

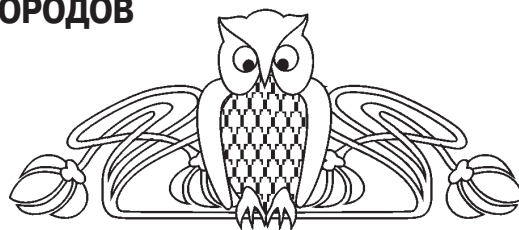


УДК 621.43:66.074.3

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. И. Кузьмина, М. А. Заикин, С. Д. Манин, Д. Р. Мендагалиева

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: Mixail-zaikin@yandex.ru



Проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и промышленного катализатора СИ-2, а также их совместного влияния на превращение *n*-гексана при их послойной загрузке в реактор. Показано, что в ходе превращения *n*-гексана на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ преобладает реакция крекинга и разрыв молекулы *n*-гексана на две симметричные молекулы пропана (51,4% масс.). Сочетательная послойная загрузка висмутхромового цеолитного катализатора и платиноциркониевого катализатора СИ-2 изомеризации пентан-гексановой фракции нефти позволяет при высокой конверсии *n*-гексана достичь значительного содержания углеводородов изо-строения (57%) в продуктах превращения при температуре 200 °С.

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, крекинг, СИ-2, $\text{Cr}+\text{Bi}/\text{ZSM-5}$, послойная загрузка, *n*-гексан.

Increase of Activity Industrial Catalysts for Isomerisation Normal Hydrocarbons

R. I. Kuzmina, M. A. Zaikin,
S. D. Manin, D. R. Mendagalieva

Was done the studie of activity zeolite-containing catalyst $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ and technical catalyst SI-2, also they combined action in process of conversion of *n*-hexane at lay-by-layers download. In the process of conversion *n*-hexane on $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ catalyst prevails reaction of cracking and destroy of *n*-hexane to two symmetric molecule of propane (51,4%). Lay-by-layers download of $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ and SI-2 catalysts with high conversion *n*-hexane to achieve a lot of contents iso-hydrocarbons in products of conversion with 200 °С.

Key words: zeolitecontaining catalyst, cracking, СИ-2, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, layered download, *n*-hexane.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-24-29

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива требует дальнейшего углубления переработки нефти, усовершенствования технологических процессов по переработке тяжелых вакуумных дистиллятов и остаточных фракции, а также процессов облагораживания легкокипящих компонентов топлив [1]. Исследования, направленные на создание эффективных многокомпонентных каталитических систем и выявление физико-химических особенностей гетерогенных реакций углеводородов, протекающих на их

поверхности, с образованием изо-парафинов, ароматических углеводородов и алкилциклопарафинов с высоким октановым числом являются очень актуальными на сегодняшний день [2]. При этом получение разветвленных углеводородов из *n*-алканов становится в настоящее время одним из ведущих процессов для производства высокооктановых бензинов [3].

В данной работе проведено исследование превращения *n*-гексана на модифицированном соединениями висмута и хрома цеолитном катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, промышленном катализаторе изомеризации СИ-2 и их сочетание при послойной загрузке в реактор.

Полный экспериментальный цикл проводился в несколько стадий: активация катализатора, процесс превращения *n*-гексана, анализ продуктов конверсии и регенерация катализатора после ведения процесса.

В работе исследованы висмутхромовый катализатор на цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем 80, модифицированный оксидами 1% Cr_2O_3 и 2% Bi_2O_3 с помощью соединений бихромата аммония и нитрата висмута, и промышленный катализатор СИ-2 среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции нефти, представляющий собой пластину, равномерно распределенную по поверхности сульфидированного цирконийсодержащего носителя, модифицированного добавкой оксида алюминия [4].

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа [4] при атмосферном давлении, в интервале температур 150–500 °С. Основной частью установки проточного типа является металлический реактор (2), который располагается в вертикальной трубчатой печи (1). Внутри реактора впаивается металлическая сетка, на которую размещается исследуемый катализатор с зернением 2–3 мм (3), в количестве, соответствующем объему реакционной зоны (10 см³). При послойной загрузке катализаторов в реакционный объем использовались равные доли, по 5 см³ каждая. Выше катализатора засыпан кварц для предотвращения возникновения «ки-



пящего слоя». Подача н-гексана осуществляется в верхнюю часть реактора (6, 11, 12). Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции (7, 10) и контроля за параметрами процесса (13–16).

Устройство для подачи жидкого н-гексана состоит из стеклянного шприца (6), емкостью 15 мл, с утяжеленным штоком, и двигателя (16) с редуктором, опускающим поршень шприца с постоянной заданной скоростью 8–10 мл/час. Температуру в реакторе контролировали по показаниям градуированного милливольтметра (14), температуру печи – по потенциометру (13), с помощью термодатчиков (5, 4).

Подача газообразных веществ в реактор осуществляется через отвод с краном (17). Для проверки герметичности установки закрываются все краны, сообщенные с атмосферой и внешними устройствами; для создания внутри реактора избыточного давления в 40–60 мм водяного столба его выходная часть соединяется с манометром (9).

Цеолитная система подвергается активации в реакторе в токе воздуха в течение 3 часов при 500°C. Процесс превращения н-гексана осуществлялся в инертной среде водорода.

Анализ жидких и газообразных продуктов проводился на газожидкостных хроматографах «Кристалл 5000» и «Кристалл 2000». Объем отобранных газообразных продуктов реакции приводится к нормальным условиям по формуле:

$$V_0 = \frac{PVT_0}{(T_0 + t)P_0},$$

где V – объем выделившегося газа; P – атмосферное давление, мм рт.ст.; t – температура воздуха, при которой производится опыт; P_0 – 760 мм рт.ст.; T_0 – 273 К; V_0 – объем выделившегося газа в нормальных условиях.

Расчет показателей процесса проводится следующим образом:

1) расчет материального баланса:

$$A = A_1 + A_2 + A_3,$$

где A – количество исходного углеводорода или смеси углеводородов, г; A_1 – количество жидких продуктов превращения, г; A_2 – количество газообразных продуктов превращения, г; A_3 – суммарные потери, которые складываются из потерь за счет закоксовывания катализатора и технических потерь, г;

2) расчет степени превращения исходного сырья:

$$\alpha = \frac{A - A_{\text{кон}}}{A} \cdot 100\%,$$

где $A_{\text{кон}}$ – количество не превращенного сырья, г;

3) селективность процесса по различным направлениям:

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100\%.$$

Каждый опыт проводился не менее трех раз. Результаты обрабатывались с помощью метода математической статистики для малого количества измерений.

Проведено исследование активности цеолит-содержащего катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{ZSM-5}$ в интервале температур 300–500 °С, промышленного катализатора среднетемпературной изомеризации СИ-2 в интервале 150–400 °С в токе водорода, и при их послойной загрузке в интервале 200–500 °С, как в токе воздуха, так и в токе водорода, на степень и направления превращения н-гексана. Выбор катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{ZSM-5}$ для проведения лабораторных испытаний обусловлен тем, что цеолит типа ZSM-5 M-80, являющийся носителем в данном случае, обладает пористой структурой и кислотными свойствами, необходимыми для протекания каталитических реакций [1]. Хром может проявлять высокую активность в каталитических реакциях благодаря своему уникальному электронному строению и незаполненной d -орбитали, выступая в роли металлического центра поверхности. Кроме того, для него характерен «проскок» электрона – перемещение электрона с одного энергетического уровня на другой [5]. Известна работа [6] по сравнению эффективности соединений висмута, сурьмы и олова и их применению в качестве реактиваторов отравленного цеолитного катализатора. В последние годы за рубежом получил широкое распространение процесс пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга. Чаще всего в качестве пассиваторов предлагаются различные соединения сурьмы, висмута и олова. В отличие от демедаллизации пассивация не требует создания специальных дорогостоящих установок. Молекулы висмута, олова и сурьмы имеют схожее молекулярное строение. Поэтому в данной работе был исследован оксид висмута, нанесенный на цеолит с помощью соединения нитрата висмута.

Промышленный катализатор среднетемпературной изомеризации СИ-2 является одним из наиболее эффективных современных катализаторов [7]. В качестве сырья используют гидроочищенные или прямогонные н-бутан, н-пентан или легкие бензиновые фракции, представляющие собой смесь парафиновых углеводородов C_4 - C_6 . Сырье смешивают с водородом или водород-содержащим газом, нагревают до температуры



170–270 °С и при давлении 0,8–3,5 МПа, мольном отношении H_2 : углеводороды (0,2–7):1 и объемной скорости 0,2–5,0 час⁻¹ подают в реактор, заполненный катализатором. Преимущества СИ-2 в устойчивости к проскокам азота, воды и серы, т.е. не требуется предварительная очистка сырья, низкая рабочая температура (от 120–140 °С), термодинамически благоприятная для высокой глубины изомеризации парафиновых углеводородов C_5 - C_6 , высокая производительность. Однако эффективность данного катализатора доказана только при проведении процесса в токе водорода [8].

Исследована активность цеолитсодержащего катализатора модифицированного $Cr_2O_3+Bi_2O_3$ и показано, что превращения *n*-гексана на данном катализаторе также направлены в сторону образования продуктов крекинга, изомеризации и ароматизации.

Степень конверсии *n*-гексана на данном катализаторе достигает 99%, при селективности процесса изомеризации 26%. Основное направление превращения *n*-гексана на данном катализаторе – крекинг исходного сырья. Количество пропана в продуктах реакции достигает 60% мас. при T 450 °С, что говорит о протекании реакции разрыва углеродной связи *n*-гексана-С-С- на две симметричные молекулы. Селективность реакции ароматизации наименьшая среди рассматриваемых и составляет 20,7%. Однако наличие бензола и его гомологов (73,9% мас. ароматических соединений) повышает октановое число смеси продуктов реакций, что является главным условием для моторных топлив. Зависимость конверсии *n*-гексана и селективность процесса крекинга от температуры процесса на данном катализаторе представлена на рис. 1.

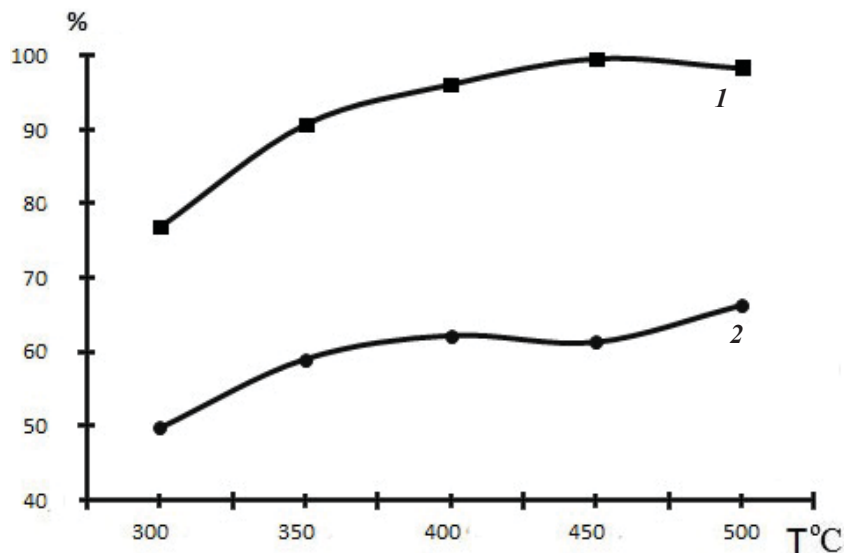


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию (1) *n*-гексана и селективность реакции крекинга (2) на катализаторе $Cr_2O_3+Bi_2O_3$

Исследования промышленного катализатора среднетемпературной изомеризации СИ-2 проводились в интервале температур 150–400 °С в токе водорода. Максимальная степень превращения *n*-гексана достигается 81,3% при температуре 200 °С. Установлено, что при повышении температуры выше 300 °С происходит резкое снижение степени конверсии до 18,3% (400 °С). Водород является необходимым условием протекания реакции изомеризации на данном катализаторе, так как наличие водорода подавляет реакции образования олефинов и дегидроциклизации *n*-парафинов. Повышение давления водорода при

прочих идентичных условиях снижает глубину конверсии, но повышает селективность по реакции изомеризации *n*-парафинов. Зависимость конверсии *n*-гексана и селективность по реакции изомеризации от температуры проведения процесса представлена на рис. 2.

Однако при температуре ниже 300 °С наблюдалась высокая селективность реакции изомеризации исходного углеводорода, достигающая 55%. При этом с повышением температуры происходил рост селективностей реакций крекинга и ароматизации, достигающих 61 и 6% соответственно.

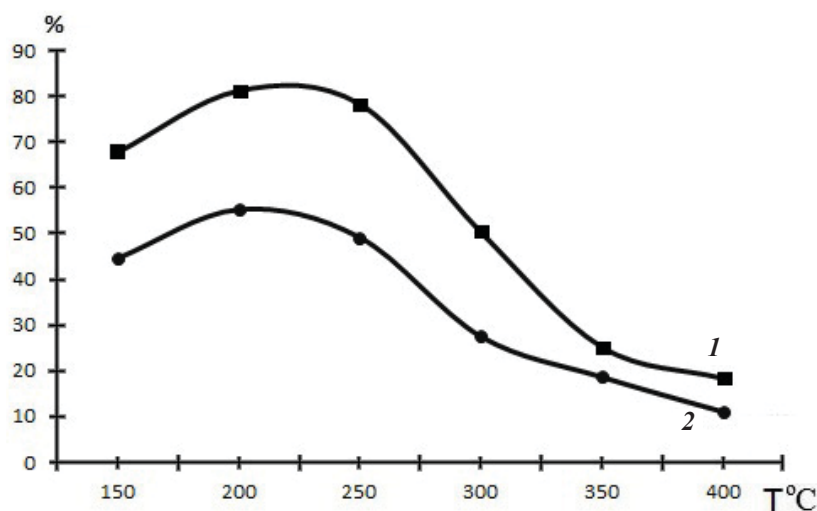


Рис. 2. Зависимость конверсии н-гексана от температуры проведения процесса на катализаторе СИ-2

Таблица 1

Селективность превращения н-гексана на катализаторах $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ и СИ-2

Катализатор	Т, °C	Конверсия, %	Селективность, %		
			Изомеризация	Крекинг	Ароматизация
$\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	300	76,8	26,0	49,7	10,2
	350	90,7	21,6	59,0	12,6
	400	96,1	20,8	62,2	11,8
	450	99,6	12,4	61,3	20,7
	500	98,3	11,5	66,3	15,6
СИ-2	150	67,8	44,6	13,4	5,6
	200	81,3	55,3	16,0	5,2
	250	78,4	49,2	34,5	3,6
	300	50,4	27,5	56,3	5,4
	350	25,2	18,6	59,0	6,5
	400	18,3	11,0	61,0	6,0

Известна [9] работа по созданию каталитических композиций с применением оксидов Ni и Cr по превращению оксидов азота и углерода, с использованием послойной загрузки катализаторов и изучение эффекта синергизма.

Проводились работы [10] по использованию эффектов синергизма и размерных эффектов как одних из наиболее эффективных подходов к созданию высокоактивных и селективных каталитических систем для промышленных технологически важных реакций на основе наноразмерных частиц металлов для реакций, сопровождающихся разрывом и образованием связей C-H.

Также известны способ [11] послойной загрузки каталитических систем ряда алюмоникель- и алюмокобальт-молибденовых катализаторов и способ получения каталитической системы гидрооблагораживания углеводородного сырья путем послойной загрузки оксидных и предсульфидированных катализаторов, получаемых путем смешения гранул катализатора, содержащего носитель и один, или более, каталитически активных металлов в оксидной форме.

Поэтому в данной работе исследован один из перспективных способов создания эффективных каталитических систем процесса превращения



н-гексана – применение каталитических систем с использованием послойной загрузки катализатора в реактор. При использовании каталитических композиций возможна реализация принципа разделения сложного процесса на стадии, каждая из которых ускоряется необходимым катализатором. Наиболее простой способ получения таких систем – это механическое смешение двух или более катализаторов.

Использована послойная загрузка катализаторов, разделенных слоем кварцевых кристаллов, фракции 2–3 мм, и обеспечивающих полное разделение катализаторов друг от друга. Катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ расположен над промышленным катализатором СИ-2.

В верхней части реактора первым по ходу подачи сырья размещался катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, обеспечивающий более полное превращение исходного н-гексана. Ниже слоя кварца располагался катализатор СИ-2, обеспечивающий превращение непрореагировавшего

н-гексана и изомеризацию углеводородов его первичного превращения.

В случае проведения эксперимента в токе воздуха достигается низкая степень конверсии н-гексана (85%) и преобладает крекинг углеводорода. Селективность реакций изомеризации и ароматизации достигает 28% и 12,5% соответственно. В случае проведения эксперимента в токе водорода степень конверсии составляет 95%, что выше, чем на катализаторе СИ-2, и на 4% ниже конверсии на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. Селективность реакции изомеризации составляет 57%, что сопоставимо с катализатором СИ-2 (55%), однако в случае послойной загрузки возрастают селективности реакций крекинга и ароматизации за счет увеличения конверсии исходного сырья и подавления побочных реакций образования олефиновых и нафтеновых углеводородов. Значения селективностей на послойно загруженных катализаторах $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и СИ-2 представлены ниже (табл. 2).

Таблица 2

Селективности продуктов превращения н-гексана на послойно загруженных катализаторах $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и СИ-2 в токе водорода

Т, °С	Конверсия н-гексана, %	Селективность, %		
		Изомеризация	Крекинг	Ароматизация
200	89,8	57,2	28,2	2,3
250	91,5	45,2	26,2	3,3
300	92,3	41,9	36,2	5,5
350	91,3	40,1	50,8	7,3
400	92,7	35,0	55,8	7,5
450	95,4	22,6	65,8	10,1
500	93,3	21,0	65,4	9,9

В результате превращения н-гексана в токе водорода на послойно загруженных катализаторах

увеличивается октановое число продуктовой смеси (табл. 3).

Таблица 3

Количественный состав жидких продуктов превращения н-гексана на послойно загруженных катализаторах $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и СИ-2

Температура, °С	Парафины, % масс	Изопарафины, % мас.	Ароматика, % мас.
200	29,8	54,1	1,5
250	41	43,6	2,8
300	44,1	39,9	4,9
350	44,3	38,7	6,3
400	51,5	33,2	7,0
450	62,3	21,2	9,7
500	61,6	19,4	9,4



Изучение превращения н-гексана на исследуемых катализаторах показало, что на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ преобладает реакция крекинга и разрыв молекулы н-гексана на две симметричные молекулы пропана (51,4% мас.). Катализатор СИ-2 приводит к изомеризации углеводородов с образованием изо-парафинов – 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, изо-пентана и изобутана. Однако он обладает меньшей активностью в превращении н-гексана, по сравнению с катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (81 и 99% соответственно). Послойная загрузка данных катализаторов приводит к высокому уровню конверсии н-гексана и преобладанию реакции изомеризации, при увеличении селективностей реакций крекинга и ароматизации по сравнению с использованием только катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. Показано, что сочетательная послойная загрузка висмутхромового цеолитного катализатора и платиноциркониевого катализатора СИ-2 изомеризации пентан-гексановой фракции нефти позволяет при высокой конверсии н-гексана достичь значительного содержания углеводородов изо-строения (57%) при температуре 200 °С.

Список литературы

1. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. Н., Пилипенко А. В. Превращение углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах // Приоритетные направления развития науки и технологии. Тула, 2014. С. 51–54.
2. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В. Превращение н-гексана и стабильного гидрогенизата на поверхности высокомодульных цеолитных систем // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 1. С. 23–28.
3. Канашиевич Д. А., Величкина Л. М., Восмерикова Л. Н., Восмерилов А. В. Влияние структурного типа цеолита на его изомеризующую способность в процессе конверсии н-октана // Современные технологии подготовки освоения и переработки минерального и углеводородного сырья. Томск, 2011. С. 13–15.
4. Кузьмина Р. И., Степанов М. Ю., Михель А. А., Заикин М. А. Превращение н-гексана и н-гексадекана на цеолитсодержащем висмутхромовом катализаторе // Бутлеровские сообщения. Казань, 2012. С. 70–78.
5. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник для вузов. СПб., 2007. С. 132–149.
6. Караханов Э. Х., Ковалева Н. Ф., Лысенко С. В. Сравнительная эффективность соединений сурьмы, олова и висмута в пассивации никеля на катализаторах крекинга // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39, № 6. С. 418–420.
7. Пат. 2176233 RU. Способ изомеризации легких парафиновых углеводородов $\text{C}_4\text{-C}_6$ / Шакун А. Н., Федорова М. Л.; опубл. 27.11.2001.
8. Кузьмина Р. И., Фролов М. П. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С. 15–16.
9. Бурдейная Т. Н., Третьяков В. Ф. Использование эффекта синергизма для увеличения активности катализаторов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 744–746.
10. Смирнов В. В., Лунин В. В., Локтева Е. С. Эффекта синергизма в промышленных процессах гидрирования и гидрохлорирования. М., 2005. С. 13–15.
11. Пат. 2003107413/042003107413/04 RU. Способ получения каталитической системы гидрооблагораживания нефтяного сырья / Смирнов В. К., Ирисова К. Н., Талисман Е. Л.; опубл. 18.03.2003.

Образец для цитирования:

Кузьмина Р. И., Заикин М. А., Манин С. Д., Мендагалиева Д. Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 24–29. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-24-29.

Cite this article as:

Kuzmina R. I., Zaikin M. A., Manin S. D., Mendagalieva D. R. Increase of Activity Industrial Catalys for Isomerisation Normal Hydrocarbons. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 24–29 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-24-29.