

18. Пат. 2303605 (РФ). Способ получения полиэтилена / Т.Б. Микенас, В.А. Захаров, В.Е. Никитин, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2007.
19. Пат. 2356911 (РФ). Способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами с широким молекулярно-массовым распределением / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, А.А. Трегубов, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2009.
20. Пат. 2303608 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, Н.В. Мозгунова. 2007.
21. Пат. 2320410 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Н.В. Мозгунова. 2008.
22. Пат. 2303608 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, Н.В. Мозгунова. 2007.
23. Пат. 2 346 006 (РФ). Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, Н.В. Мозгунова. 2007.
24. Пат. 2306178 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин. 2007.
25. Пат. 2346006 (РФ). Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, Н.В. Мозгунова. 2009.

УДК 541.128 : 661.183.6 :
: 665.644 : 665.622.24

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОБЛАГОРОЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

© 2011 г. **Е.В. Уржумова**¹,
Л.М. Величина¹, **А.В. Вос-**
мериков¹, **А.Е. Ермаков**²

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Введение

Наноразмерные порошки (НРП) металлов обладают свойствами, существенно отличающимися от свойств соответствующих массивных металлов. Они характеризуются малым размером частиц, большой удельной поверхностью, особым фазовым состоянием, высокой каталитической и химической активностью [1]. Физико-химические и каталитические свойства НРП металлов стали изучать сравнительно

недавно, а данных о возможности их применения в качестве модифицирующих добавок к высококремнеземным цеолитам (ВКЦ) типа ZSM-5 в литературе очень мало. Нанопорошки металлов как активные компоненты катализаторов исследованы в процессах переработки низкооктановых бензинов, конверсии метана, восстановления оксидов азота, синтеза Фишера—Тропша, гидрирования органических соединений [2—6]. Учитывая взаимосвязь размерного фактора частиц с их каталитической способностью, есть основания предполагать, что НРП металлов, добавленные к цеолитам, способствуют повышению их каталитической активности в процессе превращения углеводородов разных классов.

Известно, что цеолиты семейства пентасил высоко гидрофобные, термостабильные, не требующие

Уржумова Е.В. – аспирант Института химии нефти СО РАН.
Тел.: (382) 249-24-91. E-mail: Urzhumova@t-sk.ru.

Величина Л.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Телефон тот же. E-mail: dmpr@ipc.tsc.ru.

Восмериков А.В. – докт. хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (382) 249 10-21. E-mail: pika@ipc.tsc.ru.

Ермаков А.Е. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией Института физики металлов УрО РАН. Тел.: (343) 374-43-54. E-mail: yermakov@imp.uran.ru.

глубокой предварительной очистки углеводородного сырья от примесей серы и воды, присутствия в реакционной зоне водородсодержащего газа, являются перспективными катализаторами ряда важных процессов нефтепереработки и нефтехимии [6].

Высококремнеземные цеолиты, содержащие в качестве модифицирующей добавки НРП металлов, обладают бифункциональными свойствами: с участием кислотных свойств цеолита идут реакции крекинга, изомеризации и ароматизации исходных молекул углеводородов, а активные центры, содержащие катионы модифицирующих металлов, способствуют интенсификации реакций отрыва и переноса водорода.

В производстве высокооктановых бензинов наметилась четкая тенденция увеличения в них доли углеводородов изостроения, которые при высоких октановых числах имеют лучшие экологические характеристики, чем ароматические соединения. Благодаря использованию катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5, предпринимаются попытки внедрения в промышленность таких отечественных технологий как «Цеоформинг» [7, 8], «БИМТ» и его варианты [9], «САПР-Нефтехим» [10] и «Цеокат» [11]. Из зарубежных аналогов цеолитного риформинга известен процесс «M2-Forming» фирмы «Mobil Oil» (США) [12, 13]. Тем не менее, производимые моторные топлива зачастую не удовлетворяют современным экологическим требованиям по содержанию в них ароматических углеводородов, в том числе и бензола, а используемые в этих технологиях катализаторы получают многостадийной процедурой, и к тому же они имеют непродолжительный межрегенерационный период.

Цель работы — совершенствование катализаторов облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти модифицированием высококремнеземного типа ZSM-5 цеолита НРП Ni, что привело к снижению температуры процесса, увеличению выхода и улучшению потребительских свойств облагороженных бензинов за счет повышения в них содержания высокооктановых компонентов — углеводородов изостроения.

Экспериментальная часть

Синтез высококремнеземного цеолита с молярным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ осуществляли гидротермальным способом из щелочных алюмосиликатов с использованием в качестве органи-

ческого структурообразователя гексаметилендиамина. Для перевода цеолита в активную H-форму проводили его обработку водным раствором хлорида аммония с последующим высушиванием при 110 °С и 6 ч прокаливанием на воздухе при 540 °С. НРП Ni получали методом газофазного синтеза, средний размер его частиц составлял ~70 нм.

Модифицировали цеолит 2-ч механическим смешением порошка цеолита с НРП Ni в шаровой вибромельнице КМ-1. Концентрацию никеля в цеолите изменяли от 0,1 до 1,5 мас.%. Полученные образцы прессовали, измельчали и отсеивали на ситах с отбором фракции 0,5—1,0 мм.

Степень кристалличности синтезированного цеолита и его принадлежность к типу ZSM-5 определяли методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК спектр образца снят на спектрофотометре «Nicolet 5700» в области 2000—400 см^{-1} ; РФА цеолита проведен на рентгеновской установке ДРОН-3М (Cu-анод, Ni-фильтр).

Кислотные свойства приготовленных катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Хроматографический вариант ТПД заключается в том, что образец катализатора с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества зонда (аммиака) подвергают нагреванию с линейной скоростью в токе газаносителя (гелия). Концентрацию кислотных центров в образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации термодесорбционных пиков, и выражали в микромолях на грамм катализатора. Силу кислотных центров оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых.

В качестве сырья для исследования каталитической активности модифицированных цеолитов использовали прямогонную бензиновую фракцию (60—180 °С) сборной западносибирской нефти состава, мас. %: *n*-алканы — 31,3; изоалканы — 25,4; циклоалканы — 33,9; арены — 9,4; октановое число прямогонного бензина составляло 64 пункта. Испытания проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи сырья 2 ч^{-1} , температура реакции — от 300 до 400 °С. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Октановые числа прямогонной бензиновой фракции нефти и полученных катализаторов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

Результаты и их обсуждение

По данным ИК спектроскопии и РФА полученный цеолит принадлежит к типу ZSM-5, а его степень кристалличности составляет 96 %.

В табл. 1 приведены кислотные характеристики исходного цеолита и Ni-содержащих образцов. Немодифицированный цеолит и образец, содержащий 0,1 % НРП Ni, имеют два типа кислотных центров. При добавлении к цеолиту большего количества НРП Ni на термодесорбционных кривых появляется третий пик в области высоких температур, что свидетельствует об образовании новых сильных активных центров, связанных, по-видимому, с формированием Ni-кластеров. Исходный цеолит имеет наибольшее количество кислотных центров (745 мкмоль/г), добавка НРП Ni уменьшает их концентрацию, но увеличивает силу высокотемпературных центров. Увеличение концентрации НРП Ni в цеолите от 0,5 до 1,5 % приводит к смещению максимума третьего пика в сторону более высоких температур и к снижению концентрации кислотных центров третьего типа.

Таким образом, модифицирование ВКЦ никелем приводит к изменению его кислотных свойств. Следовательно изменяется и каталитическая активность Ni-содержащих образцов. При добавлении Ni к цеолиту, по-видимому, образуются на его поверхности Ni-содержащие кластеры, экранирующие кислотные центры цеолита и, тем самым, снижающих кислотность катализатора, что, в свою очередь, обуславливает повышение его изомеризирующей активности в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

Таблица 1
Кислотные характеристики Ni-содержащих цеолитов

[Ni], %	t_I	t_{II}	t_{III}	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{Σ}
–	200	390	–	445	300	–	745
0,1	200	405	–	317	190	–	507
0,25	200	395	420	317	193	54	564
0,5	200	390	440	318	206	52	576
1,0	200	390	490	316	200	41	557
1,5	200	390	535	316	199	29	544
Примечание. Температуры t_I , t_{II} , t_{III} , °C, максимумов пиков для форм I, II и III; C_I , C_{II} , C_{III} и C_{Σ} – концентрации, мкмоль/г, кислотных центров в формах I, II, III и суммарная соответственно.							

В табл. 2 представлены данные по влиянию температуры процесса на состав газообразных и жидких продуктов превращения прямогонного бензина на немодифицированном цеолите. В газовой фазе преобладают алканы C_3 – C_4 , их концентрация составляет более 80 %. Содержание низших алкенов при 300 °C незначительно, что свидетельствует об интенсивном протекании вторичных реакций, связанных с переносом водорода. Повышение температуры процесса приводит к снижению образования низших алканов и повышению выхода алкенов C_2 – C_4 , содержание углеводородов C_{5+} изменяется незначительно.

В жидких продуктах присутствуют представители углеводородов разных классов, но основную долю составляют алканы изостроения и ароматические углеводороды. При начальной температуре процесса (300 °C) в полученном на исходном цеолите катализате содержится наибольшее количество изоалканов. По мере роста температуры процесса снижаются в образующемся бензине количества изо- и н-алканов, повышаются концентрации ароматических углеводородов, в составе которых преобладают этилбензол, толуол и ксилолы. С повышением температуры реакции от 300 до 400 °C октановое число получаемых бензинов повышается с 87 до 95, а их выход снижается с 75 до 50 %.

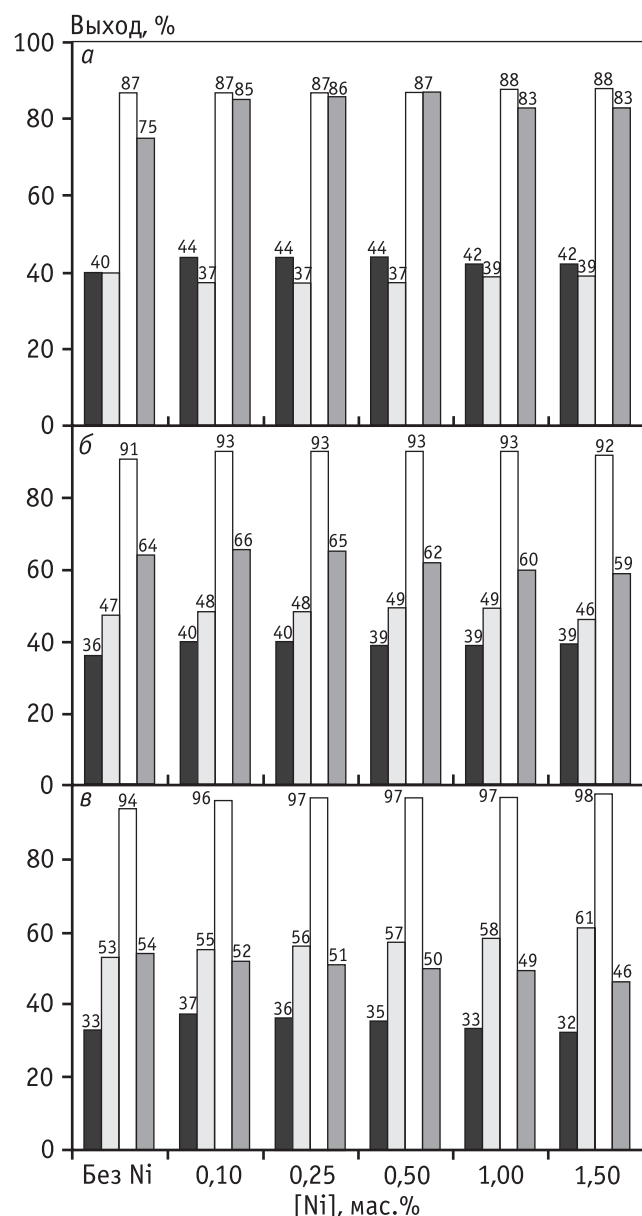
Добавка к цеолиту НРП Ni изменяет не качественный состав образующихся продуктов реакции,

Таблица 2
Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на немодифицированном цеолите

Продукты, характеристики	Температура, °C					
	300	320	340	360	380	400
Газообразные, мас. %:						
алканы C_{4-}	98,3	96,9	95,3	94,5	93,6	91,4
алкены C_{4-}	1,7	3,1	4,7	5,5	6,4	8,6
Жидкие, мас. %:						
н-алканы C_{5+}	12,7	10,3	9,9	8,7	7,5	7,0
изоалканы C_{5+}	40,4	36,5	35,7	34,6	32,0	30,0
алкены C_{5+}	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7
циклоалканы C_{5+}	6,0	5,9	5,8	6,0	6,1	6,0
арены	39,9	46,1	47,3	49,2	52,8	55,3
Октановое число	87	90	91	92	94	95
Выход бензина, %	75	67	64	62	54	50

а соотношение углеводородов разных классов (см. рисунок, а). С увеличением температуры процесса на Ni-содержащих образцах наблюдаются те же закономерности в изменении выхода бензинов и их октановых показателей, что и для немодифицированного цеолита (см. рисунок, а—в).

В бензине, полученном на цеолите с добавкой 0,1 % Ni при 300 °С, содержится больше изо- и циклоалканов и меньше ароматических углеводородов



Влияние содержания НРП Ni в цеолите на выход и состав получаемых бензинов ($v = 2 \text{ ч}^{-1}$) при температурах, °С: 300 (а), 340 (б), 380 (в)

Обозначения: ■ – изо- и циклоалканы, □ – арены, □ – октановое число, ■ – выход бензина, %

по сравнению с бензином, образующимся на немодифицированном образце, при этом выход бензина увеличивается на 10 %, а октановое число практически не изменяется (см. рисунок, а). Повышение концентрации НРП Ni в цеолите до 0,5 % незначительно влияет на соотношение углеводородов разных классов и приводит к увеличению выхода бензина с 85 до 87 %. Дальнейшее повышение содержания Ni в цеолите нецелесообразно, поскольку не приводит к увеличению выхода бензинов и улучшению их октановых характеристик.

В бензине, полученном на немодифицированном цеолите при 340 °С, содержится меньшее количество изо- и циклоалканов по сравнению с бензинами, образующимися на Ni-содержащих образцах, а выход бензина составляет 64 % (см. рисунок, б). Добавка к цеолиту 0,1 % Ni приводит к увеличению выхода бензина на 2 % и повышению его октанового числа с 91 до 93. Повышение концентрации НРП Ni в цеолите до 1,0 % незначительно влияет на соотношение углеводородов разных классов и снижает выход бензина с 66 до 60 %. На образце с еще более высоким содержанием Ni наблюдается дальнейшее снижение выхода получаемого бензина, а также ухудшение его качественных показателей.

С ростом температуры процесса до 380 °С и выше существенно снижается образование жидких продуктов и повышается выход газообразных углеводородов на модифицированных цеолитах, что связано с интенсивным ходом реакций крекинга и деалкилирования, при этом октановые числа бензинов несколько повышаются, в результате, преимущественно, увеличения доли в них ароматических углеводородов (см. рисунок, в).

Заключение

В результате проведенных исследований для процесса облагораживания прямогонного бензина разработан эффективный катализатор, не содержащий металлов Pt-группы. Установлено, что модифицирование цеолита НРП Ni повышает выход и улучшает качество бензинов, образующихся на катализаторе в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти при 300–340 °С. Повышение концентрации вводимой в цеолит добавки НРП Ni от 0,1 до 0,5 % несущественно влияет на выход и состав образующихся на катализаторе продуктов, поэтому для повышения эффективности каталитического действия цеолита достаточ-

но добавить к нему всего 0,1 % НРП Ni. Введение никеля в цеолит позволяет снизить температуру получения высокооктанового бензина на 20—40 °С. Полученные экспериментальные данные показывают возможность реализации имеющего важное практическое значение процесса получения высококачественных автомобильных бензинов из низкооктановых бензиновых фракций нефти. Для окончательного заключения о перспективности использования полученного катализатора необходимы дополнительные данные, в первую очередь о стабильности работы рассматриваемых каталитических систем во времени. На их получение будут направлены последующие исследования.

Литература

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
2. Восмеригова Л.Н., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л. и др. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 9. С. 1477.
3. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167.
4. Восмеригов А.В., Ермаков А.Е., Восмеригова Л.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 2. С. 232.
5. Величкина Л.М., Пестряков А.Н., Восмеригов А.В. и др. // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 3. С. 201.
6. Восмеригов А.В. // Нанотехника. 2008. № 1(13). С. 27.
7. Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Химическая промышленность. 1996. № 3. С. 59.
8. Пат. 2024585 (РФ). Способ получения высокооктанового бензина / В.Г. Степанов, В.И. Небыков, К.Г. Ионе. 1994.
9. Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В. и др. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 60.
10. Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М. и др. // Катализ в промышленности. 2002. № 3. С. 12.
11. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Крахмалева И.С. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 5. С. 37.
12. Pat. 1471440 (GB). A method of preparing a crystalline aluminosilicate zeolite / Mobil oil corporation. 1979.
13. Pat. 1588614 (GB). Synthesis of a new ZSM-5 type zeolite / Mobil oil corporation. 1981.

УДК 66.096.5-932.2

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

© 2011 г. С.Р. Егорова¹,
А.А., Ламберов¹, Г.Э. Бекму-
хамедов¹, А.Н. Катаев¹,
Х.Х. Гильманов², Р.Р. Гиль-
муллин², О.Н. Нестеров²

¹ Казанский государственный университет, Казань

² ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Введение

Дегидрирование изобутана в кипящем слое алюмохромового катализатора — один из важнейших процессов получения изобутилена [1]. На ОАО «Нижнекамскнефтехим» эксплуатируют две установки дегидрирования изобутана. Процесс технологически оформлен как непрерывный с кипящим слоем катализатора и его циркуляцией между реактором

и регенератором [2]. Для улучшения аэродинамического режима и получения устойчивого кипящего слоя реактор и регенератор секционированы угловыми решетками провального типа. Процесс был спроектирован для эксплуатации алюмохромового катализатора ИМ-2201, который дешев, но обладает низкой механической прочностью гранул, что обус-