

*Омарова А.А, Жанакова А. Зинахан П*

## **ПЕРЕРАБОТКА МОДЕЛЬНЫХ $C_6 - C_{14}$ - АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В данной работе на примере модельных  $C_6 - C_{14}$ -алканов рассмотрено влияние длины молекулярной цепочки на степень конверсии и состав образующихся соединений в процессе безводородной переработки на La-Zn-Co/  $Al_2O_3$ +ZSM катализаторе. Показано, что в зависимости от молекулярной массы n-алканов степень конверсии меняется в ряду: гексан > тетрадекан > октан. Превращения  $C_6 - C_{14}$ -алканов в отсутствие водорода сопровождаются образованием газообразных углеводородов  $C_1-C_4$  и жидких  $C_5-C_n$ -алканов, олефинов, ароматических и нафтеновых углеводородов. Определены оптимальные условия проведения процессов превращения углеводородов.

Расширение потребности перерабатывающей промышленности в сырье и низкие темпы открытия новых нефтяных месторождений привлекают внимание к крекингу тяжелого сырья 7.

Важнейшей задачей нефтеперерабатывающей промышленности нашей страны является углубление переработки нефти. Для глубокой переработки нефти с целью производства высокооктанового бензина решающее значение имеет каталитический крекинг, позволяющий из разнообразного тяжелого сырья получать высокооктановые бензины, сырье для нефтехимии, производства технического углерода и кокса.

Парафины являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения парафиновых углеводородов наиболее полно характеризуют условия реакции крекинга и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание. Определение первичных продуктов крекинга даже простых низкомолекулярных парафинов сложно из-за быстрых вторичных превращений образующихся олефинов.

В данной работе на примере модельных  $C_6 - C_{14}$ -алканов рассматривается влияние длины молекулярной цепочки на степень конверсии и состав образующихся соединений в процессе безводородной переработки на La-Zn-Co/  $Al_2O_3$ +ZSM катализаторе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолитсодержащий La-Co-Zn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -катализатор синтезирован на основе H-формы цеолита ZSM-5. Катализатор приготовлен методом пропитки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-композиции водорастворимыми солями лантана, кобальта и цинка. Соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ZSM равно 7 : 3, модуль цеолита = 35,5; содержание примесей в цеолите не превышало (%): Ni<0,0001, Cr<0,0005, Ti<0,05, Pb<0,0005, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0,1, MgO<0,1, Mn<0,001. Кристалличность цеолита 92 - 93%.

Катализатор испытывали в процессе переработки C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> – парафинов в проточной установке в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 300-500<sup>0</sup>С, давлении = 0,1МПа, скорость подачи сырья 1,5ч<sup>-1</sup>.

Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли хроматографически на приборе «ХРОМАТЕК-КРИСТАЛЛ». Для исследования структуры и состояния поверхности катализаторов был применен метод электронной микроскопии [4-6].

Поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=35.5) композиции, измеренная методом БЭТ, равна 338,3 см<sup>2</sup>/г, объем пор = 0,39 мл/г, преобладают поры с d<sub>cp</sub>≈1,0 нм и d<sub>cp</sub>≈6,5-7,5 нм. Поверхность La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализатора равна 267,0 м<sup>2</sup>/г, имеется два типа пор с d<sub>cp</sub>≈1,5-2,5 нм и 6,0 нм. Суммарный объем пор ≈224,23мл/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Исследования превращений углеводородов на катализаторе La-Co-Zn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZSM показали, что степень конверсии углеводорода и состав образующихся соединений в значительной степени определяются температурой реакции.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что в интервале 350-500<sup>0</sup>С степень превращения н-гексана на катализаторе La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM растет от 80,0 до 85,0 %.

Превращения н-гексана в отсутствие водорода сопровождаются образованием газообразных углеводородов  $C_1-C_4$  и жидких  $C_5-C_n$  – алканов, олефинов, ароматических и нафтеновых углеводородов. С ростом температуры от 350 до 500<sup>0</sup>С выход газообразных углеводородов меняется от 17,0 до 41,2 %, при одновременном снижении количества жидкофазных продуктов от 82,3 до 58,8 %.

Таблица 1- Влияние температуры на процесс превращения н-гексана на La-Zn-Co/  $Al_2O_3$ +ZSM катализаторе

Продукты, %	350 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	450 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С
∑Парафинов	27,4	22,3	17,1	5,6
∑Изо-алканов	23,1	24,2	23,6	30,0
∑Олефинов	9,8	11,3	10,8	17,4
∑Ароматических углеводородов	9,6	15,8	16,7	18,0
∑Нафтеновых углеводородов	10,1	10,5	14,9	14,0
Конверсия	80,0	84,0	83,1	85,0
Октановое число по исследовател. методу	86,1	86,1	91,3	92,3
Октановое число по моторному методу	77,4	77,4	74,8	78,0
Выход жидкой фазы	82,3	70,5	68,5	58,8
Примечание - P=0,1МПа, V=1,5ч <sup>-1</sup>				

При безводородной переработке гексана на La-Zn-Co/  $Al_2O_3$ +ZSM - катализаторе при 350<sup>0</sup>С в жидкой части катализата содержатся: парафинов – 27,4%, изо-алканов -23,1%, олефинов – 9,8%, ароматических углеводородов - 9,6%, нафтеновых углеводородов – 10,1%. При подъеме температуры до 500<sup>0</sup>С выход н-парафинов существенно понижается – до 5,6%. Однако растет количество изо-алканов (до 30,0%), олефинов (до 17,4%), ароматических и нафтеновых углеводородов (до 18,0 и 14,0 соответственно).

В температурном интервале 350-500<sup>0</sup>С октановое число жидкого катализата, образующегося при переработке н-гексана меняется от 86,1 до 92,3 по исследовательскому методу и от 77,4 до 78,0 – по моторному.

Активность и селективность катализаторов связана со структурой поверхности, фазовым составом и состоянием модифицирующих добавок, изменяющихся под действием температуры. Было проведено электронно-микроскопическое изучение структуры и состояния активных центров катализатора La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM. Исследования позволили установить, что имеется несколько типов поверхностных структур, существенно различающихся как по размеру, так и по химическому состоянию компонентов: преобладают обширные скопления частиц La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с d ≈15,0-22,0 нм (рис. 1, а) и хлопьевидные структуры, образованные плотными и полупрозрачными частицами с d ≈20,0-30,0 нм, в состав которых входят Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub> и Al<sub>3</sub>La (рис. 1, б). Обнаружены агрегаты с d ≈20,0нм, состоящие из полупрозрачных частиц CoSiO<sub>4</sub> и Co<sub>13</sub>La (рис. 1, в). Кроме того, имеются единичные образования плотных частиц с d ≈ 30,0-40,0 нм, идентифицированные как смесь Co<sub>2</sub>Si и Zn<sub>0,75</sub>Al<sub>1,5</sub>O<sub>6</sub> (рис. 1, г).

Электронно-микроскопические исследования активных центров катализатора La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM свидетельствуют, что имеет место сильное взаимодействие в системе La-Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM, сопровождающееся внедрением лантана, цинка и кобальта в кристаллические решетки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- и

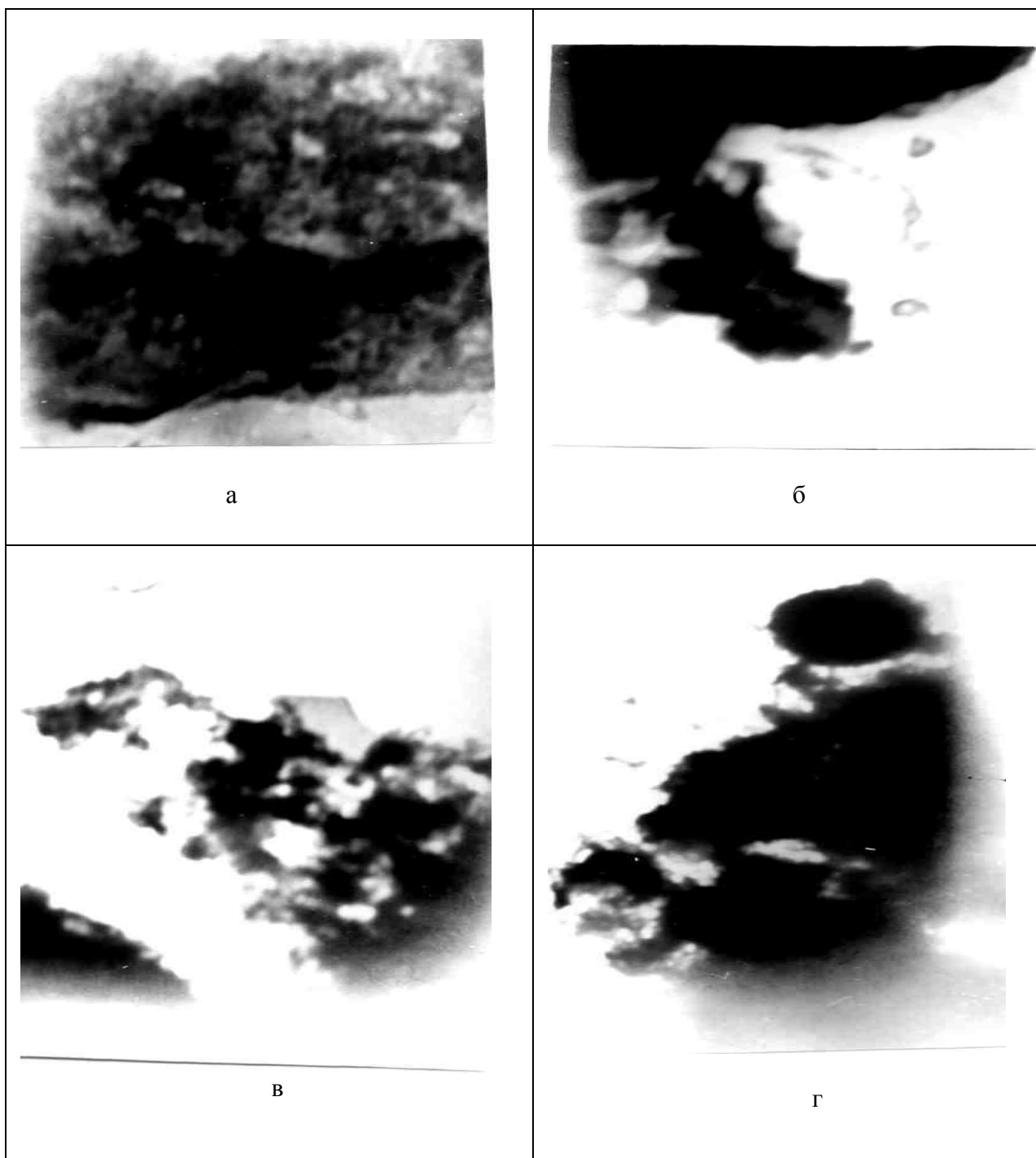


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки  
La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM –катализатора. Увеличение 66 000.

цеолита ZSM. Согласно [7] структуры типа  $Zn_{0,75}Al_{1,5}O_6$ ,  $Al_{13}Co_4$ ,  $Al_3La$ ,  $Co_2Si$ , могут функционировать как льюисовские кислотные центры.

Активность кислотных центров и дисперсность металлического компонента в цеолитсодержащих катализаторах существенно зависят от температуры процесса. Как показано ранее [8-9] с ростом температуры меняется концентрация протонодонорных групп в цеолитах и соотношение концентраций бренstedовских и люсовских кислотных центров.

Кроме того, как установлено в [10], металлическая составляющая катализатора, в данном случае  $\text{La}^{n+}$ ,  $\text{Zn}^{n+}$ -и  $\text{Co}^{n+}$ -содержащие структуры, в зависимости от температуры могут быть закреплены внутри цеолитных полостей или на внешней стороне кристаллов цеолитов. С ростом температуры частицы металлической фазы склонны укрупняться и менять электронное состояние.

С целью выявления влияния длины молекулярной цепочки алкана на степень его конверсии и состав образующихся соединений в процессе безводородной переработки был исследован крекинг октана и тетрадекана на катализаторе  $\text{La-Zn-Co/Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ .

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что конверсия октана растет от 22,8 до 60,5% при увеличении температуры от 350 до 500<sup>0</sup>С. В этих условия выход жидкой фазы снижается от 86,6 до 64,0%. Состав жидкого катализата существенно зависит от температуры проведения процесса. При повышении температуры от 350 до 500<sup>0</sup>С суммарное количество образующих изоалканов меняется от 5,0 до 22,9%, олефинов от 6,9 до 22,3%. Содержание ароматических и нафтеновых углеводородов значительно ниже и колеблется в пределах 1,5-7,6 и 1,0-4,0% соответственно.

Октановое число катализата, образующегося при 350<sup>0</sup>С, по исследовательскому методу равно 96,4 при 500<sup>0</sup>С – 97,7, а по моторному методу эти величины равны соответственно – 80,1 и 88,1

Таблица 2 - Влияние температуры на процесс превращения н-октана на  $\text{La-Zn-Co/Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$  катализаторе

Продукты, %	350 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	450 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С
∑Парафинов	8,4	12,1	11,5	3,7
∑Изо-алканов	5,0	6,3	15,4	22,9
∑Олефинов	6,9	5,9	17,7	22,3
∑Ароматических углеводородов	1,5	1,7	1,6	7,6
∑Нафтеновых углеводородов	1,0	1,3	1,7	4,0
Конверсия	22,8	27,7	47,9	60,5
Октановое число по исследовательскому методу	96,4	98,2	97,0	97,7
Октановое число по моторному методу	80,1	79,4	87,5	88,1
Выход жидкой фазы	86,6	79,2	67,3	64,0
Примечание - P=0,1МПа, V=1,5ч <sup>-1</sup>				

Таблица 3 - Влияние температуры на процесс превращения тетрадекана на La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализаторе

Продукты, %	350 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	450 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С
∑Парафинов	30,9	12,9	10,5	9,2
∑Изо-алканов	17,3	18,6	22,3	26,8
∑Олефинов	13,4	15,8	12,7	17,2
∑Ароматических углеводородов	7,9	8,5	9,0	11,3
∑Нафтеновых углеводородов	3,9	6,6	7,6	9,0
Конверсия	73,4	62,4	62,1	75,4
Октановое число по исследоват. методу	87,8	100,9	91,2	90,4
Октановое число по моторному методу	74,5	77,8	66,4	79,1
Выход жидкой фазы	80,0	73,3	66,0	60,0
Примечание - P=0,1МПа, V=1,5ч <sup>-1</sup>				

Конверсия тетрадекана на катализаторе La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM экстремально зависит от температуры процесса: с ростом t<sub>оп</sub> от 350<sup>0</sup>С до 400<sup>0</sup>С снижается от 73,4 до 62,4 %, и затем растет при 500<sup>0</sup>С до 75,4 %.

Повышение температуры в интервале 350- 500<sup>0</sup>С сопровождается монотонным падением суммарного выхода жидких продуктов от 80,0 до 60,0%; содержание изоалканов, олефинов, ароматических и нафтеновых углеводородов растёт от 17,3 до 26,8 %, от 13,4 до 17,2 %, от 7,9 до 11,3 и от 3,9 до 9,0 % соответственно. Выход н-парафинов падает от 30,9 (350<sup>0</sup>С) до 9,2 % (500<sup>0</sup>С

Октановое число катализата, полученного в процессе крекинга тетрадекана при 350<sup>0</sup>С и определенное по моторному методу равно 74,5. С ростом температуры до 500<sup>0</sup>С эта величина достигает 79,1. Соответствующие значения, полученные по исследовательскому методу, составляют 87,8 и 90,4 (таблица 3).

Анализ результатов, полученных при изучении безводородной переработки C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>– углеводородов на катализаторе La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM, показал, что степень конверсии, качественный и количественный состав образующихся соединений существенно зависят от молекулярной массы исходного алкана. В качестве примера можно рассмотреть закономерности превращений углеводородов с различным молекулярной массой на катализаторе La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM при 500<sup>0</sup>, P=0,1МПа и V=1,5ч<sup>-1</sup>.

Анализ полученных результатов ( таблицы 1-3) показывает, что в равных условиях степень конверсии C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> – углеводородов меняется в ряду (%): гексан (85,0) > тетрадекан (73,4) > октан (60,5)

Вероятно, это связано с тем, что в зависимости от длины молекулярной цепочки алканов меняется их адсорбционная способность за счет различной энергии связей С-С и возможности большого числа разрывов С-С, С-Н – связей и перемещения C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> – групп и др.

Выход олефинов изменяется при крекинге и превращениях в следующей последовательности(%):

октан (22,3) > гексан (17,4) ≈ тетрадекан (17,2)



Количество образующихся изоалканов в зависимости от их молекулярной массы снижается в ряду (%):

гексан (30,0) > тетрадекан (26,8) > октан (22,9)

Выход ароматических соединений также зависит от молекулярной массы исходного алкана (%):

гексан (18,0) > тетрадекан (11,3) > октан (7,6)

Структура и состав продуктов, образующихся при переработке C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> n-алканов, свидетельствуют о развитии на катализаторе La-Zn-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM нескольких направлений превращения парафинов. На разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах одновременно и параллельно протекает несколько реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. С ростом температуры процесс скорость этих реакций значительно возрастает независимо от длины молекулярной цепочки алкана. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных олефиновых структур. В дальнейшем в зависимости от природы активного центра катализатора развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Войцеховский Б.В., Корма А.* Каталитический крекинг: катализаторы, химия, кинетика. - М.: Химия, 1990.- 152 с.
2. *Суханов В.П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. -М.: Химия, 1979.- 344с.

- 3 Ющенко Н.Л. Философия крекинга //Нефтепереработка и нефтехимия.-2001, №11.- С.3-7.
4. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.-М: Мир. 1972.-299с.
5. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях.-М: Наука,1960.-290с.
6. Андерсон Р. Экспериментальные исследования катализа.-Москва: Мир, 1972.-480с.
7. Паукишис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе.-Новосибирск: Наука, 1992.-225с.
8. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.В., Омарова А.А., Шаповалов А.А., Чанышева И.С. Крекинг и превращения модельных C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-алканов на наноструктурном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-катализаторе, модифицированном галлием //Доклады НАН РК, 2006, №3. -С.12-15
9. Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.В., Омарова А.А., Туктин Б. Превращения терадекана на La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZSM катализаторах // Нефтехимия. – 2010. - №2. – С.146-151.
10. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с.

## РЕЗЮМЕ

Для глубокой переработки нефти с целью производства высокооктанового бензина решающее значение имеет каталитический

крекинг, позволяющий из разнообразного тяжелого сырья получать высокооктановые бензины, сырье для нефтехимии, производства технического углерода и кокса.

Парафины являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения парафиновых углеводородов наиболее полно характеризуют условия реакции крекинга и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание. Определение первичных продуктов крекинга даже простых низкомолекулярных парафинов сложно из-за быстрых вторичных превращений образующихся олефинов.

В данной работе на примере модельных  $C_6 - C_{14}$  –алканов рассматривается влияние длины молекулярной цепочки на степень конверсии и состав образующихся соединений в процессе безводородной переработки на La-Zn-Co/  $Al_2O_3 + ZSM$  катализаторе.

Анализ полученных результатов показывает, что в равных условиях степень конверсии  $C_6 - C_{14}$  – углеводородов меняется в ряду (%): гексан (85,0) > тетрадекан (73,4) > октан (60,5)

Вероятно, это связано с тем, что в зависимости от длины молекулярной цепочки алканов меняется их адсорбционная способность за счет различной энергии связей С-С и возможности большого числа разрывов С-С, С-Н – связей и перемещения  $C_xH_y$  – групп и др.

Структура и состав продуктов, образующихся при переработке  $C_6 - C_{14}$  н-алканов, свидетельствуют о развитии на катализаторе La-Zn-Co/  $Al_2O_3 + ZSM$  нескольких направлений превращения парафинов. На разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах

одновременно и параллельно протекает несколько реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. С ростом температуры процесса скорость этих реакций значительно возрастает независимо от длины молекулярной цепочки алкана. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных олефиновых структур. В дальнейшем в зависимости от природы активного центра катализатора развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

#### **C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> моделді алкандарды цеолитқұрамды катализаторда өндеу**

Бұл жұмыста C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> моделді алкандардың молекулалық тізбегінің ұзындығының La-Zn-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZSM катализаторында сутексіз өндеу процесінде конверсиялану дәрежесі мен түзілген өнімдер құрамына әсері қарастырылған. Н-алкандардың молекулалық массалары өскенде конверсиялану дәрежесінің өсуі мына қатар бойынша болатыны анықталды : н-гексан<н-декан<тетрадекан<пентадекан. C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> алкандарды сутек қатысынсыз өндегенде C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> газдар, C<sub>5</sub>-C<sub>n</sub> сұйық алкандар, олефиндер, ароматты және нафтенді көмірсутектер алынды. Көмірсутектерді сутексіз өндеу процесінің қолайлы жүру жағдайлары анықталды.