

УДК 661.183.6:665.733:541.128

DOI: 10.15372/KhUR20180202

Исследование процесса совместного превращения пропан-бутановой фракции и *n*-гептана на модифицированных цеолитах

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Я. Е. БАРБАШИН, А. В. ВОСМЕРИКОВ

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

(Поступила 27.09.17; после доработки 15.03.18)

Аннотация

Методом гидротермального синтеза с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Его принадлежность к семейству пентасил и степень кристалличности определены с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Сухим механическим смешением цеолита с порошками никеля, циркония и рения со средним размером частиц 50, 50 и 770 нм соответственно из расчета 0,5 мас. % приготовлены металлосодержащие цеолитные катализаторы. Удельная поверхность образцов и параметры их пористой структуры определены методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, кислотные характеристики – методом термопрограммированной десорбции аммиака. Показано, что введение металлов в цеолит снижает его удельную поверхность, объем пор и кислотность. Каталитическая активность металлосодержащих цеолитов изучена в процессе превращения пропан-бутановой фракции и *n*-гептана. Установлено, что при их совместном превращении на немодифицированном цеолите выход жидкого продукта и содержание в нем изоалканов выше, чем в случае конверсии только *n*-гептана. Добавка металлов к цеолиту способствует снижению в получаемых на катализаторах жидких продуктах концентрации *n*-алканов, аренов и алкенов и одновременному повышению в них доли изо- и циклоалканов. Модифицирование цеолита рением и цирконием повышает селективность образования изоалканов, а введение никеля – селективность образования ароматических углеводородов. Полученные цеолиты могут быть использованы в качестве основного компонента катализаторов обогащения прямогонной бензиновой фракции нефти в процессе совместной конверсии с углеводородными газами.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, порошки металлов, пористость, кислотность, конверсия, активность, селективность, пропан-бутановая фракция, *n*-гептан

ВВЕДЕНИЕ

Совместная переработка газообразных и жидких углеводородов открывает новое направление в процессах производства моторных топлив. Предлагаемая ресурсосберегающая технология позволяет решить важную проблему рационального использования углеводородных газов и более перспективна по сравнению с прямой их переработкой благодаря снижению жесткости условий и вовлечению низших алканов в процесс получения

углеводородов с интервалом кипения бензиновой фракции. При этом снижается интенсивность протекания побочных реакций крекинга и гидрогенолиза алифатических компонентов бензинов и одновременно повышается селективность целевых реакций. Для совместного превращения газообразных и жидких углеводородов необходимо присутствие в катализаторах высокодисперсной платины и создание давления водорода в зоне реакции [1–6].

Цель настоящей работы – исследование процесса совместной конверсии пропан-бу-

тановой фракции (ПБФ) и *n*-гептана на цеолитных катализаторах семейства пентасил, не содержащих благородных металлов, при атмосферном давлении и без использования водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований методом гидротермального синтеза получен высококремнезёмный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Его принадлежность к семейству пентасил и степень кристалличности, равная 93 %, определены с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Модифицирование цеолита проводилось методом сухого механического смешения порошков металлов и цеолита в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч с последующим прокаливанием полученной смеси при температуре 550 °С в течение 4 ч. Этот метод имеет ряд преимуществ перед традиционными способами модифицирования (пропитка, ионный обмен) благодаря простоте аппаратного оформления и отсутствию вредных стоков. В качестве модифицирующих элементов использовались порошки никеля и циркония со средним размером частиц 50 нм, полученные газовой фазой, и порошок рения с размером частиц 770 нм, полученный электровзрывным способом. Способы получения порошков металлов подробно описаны в [7]. Содержание каждого модифицирующего элемента в цеолите составляло 0,5 мас. %. Для проведения испытаний полученные образцы прессовались в таблетки, которые затем измельчали и с помощью сит отбирали фракцию 0,5–1,0 мм. В качестве модифицирующих агентов к катализаторам нефтепереработки чаще всего используют переходные металлы с не полностью занятой *d*-оболочкой (платина, железо, никель, ванадий, рений и др.), которые обладают ярко выраженными гидрирующими-дегидрирующими свойствами. Ранее [8] мы показали, что добавление их в виде высокодисперсных порошков к цеолитным катализаторам переработки углеводородов способствует повышению их активности и селективности.

Определение площади удельной поверхности катализаторов и параметров их пористой структуры проводили методом Брунауэра,

Эммета, Теллера (БЭТ) с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M производства ЗАО «КАТАКОН» (Новосибирск). Удельная поверхность рассчитывалась по изотермам адсорбции азота при температуре –196 °С. Объем и размер пор образцов определяли с помощью модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) по данным изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$.

Кислотные свойства катализаторов 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) нагревают со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционной кривой [9].

Цеолитные катализаторы испытывали в процессе совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана, а исходный ZSM-5 дополнительно исследовали в процессе превращения *n*-гептана. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения *n*-гептана, выход газообразных и жидких продуктов реакции, рассчитывали селективность образования изоалканов и аренов. Испытания катализаторов проводили с использованием установки проточного типа в интервале температур 300–550 °С, при объемной скорости подачи ПБФ 100 ч⁻¹, *n*-гептана – 2 ч⁻¹, атмосферном давлении. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 5 см³.

Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 1 ч работы катализатора при каждой температуре процесса. Состав продуктов превращения исходного сырья 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), газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм, 60/80 меш) колонки.

ТАБЛИЦА 1

Структурные характеристики цеолитных катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ZSM-5	443	0.19	0.13	2.0
Ni/ZSM-5	336	0.17	0.11	2.0
Re/ZSM-5	416	0.17	0.07	1.7
Zr/ZSM-5	387	0.15	0.08	1.9

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Преимущество адсорбционно-каталитических процессов заключается в их избирательности, определяющей возможность селективной конверсии одного или нескольких компонентов сырья, и гибкости регулирования процесса в направлении селективного образования целевого продукта. В этой связи важнейшими характеристиками катализаторов являются свойства их структуры. В табл. 1 приведены результаты определения удельной поверхности и пористости изучаемых цеолитных катализаторов. Самую высокую удельную поверхность имеет исходный цеолит ZSM-5, наибольшее ее снижение наблюдается при добавлении порошка никеля и наименьшее – при модифицировании цеолита рением. Удельный объем пор и объем микропор также максимальны для немодифицированного цеолита по сравнению с металлосодержащими катализаторами. Удельный объем пор для модифицированных Ni и Re цеолитов одинаков и несколько ниже для образца Zr/ZSM-5. Объем микропор уменьшается в ряду: Ni/ZSM-5 > Zr/ZSM-5 > Re/ZSM-5. Средний диаметр пор одинаков для исходного и Ni-содержащего

цеолитов, несколько ниже для цеолита с добавкой циркония, еще меньшим диаметром пор характеризуется Re-содержащий цеолит. Следует отметить, что изменения объема и диаметра пор не столь значительны, и в дальнейшем для объяснения изменения каталитической активности металлосодержащих цеолитов в качестве достоверной величины выбрано значение удельной поверхности. Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с разным размером частиц металлов, которые, распределяясь в цеолите при модифицировании, способствуют уменьшению объема и диаметра пор. Рений, имеющий самые крупные частицы, в большей степени влияет на эти характеристики катализатора.

Каталитическая активность цеолитов обусловлена также наличием на их поверхности кислотных центров, поэтому кислотность служит одной из основных характеристик катализаторов. В табл. 2 приведены данные о кислотных свойствах исследуемых цеолитных катализаторов. Низкотемпературные кислотные центры исходного цеолита и его модифицированных форм значительно различаются по силе, характеризующейся температурой термодесорбционного максимума на ТД-спек-

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	$T_{\text{макс}}$ формы, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
ZSM-5	210	425	532	266	798
Ni/ZSM-5	170	425	471	199	670
Re/ZSM-5	205	420	492	263	755
Zr/ZSM-5	170	425	491	217	708

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

тре. Исходный цеолит обладает наибольшей силой низкотемпературных кислотных центров, а добавка никеля и циркония существенно снижает ее. Наибольшая концентрация кислотных центров наблюдается для исходного цеолита, для Re-содержащего образца она несколько ниже, в основном за счет уменьшения доли низкотемпературных центров. Добавление циркония в цеолит еще больше снижает концентрацию кислотных центров, но при этом концентрация низкотемпературных центров сопоставима с таковой для Re/ZSM-5. Наименьшим количеством кислотных центров обоих типов характеризуется Ni-содержащий цеолит. По силе кислотных центров катализаторы ZSM-5 и Re/ZSM-5 сопоставимы: максимумы низкотемпературных пиков десорбции аммиака для них соответствуют температуре 205–210 °С, а высокотемпературных – 420–425 °С. Для исследуемых катализаторов количество слабых кислотных центров в 1.9–2.4 раза выше по сравнению с количеством сильных центров. Следует отметить, что зависимость изменения кислотных свойств цеолитного катализатора от природы введенного в цеолит металла закономерно совпадает с изменением его структурных характеристик: удельная поверхность, сила и концентрация кислотных центров снижаются в ряду ZSM-5 > Re/ZSM-5 > Zr/ZSM-5 > Ni/ZSM-5 (см. табл. 1, 2).

В табл. 3 приведен состав исходной ПБФ и продуктов ее превращения на немодифицированном цеолите. Заметное превращение ПБФ начинается при температуре 400 °С и преимущественно связано с уменьшением концентрации *n*-бутана. При температуре процесса 450 °С начинаются превращения пропана и изобутана, а концентрация *n*-бутана в продуктах более чем на 10 % ниже, чем в исходном газе. При 500 и 550 °С пропан и бутаны активно вовлекаются в каталитические превращения, их содержание в продуктах реакции значительно снижается. С ростом температуры процесса концентрация водорода, метана, этана и низших олефинов в продуктах реакции увеличивается, что связано с повышением скоростей реакций крекинга, отрыва и переноса протона в молекулах углеводородов.

Как следует из данных табл. 1 и 2, введение металлов в цеолит приводит к изменению его структурных и кислотных характеристик, а следовательно, его активности в процессе превращения углеводородного сырья. В табл. 4 представлен групповой состав газообразных продуктов превращения *n*-гептана и смеси ПБФ с *n*-гептаном на исследуемых катализаторах. В процессе конверсии *n*-гептана на исходном ZSM-5 в составе образующихся газообразных продуктов преобладают *n*-алканы, и в частности пропан. Среди изоалканов при-

ТАБЛИЦА 3

Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения ПБФ на исходном цеолите

Компонент	Содержание, %	Продукты превращения				
		Исходное сырье	Температура процесса, °С			
			400	450	500	550
Метан	–	0.8	6.3	12.5	23.6	
Этан	2.8	4.0	8.8	14.9	20.8	
Этилен	–	0.1	0.5	1.2	2.9	
Пропан	75.8	80.4	71.3	62.6	45.4	
Пропилен	–	0.2	0.5	1.2	2.0	
Изобутан	5.2	5.5	5.0	2.3	1.0	
<i>n</i> -Бутан	16.2	7.6	6.0	3.2	1.5	
Бутены	–	0.2	0.3	0.4	0.5	
Изопентан	–	0.7	0.6	0.2	0.1	
<i>n</i> -Пентан	–	0.4	0.3	0.2	0.1	
Водород	–	0.1	0.4	1.3	2.1	

ТАБЛИЦА 4

Влияние температуры процесса на состав газообразных продуктов превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ на цеолитных катализаторах

Компоненты	Содержание, %					
	Температура процесса, °С					
	300	350	400	450	500	550
ZSM-5 (сырье: <i>n</i> -гептан)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	68.1	70.7	77.8	83.2	84.2	85.8
Изоалканы C ₄ -C ₅	30.7	28.0	20.7	13.7	12.4	9.9
Алкены C ₂ -C ₄	1.2	1.3	1.5	3.1	3.4	4.3
ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	73.6	74.8	75.1	81.1	87.3	87.7
Изоалканы C ₄ -C ₅	24.5	23.1	22.3	15.2	7.9	5.2
Алкены C ₂ -C ₄	1.9	2.1	2.6	3.7	4.8	7.1
Ni/ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	73.2	74.3	79.5	83.6	85.5	86.8
Изоалканы C ₄ -C ₅	25.6	24.4	18.1	11.6	6.4	1.3
Алкены C ₂ -C ₄	1.2	1.3	2.4	4.8	8.1	11.9
Re/ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	71.3	74.2	75.4	82.8	83.1	88.1
Изоалканы C ₄ -C ₅	27.4	22.5	21.0	13.0	6.6	1.3
Алкены C ₂ -C ₄	1.3	3.3	3.6	4.2	10.3	10.6
Zr/ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	70.1	71.8	76.6	82.2	82.9	85.5
Изоалканы C ₄ -C ₅	28.4	26.3	21.3	14.4	6.5	3.3
Алкены C ₂ -C ₄	1.5	1.9	2.1	3.4	10.6	11.2

сутствуют изобутан и изопентаны, алкены представлены этиленом, пропиленом и бутенами. С ростом температуры процесса увеличивается выход *n*-алканов и алкенов, а концентрация изоалканов уменьшается. Совместное превращение ПБФ и *n*-гептана на катализаторе ZSM-5 несущественно изменяет качественный и количественный состав образующихся газообразных продуктов: повышается концентрация *n*-алканов и алкенов, содержание изоалканов несколько снижается по сравнению с газообразными продуктами, полученными при превращении *n*-гептана. Установленные закономерности в основном характерны и для металлосодержащих образцов, но имеются некоторые отличия. Так, при температурах 300 и 350 °С на модифицированных цеолитах образуется меньше *n*-алканов, алкенов и больше изоалканов, чем на исходном ZSM-5. При повышении температуры

процесса от 350 до 550 °С выход образующихся на ZSM-5 и модифицированных цеолитах *n*-алканов сопоставим, но при этом возрастает выход алкенов и снижается выход изоалканов на металлосодержащих образцах. Особенно интенсивно это происходит при 500–550 °С, когда из-за высокой температуры процесса начинают превалировать реакции крекинга и дегидрирования с участием металлических активных центров катализаторов. Состав газообразных продуктов, полученных на металлосодержащих образцах, различается незначительно: на катализаторе Zr/ZSM-5 несколько больше образуется изоалканов, а в присутствии образца Re/ZSM-5 при температуре выше 450 °С в продуктах реакции растет содержание метана и этана, а концентрация пропана снижается. Роль металлического компонента заключается, во-первых, в участии в процессе дегидрирования парафиновых

углеводородов исходного сырья с образованием олефинов и, во-вторых, – в реакции гидрирования промежуточных соединений. Таким образом, металлосодержащие цеолитные катализаторы ускоряют протекание двух типов реакций – дегидрирования и гидрирования. Как следствие, растет скорость лимитирующей стадии процесса (образования олефинов) и снижается скорость образования продуктов уплотнения (кокса).

В табл. 5 приведен групповой состав жидких продуктов превращения *n*-гептана и смеси ПБФ с *n*-гептаном на цеолитных катализаторах.

Видно, что при добавлении ПБФ к *n*-гептану снижается степень превращения исходного сырья на катализаторе ZSM-5 при температуре 300–350 °С, что связано с разбавлением *n*-гептана газообразными углеводородами, которые не подвергаются превращению при этих температурах. Близкий состав продуктов превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ наблюдается при температурах 400 °С и выше. В полученных катализатах присутствуют представители всех классов углеводородов, содержание которых в значительной мере определяется температурой реакции.

ТАБЛИЦА 5

Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ на цеолитных катализаторах

Компоненты	Содержание, %					
	Температура процесса, °С					
	300	350	400	450	500	550
ZSM-5 (сырье: <i>n</i> -гептан)						
<i>n</i> -Алканы C ₁ –C ₅	87.2	47.3	19.2	18.5	14.5	13.1
Изоалканы C ₄ –C ₅	5.9	17.4	11.3	7.2	5.7	4.7
Арены C ₆ –C ₁₂	5.0	32.3	67.0	72.3	77.8	79.6
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	0.8	2.6	2.1	1.4	1.3	1.1
Алкены C ₄ –C ₁₀	1.1	0.4	0.4	0.6	0.7	1.5
ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	90.3	86.2	41.2	12.3	12.0	11.6
Изоалканы C ₄ –C ₁₀	4.5	6.1	14.5	12.6	11.9	11.0
Арены C ₆ –C ₁₂	2.3	5.1	41.0	72.8	73.9	75.5
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	1.3	1.7	2.5	1.5	1.3	1.0
Алкены C ₄ –C ₁₀	1.6	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9
Ni/ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	58.2	13.8	9.2	2.6	2.0	1.7
Изоалканы C ₄ –C ₁₀	7.1	15.5	15.4	14.4	12.8	8.3
Арены C ₆ –C ₁₂	31.5	64.7	71.1	81.1	83.7	88.8
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	1.2	5.5	3.9	1.6	1.1	0.9
Алкены C ₄ –C ₁₀	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4	0.3
Re/ZSM-5 (ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	70.8	60.8	16.6	12.6	2.4	2.1
Изоалканы C ₄ –C ₁₀	16.2	16.1	15.8	15.0	14.9	13.3
Арены C ₆ –C ₁₂	7.8	18.9	64.7	70.1	80.9	83.1
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	3.0	2.4	2.3	1.8	1.5	1.2
Алкены C ₄ –C ₁₀	2.2	1.8	0.6	0.5	0.3	0.3
Zr/ZSM-5 ПБФ с <i>n</i> -гептаном)						
<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	72.3	67.4	63.3	20.5	13.7	5.6
Изоалканы C ₄ –C ₁₀	14.5	13.1	12.7	12.5	12.3	12.1
Арены C ₆ –C ₁₂	8.4	15.5	20.3	64.0	71.4	80.3
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	2.7	2.5	2.3	2.2	1.8	1.2
Алкены C ₄ –C ₁₀	2.1	1.5	1.4	0.8	0.8	0.8

С повышением температуры процесса превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ в образующихся продуктах уменьшается концентрация *n*-алканов, в основном за счет снижения содержания *n*-гептана, и повышается концентрация аренов. Наибольшее количество изо- и циклоалканов образуется при температуре 350 °С и использовании в качестве сырья *n*-гептана, а также при температуре 400 °С при конверсии смеси ПБФ и *n*-гептана. В катализатах содержание алкенов незначительно, и изменение температуры процесса не оказывает существенного влияния на этот параметр. Таким образом, при использовании в качестве сырья смеси ПБФ и *n*-гептана в интервале температур 300–350 °С уменьшается степень его превращения на образце ZSM-5 по сравнению с конверсией только *n*-гептана и образуется существенно меньше ароматических углеводородов.

Добавление порошков металлов к цеолиту приводит к снижению в образующихся на катализаторах жидких продуктах содержания *n*-алканов, аренов и алкенов с одновременным повышением доли изо- и циклоалканов. С ростом температуры процесса концентрация *n*-алканов в катализатах уменьшается наиболее интенсивно при использовании никельсодержащего цеолита. Наибольшей изомеризирующей способностью в процессе совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана обладает образец Re/ZSM-5, максимальное количество изоалканов на нем образуется при температуре 300–350 °С. В меньшем количестве они образуются на катализаторах Zr/ZSM-5 и Ni/ZSM-5, а максимальный выход изоалканов наблюдается при температурах 350–400 °С. На металлосодержащих цеолитах по сравнению с немодифицированным образцом образуется больше ароматических углеводородов, выход которых растет с повышением температуры процесса. Наибольшее количество ароматических соединений получается на никельсодержащем образце, а наименьшее – на цирконийсодержащем катализаторе. По сравнению с исходным ZSM-5 на модифицированных цеолитах образуется больше циклоалканов, с повышением температуры процесса их выход уменьшается. На металлосодержащих цеолитах образуется также меньше алкенов, в за-

висимости от природы модифицирующего элемента их концентрация снижается в ряду: Zr/ZSM-5 > Re/ZSM-5 > Ni/ZSM-5.

На рис. 1 показано изменение степени конверсии *n*-гептана, выхода катализата, селективности образования изоалканов и аренов (основных высокооктановых компонентов) от температуры процесса превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ на немодифицированном ZSM-5 и металлосодержащих цеолитах. Наименьшая степень превращения *n*-гептана при 300 °С наблюдается на немодифицированном цеолите (см. рис. 1, а). Резкое увеличение степени конверсии *n*-гептана на ZSM-5 (до 70 %) фиксируется при 350 °С, а в случае его смеси с ПБФ – только при 400 °С (76 %). С повышением температуры процесса увеличивается степень конверсии *n*-гептана на всех образцах. При 550 °С степень конверсии *n*-гептана на исходном ZSM-5 практически одинакова, как в случае его использования в индивидуальном виде (92 %), так и в смеси с ПБФ (90 %). На металлосодержащих цеолитах при начальной температуре реакции (300 °С) степень конверсии *n*-гептана значительно выше, чем на исходном ZSM-5. Причем она близка для катализаторов, содержащих Re (38 %) и Zr (36 %), и несколько выше для Ni/ZSM-5 (50 %). Наибольшую активность в изучаемом процессе при всех температурах проявляет образец Ni/ZSM-5. Таким образом, при добавлении к *n*-гептану ПБФ степень его конверсии на исходном ZSM-5 снижается при всех исследуемых температурах, но особенно существенно в интервале 300–450 °С. Модифицирование цеолита металлами приводит к значительному увеличению его активности в процессе превращения углеводородного сырья при 300–350 °С. При конечной температуре процесса (550 °С) также наблюдается более высокая степень конверсии *n*-гептана на металлосодержащих цеолитах.

При 300 °С выход жидкого продукта при превращении *n*-гептана на ZSM-5 составил 94 %, а при совместной конверсии с ПБФ – 97 % (см. рис. 1, б). С повышением температуры процесса выход жидкого продукта снижается более резко при конверсии *n*-гептана по сравнению с его превращением в присутствии ПБФ. Так, при 350 °С выход катализата при совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана на не-

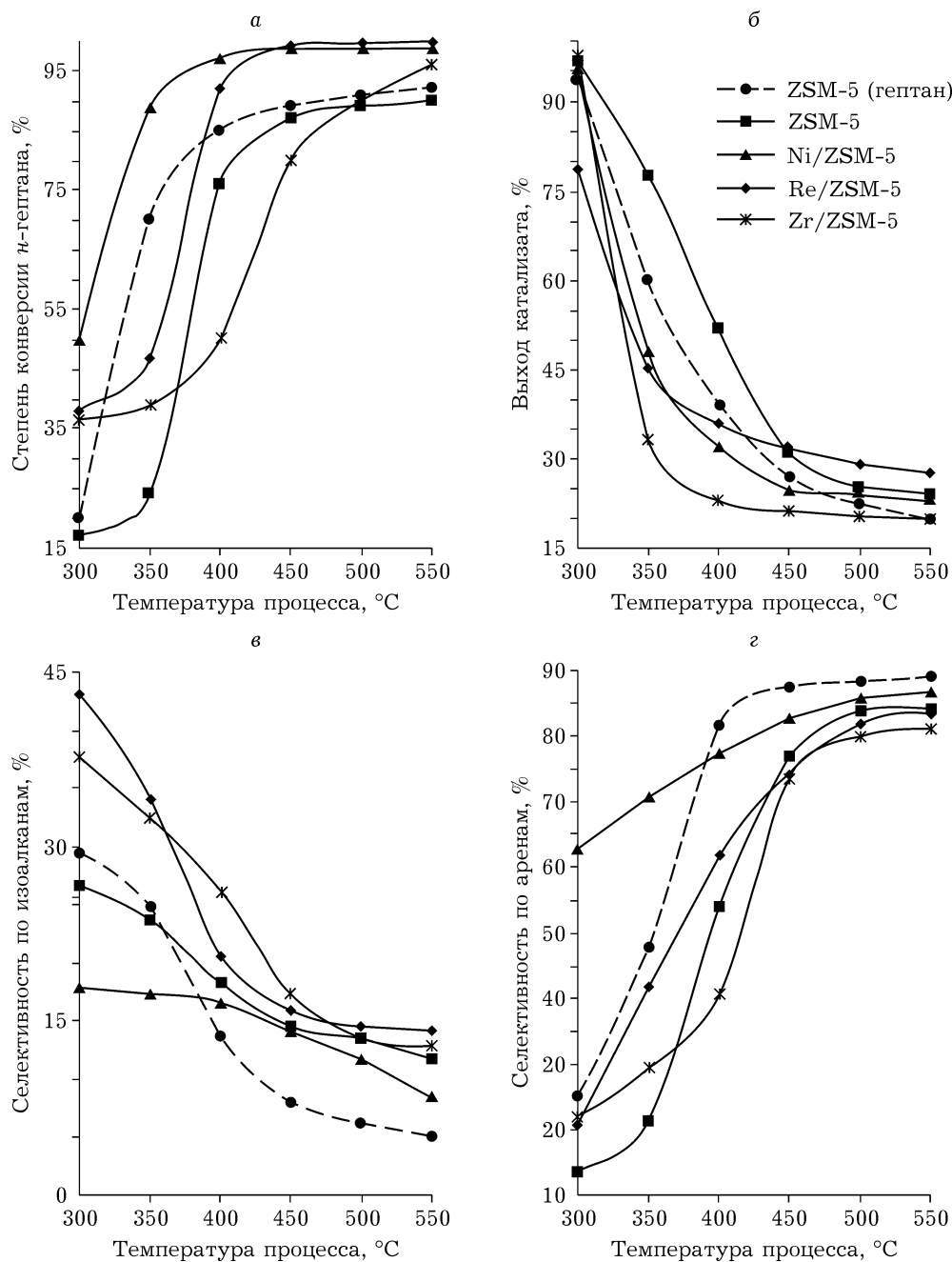


Рис. 1. Влияние температуры процесса превращения *n*-гептана и его смеси с ПБФ на степень конверсии *n*-гептана (а), выход катализата (б), селективность образования изоалканов (в) и ароматов (г) на цеолитных катализаторах.

модифицированном цеолите составил 78 %, а при превращении только *n*-гептана – 60 %. При более высокой температуре процесса различия в степени превращения при использовании сырья разного типа уменьшаются, но общая тенденция сохраняется. Так, при 400 °C выход жидкого продукта на образце ZSM-5 при совместной конверсии больше на 13 %, а в интервале 450–550 °C – только на ~4 %, чем

при превращении *n*-гептана. При совместном превращении ПБФ и *n*-гептана на катализаторах Ni/ZSM-5 и Re/ZSM-5 при 300 °C количество образовавшегося жидкого продукта меньше, а на образце Zr/ZSM-5 практически то же, что и на исходном ZSM-5. Как и в случае с немодифицированным образцом, повышение температуры реакции на 50 °C приводит к значительному снижению выхода жид-

кого продукта. При дальнейшем росте температуры процесса выход образующегося на металлосодержащих цеолитах катализатора снижается не столь резко, как на немодифицированном цеолите. Таким образом, при совместном превращении ПБФ и *n*-гептана на образце ZSM-5 увеличивается выход жидкого продукта на 18 (350 °C), 13 (400 °C) и 4 % (300 и 450–550 °C) по сравнению с конверсией только *n*-гептана. На модифицированных цеолитах выход катализатора снижается, за исключением образца Re/ZSM-5, на котором получено больше жидкого продукта при температурах 450–550 °C.

На рис. 1, в представлены данные по изменению селективности образования изоалканов с ростом температуры процесса превращения *n*-гептана (ZSM-5) и смеси ПБФ с *n*-гептаном на исследуемых катализаторах. Видно, что с увеличением температуры от 350 до 550 °C селективность образования изоалканов в процессе превращения *n*-гептана на ZSM-5 ниже селективности их образования в случае совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана, причем, чем выше температура процесса, тем различия в степени конверсии более существенны. Модифицирование цеолита рением и цирконием, в отличие от никеля, значительно повышает селективность образования изоалканов во всем исследуемом интервале температур. При 300 °C наибольшая селективность их образования наблюдается для катализатора Re/ZSM-5 (43.1 %), в несколько меньшем количестве они образуются на образце Zr/ZSM-5 (37.7 %). При температуре реакции 350 °C по селективности образования изоалканов эти образцы практически сопоставимы: 34.1 и 32.5 % для Re- и Zr/ZSM-5 соответственно. В области температур 350–500 °C по селективности образования изоалканов Zr-содержащий цеолит превосходит катализатор Re/ZSM-5, а при 550 °C для последнего характерна уже более высокая селективность образования изоалканов – 14.2 %. Наименьшая селективность образования изоалканов при совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана наблюдается на образце Ni/ZSM-5. Таким образом, при совместном превращении ПБФ и *n*-гептана на исходном цеолите при температурах 350–550 °C увеличивается селективность образования изоалканов. Наиболее существенно она возрастает в

случае добавки к цеолиту рения и циркония, особенно при начальной температуре реакции (на 11.2 и 16.6 % на Zr- и Re/ZSM-5 соответственно).

На рис. 1, г показано изменение селективности образования ароматических углеводородов в зависимости от температуры процесса превращения обоих видов углеводородного сырья. Видно, что с повышением температуры реакции селективность образования ароматических углеводородов на всех катализаторах увеличивается. В случае превращения *n*-гептана при 300 и 350 °C она максимальна для образца Ni/ZSM-5 (63.0 и 70.8 % соответственно), а при температуре выше 400 °C – для исходного ZSM-5: селективность по аренам увеличивается с 81.7 % при 400 °C до 89.3 % при 550 °C. Добавка к *n*-гептану ПБФ приводит к снижению селективности образования ароматических углеводородов на исходном ZSM-5. Модифицирование цеолита рением и цирконием повышает его ароматизирующую активность при совместном превращении обоих видов сырья при 300–350 °C, при 400 °C селективность по аренам уже больше только на Re/ZSM-5, а при дальнейшем росте температуры немодифицированный цеолит характеризуется более высокой ароматизирующей активностью. Таким образом, при совместном превращении ПБФ и *n*-гептана на ZSM-5 селективность образования аренов меньше, чем при использовании только *n*-гептана. Наибольшую ароматизирующую активность в процессе совместной конверсии исходного углеводородного сырья проявляет катализатор Ni/ZSM-5, затем следуют образцы Re/ZSM-5 и Zr/ZSM-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в цеолит порошков металлов снижает удельную поверхность, объем пор и кислотность катализаторов в следующем ряду: ZSM-5 > Re/ZSM-5 > Zr/ZSM-5 > Ni/ZSM-5.

Образующиеся при совместном превращении ПБФ и *n*-гептана газообразные продукты по качественному и количественному составу незначительно отличаются от продуктов, полученных при превращении *n*-гептана: несколько повышается содержание *n*-алканов и алкенов, снижается концентрация изоалканов.

При переработке ПБФ с *n*-гептаном на исходном ZSM-5 растут выход жидкого продукта и содержание в нем изоалканов по сравнению с конверсией только *n*-гептана. Добавление к цеолиту металлов способствует снижению концентрации *n*-алканов, аренов и алкенов и одновременному повышению доли изо- и циклоалканов в жидких продуктах, образующихся на катализаторах при совместной конверсии обоих видов сырья.

При превращении *n*-гептана на исходном ZSM-5 селективность образования изоалканов ниже, чем при совместной конверсии ПБФ и *n*-гептана. Модифицирование цеолита рением и цирконием значительно повышает селективность образования изоалканов, а добавление никеля увеличивает селективность образования ароматических углеводородов.

Синтезированные цеолиты могут быть использованы в качестве основного компонента катализаторов облагораживания как прямой бензиновой фракции нефти, так и в процессе ее совместной переработки с углеводородными газами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2144942 РФ, 2000.
- 2 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Белый А. С. // Нефтехимия. 2009. Т. 49, № 6. С. 496–501.
- 3 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Паукштис Е. А., Белый А. С. // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 4. С. 296–302.
- 4 Пашков В. В., Голинский Д. В., Удрас И. Е., Киреева А. С., Паукштис Е. А., Буяльская К. С., Гуляева Т. И., Белый А. С. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 1. С. 82–89.
- 5 Останина Н. В., Голинский Д. В., Белый А. С., Пашков В. В., Удрас И. Е., Восмерилов А. В., Гуляева Т. И. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 6. С. 625–631.
- 6 Голинский Д. В., Виниченко Н. В., Пашков В. В., Удрас И. Е., Кроль О. В., Талзи В. П., Белый А. С. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 508–515.
- 7 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 199 с.
- 8 Величина Л. М., Канашевич Д. А., Восмерикова Л. Н., Восмерилов А. В. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 241–249.
- 9 Восмерилов А. В., Ерофеев В. И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 5. С. 787–790.