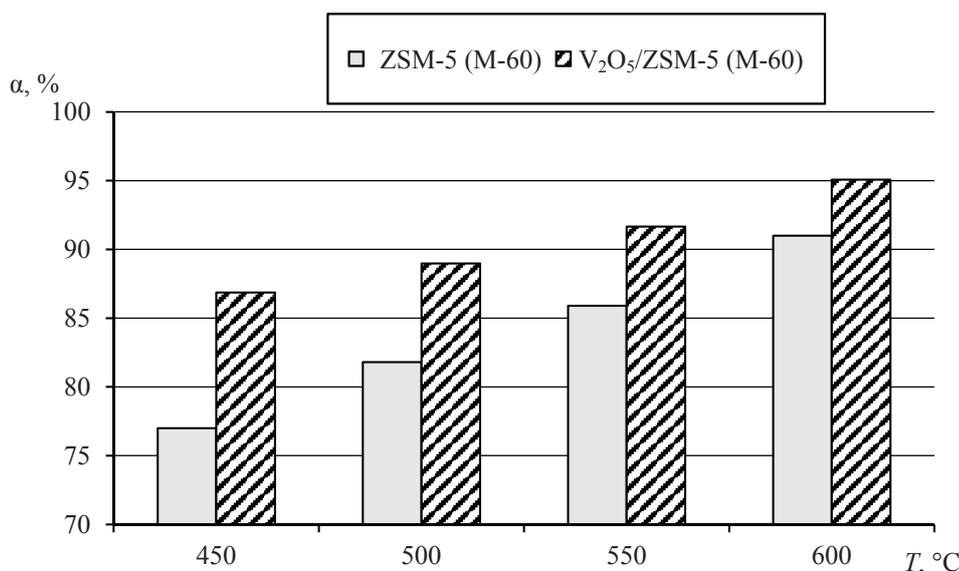


Рис. 1. Зависимость степени превращения *n*-нонана от температуры процесса

С ростом температуры наблюдается интенсификация реакций крекинга, о чем свидетельствует увеличение суммарного содержания газообразных продуктов C_1 - C_5 , как для промотированного катализатора, так и для носителя в интервале температур 450–550°C.

При температуре 600°C для каталитической системы $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ наблюдается резкое уменьшение содержания газообразных углеводородов C_1 - C_5 , что, вероятно, можно объяснить частичной перестройкой структуры ванадиевого катализатора, как следствие, данный катализатор теряет свою активность.

Выход метана при увеличении температуры процесса увеличивается с 1,8 до 10,3% на цеолите, а на $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ увеличивается с 3,1 до 14,2%. Выход фракции C_3 - C_4 уменьшается с ростом температуры для двух каталитических систем. На цеолите с 42,5% до 19,37%. А на модифицированном катализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$ с 43,7% до 2,15%.

При каталитическом крекинге *n*-нонана выход изопарафинов резко падает при увеличении температуры процесса и максимальное значение 9,1% отмечается при температуре 450°C на ка-

тализаторе $V_2O_5/ZSM-5(M-60)$, а на катализаторе $ZSM-5(M-60)$ 5,7%, что объясняется введением модифицирующей добавки, это влечет за собой перераспределение реакционных центров (металлических и кислотных) и изменение вклада соответствующих реакций.

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

В данном случае при превращении *n*-нонана на катализаторе увеличивается показатель октанового числа при увеличении суммарного содержания ароматических углеводородов с ростом температуры. Октановое число растет с ростом температуры на обеих каталитических системах: на чистом цеолите с 68 до 69 пунктов, на катализаторе с промотирующей добавкой с 77 до 81 по моторному методу и с 107 до 111 пунктов по исследовательскому методу.

С ростом температуры выход ароматических соединений меняется незначительно (в интервале 5%) и достигает максимального значения при 600°C 23.6 и 21.7% для промотированной и непромотированной системы соответственно (рис. 2).

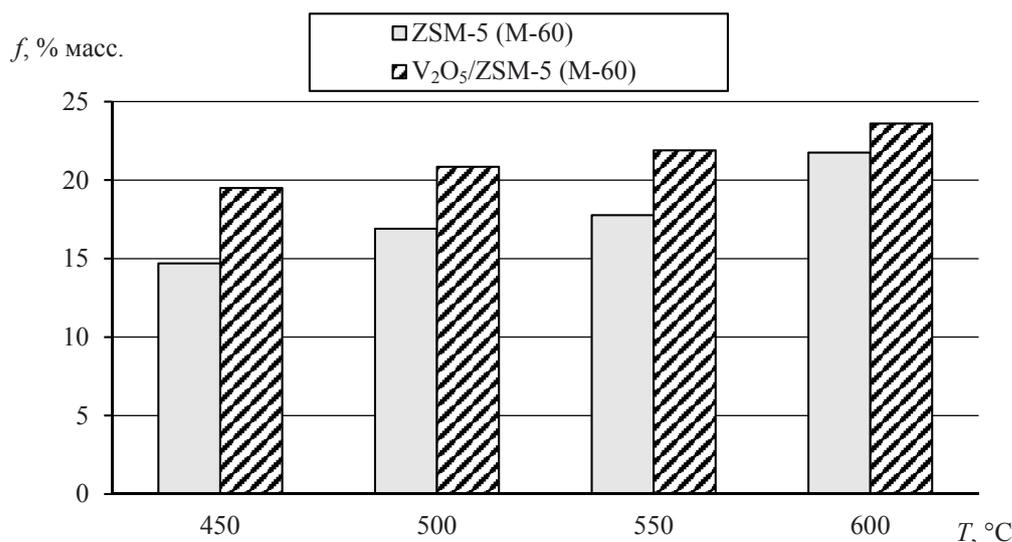


Рис. 2. Зависимость выхода ароматических углеводородов от температуры процесса

Немаловажным является оценка результатов экспериментальных данных с точки зрения содержания бензола, так как содержание данного компонента жестко регламентируется стандартами ЕВРО, с одной стороны, а с другой – бензол является ценным сырьем заводов нефтехимического профиля. Содержание бензола в результате превращения н-нонана в двух сериях опыта увеличивается с ростом температуры. Максимальное содержание бензола отмечено при 600°C для двух серий опытов.

Оценка данных материального баланса позволяет говорить, что температура осуществления процесса не влияет на выход газообразных и жидких продуктов в интервале температур 450–600°C.

Проведенные исследования показали, что введение модифицирующей добавки позволяет получать ценные газообразные продукты: бутан-бутиленовую и пропан-пропиленовую фракции, сухой газ (фракцию C₁-C₂), используемый в качестве топлива для нужд НПЗ, и жидкие продукты, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив с высоким октановым числом, а также в качестве сырья предприятий нефтехимического профиля.

Таким образом, в результате систематических исследований двух каталитических систем показано, что с ростом температуры увеличиваются конверсия н-нонана, выход продуктов реакций крекинга и ароматизации и значение октанового числа.

Список литературы

1. Аниськова Т. В., Федотов А. И., Кузьмина Р. И. Термодинамический анализ реакций изомеризации

превращения н-гексана на цеолитных системах ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 399–403.

- Кузьмина Р. И., Аниськова Т. В., Пилипенко А. Ю., Степанов М. Ю. Влияние параметров активации висмутхромцеолитной системы на превращения н-гексана // Бутлеровские сообщения. 2013. № 4. С. 65–68.
- Герзелиев И. М., Арсланов Р. М., Капустин В. М., Бондаренко Г. Н. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном наночастицами никеля и кобальта // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 13. С. 59–63.
- Хе Л., Зенг Ш., Рен Ш., Ю Х., Зенг Я. Новый катализатор крекинга для получения максимального выхода бензина // Нефтехимия. 2016. Т. 57, № 1. С. 62–67.
- Лиу Ж. Л., Ванг И. Д., Жанг Р., Лиу Х.И., Лиу З. С., Менг К. Х. Глубокий каталитический крекинг модельных соединений различных классов легких углеводородов на мезопористом катализаторе на основе цеолита // Нефтехимия. 2016. Т. 57, № 2. С. 149–155.
- Алтынкович Е. О., Потапенко О. В., Сорокина Т. П., Доронин В. П., Гуляева Т. И., Талзи В. П. Крекинг бутан-бутиленовой фракции на модифицированном цеолите ZSM-5 // Нефтехимия. 2016. Т. 57, № 2. С. 156–162.
- Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В., Пилипенко А. Ю., Рыбкин Я. А. Кинетическое моделирование превращений углеводородов на высококремнистой цеолитной системе Ga-ZSM-5 // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40, № 11. С. 72–83.
- Химия цеолитов и катализ на цеолитах : в 2 т. / под ред. Дж. Рабо. М. : Мир, 1980. Т. 1. 506 с. ; Т. 2. 422 с.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. : Мир, 1976. 781 с.
- Миначев Х. М., Кондратьев Д. А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 12. С. 1921–1973.



The Transformation of n-nonane in Conditions of Catalytic Cracking on ZSM-5 and V₂O₅/ZSM-5 Catalysts

**K. A. Osipova, D. S. Senatov,
V. A. Ohrimenko, T. V. Aniskova**

Kristina A. Osipova, ORCID 0000-0001-6865-7111, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, osipovaka18@mail.ru

Dmitriy S. Senatov, ORCID 0000-0001-7945-2365, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, senatovds@yandex.ru

Vadim A. Ohrimenko, ORCID 0000-0002-5781-2494, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, vadim.ohrimenko1@gmail.com

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

The daily increasing demand for high-quality motor fuels requires constant improvement and modernization of existing technologies for oil refining. One of the main secondary processes of recycling hydrocarbon raw materials in industry, which allows to obtain high-octane components of automobile gasoline, valuable liquefied gases and raw materials for petrochemical industries is catalytic cracking of various types of distillate and residual raw materials. Nowadays, most catalysts of an industrial catalytic cracking contain expensive rare earth elements and platinum in its composition. Therefore, the development of lower-cost, highly active and stable catalytic systems for the conversion of n-hydrocarbons is an urgent task. In this regard, the aim of this work was to study the catalytic system based on zeolite ZSM-5 (M=60), promoted by vanadium pentoxide, and to assess the impact of the modifying additive V₂O₅ on the transformation of n-nonane. 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 analysis of the conversion of n-nonane indicates that the introduction of a modifying additive allows the production of valuable gaseous products and liquid products with a high octane number that can be used as components of motor fuels.

Key words: catalytic cracking, catalysts, conversion of n-nonane, gasoline, zeolite.

Образец для цитирования:

Осипова К. А., Сенатов Д. С., Охрименко В. А., Аниськова Т. В. Превращение n-нонана в условиях каталитического крекинга на катализаторах ZSM-5 и V₂O₅/ZSM-5 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 252–255. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-252-255

Cite this article as:

Osipova K. A., Senatov D. S., Ohrimenko V. A., Aniskova T. V. The Transformation of n-nonane in Conditions of Catalytic Cracking on ZSM-5 and V₂O₅/ZSM-5 Catalysts. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 252–255 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-252-255