

УДК: 665.642:547.313

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТА—ЦЕОЛИТ ДЛЯ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВ В СИНТЕЗЕ ДЛИННОЦЕПНЫХ α -ОЛЕФИНОВ

© 2010 г. **С.Р. Конуспаев,**
К.А. Кадирбеков,
Р.К. Нурбаева,
А.Т. Сарсекова

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

Введение

Сырьем для производства базовых масел являются парафины, выделяемые при производстве зимнего дизельного топлива или откладывающиеся на стенках трубопроводов и резервуаров при транспортировке высокопарафинистых нефтей. Реакционноспособные длинноцепочечные α -олефины, используемые для производства ПАВ или высококачественных смазочных масел получают термическим или каталитическим крекингом *n*-парафинов. Ранее нами [1] были разработаны методы термического крекинга парафина для получения длинноцепочечных α -олефинов. Позднее было установлено, что для этого может быть использован каталитический крекинг на твердых кислотах, который идет при более низких температурах [2—4], чем термический; в результате уменьшаются процессы деструкции и, кроме того, появляется возможность управлять процессом, изменяя активность и избирательность катализатора.

В настоящей работе поставлена задача разработать эффективные катализаторы для крекинга парафинов в синтезе длинноцепных α -олефинов на основе природных цеолитов Шанканайского месторождения Алматинской области, основная масса которых состоит из клиноптилолита. С целью ста-

билизации состава цеолита и удаления примесей (например до 10 % оксидов железа) для активации цеолита как основы катализатора использованы методы декатионирования минеральными кислотами, при этом удаляются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Ионы железа не удаляются минеральными кислотами. Для избирательного удаления ионов железа нами были использованы органические кислоты, образующие с железом растворимые в воде комплексы. Для получения катализатора декатионированный цеолит модифицировали гетерополикислотами (ГПК), которые являются термостабильными, и кроме того, могут проявлять высокую активность при превращениях углеводов [4—6].

В настоящем сообщении представлены результаты по разработке новых катализаторов на базе природных цеолитов для крекинга парафинов при синтезе длинноцепочечных α -олефинов.

Экспериментальная часть

Крекинг парафина проводили при атмосферном давлении на стационарном слое катализатора в проточной системе, которую предварительно продували азотом. Жидкие и газообразные продукты реакции подвергали химическому анализу для определения содержания олефинов по Кауфману (оценка бромного числа). Углеводородный состав жидких фракций анализировали на хроматографе «Hewlett Packard», газовую фракцию — на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором на колонке из нержавеющей стали длиной 3 м,

Конуспаев С.Р. – докт. хим. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза Института химических наук им. А.Б. Бектурова. Тел.: (727) 291-53-05.
E-mail: srkonuspayev@mail.ru.

Кадирбеков К.А. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: kkairati@mail.ru.

Нурбаева Р.К. – канд. хим. наук, науч. сотрудник той же лаборатории.

Сарсекова А.Т. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник той же лаборатории.

заполненной паропакетом Q при программировании температуры от 40 до 150 °С. Для приема и обработки данных хроматограф был снабжен вместо самописца специальным программно—аппаратным комплексом «Экохром», зарегистрированным в Государственном реестре средств измерения РФ под № 16616—97 (ТУ5Е2.148.003—97).

Регенерировали катализатор продувкой стационарного слоя катализатора при температуре на 30 °С выше температуры опытов паровоздушной смесью со скоростью 60 ч⁻¹ с отношением пар/воздух = 3/7 до полного отсутствия в контактных газах следов CO₂. Для количественного определения CO₂ контактный газ пропускали через U-образные поглотительные трубки, наполненные аскаритом и BaCl₂, изменение массы аскарита до и после регенерации соответствовало количеству CO₂ в контактном газе.

Результаты и их обсуждение

Опыты проводили в режиме реакция — регенерация. Через нагретый до температуры реакции слой катализатора пропускали расплавленный парафин в количестве 3—4 объемов катализатора, который предварительно проходил через испаритель. Жидкие продукты реакции собирали в специальный сборник, а газообразные продукты — в газометр. После этого катализатор регенерировали, затем пропускали новую порцию парафина. В таком режиме катализатор работает до полного разрушения структуры исходной гранулы, превращая гранулы в пасту, создавая сопротивление для тока газа через реактор. При подаче в систему парафина больше количества, определенного эмпирически из отношения объема парафина к объему катализатора, науглероживание становится необратимым, и катализатор не поддается регенерации. В таких случаях в реактор загружается новая порция катализатора.

Крекинг парафина на декатионированном соляной кислотой природном цеолите Шанканайского месторождения (НЦШМ)¹ (табл. 1) с заметной скоростью начинается при 500 °С и образуется до 5,7 % жидких продуктов реакции от массы парафина; количество их возрастает до 30,9 % с повышением температуры до 570 °С. С ростом температуры увеличивается количество крекинг-газов от 8,1 до 65,9 % и уменьшается количество исходного пара-

фина. Степень конверсии возрастает от 13,8 до 96,8 % с повышением температуры реакции от 500 до 570 °С. Селективность процесса по жидким продуктам остается на одном уровне при всех температурах.

Результаты крекинга парафина на модифицированных сульфосалициловой кислотой (ССК) декатионированных образцах Шанканайского цеолита представлены в табл. 2. Образующееся количество жидких продуктов возрастает от 6,7 % при 500 °С до 41,58 % при 580 °С, при этом содержание газообразных продуктов повышается до 55,4 %, количество исходного парафина снижается. Конверсия с ростом температуры растет до 97,0 %. С ростом температуры селективность по жидким продуктам не поддается корреляции. До 560 °С количество углерода составляет 1,1 %, а при росте до 580 °С количество углерода резко растет до 3,0 %.

При крекинге парафинов на катализаторах, полученных модифицированием декатионированного цеолита этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), выход жидких продуктов реакции при всех температурах меньше (табл. 3), чем на НЦШМ и ССК/НЦШМ. В остальном наблюдаются такие же закономерности.

При крекинге парафина на катализаторах, полученных модифицированием декатионированного цеолита Шанканайского месторождения гетерополикислотой PW₁₂ГПК/НЦШМ, реакция начинается уже при 450 °С. Выход жидких продуктов реакции (табл. 4) гораздо выше, чем на НЦШМ и ССК/НЦШМ. Причем выход жидких продуктов растет до 34,2 % при 525 °С, а при повышении температуры до 550 и 575 °С, остается постоянным и составляет 29 % (см. табл. 4). Модифицирование декатионированного цеолита ГПК увеличивает крекирующие свойства катализатора.

Поскольку модифицирование природного цеолита ГПК резко увеличивает выход целевых продуктов, были проведены опыты с варьированием количества модифицирующей добавки от 1 до 10 % ГПК. В табл. 5 приведены результаты при двух температурах, где наблюдаются максимальные выходы жидких продуктов реакции. Уже при введении 1 % ГПК в систему выход жидких продуктов реакции достигает 31—32 % и с ростом содержания ГПК до 5 % растет до 36,6 % и остается на этом же уровне при увеличении модификатора до 10 % (см. табл. 5). Выход газообразных продуктов при всех концентрациях модификатора остается в интервале 30—54,7 %, количество углерода также на одном уровне

¹ В аббревиатуре Н — хим. символ водорода.

Таблица 1

Крекинг технического парафина на НЦШМ в проточной системе при скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

t, °C	Состав продуктов реакции, мас.%				Конверсия, %	Селективность, %
	жидкие	газы	углерод	парафин		
500	5,7	8,1	1,6	84,6	13,8	41,1
530	15,6	17,5	1,4	65,5	33,1	47,0
540	16,9	24,4	1,4	57,4	41,2	40,9
560	22,6	43,7	1,2	32,5	65,9	33,9
570	30,9	65,9	3,2	–	96,8	31,9

Таблица 2

Крекинг технического парафина на ССК/НЦШМ в проточной системе и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

t, °C	Выход продуктов крекинга, мас.%				Конверсия, %	Селективность, %
	жидкие	газы	углерод	парафин		
500	6,7	4,6	1,6	87,1	11,3	59,4
530	12,0	19,3	1,4	67,3	31,3	38,2
540	31,9	25,0	1,5	41,6	56,9	56,0
560	21,2	55,0	1,1	22,7	76,9	27,7
580	41,6	55,4	3,0	–	97,0	42,9

Таблица 3

Крекинг технического парафина на ЭДТА/НЦШМ в проточной системе и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

t, °C	Состав продуктов реакции, мас.%				Конверсия, %	Селективность, %
	жидкие	газы	углерод	парафин		
500	10,1	7,7	1,8	80,3	17,8	56,7
520	10,3	18,4	1,9	69,5	28,7	35,9
540	15,1	25,0	1,9	58,0	40,1	37,6
560	23,5	43,4	2,4	30,8	66,8	35,1
580	28,2	68,5	3,3	–	96,7	29,2

Таблица 4

Крекинг технического парафина на 10 % RW₁₂ ГПК/НЦШМ в проточной системе при атмосферном давлении и скорости подачи 2 ч⁻¹

t, °C	Состав продуктов реакции, мас.%				Конверсия, %	Селективность, %
	жидкие	газы	углерод	парафин		
450	24,5	27,8	2,9	44,7	55,3	44,3
500	32,2	49,3	3,5	15,0	85,0	37,8
525	34,2	50,8	3,6	11,3	88,7	38,5
550	29,3	54,7	3,6	12,3	87,6	33,4
575	29,2	61,2	3,8	16,6	83,4	35,0

Таблица 5

Крекинг технического парафина на PW_{12} -ГПК/НЦШМ с различным содержанием ГПК в проточной системе при атмосферном давлении и скорости подачи 2 ч^{-1}

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	Состав продуктов реакции, мас. %				Конверсия, %	Селективность, %
		жидкие	газы	углерод	парафины		
1,0 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ	525	32,0	39,9	3,3	24,8	75,2	42,5
	550	31,5	40,6	3,4	24,5	75,5	41,7
3,0 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ	525	30,4	34,4	3,2	32,0	68,0	44,7
	550	32,3	40,0	3,6	24,0	76,0	42,5
5,0 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ	525	36,6	31,1	3,2	29,3	70,7	51,7
	550	35,2	36,5	3,6	24,4	75,6	46,5
10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ	525	34,2	50,8	3,6	12,3	88,7	38,5
	550	29,3	54,7	3,6	16,6	87,6	33,4

~ 3,5 %. Количество непрореагировавшего парафина до концентрации ГПК 5 % колеблется от 24 до 32 %, при содержании ГПК 10 % уменьшается до 12–16,6 %, соответственно, конверсия растет до 88,7 %.

Ниже приведен состав жидких продуктов реакции после вакуумной ректификации жидких продуктов крекинга. Поскольку образуется большое количество индивидуальных соединений, то вещества группированы по классам соединений. В составе жидких продуктов основные компоненты — α -олефины. При 525 °C количество линейных α -олефинов составляет 38,1 %, а α -олефинов изостроения — 29,7 %.

Состав, мас.%, жидких продуктов крекинга парафина на 10 % PW_{12} ГПК/НЦШМ в проточной системе при атмосферном давлении и скорости подачи 2 ч^{-1} :

Температура, °C.....	450	500	525	550
Парафины, мас.%.....	11,6	31,7	24,8	29,6
Изопарафины.....	4,8	4,4	2,8	8,7
Ароматические УВ.....	9,4	6,3	3,6	10,5
Нафтендовые.....	4,7	1,4	1,2	7,1
α -Олефины:				
линейные.....	40,2	31,1	38,1	24,6
изостроения.....	29,4	25,2	29,7	19,5
в том числе:				
C_7-C_{14}	65,9	32,3	51,3	18,2
$C_{15}-C_{24}$	3,4	14,0	13,9	8,1
$C_{25}-C_{34}$	0,4	9,8	2,6	5,6
Σ (α -олефины).....	69,6	56,3	67,8	44,1
Бромное число.....	105,0	69,0	64,9	70,6

Параллельно с крекингом идут процессы изомеризации, ароматизации и циклизации, о чем свиде-

тельствуют присутствие в продуктах изопарафинов от 2,8 до 8,7 %, ароматических углеводородов от 3,6 до 10,5 %, нафтендовых углеводородов от 1,2 до 7,1 %. С повышением температуры до 550 °C их количества возрастают.

Среди линейных α -олефинов преобладают олефины C_7-C_{14} , на долю которых при 450 °C приходится 65,9 % с ростом температуры до 550 °C их количество снижается до 18,2 %. Содержание олефинов $C_{15}-C_{24}$ при изменении температуры достигает максимума при 500–525 °C составляя 14,0 %. Сходная зависимость наблюдается в случае олефинов $C_{25}-C_{34}$, когда максимальное количество достигает 9,8 % при 500 °C. Чтобы получить олефины с длинной углеводородной цепочкой, процесс необходимо вести при 500–525 °C, а при 450 °C образуются олефины с более короткими цепями.

Суммарное количество олефинов в продуктах вакуумной ректификации составляет 67–69 %, что подтверждено определением бромного числа по Кауфману.

На катализаторах НЦШМ, ССК/НЦШМ, ЭДТА/НЦШМ, 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ были определены сила и концентрация кислотных центров согласно [7], результаты представлены в табл. 6. При адсорбции СО на катализаторах происходит сдвиг валентных колебаний ОН-группы ($\Delta\nu_{\text{OH}}$, см^{-1}), чем больше сдвиг, тем сильнее кислотные центры [7].

На катализаторах наблюдаются три вида кислотных центров. Сильные кислотные центры обнаруживаются на 10 % PW_{12} -ГПК/НЦШМ и НЦШМ. На ССК/НЦШМ их концентрация в четыре раза ниже, а на ЭДТА/НЦШМ сдвига не наблюдается, что дает повод говорить об отсутствии на поверхности брэн-

Таблица 6

Бренстедовы кислотные центры (Б.к.ц.) и их концентрация на поверхности катализаторов крекинга парафина

Катализатор	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
	$\Delta\gamma_{OH}$, см^{-1}	C , мкмоль/г	$\Delta\gamma_{OH}$, см^{-1}	C , мкмоль/г	$\Delta\gamma_{OH}$, см^{-1}	C , мкмоль/г
PW ₁₂ ГПК/НЦШМ	340	4	320	6	220	30
НЦШМ	340	4	280	20	225	45
ССК/НЦШМ	340	1	310	15	235	35
ЭДТА/НЦШМ	–	–	–	–	–	–

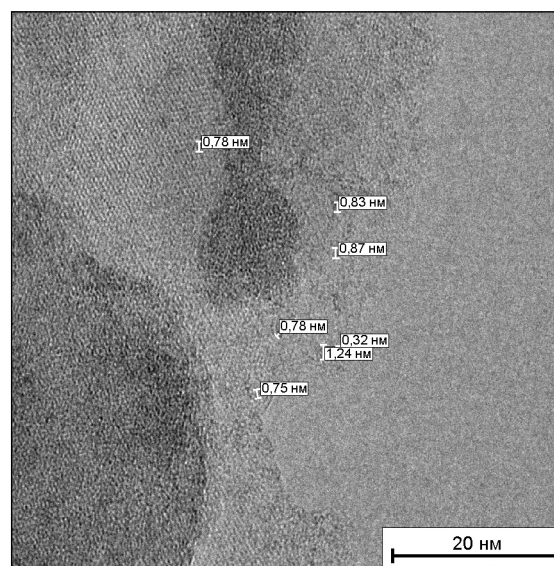
стедовых кислотных центров. Бренстедовы центры второго типа на 10 % PW₁₂ГПК/НЦШМ сильнее, чем на других катализаторах, хотя их концентрация меньше. Кислотные центры третьего типа на катализаторах присутствуют примерно в одинаковых количествах, но они, по-видимому, не определяют активность в отношении крекинга. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10 % PW₁₂ГПК/НЦШМ по сумме сдвигов при 340 и 320 см^{-1} выше, чем на других катализаторах. При этом на 10 % PW₁₂ГПК/НЦШМ выход жидких продуктов крекинга гораздо выше, чем на других катализаторах. Очевидно, крекирующая активность катализаторов связана с наличием на поверхности сильных кислотных центров, концентрация которых больше на катализаторах, модифицированных ГПК. Увеличение кислотности катализатора и рост каталитической активности в реакциях крекинга парафинов коррелируют с высокими значениями силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) образцов цеолита (табл. 7).

Повышение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит не только к расширению спектра кислотных центров, но и к увеличению общей поверхности катализаторов. Общая поверхность катализатора из исходного природного цеолита Шанканайского месторождения невысока,

Таблица 7

Величины общей поверхности и силикатного модуля при модифицировании природного цеолита Шанканайского месторождения

Катализатор	S_w , $\text{м}^2/\text{г}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
ЦШМ (природный)	9,8–22,1	9,6
НЦШМ	59,3	23,6
ЭДТА/НЦШМ	99,4	12,6
ССК/НЦШМ	100,7	19,4
10 % PW ₁₂ ГПК/НЦШМ	257,0	–

Снимок ПЭМВР поверхности катализатора PW₁₂ГПК /НЦШМ

в пределах 9,8–22,1 $\text{м}^2/\text{г}$ (см. табл. 7). При декатионировании или модифицировании соляной кислотой поверхность катализатора увеличивается до 59,3 $\text{м}^2/\text{г}$, модифицирование ГПК увеличивает ее до 257 $\text{м}^2/\text{г}$.

При модифицировании декатионированного цеолита ГПК₁₂ вольфрамового ряда происходит резкий рост величины удельной поверхности катализатора. Очевидно, при нанесении ГПК на поверхность цеолита происходит их глубокое взаимодействие с проникновением ГПК в освободившиеся поры цеолита. На снимке катализатора ПЭМВР видны однородные структуры ГПК вкрапленного в поры цеолита, размеры которых составляют несколько нанометров. Очевидно, возникновение этих наноструктур ведет к росту удельной поверхности и крекирующей активности катализатора, что приводит к значительному увеличению выхода жидких продуктов реакции — в основном длинноцепных α -олефинов.

Выводы

1. Показана возможность использования в крекинге парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов катализаторов на основе природных цеолитов Шанканайского месторождения Алматинской области с последующим модифицированием природного цеолита кислотами.

2. Модифицирование природного цеолита обуславливает рост удельной поверхности и активности катализаторов, при введении ГПК на поверхности образуются устойчивые наноструктуры.

3. При нанесении на декатионированный цеолит ГПК на поверхности появляются новые брэнстедовы центры и увеличивается их сила.

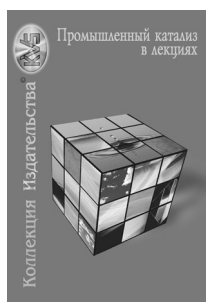
4. Разработанные катализаторы могут быть использованы для получения длинноцепных α -олефинов, из которых можно получать смазочные масла, ПАВ, флотореагенты, депрессорные присадки и др.

Литература

1. *Нурбаева Р.К., Конуспаев С.Р., Курбангалиева Г.В.* Выбор условий получения высших нормальных α -олефинов термическим крекингом парафина // Изв. НАН РК. Серия химическая. 2006. № 5. С. 63.
2. *Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К.* и др. Синтез длинноцепных α -олефинов термическим и каталитическим крекингом парафинов / XVIII Менделеевский съезд по прикладной и общей химии (Москва, 23—28 сент. 2007 г.). С. 1502.
3. *Курбангалиева Г.В., Сарсекова А.Т., Конуспаев С.Р.* Применение цеолитных катализаторов в крекинге тяжелого углеводородного сырья // Химический журнал Казахстана. 2006. № 3. С. 75.
4. *Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т.* Влияние состава и кислотности Шанканайского клиноптилолита на их каталитическую активность при крекинге парафина. Тезисы докладов 5-й Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород. 2008 г.). С. 144.
5. *Кожевников И.В.* Успехи в области катализа гетерополисоединениями // Успехи химии. 1987. Т. 56, № 11. С. 1875.
6. *Мисоно М.* Катализ гетерополиокислотами // Кагаку Кемистри (Япония). 1982. Т. 38. № 4. С. 305.
7. *Паукштис Е.А.* ИК спектроскопия в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука (СО), 1992.

1. *Нурбаева Р.К., Конуспаев С.Р., Курбангалиева Г.В.* Выбор условий получения высших нормальных α -оле-

Книги издательства «Калвис»:



ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ЛЕКЦИЯХ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. А.С. Носкова.

В сборниках «Промышленный катализ в лекциях» отражены основы промышленного катализа и его применения. Материал лекций предназначен для инженерно-технических работников, занятых в производстве катализаторов и их носителей, в производстве химических продуктов с использованием каталитических технологий, а также для преподавателей и студентов химических и химико-технологических факультетов, специализирующихся в области катализа.

В настоящее время можно приобрести выпуски № 1—8 в бумажном или электронном виде. Серия продолжается.



ИЗ ИСТОРИИ КАТАЛИЗА: ЛЮДИ, СОБЫТИЯ, ШКОЛЫ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. В.Д. Кальнера.

Книга – сборник авторских статей по истории катализа, в котором осмысливается зарождение и развитие разных направлений фундаментальной и прикладной каталитической науки; становление каталитической индустрии в разных отраслях химии, нефтехимии, нефтепереработки; создание и организация производства катализаторов для крупнотоннажных процессов; система подготовки кадров в области катализа в эпохи монархии, республики Советов, Советского Союза и новой России.

Для оформления подписки свяжитесь с нами по телефонам: (495) 913-80-94, 955-01-20, 955-01-97 или напишите по электронной почте: podpiska@kalvis.ru