

3. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. В. 1. С. 207.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. // Изв. СО АН СССР. 1981. № 9. Сер. хим. наук. В. 4. С. 28.
5. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Журн. прикладной химии. 1997. Т. 70. В. 6. С. 978.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. № 7. С. 675.
7. Буянов Р.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 347.
8. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3.
9. Зайковский В.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 620.
10. Parmon V.N. // Catal. Lett. 1996. Vol. 42. P. 195.
11. Городецкий А.Е., Евко Э.Н., Захаров А.П. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 2. С. 619.
12. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 407.
13. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А., Зайковский В.И., Плясова Л.М., Бухтияров В.И., Просвирина М.П., Новгородов Б.Н. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 416.
14. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 701.
15. Зайцева Н.А., Гойдин В.В., Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Уткин В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 5. С. 787.

УДК 542.973 : 547.532 :
: 66.095.21.097

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2013 г. М.О. Казаков,
А.В. Лавренов,
В.К. Дуплякин

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Введение

В связи с ужесточением экологических требований существует необходимость развития технологий, позволяющих получать бензиновые топлива с пониженным содержанием бензола в своем составе. При производстве товарных бензинов основным источником ароматических углеводородов, в том числе бензола, являются продукты процесса каталитичес-

кого риформинга. Так, в зависимости от фракционного состава сырья и условий проведения процесса содержание бензола в риформинг-бензине может достигать 8 мас.%. Учитывая, что для отечественных нефтеперерабатывающих предприятий риформинг-бензин наряду с бензином крекинга является основным высокооктановым компонентом, получение экологически чистых топлив, содержащих не более 1 об.% бензола, путем компаундирования становится невозможным.

Одним из способов удаления бензола может быть процесс гидроизомеризации бензолсодержащих фракций, в том числе легкой фракции риформинг-бензина, в основном состоящих из углеводородов

Казаков М.О. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-03-14. E-mail: kazakov@ihcp.ru

Лавренов А.В. – канд. хим. наук, зам. директора по научной работе того же института. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: lavr@ihcp.ru

Дуплякин В.К. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: dvk@ihcp.oscsbras.ru

C_5 — C_7 и включающих до 30 мас.% бензола [1—3]. В ходе этого процесса бензол удаляется за счет гидрирования, а компенсация потерь октанового числа жидких продуктов может быть достигнута за счет изомеризации образующегося циклогексана (ЦГ) в метилциклопентан (МЦП). Для эффективного проведения процессов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций необходим бифункциональный катализатор, одновременно имеющий как развитые гидрирующие свойства для превращения аренов в циклоалканы, так и кислотные свойства для изомеризации циклоалканов и алканов.

Ранее нами было показано [4—6], что введение оксида алюминия путем добавления гидроксида алюминия к сульфатированному гидрату диоксида циркония может являться эффективным способом регулирования кислотных и гидрирующих свойств катализатора гидроизомеризации на основе системы $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$. С ростом содержания оксида алюминия в системе $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ снижается ее кислотность, что приводит к увеличению селективности реакций изомеризации гептана и циклогексана. При этом одновременно возрастает активность данной системы в реакции гидрирования бензола, что связано с увеличением доли платины, находящейся на поверхности катализатора в металлическом состоянии.

В данной работе с целью выбора оптимального содержания оксида алюминия проведено исследование каталитических свойств системы $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ с различным химическим составом в гидроизомеризации модельного и реального бензолсодержащего сырья. В качестве модельного сырья использовалась смесь гептан — бензол, а в качестве реального применялась фракция бензина каталитического риформинга с пределами выкипания н.к.—85 °С промышленного происхождения.

Экспериментальная часть

Гидрат диоксида циркония получали осаждением его из раствора оксинитрата циркония под действием раствора аммиака (конечное значение pH осаждения равно 10). Полученный осадок промывали дистиллированной водой и обрабатывали 16 %-ным раствором серной кислоты, взятом в количестве, которое обеспечивает массовое соотношение $ZrO_2 : H_2SO_4 = 9 : 1$. Сульфатированный гидрат диоксида циркония смешивали с гидроксидом алюми-

ния (псевдобемит) промышленного производства (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань). Смеси сушили при 120 °С. Для получения готовых носителей их прокаливали в муфельной печи при 650 °С (образцы серии SZA-х, где х — фактическое содержание Al_2O_3 , мас.%). Для сравнения аналогично были получены образцы сульфатированного диоксида циркония (SZ) и оксида алюминия (А). Готовые формы бифункциональных катализаторов (образцы Pt/SZA-х, Pt/SZ и Pt/A) получали пропиткой носителей раствором H_2PtCl_6 из расчета достижения 0,3 мас.% платины в конечном образце с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 400 °С в токе воздуха. Методики определения химического состава образцов катализаторов, а также их физико-химические характеристики были описаны ранее [4—6].

Исследование каталитических свойств образцов проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Перед началом экспериментов образцы активировали в токе водорода при 300 °С в течение 4 ч.

Гидроизомеризацию модельной смеси гептан — бензол (43,9 мас.% гептана и 56,1 мас.% бензола) проводили при давлении 1,5 МПа, массовой скорости подачи жидкого сырья (МСПС) $8,0 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении водород : сырье, равном 8, и температурах 200—300 °С.

Гидроизомеризацию бензолсодержащей бензиновой фракции промышленного происхождения (фракция н.к.—85 °С бензина риформинга) проводили при давлении 1,5 МПа, МСПС $1,0$ — $6,0 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении водород : сырье, равном 5, и температурах 220—300 °С. Состав фракции представлен в табл. 1. Содержание бензола в сырьевой смеси — на

Таблица 1
Состав бензолсодержащей фракции бензина риформинга

Группа углеводородов	Содержание, мас.%					
	н-алканы	Изоалканы	АЦП	АЦГ	АУ	Алкены
C_3 — C_4	1,6	1,2	—	—	—	0,0
C_5	1,9	3,5	0,0	—	—	0,1
C_6	14,2	29,0	6,2	1,2	23,7	0,6
C_7	2,0	9,6	1,2	0,3	3,5	0,1
C_8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Всего	19,7	43,4	7,4	1,5	27,2	0,8

уровне 23,7 мас.%. При этом его доля составляла не менее 87 % от общего количества ароматических углеводородов (АУ). Основными компонентами легкой фракции бензина риформинга являлись алкановые углеводороды, общее содержание которых составляло 63,1 мас.% при массовом соотношении изоалканы: *n*-алканы для углеводородов C_5 — C_8 , близком к 2,3. Максимальная массовая доля приходилась на алканы C_6 (43,2 %), а суммарное содержание алкилциклопентанов (АЦП) и алкилциклогексанов (АЦГ) ограничивалось 8,9 мас.%. Также в составе сырья в небольших количествах присутствовали алкены и растворенные углеводородные газы C_3 — C_4 .

Составы продуктов гидроизомеризации анализировали в режиме онлайн с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000, снабженного капиллярной колонкой (длина 100 м, фаза DB-1) и пламенно-ионизационным детектором. Для каждой температуры процесса гидроизомеризации производился двукратный отбор проб и результаты анализов усреднялись. При расчете показателей гидроизомеризации оценивали количество водорода, поглотившегося в процессе. Используемые для расчета степени превращения исходных углеводородов, выходов и селективностей образования продуктов реакции формулы приведены в [5].

С использованием данных газохроматографического анализа и данных об октановых числах индивидуальных углеводородов [7] по аддитивной схеме рассчитывались значения исследовательского октанового числа (ИОЧ) жидких продуктов гидроизомеризации.

Результаты и их обсуждение

С целью выбора оптимального содержания оксида алюминия в носителе системы $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ использовалась реакция гидроизомеризации модельной смеси гептан — бензол. Данные о химическом составе исследованных образцов катализаторов приведены в табл. 2. Сульфатированный диоксид циркония (Pt/SZ) и оксид алюминия (Pt/A) с нанесенной на их поверхность платиной использовали в качестве образцов сравнения.

Для реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан, являющейся основой для компенсации потерь октанового числа жидких продуктов гидроизомеризации, возникающих из-за превращения бензола в циклогексан, более благоприятна высокотемпературная область, так как с ростом

Таблица 2
Химический состав исследуемых образцов

Образец*	Химический состав носителя, мас.%			Содержание Pt, мас.%
	SO_4^{2-}	ZrO_2	Al_2O_3	
Pt/SZ	4,5	95,5	0,0	0,32
Pt/SZA-18,8	6,1	75,1	18,8	0,30
Pt/SZA-28,1	6,2	65,7	28,1	0,30
Pt/SZA-47,8	4,4	47,8	47,8	0,28
Pt/SZA-67,8	3,1	29,1	67,8	0,29
Pt/A	0,0	0,0	100,0	0,30

* Цифры в обозначениях образцов соответствуют фактическому содержанию Al_2O_3 .

температуры увеличивается термодинамическая стабильность МЦП по сравнению с ЦГ [8]. С другой стороны, температуры выше 300 °С могут негативным образом сказываться на глубине протекания реакции гидрирования бензола. С учетом этого гидроизомеризацию бензолсодержащего сырья целесообразно вести в температурном диапазоне от 200 до 300 °С. В этом диапазоне может быть обеспечено полное гидрирование бензола, а также возможно достижение высокого соотношения МЦП : ЦГ в продуктах гидроизомеризации.

Изучение влияния температуры гидроизомеризации модельной смеси гептан—бензол показало, что в интервале 200—300 °С практически на всех образцах обеспечивается близкая к полной степень превращения бензола (рис. 1). Исключение составляет лишь образец Pt/SZ, для которого при повышении температуры реакции от 200 до 300 °С наблюдается снижение степени превращения бензола до 67,9 %.

Ранее [6] для Pt/SZ и образцов $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ с содержанием оксида алюминия до 47,8 мас.% включительно была отмечена низкая активность в гидрировании чистого бензола при температуре 200 °С и атмосферном давлении (степень превращения бензола не более 6,1 %). Повышение парциального давления водорода до 1,2 МПа позволяет достигать полного гидрирования бензола как за счет установления более благоприятных термодинамических условий, так и, по-видимому, кинетических. Последнее может быть связано с десорбцией соединений серы, которые образовались в ходе восстановительной обработки катализаторов, с поверхности частиц нанесенной Pt. В результате этого может про-

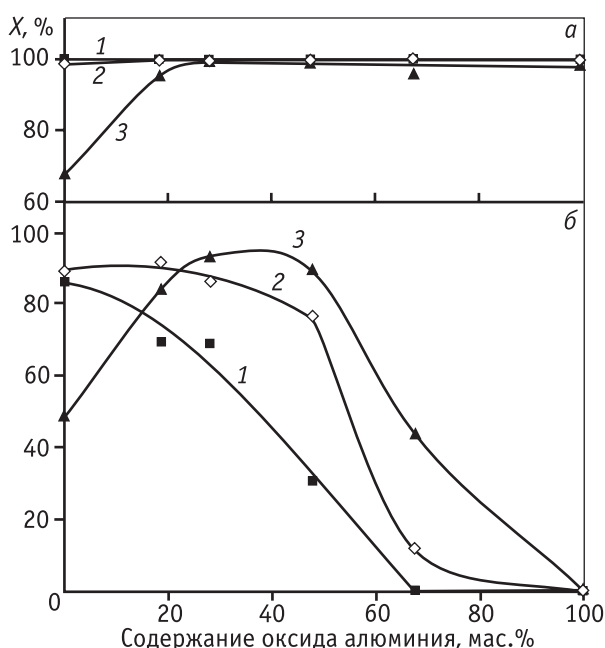


Рис. 1. Влияние содержания оксида алюминия в носителе на степень превращения (X , %) бензола (а) и гептана (б) при температурах, °C: 200 (1), 250 (2) и 300 (3) в гидроизомеризации модельной смеси

исходить увеличение числа металлических центров, участвующих в реакции гидрирования.

Более сложной выглядит зависимость степени превращения гептана от температуры на катализаторах с различным содержанием оксида алюминия. При температуре 200 °C наибольшую активность в превращении гептана проявляет образец Pt/SZ. Для образцов системы $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличение содержания Al_2O_3 приводит к резкому уменьшению степени превращения гептана вплоть до нулевого уровня, что объясняется снижением их кислотности [5].

При 250 °C образцы Pt/SZ, Pt/SZA-18,8 и Pt/SZA-28,1 обеспечивают близкую степень превращения гептана, которая находится в пределах от 87 до 92 %. Значительно более низкую активность в этом случае имеют образцы, содержащие 47,8 мас.% оксида алюминия и более.

Повышение температуры реакции до 300 °C негативным образом сказывается на активности образца Pt/SZ в превращении гептана. Это может быть связано с неполным гидрированием бензола, наблюдающимся при этой температуре. Бензол, будучи органическим основанием, блокирует кислотные центры катализатора и препятствует превращению гептана.

При температуре 300 °C максимальная активность превращения гептана достигается на образцах $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих от 18,8 до 47,8 мас.% оксида алюминия. Повышение содержания Al_2O_3 до 67,8 мас.% ведет практически к двукратному снижению степени превращения гептана. Алюмоплатиновый катализатор (Pt/A) при температурах 200–300 °C не проявляет заметной активности в превращении гептана.

Выходы продуктов гидроизомеризации смеси гептан–бензол, по которым можно судить об эффективности протекания реакций изомеризации, представлены в табл. 3. Суммарный выход углеводородов C_1-C_4 и C_5+ более 100 мас.% связан с поглощением водорода, которое происходит в ходе процесса за счет реакций гидрирования, гидрогенолиза и гидрокрекинга. Из полученных данных видно, что образцы, содержащие до 47,8 мас.% оксида алю-

Таблица 3
Показатели гидроизомеризации
модельной смеси гептан–бензол

Образец *	t , °C	Выход, мас.%					
		C_1-C_4	C_5+	C_5-C_6	изо- C_7	МЦП	ЦГ
Pt/SZ	200	38,5	67,0	7,3	10,2	28,0	10,4
	250	49,5	56,3	11,1	4,1	24,0	6,8
	300	22,2	81,4	3,2	5,6	21,6	7,3
Pt/SZA-18,8	200	23,8	81,2	4,4	13,8	31,7	14,3
	250	44,3	61,4	13,0	3,8	28,0	8,8
	300	45,0	60,5	8,1	4,3	27,6	7,7
Pt/SZA-28,1	200	17,7	87,1	2,8	15,3	35,8	17,4
	250	27,7	77,5	11,2	9,4	34,6	12,1
	300	41,4	64,1	12,4	5,4	31,3	8,4
Pt/SZA-47,8	200	8,1	96,5	1,1	11,8	28,1	23,7
	250	32,7	72,6	4,1	10,1	34,1	12,4
	300	43,7	61,9	6,9	6,6	32,7	8,3
Pt/SZA-67,8	200	0,1	104,4	0,1	5,0	9,5	45,0
	250	1,0	103,5	0,1	11,5	17,8	35,4
	300	3,8	100,6	0,3	21,3	31,3	20,7
Pt/A	200	0,0	104,1	0,0	0,1	0,0	54,5
	250	0,1	104,0	0,2	0,2	0,3	54,4
	300	0,7	103,4	0,9	0,8	1,2	52,5

* Цифры в обозначениях образцов соответствуют фактическому содержанию Al_2O_3 .

миния, имеют избыточную кислотность для гидроизомеризации. Это выражается в интенсивном протекании реакций гидрокрекинга. Так, уже при температуре 200 °С выход жидких углеводородов на образце Pt/SZ не превышает 67,0 мас.%, что неприемлемо с практической точки зрения. Повышение содержания оксида алюминия до 47,8 мас.% ведет к закономерному увеличению выхода углеводородов C₅+, однако и в этом случае он остается неудовлетворительным.

Повышение температуры реакции до 250—300 °С для образца Pt/SZ и образцов Pt/SZA с содержанием оксида алюминия от 18,8 до 47,8 мас.% ведет к интенсификации побочных реакций гидрокрекинга, что в свою очередь приводит к снижению выхода жидких углеводородов. Следует отметить, что на катализаторе Pt/SZ при температуре 300 °С выход углеводородных газов меньше, чем при температурах 200—250 °С. Как рассматривалось выше, это может быть связано с неполным гидрированием бензола.

Целевая реакция изомеризации циклогексана, образующегося в результате гидрирования бензола, на образце Pt/SZ и образцах серии SZA с содержанием Al₂O₃ до 47,8 мас.% протекает с низкой селективностью. Максимальная селективность образования циклоалканов C₆ при температуре 250 °С не превышает 83,3 %, а при 300 °С составляет 73,5 %. Во всех случаях для этих катализаторов содержание метилциклопентана превышает содержание циклогексана. Соотношение МЦП : ЦГ на образце Pt/SZ при 200 °С достигает 2,7. При увеличении содержания оксида алюминия до 47,8 мас.% это соотношение уменьшается до 1,2. При 300 °С соотношение МЦП : ЦГ увеличивается до 3,0—4,0. Однако высокие значения этого показателя достигаются при значительных потерях в выходе суммы циклоалканов C₆ за счет раскрытия циклов.

В случае гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций помимо достижения максимального выхода метилциклопентана необходимо минимизировать превращение циклогексана по другим направлениям. Связано это с тем, что разрыв связи С—С в молекуле циклогексана будет приводить к образованию *n*-гексана, который имеет низкое октановое число.

Более селективно гидроизомеризация смеси гептан—бензол протекает на образце Pt/SZA-67,8. Оптимальной для этого катализатора можно считать температуру 300 °С. При данной температуре обеспечивается выход жидких продуктов гидроизомериза-

Таблица 4
Показатели гидроизомеризации бензолсодержащей фракции бензина риформинга

МСПС, ч ⁻¹	t, °С	Выход*, мас.%		Содержание в C ₅ +, мас.%					ИОЧ
		C ₁ —C ₄	C ₅ +	<i>n</i> -алканы	Изоалканы	АЦП	АЦГ	АУ	
1,0	220	0,6	101,5	16,9	45,5	17,8	19,8	0,0	74,2
	240	1,5	100,7	15,0	47,6	24,0	13,3	0,0	76,7
	260	3,5	98,7	13,4	49,8	26,3	10,4	0,0	78,4
	280	7,0	95,4	13,2	51,5	26,3	9,0	0,0	79,4
	300	11,4	91,2	13,6	52,5	25,9	7,9	0,0	79,9
2,0	220	0,4	101,8	18,1	44,5	12,4	25,0	0,0	72,4
	240	0,5	101,6	17,1	45,4	17,9	19,6	0,0	74,0
	260	1,3	100,9	15,7	47,3	23,4	13,6	0,0	76,0
	280	3,1	99,1	14,5	49,4	26,1	10,0	0,0	77,6
	300	6,3	96,1	13,9	50,0	27,6	8,5	0,0	78,9
3,0	220	0,3	101,9	18,2	44,1	11,6	26,1	0,0	72,2
	240	0,6	101,6	17,2	45,2	17,5	20,0	0,0	73,9
	260	1,2	100,9	15,9	46,9	23,2	13,9	0,0	75,9
	280	2,8	99,4	14,8	48,4	26,6	10,3	0,0	77,4
	300	4,9	97,4	14,3	48,1	28,7	8,9	0,0	78,4
6,0	220	0,2	101,9	18,5	43,9	10,3	27,4	0,0	71,7
	240	0,3	101,8	18,0	44,5	14,1	23,4	0,0	72,7
	260	0,6	101,5	17,1	45,5	19,6	17,7	0,0	74,3
	280	1,5	100,8	16,1	47,2	24,6	12,2	0,0	76,0
	300	3,0	99,3	15,2	48,6	27,2	9,0	0,0	77,3
Примечание. МСПС – массовая скорость подачи сырья, АЦП – алкилциклопентаны, АЦГ – алкилциклогексаны, АУ – ароматические углеводороды, ИОЧ – октановое число по исследовательскому методу. * Выход рассчитан на поданное жидкое сырье.									

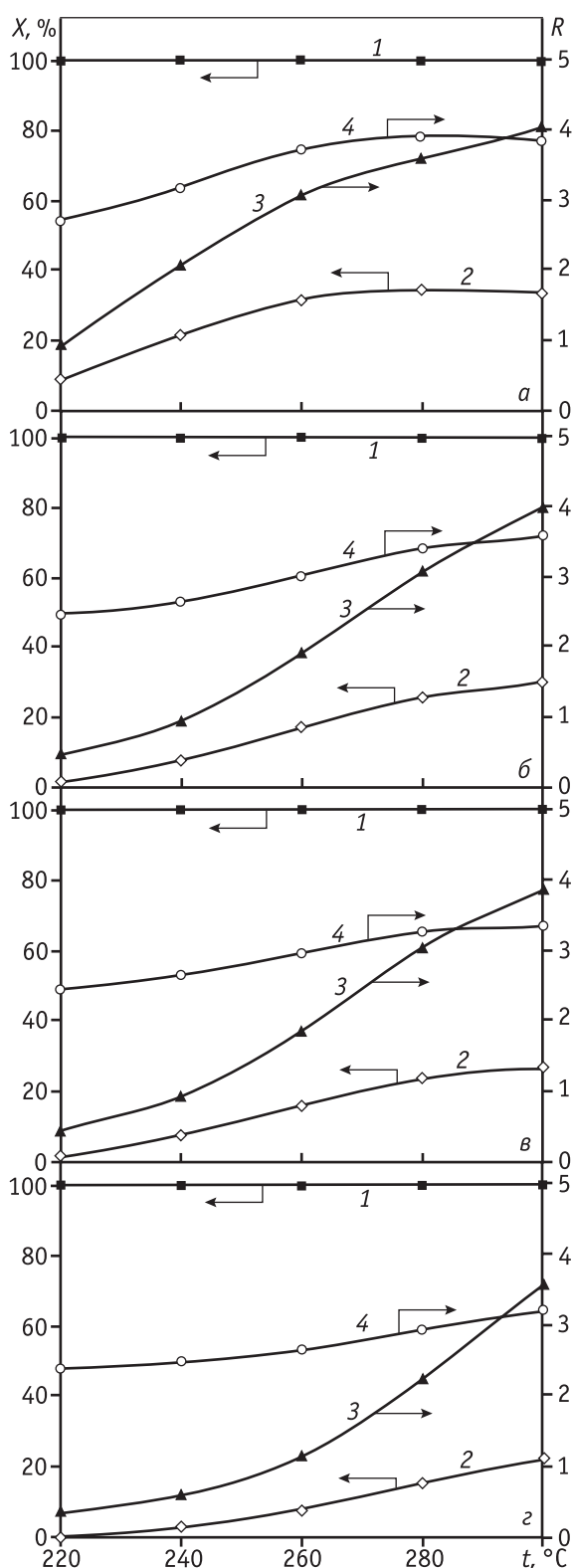


Рис. 2. Температурная зависимость степени превращения (X , %) бензола (1) и гексана (2), массового соотношения (R) МЦП : ЦГ (3) и изоалканы : n -алканы (4) для катализатора Pt/SZA-67,8 при значениях МСПС (ч^{-1}): 1,0 (а), 2,0 (б), 3,0 (в) и 6,0 (г) в гидроизомеризации бензолсодержащего сырья

ции на уровне, близком к 100 мас.%, а также достигается максимальный выход изогептанов и высокий выход метилциклопентана. При этом селективность образования изогептанов из n -гептана близка к 100 %, а общая селективность образования циклоалканов C_6 из бензола — на уровне 96,3 %. Основной реакцией, протекающей на катализаторе Pt/A, является реакция гидрирования бензола до циклогексана при минимальном вкладе реакций изомеризации и крекинга.

Образец Pt/SZA-67,8 был использован для гидроизомеризации бензолсодержащего сырья промышленного происхождения (фракция н.к.—85 °С бензина каталитического риформинга). Результаты экспериментов представлены на рис. 2 и в табл. 4. Согласно полученным данным, на катализаторе Pt/SZA-67,8 при всех исследованных условиях процесса обеспечивается полное превращение ароматических углеводородов, как бензола, так и присутствующего в сырье толуола.

В качестве показателей, позволяющих оценить глубину изомеризации циклогексана и n -алканов, использовались массовые соотношения МЦП : ЦГ и изоалканы : n -алканы для углеводородов C_5+ .

Протекание изомеризации n -алканов наблюдается начиная с температуры 220 °С. Однако в этом случае прирост соотношения изоалканы : n -алканы для жидких продуктов по сравнению с сырьем составляет от 0,1 (при МСПС 6 ч^{-1}) до 0,4 единиц (при МСПС 1 ч^{-1}). Максимального значения (3,9) данный показатель достигает при температуре 300 °С и МСПС 1 ч^{-1} .

Глубина изомеризации циклогексана также возрастает при повышении температуры реакции. При 220 °С массовое соотношение МЦП : ЦГ находится в пределах от 0,4 (при 6 ч^{-1}) до 0,9 (при 1 ч^{-1}). Увеличение температуры до 300 °С при МСПС, равной 1 ч^{-1} , ведет к увеличению соотношения МЦП : ЦГ в 4,3 раза, а при МСПС, равной 2–6 ч^{-1} , в этом случае наблюдается 8–10-кратное увеличение данного показателя.

Выходы продуктов гидроизомеризации, их состав и данные об ИОЧ жидких продуктов (углеводороды C_5+) приведены в табл. 4. Состав углеводородных газов представлен пропаном и бутанами. Метан и этан практически не образуются в ходе реакции. Максимальный выход данных компонентов наблюдается при 300 °С и МСПС 1 ч^{-1} и не превышает 0,3 мас. %.

Жидкие продукты гидроизомеризации представлены алкановыми и циклоалкановыми углеводородами. Соотношение между алканами и циклоалканами при МСПС, равной $2-6 \text{ ч}^{-1}$, практически не зависит от температуры и составляет 1,7–1,8. Лишь при МСПС, равной 1 ч^{-1} , с ростом температуры наблюдается заметное увеличение доли алканов в жидких продуктах (соотношение алканы : циклоалканы увеличивается с 1,7 до 2,0), что связано с интенсификацией протекания реакций раскрытия циклов.

Содержание МЦП и ЦГ в сумме циклоалкановых углеводородов не зависит от условий реакции и составляет около 86 мас.%, что очень близко к доле бензола в аренах, входящих в состав легкой фракции бензина риформинга. Остальная часть приходится преимущественно на циклоалканы C_7 с массовым соотношением между алкилциклопентановыми углеводородами и метилциклогексаном от 0,5–0,7 при $220 \text{ }^\circ\text{C}$ до 1,3 при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Следует отметить, что изомеризация метилциклогексана в алкилциклопентановые углеводороды также может обеспечивать увеличение ИОЧ продуктов гидроизомеризации.

В зависимости от условий процесса гидроизомеризации возможно получение жидких продуктов с ИОЧ, равным или превышающим ИОЧ сырья, которое составляет 75,1 (см. табл. 4). Температура реакции, необходимая для того, чтобы компенсировать уменьшение ИОЧ, вызванное гидрированием бензола, зависит от МСПС и возрастает от $240 \text{ }^\circ\text{C}$ при 1 ч^{-1} до $280 \text{ }^\circ\text{C}$ при 6 ч^{-1} . При этом выход жидких продуктов гидроизомеризации находится на уровне, близком к 100 %. Варьированием условий можно добиваться увеличения ИОЧ продуктов гидроизомеризации на 2,2–3,3 пункта по сравнению с исходным сырьем. При этом в продуктах полностью отсутствуют ароматические углеводороды. Более значительное увеличение ИОЧ влечет за собой потери в выходе углеводородов C_5+ , так как оно достигается за счет гидрокрекинга алканов C_7 и увеличения в результате этого доли алканов C_4-C_6 в составе продуктов гидроизомеризации.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что изменение содержания оксида алюминия является эффективным способом влияния на каталитические свойства системы $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. При этом оптимальными каталитическими свойствами обладает система, носитель которой содержит 67,8 мас.% оксида алюминия. Для бензолсодержащей фракции промышленного происхождения установлено, что данный катализатор при температурах $260-300 \text{ }^\circ\text{C}$ дает возможность полного удаления аренов с сохранением высокого выхода жидких продуктов — на уровне 98,7 мас.% и более при увеличении октанового числа на 2,2–3,3 пункта по исследовательскому методу по сравнению с исходным сырьем.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук О.Б. Бельской за помощь в приготовлении образцов катализаторов и Т.В. Киреевой за выполнение химического анализа их состава.

Литература

1. Miyaji A., Okuhara T. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 43.
2. Benítez V.M., Grau J.M., Yori J.C., Pieck C.L., Vera C.R. // Energy Fuels. 2006. Vol. 20. P. 1791.
3. Tsai K.-Y., Wang I., Tsai T.-C. // Catal. Today. 2011. Vol. 166. P. 73.
4. Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Аллерт Н.А., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 457.
5. Казаков М.О., Лавренов А.В., Данилова И.Г., Бельская О.Б., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 583.
6. Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б., Данилова И.Г., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 1. С. 104.
7. Смоленский Е.А., Рыжов А.Н., Бавыкин В.М., Мышенкова Т.Н., Лapidус А.Л. // Известия Академии наук. Сер. Химическая. 2007. № 9. С. 1619.
8. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.