

УДК 661.183.6:541.128:554.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150401

Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации *n*-алканов C₅–C₈ и прямогонной бензиновой фракции нефти

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Д. А. КАНАШЕВИЧ, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634055 (Россия)**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

(Поступила 11.02.15; после доработки 25.03.15)

Аннотация

Россия сильно отстает от ведущих нефтеперерабатывающих стран по производству высокооктановых неароматизованных компонентов автомобильных бензинов (в частности, бензина-изомеризата) из легкого углеводородного сырья. Один из возможных способов решения данной проблемы – использование цеолитов типа ZSM-5 в качестве катализаторов изомеризации, что позволяет вести процесс в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок.

В настоящей работе методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и затем модифицирован наноразмерным порошком никеля. Каталитическая активность исходного и Ni-содержащего цеолитов и динамика их дезактивации изучена в реакциях превращения *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, пентан-гексановой смеси и прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано, что основными продуктами превращения легкого углеводородного сырья на исследуемых катализаторах являются *n*- и изоалканы C₄–C₈, алкилбензолы; в незначительных количествах образуются нафтены и олефины. Модифицирование цеолита наноразмерным никелем способствует увеличению выхода жидких продуктов с повышенным содержанием изоалканов и более стабильной его работе по сравнению с исходным образцом. Это обусловлено наличием в составе каталитической системы активных Ni-содержащих центров, с участием которых протекают реакции гидрирования–дегидрирования. В результате снижается скорость образования конденсированных молекул – предшественников кокса, и дезактивация катализатора протекает медленнее. Наибольшее количество углеродных отложений плотной структуры образуется при конверсии *n*-октана, а наименьшее – при конверсии *n*-пентана.

Ключевые слова: цеолит типа ZSM-5, модифицирование, нанопорошок никеля, алканы C₅–C₈, бензин, изомеризация, конверсия, селективность, активность, стабильность, кокс

ВВЕДЕНИЕ

Развитие процесса изомеризации легкого углеводородного сырья происходит в основном в двух направлениях: с использованием хлорированных [1, 2] и сульфатированных [3, 4] оксидных катализаторов. К недостаткам хлорированных катализаторов относятся вы-

сокая чувствительность к примесям влаги и соединений серы в сырье, а также протекание побочных реакций, способствующих образованию низкооктанового продукта в схемах с рециклом углеводородов C₆. Использование сульфатированных оксидных систем позволяет устранить эти недостатки, что подтверждает опыт их промышленной эксплуа-

тации на отечественных и зарубежных установках [5], однако и в этом случае их применение проблематично [6]. Сульфатированные оксидные катализаторы сочетают основные достоинства низко- и среднетемпературных катализаторов изомеризации (активность и устойчивость к действию каталитических ядов, способность к регенерации, меньшие капитальные затраты при строительстве установок), но по сравнению с хлорсодержащими катализаторами они нуждаются в более высоком отношении водород/сырье, т. е. необходимо использовать компрессор для постоянной циркуляции водородсодержащего газа.

Цеолиты в качестве катализаторов изомеризации обеспечивают реализацию процесса конверсии *n*-алканов в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок, что способствует снижению себестоимости конечного продукта [6–14]. Наиболее перспективны в этом плане цеолиты типа морденит [8, 9, 13, 14], ZSM-5 [6–8, 10, 11, 13, 14], бета [13, 14], Y [13].

Несмотря на положительные тенденции, Россия существенно отстает от ведущих нефтеперерабатывающих стран по производству высокооктановых неароматизованных компонентов автомобильных бензинов, в частности бензина-изомеризата [15, 16]. Это определяет большую научную и практическую значимость проблемы изомеризации легкого углеводородного сырья.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности и стабильности цеолита типа ZSM-5 и его никельсодержащей формы в процессе безводородной изомеризации алканов C_5 – C_8 и компонентов прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Модифицирование цеолита наноразмерным порошком (НПП) никеля, полученным газофазным способом, из расчета 0.5 мас. % оксида никеля проведено методом сухого механического сме-

шения в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч и последующим прессованием полученной смеси в таблетки, измельчением и отбором для испытаний фракции 0.5–1.0 мм. Средний размер частиц НПП никеля составлял 50 нм.

Суть метода газофазного синтеза НПП металлов состоит в создании в газовой камере температуры, в несколько раз превышающей температуру плавления металла, что обеспечивает быстрый переход металла из твердого в газообразное состояние. Далее в потоке инертного газа (аргон) металл охлаждается и конденсируется в частицы с размером менее 100 нм, которые затем осаждаются на фильтре [17]. Большая удельная поверхность и высокая дефектность получаемых частиц металлов определяют их повышенную активность в химических реакциях, в частности в составе цеолитсодержащих катализаторов, используемых в процессах превращения углеводородов [18].

Каталитическая активность исходного и Ni-содержащего цеолитов изучена в реакциях превращения нормальных пентана, гексана, гептана и октана, искусственной смеси *n*-пентан/*n*-гексан = 1 : 2, а также прямогонной бензиновой фракции (н. к. –90 °С) нефти следующего состава, мас. %: *n*-парафины 39.9, изопарафины 39.6, нафтены 19.7, арены 0.8; октановое число по исследовательскому методу (ИМ) – 58 пунктов. Испытания катализаторов проводили на установке проточного типа в интервале температур 280–360 °С, при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Динамика дезактивации цеолитных катализаторов исследована в процессе превращения рассматриваемых видов углеводородного сырья в течение 16 ч их непрерывной работы при 320 °С и 2 ч⁻¹. Количество и природа коксовых отложений определены на дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газовой хроматографии. При исследовании каталитической активности цеолитных образцов отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 1 ч работы катализатора при каждой температуре процесса, а при изучении стабильности – через 1 ч работы в начале испытаний, и в дальнейшем – через каждые 2 ч.

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры процесса на состав газообразных продуктов превращения углеводородного сырья на немодифицированном и никельсодержащем цеолитах, мас. %

Продукты	Температура процесса, °С				
	280	300	320	340	360
ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-октан)					
Алканы C ₁ –C ₄	88.1	87.8	85.0	84.3	86.2
Алкены C ₂ –C ₄	0.7	0.8	0.4	0.3	0.3
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	6.1	6.3	7.4	6.7	5.4
Изоалканы C ₅₊	5.1	5.1	7.2	8.7	8.1
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-октан)					
Алканы C ₁ –C ₄	82.8	83.9	83.9	84.2	84.6
Алкены C ₂ –C ₄	3.3	7.0	6.2	4.4	3.2
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	5.7	4.8	6.1	5.6	5.7
Изоалканы C ₅₊	8.2	4.3	3.8	5.8	6.5
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-гептан)					
Алканы C ₁ –C ₄	86.6	90.5	89.6	90.4	90.5
Алкены C ₂ –C ₄	1.0	1.4	1.0	0.6	0.5
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	4.9	4.0	4.5	3.8	3.4
Изоалканы C ₅₊	7.5	4.1	4.9	5.2	5.6
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-гексан)					
Алканы C ₁ –C ₄	91.2	92.8	91.6	90.0	91.2
Алкены C ₂ –C ₄	1.8	0.9	0.5	0.5	0.4
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	2.3	2.8	3.3	3.6	2.9
Изоалканы C ₅₊	4.7	3.5	4.6	5.9	5.5
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-пентан)					
Алканы C ₁ –C ₄	75.6	75.6	77.3	78.1	87.0
Алкены C ₂ –C ₄	0.3	0.4	0.4	0.5	0.7
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	18.1	18.1	16.3	15.9	7.3
Изоалканы C ₅₊	6.0	5.9	6.0	5.5	5.0
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-пентан/<i>n</i>-гексан = 1 : 2)					
Алканы C ₁ –C ₄	74.9	78.4	82.7	84.4	86.2
Алкены C ₂ –C ₄	0.6	0.8	0.5	0.4	0.5
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	20.1	15.6	12.0	9.3	7.6
Изоалканы C ₅₊	4.4	5.2	4.8	5.9	5.7
Ni-ZSM-5 (сырье – прямоугольная бензиновая фракция нефти)					
Алканы C ₁ –C ₄	72.5	89.2	88.8	88.6	88.7
Алкены C ₂ –C ₄	6.2	1.1	0.8	0.8	0.7
<i>n</i> -Алканы C ₅₊	14.1	4.6	4.6	4.3	4.0
Изоалканы C ₅₊	7.2	5.1	5.8	6.3	6.6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен состав газообразных углеводородов, образующихся в процессе превращения различного углеводородного сырья на исходном и модифицированном цеолитах при разной температуре реакции. Газообраз-

ные продукты представлены преимущественно алканами C₁–C₄, среди которых преобладают пропан, *n*- и изобутаны. При повышении температуры процесса от 280 до 360 °С увеличивается конверсия исходного сырья, в результате интенсификации реакций крекинга повышается выход газообразных про-

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов превращения различного углеводородного сырья на немодифицированном и никельсодержащем цеолитах, мас. %

Продукты	Температура процесса, °С				
	280	300	320	340	360
ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-октан)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊ ,	76.0	63.7	42.3	29.5	19.2
в том числе C ₈	58.9	54.5	17.7	12.1	10.7
Изоалканы C ₄₊	17.1	20.9	24.1	23.0	15.8
Арены	2.6	9.7	26.4	43.3	62.3
Циклоалканы C ₅₊	1.3	2.8	3.6	3.4	2.4
Олефины C ₃₊	3.0	2.9	3.6	0.8	0.3
Выход катализата, %	88	84	65	45	27
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-октан)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊ ,	84.4	77.2	49.4	33.8	15.8
в том числе C ₈	69.4	50.3	13.8	4.3	2.6
Изоалканы C ₄₊	11.2	14.1	26.2	27.7	18.5
Арены	1.5	5.0	19.8	33.7	61.3
Циклоалканы C ₅₊	1.1	1.8	2.5	2.8	2.9
Олефины C ₅₊	1.8	1.9	2.1	2.0	1.5
Выход катализата, %	92	86	81	52	29
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-гептан)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊ ,	88.0	83.3	59.7	39.4	15.9
в том числе C ₇	75.4	68.5	42.8	30.8	4.9
Изоалканы C ₄₊	10.7	11.9	16.4	16.2	17.5
Арены	0.3	2.1	19.6	40.2	62.4
Циклоалканы C ₅₊	0.5	1.5	1.8	2.4	3.1
Олефины C ₅₊	0.5	1.2	2.5	1.8	1.1
Выход катализата, %	76	72	62	35	23
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-гексан)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊ ,	81.8	77.5	60.7	41.0	19.2
в том числе C ₆	67.8	60.1	46.4	27.5	14.3
Изоалканы C ₄₊	15.3	18.5	19.6	21.6	12.6
Арены	0.3	0.7	16.5	34.4	64.9
Циклоалканы C ₅₊	1.8	2.1	2.7	2.1	2.1
Олефины C ₅₊	0.8	1.2	0.5	0.9	1.2
Выход катализата, %	75	70	50	28	20
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-пентан)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊ ,	85.8	78.8	77.7	52.9	38.0
в том числе C ₅	81.1	69.4	69.0	45.0	34.1
Изоалканы C ₄₊	14.2	16.9	15.6	16.2	9.2
Арены	–	3.3	5.2	29.1	51.2
Циклоалканы C ₅₊	–	0.8	1.2	1.1	1.0
Олефины C ₅₊	–	0.2	0.3	0.7	0.6
Выход катализата, %	45	41	30	21	15
Ni-ZSM-5 (сырье – <i>n</i>-пентан/<i>n</i>-гексан = 1 : 2)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊	85.2	82.9	71.4	52.5	20.8

ТАБЛИЦА 2 (Окончание)

Продукты	Температура процесса, °С				
	280	300	320	340	360
в том числе:					
C ₅	37.2	37.2	32.2	28.7	11.3
C ₆	37.3	36.9	36.4	15.8	6.6
Изоалканы C ₄₊	13.7	14.1	12.2	23.0	16.3
Арены	0.2	1.5	14.3	21.6	59.4
Циклоалканы C ₅₊	0.5	0.9	1.3	1.9	2.3
Олефины C ₃₊	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
Выход катализата, %	86	81	64	30	14
Ni-ZSM-5 (сырье – прямогонная бензиновая фракция нефти)					
<i>n</i> -Алканы C ₃₊	39.6	35.3	31.2	25.2	22.9
Изоалканы C ₄₊	40.5	43.8	43.4	44.2	41.1
Арены	2.5	4.4	9.0	14.5	21.1
Циклоалканы C ₅₊	13.5	12.4	12.1	10.0	8.0
Олефины C ₃₊	3.9	4.1	4.3	6.1	6.9
Выход катализата, %	85	74	62	54	48
Октановое число (ИМ)	67	69	73	76	82

дуктов, углеводородный состав которых изменяется незначительно.

При превращении *n*-октана на модифицированном нанопорошком никеля цеолите во всем температурном интервале возрастает выход алкенов с максимумом при 300 °С и несколько уменьшается выход алканов C₁–C₄, *n*- и изоалканов C₅₊. По-видимому, нанопорошок никеля, будучи активным дегидрирующим агентом, участвует в отрыве протона от молекулы насыщенных углеводородов, а повышение температуры процесса ускоряет протекание этой реакции.

Газообразные продукты, образующиеся при превращении гексана и гептана на цеолитном катализаторе, схожи по составу, а при использовании пентана и пентан-гексановой смеси в газовой фазе существенно возрастает содержание пентана. При переработке прямогонной бензиновой фракции нефти на катализаторе Ni-ZSM-5 состав образующихся газообразных продуктов значительно отличается только при температуре 280 °С: в них меньше алканов C₁–C₄ и больше углеводородов других классов. При повышении температуры до 300 °С в газообразных продуктах растет доля алканов C₁–C₄, что указывает на интенсификацию реакций крекинга исходного

сырья. Дальнейшее повышение температуры реакции до 360 °С существенно не влияет на состав газообразных продуктов.

Наиболее значительные изменения при превращении различного углеводородного сырья на немодифицированном и никельсодержащем цеолитах наблюдаются в составе жидких продуктов (табл. 2). Проведенные ранее исследования показали, что основными продуктами превращения *n*-октана на исследуемых цеолитных катализаторах являются *n*- и изоалканы C₄–C₈ и алкилбензолы; также образуется незначительное количество нафтенных и олефиновых [6]. Введение нанопорошка никеля в цеолит повышает выход жидкой фракции при превращении *n*-октана. Например, при температурах 300 и 360 °С он возрастает на 2 %, при 280 °С – на 4 %, при 340 °С – на 7 % и при 320 °С – на 16 %. При повышении температуры степень превращения *n*-октана увеличивается, причем на модифицированном цеолите превращение идет более интенсивно, и при температуре 360 °С на этом катализаторе степень конверсии *n*-октана достигает 97.4 %, а на исходном цеолите – 89.3 %.

Углеводородный состав *n*-алканов, образующихся на модифицированном цеолите, не изменяется: как и на исходном цеолите, в

продуктах превращения *n*-октана присутствуют *n*-алканы от C₃ до C₈, однако их суммарная концентрация несколько выше, за исключением катализата, образующегося при температуре 360 °С.

Модифицирование цеолита никелем способствует снижению содержания аренов в образующихся на нем продуктах реакции во всем температурном интервале. Доля углеводородов изостроения в катализатах, полученных на исходном цеолите при 280–300 °С, превышает количество изоалканов, образующихся на катализаторе Ni-ZSM-5. При более высокой температуре реакции больше изоалканов образуется на модифицированном образце.

При переходе от *n*-октана к более легкому сырью уменьшается степень превращения исходных парафинов на цеолитных катализаторах, а в продуктах реакции снижается количество аренов и изоалканов. Особенно по составу отличается катализат, полученный в ходе превращения *n*-пентана при 280 °С. Пентан, обладая большей термодинамической устойчивостью по сравнению с другими нормальными алканами, при этой температуре превращается только в *n*-бутан (2.3 мас. %), *n*-гексан (2.4 мас. %), изобутан (1.2 мас. %), изопентан (8.8 мас. %) и изогексан (4.2 мас. %). При дальнейшем повышении температуры реакции состав жидких продуктов расширяется, однако в нем высока доля непревращенного *n*-пентана, а изоалканов и аренов существенно меньше, чем в катализатах, полученных при превращении других *n*-алканов.

При превращении прямогонного бензина на цеолитных катализаторах процессы изомеризации и циклизации протекают интенсивнее по сравнению с индивидуальными *n*-алканами. Хотя вклад процесса ароматизации с повышением температуры растет, количество аренов, содержащихся в катализатах, значительно ниже, чем при использовании индивидуальных насыщенных углеводородов. Октановое число катализатов, образующихся при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти на Ni-содержащем цеолите, увеличивается от 67 при температуре реакции 280 °С до 82 пунктов при 360 °С.

Прослеживается четкая зависимость между видом углеводородного сырья и выходом жидкого продукта, полученного при его пре-

вращении на цеолитном катализаторе: чем легче сырье, тем ниже выход образующегося катализата. Но это характерно только для индивидуальных углеводородов. В случае пентан-гексановой смеси выход катализата должен быть сопоставим с выходом, полученным при превращении индивидуальных пентана и гексана, однако он оказался существенно выше. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что в результате взаимного влияния компоненты в углеводородной смеси ведут себя иначе, чем индивидуальные соединения. В частности, авторами работы [19] показано, что совместное превращение метана и этана отличается от расчетного, проведенного для индивидуальных компонентов, в результате реакций сочетания с образованием большего количества высших углеводородов. По-видимому, подобный эффект наблюдается при совместном превращении *n*-пентана и *n*-гексана: получен более высокий выход катализата и изоалканов C₄₊, нежели при превращении индивидуальных углеводородов.

Выход катализата, полученного при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитном катализаторе, с ростом температуры процесса уменьшается не так резко, как при конверсии индивидуальных углеводородов. Так, при повышении температуры от 280 до 360 °С выход катализата снижается в 1.8 раза, в то время как при использовании индивидуальных углеводородов – почти в 3 раза, а пентан-гексановой смеси – в 6 раз.

На основании данных, полученных при разных температурах процесса (см. табл. 1, 2), для изучения стабильности работы катализаторов выбрана температура реакции 320 °С, при которой на различном углеводородном сырье удается получить максимальный выход катализатов с повышенным содержанием изоалканов. На рис. 1 приведены сравнительные данные по превращению *n*-октана на немодифицированном и никельсодержащем цеолитах в течение 16 ч работы. Наибольший выход катализата через 1 ч работы наблюдается на образце Ni-ZSM-5 и составляет 57 %, на немодифицированном цеолите он равен 50 % (см. рис. 1, а). Со временем работы катализаторов в процессе превращения *n*-октана выход жидких продуктов растет, при этом в их составе повышается доля исход-

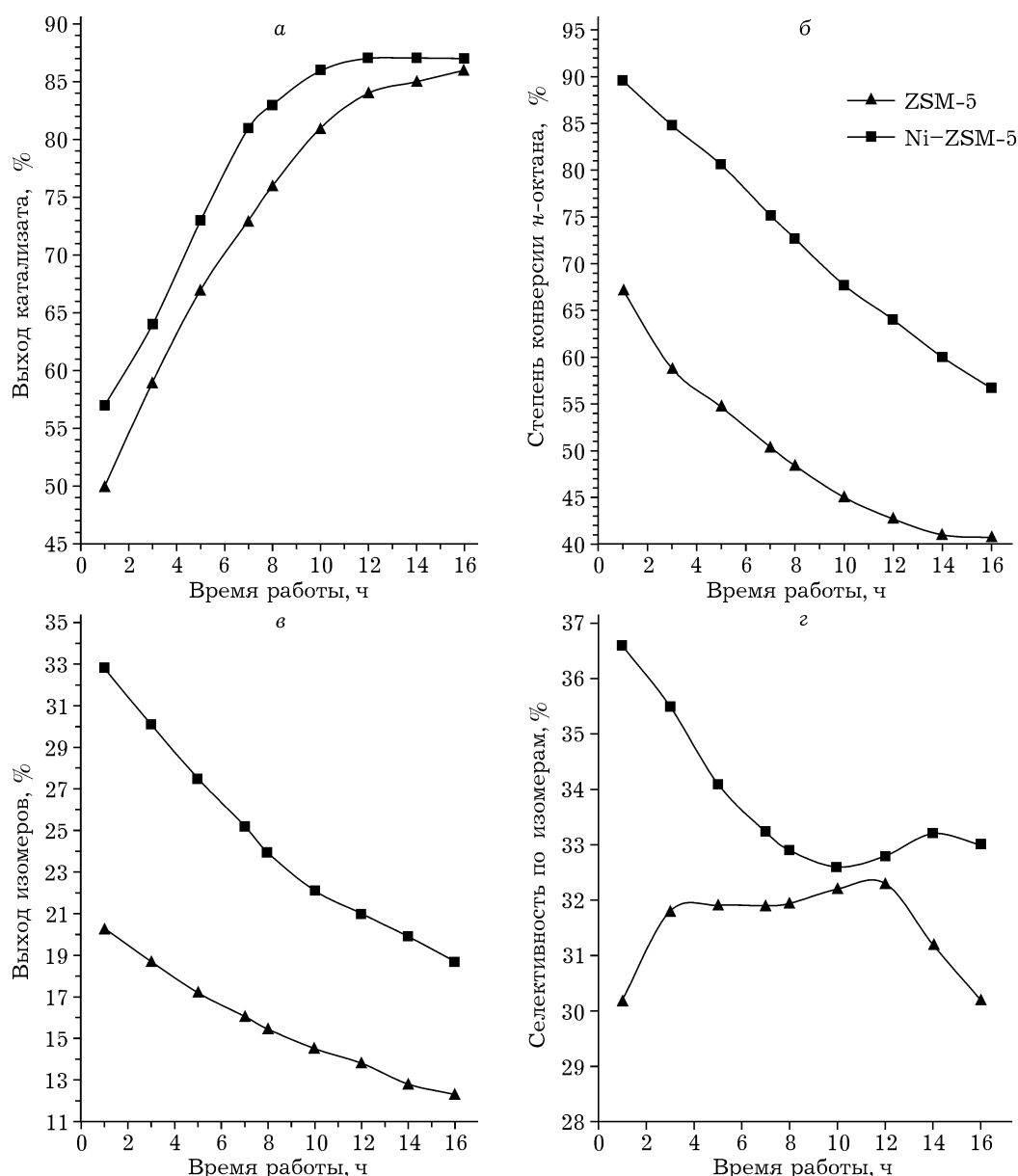


Рис. 1. Зависимость выхода катализата (а), степени конверсии *n*-октана (б), выхода изомеров (в) и селективности по изомерам (г) от времени работы немодифицированного (1) и никельсодержащего (2) цеолитов в процессе превращения *n*-октана.

ного углеводорода, что свидетельствует о постепенной дезактивации каталитических систем. Через 16 ч реакции количество образующегося на катализаторах ZSM-5 и Ni-ZSM-5 жидкого продукта становится практически одинаковым и достигает 86 и 87 % соответственно.

Наименьшая степень превращения *n*-октана наблюдается на исходном образце, и в первый час работы цеолита она составляет 67.2 %, при этом на Ni-ZSM-5 степень конверсии существенно выше – 89.6 % (см. рис. 1, б). В процессе реакции цеолитные катализато-

ры постепенно дезактивируются коксовыми отложениями, о чем свидетельствует снижение конверсии октана. Так, например, после 16 ч работы катализаторов ZSM-5 и Ni-ZSM-5 степень конверсии октана составила 40.7 и 56.7 % соответственно. Скорость дезактивации катализаторов различается: для немодифицированного образца снижение степени конверсии составило 26.5 %, а модифицирование цеолита никелем значительно повысило начальную активность образца, но способствовало более быстрой его дезактивации – степень конверсии снизилась на 32.9 %.

Максимальное количество углеводородов изоостроения в течение 16 ч реакции образуется на образце Ni-ZSM-5 (см. рис. 1, в). Так, в первый час работы содержание изоалканов в жидких продуктах, образующихся на никельсодержащем и немодифицированном образцах, составило 32.8 и 20.3 % соответственно; в ходе реакции выход изоалканов постепенно снижается. Количество изоалканов в катализатах, образующихся на отработанных в течение 16 ч катализаторах ZSM-5 и Ni-ZSM-5, составляет 12.3 и 18.7 % соответственно.

Катализатор Ni-ZSM-5 характеризуется наибольшей селективностью образования изоалканов во всем исследованном временном интервале: через 1 ч работы она составляет 36.6 %, а после 16 ч – 33.0 % (см. рис. 1, г). Немодифицированный цеолит по селективности образования изомеров уступает катализатору Ni-ZSM-5: за 16 ч работы она изменяется от 30.2 до 32.3 %.

На рис. 2 показано изменение выхода и состава газообразных продуктов превращения различного углеводородного сырья со вре-

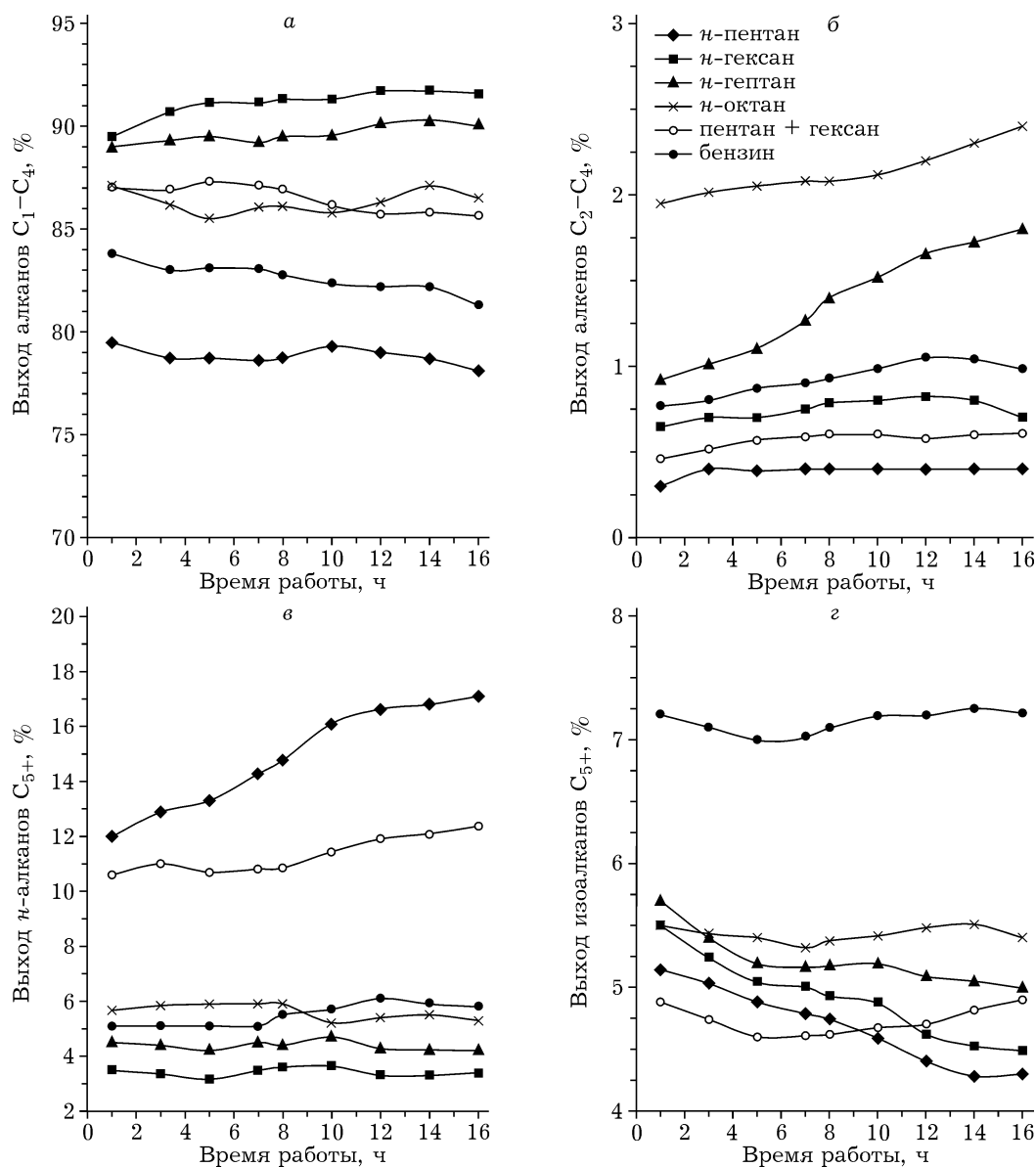


Рис. 2. Зависимость выхода алканов C_1-C_4 (а), алкенов C_2-C_4 (б), *n*-алканов C_{5+} (в) и изоалканов C_{5+} (г) от времени работы катализатора Ni-ZSM-5 в процессе превращения различного углеводородного сырья.

менем работы катализатора Ni-ZSM-5. Независимо от вида используемого сырья в составе газовой фазы преобладают пропан, *n*- и изобутаны. Из данных рис. 2, а следует, что наибольшее количество углеводородов C₃–C₄ образуется при превращении гексана (89.5 % через 1 ч работы катализатора и 91.6 % через 16 ч), а наименьшее – при конверсии пентана (79.5 и 78.1 % соответственно). Близкий выход низших алканов наблюдается при превращении гексана и гептана, а также прямогонного бензина и октана. Продолжительность работы катализатора не оказывает существенного влияния на количество образующихся на нем алканов C₁–C₄.

Концентрация образующихся на катализаторе Ni-ZSM-5 алкенов не превышает 2.5 %, среди них превалирует пропилен, в меньшем количестве содержатся этилен и бутены. Максимальное количество алкенов C₂–C₄ за все время работы катализатора получено при превращении *n*-октана и далее (по убыванию) гептана, прямогонного бензина, гексана, пентан-гексановой смеси и пентана (см. рис. 2, б). В случае использования октана и гептана выход алкенов C₂–C₄ растет с увеличением продолжительности работы катализатора. Так, после 1 ч реакции концентрация алкенов составляет 1.9 % для октана и 0.9 % для гептана, а после 16 ч она увеличивается до 2.4 и 1.8 % соответственно. При превращении других видов сырья концентрация образующихся на катализаторе Ni-ZSM-5 алкенов C₂–C₄ не превышает 1 %.

Наибольшее количество *n*-алканов C₅₊ в составе газообразных продуктов фиксируется в случае превращения *n*-пентана (12.0 % через 1 ч работы никельсодержащего образца и 17.1 % через 16 ч). Также значительно их содержание в газовой фазе, полученной при превращении пентан-гексановой смеси (10.6 и 12.4 % через 1 и 16 ч работы катализатора соответственно) (см. рис. 2, в). По-видимому, это связано с тем, что в данных условиях процесса *n*-пентан слабо превращается на катализаторе Ni-ZSM-5. Часть его попадает в газовую фазу из-за высокой летучести, что подтверждается ростом концентрации *n*-пентана в газах со временем работы катализатора. Содержание *n*-пентана в газообразных продуктах превращения алканов

C₆–C₈ изменяется от 3.5 % для *n*-гексана до 5.7 % для *n*-октана, причем продолжительность работы катализатора практически не влияет на выход *n*-пентана.

В газообразных продуктах содержится изопентан, максимальное количество которого образуется при превращении прямогонного бензина (см. рис. 2, г). При использовании другого углеводородного сырья выход изопентана не превышает 5 %, а с увеличением продолжительности работы катализатора он снижается.

На рис. 3 приведены данные по изменению активности катализатора Ni-ZSM-5 в отношении образования жидких продуктов в процессе превращения различного углеводородного сырья в ходе его работы при температуре 320 °С. Через 1 ч работы катализатора максимальный выход катализата (64 %) наблюдается при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти (см. рис. 3, а). В случае использования октана, гептана, смеси пентана и гексана, гексана и пентана выход катализата составляет 57, 47, 45, 43 и 38 % соответственно. После 3 ч реакции выход катализата, образующегося на катализаторе Ni-ZSM-5, увеличивается при использовании всех видов сырья. В интервале времени реакции от 5 до 16 ч максимальное количество катализата образуется при превращении *n*-октана. После 16 ч работы катализатора наблюдается зависимость между видом используемого сырья и количеством образующегося катализата: при использовании более “тяжелого” сырья растет количество катализата, %: *n*-октан (87) ≥ прямогонный бензин (86) > *n*-гептан (78) > смесь пентана и гексана (71) > *n*-гексан (68) > *n*-пентан (58).

На рис. 3, б показана зависимость степени конверсии индивидуальных углеводородов от продолжительности работы катализатора Ni-ZSM-5. Видно, что степень превращения *n*-алкана зависит от длины его углеродной цепи: чем она длиннее, тем легче протекает превращение. Так, через 1 ч работы катализатора степень конверсии октана составила 90 %, гептана – 73 %, гексана – 60 %, пентана – 36 %. По мере работы катализатора степень конверсии сырья снижается и через 16 ч составляет 57 % для октана, 34 % для гептана, 31 % для гексана и 21 % для пентана.

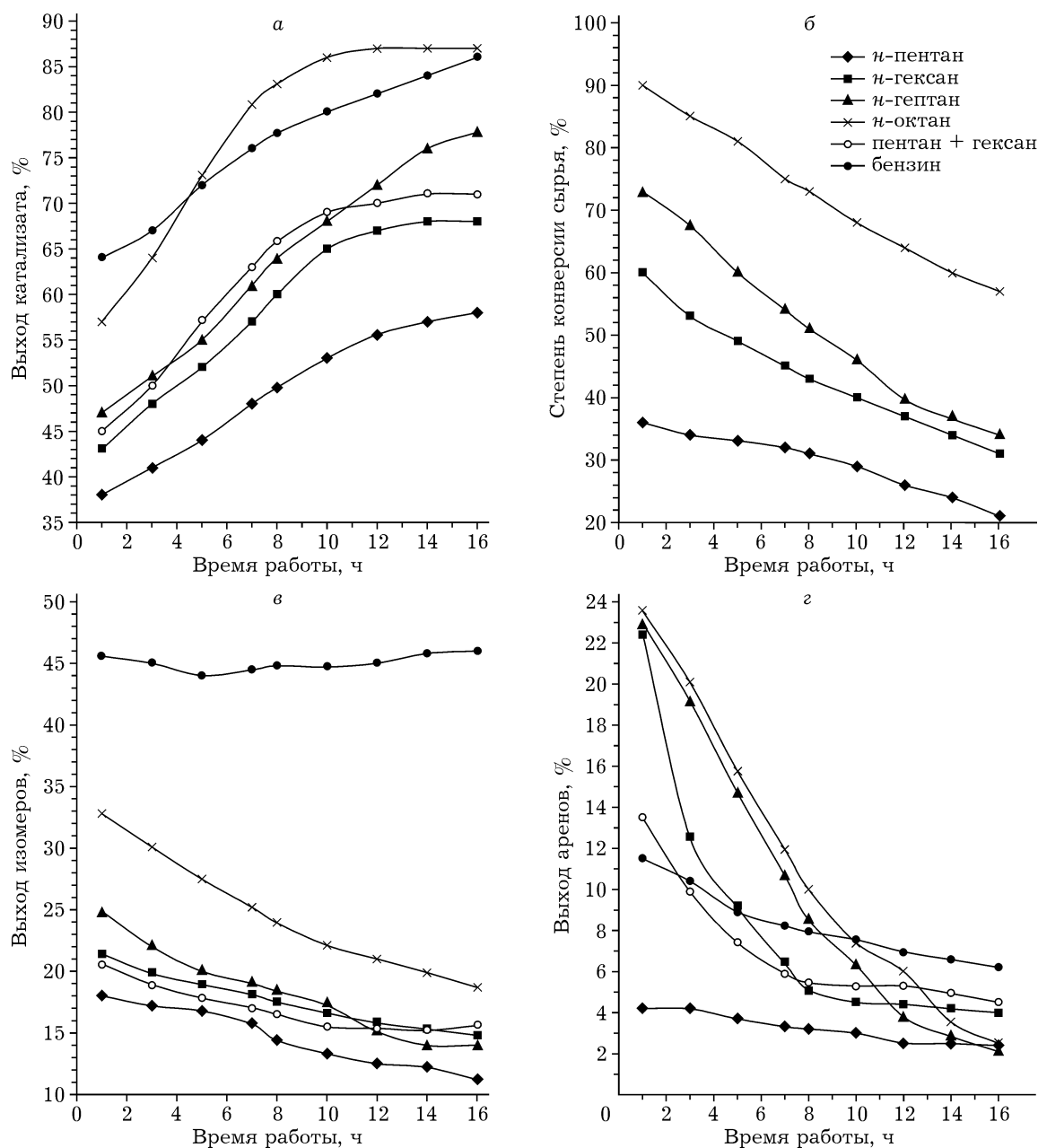


Рис. 3. Зависимость выхода катализата (а), степени конверсии алканов (б), выхода изоалканов (в) и аренов (г) от времени работы катализатора Ni-ZSM-5.

Как следует из данных табл. 2, в катализате основную долю составляют такие высокооктановые компоненты, как изоалканы и арены. Максимальное количество изоалканов (46,0 %) образуется при превращении прямогонного бензина на катализаторе Ni-ZSM-5, причем продолжительность работы катализатора не влияет на их выход. Это связано с уникальными свойствами цеолита семейства пентасил, который избирательно преобразует только низкооктановые компоненты (см. рис.

3, в). Следует отметить, что в прямогонном бензине содержится 39,6 % изоалканов, и при его превращении на катализаторе Ni-ZSM-5 выход алканов изостроения сначала повышается, а затем остается неизменным в течение 16 ч работы катализатора, что свидетельствует о его высокой селективности.

Зависимости выхода алканов изостроения от времени работы катализатора для индивидуальных углеводородов и пентан-гексановой смеси имеют схожий характер (см. рис. 3, в). Наи-

большее количество изоалканов в первый час работы катализатора образуется при превращении октана (32.8 %), а наименьшее – при превращении пентана (18.0 %). В ходе работы катализатора он дезактивируется, поэтому выход изоалканов снижается.

В случае превращения *n*-алканов с большим числом атомов углерода в молекуле количество ароматических углеводородов возрастает (см. рис. 3, з). Так, после 1 ч работы катализатора в процессе конверсии октана, гептана, гексана и пентана образовалось 23.6, 23.0, 22.5 и 4.2 % ароматических углеводородов соответственно. Можно отметить следующую зависимость: чем больше ароматических углеводородов образуется на катализаторе, тем выше скорость его дезактивации. Так, при превращении пентана выход аренов в течение 16 ч работы катализатора практически не изменяется, а при конверсии октана содержание аренов снижается в 9.5 раза. Наибольшее количество аренов образуется в первые часы работы катализатора Ni-ZSM-5, когда его кислотные центры еще не заблокированы коксовыми отложениями.

Количество кокса, содержащегося на отработанных в течение 16 ч в процессе конверсии *n*-октана катализаторах ZSM-5 и Ni-ZSM-5, практически одинаково и составляет 7.45 и 7.58 % соответственно (табл. 3). Начальная температура горения коксовых отложений на катализаторе ZSM-5 выше, чем на Ni-ZSM-5, при этом они полностью удаляются при более низкой температуре (675 и 690 °C для ZSM-5 и Ni-ZSM-5 соответственно). Более широкий температурный интервал выгорания кокса и более высокая температура

конца его удаления на Ni-содержащем катализаторе свидетельствуют о разнообразии углеродных форм и их высокой степени конденсированности.

Обнаружена некоторая зависимость между количеством кокса, образующимся на никельсодержащем цеолите, и видом перерабатываемого на нем сырья: максимальное количество углеродных отложений плотной структуры образуется при конверсии *n*-октана (7.58 %), а минимальное – *n*-пентана (5.11 %). При превращении пентан-гексановой смеси и прямогонного бензина на катализаторе Ni-ZSM-5 зафиксировано практически одинаковое количество кокса (5.83 и 5.93 % соответственно), при этом коксовые отложения, образующиеся на катализаторе при превращении прямогонного бензина, удаляются при более высокой температуре. Зависимость температурного интервала удаления коксовых отложений от типа сырья носит следующий характер: чем “тяжелее” сырье, тем больше разность между начальной и конечной температурами удаления кокса, образующегося при его превращении: для октана она равна 350 °C, для гептана – 335 °C, для гексана – 320 °C, для пентана – 305 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные жидкие продукты превращения *n*-алканов C₅–C₈ и прямогонной бензиновой фракции на цеолитном катализаторе – *n*-алканы и изоалканы C₄–C₈, алкилбензолы; в незначительных количествах образуются нафтены и олефины. Модифицирование цеолита

ТАБЛИЦА 3

Характеристика коксовых отложений

Катализаторы (сырье)	Масса кокса, %	Температура выгорания кокса, °C		
		Начало	Максимум	Конец
ZSM-5 (<i>n</i> -октан)	7.45	380	560	675
Ni-ZSM-5 (<i>n</i> -октан)	7.58	340	574	690
Ni-ZSM-5 (<i>n</i> -гептан)	7.09	355	550	690
Ni-ZSM-5 (<i>n</i> -гексан)	6.58	360	544	680
Ni-ZSM-5 (<i>n</i> -пентан)	5.11	365	539	670
Ni-ZSM-5 (<i>n</i> -пентан + <i>n</i> -гексан)	5.83	330	530	620
Ni-ZSM-5 (прямогонный бензин)	5.93	360	560	660

никелем приводит к увеличению выхода жидких продуктов с повышенным содержанием изоалканов в процессе превращения легкого углеводородного сырья.

При повышении температуры процесса от 280 до 360 °С возрастает степень конверсии исходного углеводородного сырья. В результате интенсификации реакций крекинга повышается выход газообразных продуктов, среди которых преобладают пропан, *n*- и изобутаны.

Никельсодержащий цеолитный катализатор проявляет более высокую стабильность работы в процессе превращения *n*-алканов C₅–C₈ и их смесей по сравнению с исходным образцом. Это обусловлено наличием в составе каталитической системы Ni-содержащих активных центров, при участии которых протекают реакции гидрирования–дегидрирования. В результате снижается скорость образования конденсированных молекул – предшественников кокса, и дезактивация катализатора протекает медленнее по сравнению с исходным цеолитом. Максимальное количество углеродных отложений плотной структуры образуется в процессе конверсии *n*-октана, а минимальное – *n*-пентана, что обусловлено более высокой активностью катализатора при превращении *n*-алканов с большей молекулярной массой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зинуров Р. Р., Зинуров Д. Р., Ахмедьянова Р. А., Личакумович А. Г. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2011. № 8. С. 51–59.
- 2 Васина Т. В., Кустов Л. М., Новаков И. А., Орлинсон Б. С. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 1. С. 24–26.
- 3 Смоликов М. Д., Казанцев К. В., Затолокина Е. В., Кирьянов Д. И., Паукштис Е. А., Бельый А. С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 4. С. 608–618.
- 4 Смоликов М. Д., Бикметова Л. И., Кирьянов Д. И., Затолокина Е. В., Казанцев К. В., Муромцев И. В., Бельый А. С. // Катализ в пром-сти. 2014. № 5. С. 44–48.
- 5 Шакун А. Н., Федорова М. Л. // Катализ в пром-сти. 2014. № 5. С. 29–37.
- 6 Величина Л. М., Канашевич Д. А., Восмерикува Л. Н., Восмерикув А. В. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 241–249.
- 7 Кузьмина Р. И., Фролов М. П., Ливенцев В. Т., Ветрова Т. К., Ковнев А. В. // Катализ в пром-сти. 2010. № 6. С. 29–34.
- 8 Гизетдинова А. Ф., Киселева Т. П., Посохова О. М., Резниченко И. Д., Юрьев М. Ю., Скорникова С. А. // Катализ в пром-сти. 2014. № 5. С. 38–43.
- 9 Смоликов М. Д., Шкуренок В. А., Яблокова С. С., Кирьянов Д. И., Белопухов Е. А., Зайковский В. И., Бельый А. С. // Катализ в пром-сти. 2014. № 2. С. 51–58.
- 10 Шилина М. И., Удалова О. В., Невская С. М. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 6. С. 731–743.
- 11 Закумбаева Г. Д., Кубашева А. Ж., Комашко Л. В., Чаньшева И. С., Туктин Б. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 6. С. 442–447.
- 12 Брагин А. Ю., Завалинская И. С., Филиппов Е. В. // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер.: Техн. науки. 2010. № 2. С. 198–204.
- 13 Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 5. С. 762–768.
- 14 Скорникова С. А., Киселева Т. П., Целютина М. И., Резниченко И. Д. // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2010. Т. 44, № 4. С. 147–151.
- 15 Ясакова Е. А., Ситдикова А. В., Ахметов А. Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 24–43.
- 16 Гарифзянов Г. Ф., Петров С. М., Гуссамов И. И., Башкирцева Н. Ю. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 18. С. 204–208.
- 17 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 199 с.
- 18 Величина Л. М., Восмерикув А. В., Коробицына Л. Л., Ермаков А. Е. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 11. С. 11–16.
- 19 Zainuddin Z., Guerzoni F. N., Abbot J. // J. Catal. 1993. Vol. 140, No. 1. P. 150–167.