

УДК 661.183.6:665.733:541.128

DOI: 10.15372/KhUR20170503

## Влияние природы и количества связующих веществ на активность катализатора Ni/ZSM-5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти

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

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
Томск, Россия**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

(Поступила 05.10.16; после доработки 30.05.17)

### Аннотация

Сухим механическим смешением цеолита ZSM-5 с нанопорошком никеля со средним размером частиц 50 нм из расчета 0.5 мас. % приготовлены образцы Ni/ZSM-5. На их основе получены цеолитсодержащие катализаторы с псевдобемитом и гидраргиллитом, содержащие 10, 20, 30 и 40 мас. %  $Al_2O_3$ . Кислотные характеристики полученных образцов исследованы методом термопрограммированной десорбции аммиака. Определены сила и концентрация кислотных центров катализаторов. Установлено, что с увеличением количества связующего вещества в цеолите его кислотность снижается. Каталитическая активность никельсодержащих образцов со связующим веществом изучена в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано, что часть псевдобемита, используемого в качестве связующего вещества для приготовления катализатора, может быть заменена на его предшественник – гидраргиллит. При увеличении содержания связующего вещества в катализаторе и проведении процесса превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в условиях повышенного давления водорода растет выход жидкого продукта, в составе которого снижается доля ароматических углеводородов и увеличивается доля алканов изостроения.

**Ключевые слова:** цеолит ZSM-5, нанопорошок никеля, связующее вещество, псевдобемит, гидраргиллит, кислотность, активность, прямогонная бензиновая фракция нефти, переработка

### ВВЕДЕНИЕ

Связующее вещество, которое характеризуется наличием активных центров той или иной природы, оказывает существенное влияние на каталитически активные металлические компоненты, вводимые в цеолитный катализатор. Наиболее эффективным связующим веществом, сочетающим высокую активность, селективность и механическую прочность катализаторов нефтепереработки, является  $\gamma$ -оксид алюминия. Преимущество оксида алюминия по сравнению с другими носителями (активированный уголь, алюмосиликаты, силикагели, оксиды Mg, Ti и других металлов, цеолиты), помимо дешевизны и до-

ступности, заключается в специфическом взаимодействии с модифицирующим металлом и стабилизации его высокодисперсной активной фазы на поверхности катализатора [1].

Используемый в производстве катализаторов так называемый активный оксид алюминия представляет собой низкотемпературную нестабильную модификацию  $\gamma-Al_2O_3$ , образующуюся при термическом разложении гидроксидов алюминия. Все модификации гидроксидов и оксидов алюминия связаны друг с другом единой алюмоокислородной системой, которая имеет два крайних стабильных состояния – кристаллические тригидроксиды алюминия  $\gamma-Al(OH)_3$ , или гидраргиллит (ГГ), и  $\alpha-Al_2O_3$  – корунд. Промежуточным соедине-

нием является псевдобемит (ПБ)  $\gamma\text{-AlOOH}$ , в который ГГ переходит при температурах 150–200 °С, а при нагревании выше 500 °С образуется оксид алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [2]. При варьировании способами получения оксида алюминия и условиями его термообработки можно получить носители с разными параметрами пористой структуры и механической прочности [3, 4].

Гидраргиллит образуется при переработке бокситов и после его кальцинации переходит в оксид алюминия – исходное сырье для получения алюминия. Мировое производство ГГ оценивается в миллионы тонн в год. Гидраргиллит – однофазный образец, представляет собой сферические сростки кристаллов со средним размером 80 мкм, удельная поверхность составляет менее 5 м<sup>2</sup>/г. Термическая обработка ГГ при 300 °С способствует увеличению удельной поверхности до 300 м<sup>2</sup>/г, также фиксируется образование наноразмерных пор и каналов за счет разрушения структуры исходного ГГ при дегидратации. Во всех случаях реакция идет с образованием промежуточной фазы ПБ [5].

Псевдобемит – гидроксид алюминия со структурой бемита, характеризуется малой степенью окристаллизованности, обладает развитой поверхностью и высокой когезионной способностью. В отличие от ГГ, он хорошо формируется, тогда как крупнокристаллический ГГ можно спрессовать только под очень высоким давлением, разрушающим его кристаллическую структуру. Оксид алюминия обладает более высокой способностью к когезии, чем кристаллические гидроксиды алюминия, но существенно меньшей по сравнению с ПБ. В свою очередь, среди всех модификаций оксидов алюминия, включая аморфный (алюмогель), наибольшую способность к когезии проявляет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данный факт обусловлен его кристаллической структурой, образованной плотнейшей кубической упаковкой атомов кислорода, в пустотах которой располагаются атомы алюминия. Благодаря этому формируется сильная связь между атомами – межмолекулярные взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса в пределах одной фазы, основное условие когезии. При прокаливании псевдобемита формируются химические связи между различными первичными кристаллами образовавшегося оксида. Таким образом,

с физико-химической точки зрения, все гидроксиды алюминия равнозначны, однако по физико-механическим свойствам наиболее предпочтительным гидроксидом в качестве связующего вещества цеолитных катализаторов нефтепереработки является псевдобемит – предшественник оксида алюминия [1].

Гидраргиллит используют в основном при синтезе алюмооксидных носителей для катализаторов процессов дегидрирования парафинов [6] и гидрообессеривания [1]. Псевдобемит, как предшественник оксида алюминия, находит более широкое применение в качестве связующего вещества в катализаторах нефтепереработки, в частности, получаемых на основе высококремнеземных цеолитов [7]. Псевдобемит, будучи компонентом цеолитсодержащего катализатора, не только улучшает прочностные характеристики, но и, влияя на его кислотность, увеличивает изомеризующую способность катализатора в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

Как установлено нами ранее [8], модифицирование цеолита ZSM-5 наноразмерным порошком (НПП) никеля способствует не только увеличению выхода жидких продуктов с повышенным содержанием изоалканов при превращении легкого углеводородного сырья, но и более стабильной работе катализатора по сравнению с исходным образцом. Это связано с наличием в каталитической системе никельсодержащих активных центров, которые участвуют в реакциях “гидрирование–дегидрирование”. Загрязнение атмосферы продуктами сгорания топлив, не соответствующих современным экологическим требованиям, представляет глобальную проблему. Для ее решения в составе автомобильных бензинов необходимо уменьшать содержание ароматических углеводородов, особенно бензола, при этом их октановое число должно оставаться высоким. Следовательно, изомеризация получаемого из нефти и газового конденсата легкого углеводородного сырья, содержащего значительное количество алканов нормального строения, представляет большой интерес для нефтеперерабатывающей промышленности, а усовершенствование и создание более эффективных катализаторов данного процесса имеет актуальное значение.

Цель настоящей работы – исследование влияния псевдобемита и гидраргиллита в качестве связующего вещества на кислотность и активность катализатора Ni/ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Модифицирование цеолита нанопорошком никеля, полученным газофазным способом, из расчета 0.5 мас. % оксида никеля, проведено методом сухого механического смешения в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч и последующего прессования полученной смеси в таблетки, измельчения и отбора для испытаний фракции 0.5–1.0 мм. Средний размер частиц НРП никеля составлял 50 нм.

Для приготовления катализаторов со связующим веществом получали пластическую массу путем смешения цеолита, ПБ и/или ГГ, воды и добавления азотной кислоты (0.1–0.15 моль/моль  $Al_2O_3$ ) для пластификации. Содержание связующего вещества в цеолитсодержащем катализаторе в пересчете на  $Al_2O_3$  варьировали от 10 до 40 мас. %. Полученную массу подвергали экструзионному формованию. Гранулы катализатора диаметром 2 мм и длиной 5–6 мм сушили в течение 24 ч на воздухе и 24 ч в сушильном шкафу при 100 °С, а затем прокаливали при 550 °С в течение 6 ч.

Кислотные свойства полученных образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) подвергается нагреванию со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционных кривых.

Активность цеолитсодержащих катализаторов изучена в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции (н. к. – 155 °С)

нефти следующего состава, мас. %: *n*-алканы 24.6, изоалканы 31.6, циклоалканы 35.8, арены 8.0; октановое число по исследовательскому методу (ИМ) составляло 70 пунктов. Октановые числа исходного сырья и образующихся катализаторов определялись по исследовательскому методу расчетным способом на основе хроматографических данных. Испытания катализаторов проводили на установке проточного типа в интервале температур 300–360 °С, при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении.

Активность образца Ni/ZSM-5/10 % ПБ также исследована при давлении водорода 2.0 МПа, соотношение “объем катализатора/объем водорода” составляло 1 : 400. Перед испытанием проводилась активация этого катализатора при температуре 420 °С и давлении водорода 2.0 МПа (соотношение “объем катализатора/объем водорода” = 1 : 100) в течение 3 ч.

Продолжительность эксперимента при каждой температуре процесса составляла 1 ч. В течение этого времени активность катализатора не изменялась, судя по сопоставимым результатам проведенных анализов проб продуктов реакции, которые отбирали через каждые 20 мин работы катализатора. Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 1 ч работы катализатора при каждой температуре процесса. Состав исходного сырья и продуктов его превращения анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку ВР-1 PONA (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм, 60/80 меш) колонки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования кислотных характеристик катализатора Ni/ZSM-5 и образцов, полученных на его основе с добавкой различного количества связующего вещества. Все образцы имеют два типа кислотных центров: низкотемпературные с областью десорбции аммиака от 100 до 300 °С

ТАБЛИЦА 1

Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов и связующего вещества

Катализаторы	$T_{\text{макс}}$ формы, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
Ni/ZSM-5	205	420	728	256	984
Ni/ZSM-5/10 % ПБ	200	385	710	252	962
Ni/ZSM-5/20 % ПБ	195	380	655	238	893
Ni/ZSM-5/30 % ПБ	185	365	571	233	804
Ni/ZSM-5/40 % ПБ	170	360	486	148	634
ПБ	155	350	228	219	447
Ni/ZSM-5/10 % ПБ-10 % ГГ	195	375	592	193	785
Ni/ZSM-5/20 % ПБ-20% ГГ	170	355	473	144	617
ПБ-ГГ (1 : 1)	145	350	219	134	353

Примечание.  $T_I$ ,  $T_{II}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых;  $C_I$ ,  $C_{II}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

и высокотемпературные, аммиак с которых десорбируется в интервале 300–600 °С. Для катализатора Ni/ZSM-5 характерно самое высокое содержание кислотных центров с максимальной силой. При добавлении к никельсодержащему цеолиту ПБ, который также имеет два типа кислотных центров, но с существенно меньшей концентрацией и силой, снижается кислотность катализатора. В случае добавления к образцу Ni/ZSM-5 только ГГ невозможно получить катализатор с требуемой механической прочностью его гранул, поэтому к цеолиту добавляли смесь ПБ и ГГ в соотношении 1 : 1. Сила и концентрация кислотных центров образца ГГ ниже, чем у ПБ, о чем свидетельствует снижение кислотности их смеси по сравнению с исходным ПБ. Наиболее существенно это проявляется в уменьшении концентрации высокотемпературных кислотных центров, при этом сила и концентрация низкотемпературных кислотных центров также несколько снижаются. В соответствии с этим кислотность Ni-содержащих цеолитных катализаторов с добавкой смеси ГГ и ПБ (из расчета 20 и 40 мас. % содержания  $Al_2O_3$ ) несколько ниже кислотности соответствующих катализаторов с добавкой только ПБ. Наблюдаемые изменения в кислотных свойствах образцов связаны, по-видимому, с уменьшением количества исходного никельсодержащего цеолита, характеризующегося повышенной кислотностью, и с ростом в ка-

тализаторе доли связующего вещества, обладающего меньшей кислотностью.

В табл. 2 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на образцах никельсодержащего цеолита с добавкой различного количества связующего вещества.

Видно, что на образце Ni/ZSM-5 при температуре реакции 300 °С образуется катализат, в котором содержится примерно одинаковое количество цикло- (34.3 мас. %) и изоалканов (33.9 мас. %), что сопоставимо с их концентрацией в исходном сырье – 35.8 и 31.6 мас. % соответственно. Таким образом, при данной температуре катализатор проявляет ярко выраженный молекулярно-ситовой эффект, заключающийся в преобразовании преимущественно наиболее низкооктановых компонентов бензиновой фракции – *n*-алканов: в катализате их содержание составляло 18.1 мас. % по сравнению с 24.6 мас. % в прямогонном бензине. В результате увеличения в катализате содержания ароматических углеводородов с 8.0 до 12.6 мас. % и уменьшения концентрации *n*-алканов его октановое число повысилось на 14 пунктов. С ростом температуры процесса до 320 °С происходит интенсификация процессов изомеризации и ароматизации, а при 340 и 360 °С начинает превалировать образование ароматических углеводородов. Содержание алкенов в катализатах не-

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитсодержащих катализаторах

Продукты, мас. %	Температура процесса, °С				Продукты, мас. %	Температура процесса, °С			
	300	320	340	360		300	320	340	360
<b>Ni/ZSM-5</b>					<b>Ni/ZSM-5/40 % ПБ</b>				
<i>n</i> -Алканы	18.1	14.3	9.3	6.4	<i>n</i> -Алканы	14.1	16.0	11.8	4.0
Изоалканы	33.9	34.9	32.6	27.7	Изоалканы	36.4	36.5	34.8	38.0
Ароматические углеводороды	12.6	18.4	27.2	39.9	Ароматические углеводороды	10.4	11.8	21.6	33.1
Циклоалканы	34.3	31.6	30.1	25.4	Циклоалканы	38.3	34.9	31.3	24.4
Алкены	1.1	0.8	0.8	0.6	Алкены	0.5	0.8	0.5	0.5
Выход катализата	76	74	62	52	Выход катализата	92	85	83	71
Октановое число	84	87	89	94	Октановое число	81	82	83	85
<b>Ni/ZSM-5/10 % ПБ</b>					<b>Ni/ZSM-5/10 % ПБ-10 % ГГ</b>				
<i>n</i> -Алканы	15.7	11.8	10.0	4.6	<i>n</i> -Алканы	16.9	16.1	12.4	6.7
Изоалканы	36.8	35.9	34.3	27.9	Изоалканы	36.7	36.8	35.8	32.8
Ароматические углеводороды	12.5	13.1	23.8	39.5	Ароматические углеводороды	8.4	9.2	16.9	28.7
Циклоалканы	34.5	39.1	31.5	27.8	Циклоалканы	37.2	36.9	34.2	31.4
Алкены	0.5	0.1	0.4	0.2	Алкены	0.8	1.0	0.7	0.4
Выход катализата	80	76	65	54	Выход катализата	87	82	75	60
Октановое число	83	84	88	93	Октановое число	78	81	86	91
<b>Ni/ZSM-5/20 % ПБ</b>					<b>Ni/ZSM-5/20 % ПБ-20 % ГГ</b>				
<i>n</i> -Алканы	16.2	13.2	10.6	8.3	<i>n</i> -Алканы	17.0	14.8	17.1	14.0
Изоалканы	36.2	35.8	35.1	30.8	Изоалканы	36.7	37.0	34.8	36.5
Ароматические углеводороды	11.5	12.2	23.6	35.4	Ароматические углеводороды	8.5	10.0	13.3	13.8
Циклоалканы	35.6	38.4	30.2	25.2	Циклоалканы	37.0	37.5	33.9	35.0
Алкены	0.5	0.4	0.5	0.3	Алкены	0.8	0.7	0.9	0.7
Выход катализата	86	80	70	57	Выход катализата	97	96	88	82
Октановое число	81	82	84	93	Октановое число	79	81	82	84
<b>Ni/ZSM-5/30 % ПБ</b>					<b>Ni/ZSM-5/10 % ПБ (P = 2.0 МПа)</b>				
<i>n</i> -Алканы	16.6	15.5	11.7	8.6	<i>n</i> -Алканы	13.7	11.3	11.8	8.0
Изоалканы	37.3	35.9	33.3	33.6	Изоалканы	38.8	39.5	38.8	36.7
Ароматические углеводороды	10.6	12.2	23.1	34.3	Ароматические углеводороды	11.6	12.6	24.2	27.5
Циклоалканы	34.9	36.1	31.5	23.2	Циклоалканы	35.8	36.5	25.1	27.0
Алкены	0.6	0.3	0.4	0.3	Алкены	0.1	0.1	0.1	0.8
Выход катализата	88	82	76	60	Выход катализата	83	80	78	74
Октановое число	78	82	84	87	Октановое число	85	86	87	89

значительно и, как правило, не превышает 1 мас. %, что свидетельствует о стабильности полученных бензинов. Октановое число катализаторов увеличивается с 84 при 300 °С до 94 пунктов при 360 °С, а их выход при этих температурах составляет 76 и 52 % соответственно.

Добавление к образцу Ni/ZSM-5 псевдобемита из расчета 10 % содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе (Ni/ZSM-5/10 % ПБ) приводит к образованию в температурном интервале 300–340 °С катализаторов, в которых растет содержание изо- и циклоалканов, снижается доля

ароматических углеводородов, *n*-алканов и алкенов, а также увеличивается выход катализата, октановое число которого уменьшается на 1–3 пункта.

Отмеченные тенденции наиболее отчетливо проявляются с ростом доли оксида алюминия в никельсодержащем цеолитном катализаторе. Так, при добавлении к образцу Ni/ZSM-5 40 мас. % оксида алюминия (Ni/ZSM-5/40 % ПБ) снижается выход ароматических углеводородов на 2.2 и 6.8 мас. % и алкенов на 0.6 и 0.1 мас. % при 300 и 360 °С соответственно, однако повышается выход алканов изостроения на 2.5 и 10.3 мас. % и жидких продуктов на 16 и 19 % соответственно. Таким образом, добавка ПБ к никельсодержащему катализатору позволяет существенно повысить выход целевого продукта, в составе которого увеличивается доля изоалканов и уменьшается доля ароматических углеводородов и алкенов.

При добавлении к образцу Ni/ZSM-5 одинакового количества ПБ и ГГ снижается его кислотность по сравнению с добавкой того же количества ПБ (см. табл. 1) и, как следствие, уменьшается активность катализатора (см. табл. 2). Так, на образце Ni/ZSM-5/20 % ПБ при 300 °С выход катализата равен 86 %, его октановое число – 81 пункт, а при 360 °С эти показатели составляют 57 % и 93 пункта соответственно. При переработке прямогонного бензина на катализаторе Ni/ZSM-5/10 % ПБ–10 % ГГ на 1–5 % растет выход катализата во всем температурном интервале, при этом его октановое число снижается на 1–3 пункта, в основном за счет уменьшения доли ароматических углеводородов на 3.1–6.7 мас. %. Добавление к образцу Ni/ZSM-5 в качестве связующего вещества ПБ и его смеси с ГГ в количестве 40 мас. % приводит к еще более существенным отличиям их свойств. Так, на катализаторе Ni/ZSM-5/40 % ПБ при начальной температуре процесса 300 °С образуется 92 % жидкого продукта с октановым числом в 81 пункт, содержащего 10.4 мас. % ароматических углеводородов и 36.4 мас. % изоалканов. Повышение температуры до 360 °С приводит к снижению выхода катализата до 71 % и увеличению его октанового числа до 85 пунктов за счет повышения концентрации в нем ароматических углеводородов и изоалканов до 33.1 и 38.0 мас. % соответственно. Для образца

Ni/ZSM-5/20 % ПБ–20 % ГГ при 300 °С наблюдается высокий выход катализата с более низкими октановым числом и содержанием в нем ароматических углеводородов по сравнению с жидким продуктом, полученным на образце Ni/ZSM-5/20 % ПБ, при этом концентрация алканов изостроения отличается незначительно. При 360 °С на катализаторе, содержащем смесь ПБ и ГГ, образуется также больше жидкого продукта, чем при использовании катализатора, содержащего 40 мас. % ПБ, а концентрация ароматических углеводородов в нем уменьшается на 19.3 мас. %. Таким образом, использование в качестве связующего вещества смеси ПБ и ГГ позволяет снизить ароматизирующую активность катализатора Ni/ZSM-5 и повысить выход жидкого продукта по сравнению с применением в качестве связующего вещества только ПБ. Важно отметить, что концентрация высокооктановых компонентов (изоалканов) в катализате при этом не снижается.

Проведены исследования по превращению прямогонной бензиновой фракции нефти на образце Ni/ZSM-5/10 % ПБ, подвергнутом предварительной активации, при давлении водорода 2.0 МПа. При сравнении углеводородного состава продуктов и выхода катализатов, полученных на исходном и активированном катализаторах Ni/ZSM-5/10 % ПБ при атмосферном и повышенном давлении соответственно, видно, что при начальной температуре процесса 300 °С различия несущественны (см. табл. 2). Так, в условиях повышенного давления водорода выход бензина увеличивается на 3 %, его октановое число – на 2 пункта, выход алканов изостроения растет на 2 мас. %, а выход аренов снижается на 0.9 мас. %. При повышении температуры процесса эти тенденции сохраняются, но отличия в соответствующих показателях более существенные. При 360 °С выход жидкого продукта повышается на 20 %, а содержание изоалканов – на 8.8 мас. %, при этом концентрация ароматических углеводородов снижается на 12 мас. %, а октановое число катализата – на 4 пункта. Таким образом, влияние предварительной обработки катализатора и давления наиболее значительно отражается на показателях процесса при температуре 340–360 °С.

Для оценки влияния количества и природы связующего вещества, добавленного к катализатору Ni/ZSM-5, на состав газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в табл. 3 приведены результаты, полученные при 320 °С.

Наибольшее количество газообразных продуктов образуется на образце с добавкой 10 мас. % ПБ и составляет 24 %, а наименьшее – на катализаторе Ni/ZSM-5/20 % ПБ/

20 % ГГ (4 %). Прослеживается четкая зависимость между количеством образующегося в процессе превращения прямогонного бензина газа и содержанием связующего вещества в никельсодержащем цеолитном катализаторе: при увеличении концентрации  $Al_2O_3$  в образце его кислотность и, соответственно, крекирующая способность снижается, что приводит к уменьшению газообразования. Как отмечалось выше, при проведении процесса при тем-

ТАБЛИЦА 3

Влияние содержания связующего вещества в катализаторе на состав и выход продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти ( $T = 320$  °С,  $V = 2$  ч<sup>-1</sup>)

Продукты	Выход, мас. %						
	Содержание связующего вещества в катализаторе						
	10 % ПБ	20 % ПБ	30 % ПБ	40 % ПБ	20 % ПБ-ГГ	40 % ПБ-ГГ	10 % ПБ (2.0 МПа)
<b>Газообразные</b>							
<i>n</i> -Алканы C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	79.5	72.8	71.7	70.4	68.5	66.3	76.1
Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	0.7	1.6	3.3	3.8	4.5	5.1	0.2
Изоалканы C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	18.6	23.5	24.0	24.7	25.4	27.4	22.3
<b>Жидкие</b>							
<i>n</i> -Алканы C <sub>4</sub> -C <sub>14</sub> :	11.8	13.2	15.5	16.0	16.1	14.8	11.3
C <sub>4</sub>	1.0	3.3	3.0	3.6	2.6	2.2	2.7
C <sub>5</sub>	3.1	4.0	4.5	4.4	4.2	3.6	4.3
C <sub>6</sub>	3.1	3.2	2.9	3.1	3.7	3.3	1.7
C <sub>7</sub>	1.9	2.2	2.3	1.9	2.6	2.5	0.3
C <sub>8</sub>	1.9	1.9	2.2	1.7	2.2	2.2	1.7
Изоалканы C <sub>4</sub> -C <sub>13</sub> :	35.9	35.8	35.9	36.5	36.8	37.0	39.5
C <sub>4</sub>	0.5	2.2	0.7	2.2	2.6	1.3	1.1
C <sub>5</sub>	2.6	4.2	2.4	4.4	3.8	3.3	4.5
C <sub>6</sub>	5.7	6.0	5.1	6.0	6.1	5.5	7.0
C <sub>7</sub>	6.0	5.8	6.2	5.8	6.3	6.0	5.9
C <sub>8</sub>	6.6	6.2	7.1	6.2	7.0	7.2	5.8
C <sub>9</sub>	9.8	8.7	10.7	8.7	9.4	10.5	11.5
C <sub>10</sub>	3.8	2.9	3.3	2.9	2.6	3.0	3.3
Цикло C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> :	39.1	38.4	36.1	34.9	36.9	37.5	36.5
C <sub>6</sub>	5.3	5.4	5.1	5.0	5.7	5.2	3.1
C <sub>7</sub>	11.8	11.5	11.5	10.9	12.2	11.9	10.2
C <sub>8</sub>	12.9	11.8	12.2	12.1	12.1	12.7	14.4
C <sub>9</sub>	8.2	6.2	6.6	6.2	6.1	7.0	7.9
Арены C <sub>6</sub> -C <sub>13</sub> :	13.1	12.2	12.2	11.8	9.2	10.0	12.6
C <sub>6</sub>	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
C <sub>7</sub>	1.8	2.0	1.8	1.9	1.4	1.4	2.0
C <sub>8</sub>	6.4	5.3	5.5	5.5	4.4	4.8	5.6
C <sub>9</sub>	3.2	2.1	2.1	2.3	1.9	2.0	2.5

пературах 300 и 320 °С в условиях повышенного давления водорода не наблюдается значительного изменения выхода и состава образующихся катализаторов по сравнению с образцом, испытанным при атмосферном давлении. Также не происходит существенного изменения состава и количества образующихся при этих температурах газов.

Газообразные продукты, образующиеся на всех исследуемых образцах, содержат *n*-алканы, алкены, изоалканы и циклоалканы, а также водород в количестве 0.3–0.8 мас. %. Следует отметить, что углеводороды с числом атомов углерода более 5 в газообразных продуктах превращения прямогонного бензина присутствуют в незначительных количествах, их суммарное содержание не превышает 1.5 мас. % (в табл. 3 не приведены).

В составе газообразных продуктов преобладают пропан (~50 мас. %) и *n*-бутан (~20 мас. %), концентрации метана и этана не превышают 2 мас. %, количество изобутана значительно выше содержания изопентана. Увеличение содержания связующего вещества в катализаторе и проведение процесса при давлении способствуют уменьшению выхода *n*-алканов и более интенсивному образованию изоалканов. Наибольшая концентрация алкенов в газообразных продуктах приходится на пропилен, количество которого вдвое выше по сравнению с этиленом и бутенами. С повышением доли связующего вещества в катализаторе в составе образующихся на нем газов растет доля непредельных углеводородов, что свидетельствует о замедлении скорости реакции переноса протона. При проведении процесса в присутствии водорода количество олефинов уменьшается, главным образом, в результате увеличения скорости реакции гидрирования.

Молекулярный водород практически не реагирует с органическими веществами при температуре ниже 480 °С. Реакция возможна лишь на поверхности катализатора, который сорбирует и водород, и органические молекулы, облегчая их контакт. Из металлов наиболее эффективными катализаторами, позволяющими проводить гидрирование ненасыщенных соединений водородом при атмосферном давлении и относительно невысоких температурах, являются платина, палладий, родий, рутений и никель. Хотя многие детали меха-

низма и стереохимии процесса еще неясны и в настоящее время исследуются с использованием современных методов анализа, при описании процесса руководствуются, как правило, механизмом Хориути—Поляни (1934 г.). На первой стадии идет сорбция алкена и водорода на катализаторе; на второй стадии атом водорода мигрирует к  $\beta$ -углеродному атому двойной связи и образуется связь между металлом и  $\alpha$ -углеродным атомом; на третьей стадии происходит восстановительное элиминирование продукта. Между присоединением первого и второго атомов водорода существует некий временной промежуток, в котором могут происходить водородный обмен, *цис-транс*-изомеризация или миграция двойной связи. При недостаточном насыщении катализатора водородом ускоряются побочные процессы. Скорость гидрирования алкенов уменьшается при увеличении числа заместителей при двойной связи. Соотношение между скоростями, установленное для чистых углеводородов, не сохраняется при гидрировании их смесей и протекает намного быстрее, что объясняется большим коэффициентом хемосорбции. Более подробно процесс гидрирования алкенов на наночастицах никеля описан в работе [9].

В табл. 3 приведен структурно-групповой состав основных жидких продуктов превращения прямогонного бензина на исследуемых образцах. Нормальные алканы представлены углеводородами с длиной цепи от 4 до 14 атомов углерода с преобладанием углеводородов  $C_4$ – $C_8$ . На образце Ni/ZSM-5/10 % ПБ образуются *n*-алканы со следующим распределением:  $C_5=C_6>C_7=C_8>C_4$ , а при увеличении содержания ПБ в катализаторе от 20 до 40 мас. % оно изменяется:  $C_5>C_4>C_6>C_7>C_8$ . На катализаторах Ni/ZSM-5/10 % ПБ-10 % ГГ и Ni/ZSM-5/10 % ПБ-20 % ГГ образуются *n*-алканы, характеризующиеся распределением:  $C_5>C_6>C_7>C_4>C_8$ , а на образце Ni/ZSM-5/10 % ПБ (при давлении водорода) –  $C_5>C_4>C_6=C_8>C_7$ . В продуктах реакции содержатся изоалканы  $C_4$ – $C_{13}$ , в то же время углеводороды изостроения с числом атомов углерода более 10 из-за стерических ограничений, связанных с применением цеолита типа пентасил, присутствуют в малом количестве – менее 1.0 мас. %. Независимо от

состава катализатора во всех полученных бензинах содержится больше изоалканов  $C_9$ , затем по убывающей идут изоалканы:  $C_9 > C_8 > C_7 > C_6 > C_{10} > C_5 > C_4$ . На образце Ni/ZSM-5/10 % ПБ, испытанном в условиях повышенного давления водорода, образуются изоалканы с несколько иным распределением:  $C_9 > C_6 > C_7 > C_8 > C_5 > C_{10} > C_4$ . В составе катализаторов присутствуют циклоалканы с числом атомов углерода от 5 до 12, но среди них преобладают молекулы с числом атомов углерода от 6 до 9. В катализаторах, полученных на всех исследуемых образцах, циклоалканы распределяются следующим образом:  $C_8 > C_7 > C_9 > C_6$ , причем количество циклоалканов  $C_7$  и  $C_8$  практически одинаковое и существенно превышает число циклоалканов  $C_6$  и  $C_9$ . Ароматические углеводороды в жидких продуктах представлены углеводородами  $C_6$ – $C_{13}$  с преобладанием углеводородов  $C_6$ – $C_{10}$ , их распределение имеет следующий вид:  $C_8 > C_9 > C_7 > C_{10} > C_6$ . Таким образом, варьируя содержание связующего вещества в цеолитном катализаторе или условия проведения процесса превращения прямогонного бензина, можно существенно изменять не только выход, но и углеводородный состав образующегося жидкого продукта.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Часть псевдобемита, используемого в качестве связующего вещества для приготовления цеолитсодержащих катализаторов нефтепереработки, может быть заменена на его предшественник – гидраргиллит. Варьируя в цеолитном катализаторе соотношение “псевдобемит/гидраргиллит” или условия проведения процесса превращения прямогонного бензина, можно существенно изменять не только выход, но и углеводородный состав образующегося жидкого продукта. Увеличение содержания связующего вещества в катализаторе Ni/ZSM-5, а также проведение процесса при повышенном давлении приводит к уменьшению образования ароматических углеводородов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти и к увеличению выхода катализата, в составе которого растет доля высокооктановых компонентов – алканов изостроения.

литном катализаторе соотношение “псевдобемит/гидраргиллит” или условия проведения процесса превращения прямогонного бензина, можно существенно изменять не только выход, но и углеводородный состав образующегося жидкого продукта. Увеличение содержания связующего вещества в катализаторе Ni/ZSM-5, а также проведение процесса при повышенном давлении приводит к уменьшению образования ароматических углеводородов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти и к увеличению выхода катализата, в составе которого растет доля высокооктановых компонентов – алканов изостроения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО “Принта”, 2010. 288 с.
- 2 Витязь П. А., Ильющенко А. Ф., Судник Л. В., Мазалов Ю. А., Берш А. В. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия. Минск: Беларуская навука, 2010. 183 с.
- 3 Пат. 2432318 РФ, 2011.
- 4 Кругляков В. Ю., Исупова Л. А., Глазырин А. В., Данилевич В. В., Харина И. В. // Катализ в пром-сти. 2016. № 1. С. 6–12.
- 5 Панасюк Г. П., Козерожец И. В., Ворошилов И. Л., Белан В. Н., Семенов Е. А., Лучков И. В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 4. С. 605–610.
- 6 Катаев А. Н., Бекмухамедов Г. Э., Егорова С. Р., Ламберов А. А., Нестеров О. Н. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2009. № 4. С. 62–71.
- 7 Величкина Л. М., Восмеринова Л. Н., Коробицына Л. Л., Канашевич Д. А., Восмеринов А. В., Абдиосупов Г. Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 1. С. 13–19.
- 8 Величкина Л. М., Канашевич Д. А., Восмеринов А. В. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 327–338.
- 9 Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н. // Журн. орган. химии. 2016. Т. 52, № 3. С. 339–343.

