



рекомендовать метод рентгенофлуоресцентного анализа в сочетании с хемометрическими методами обработки данных для анализа смесей металлов даже в случае перекрытия спектров индивидуальных компонентов.

#### Список литературы

1. Stogbauer H., Kraskov A., Astakhov S. A., Grassberger P. Least-dependent component analysis based on mutual information // Phys. Rev. E. 2004. Vol. 70. P. 066123–066140.
2. Astakhov S. A., Stogbauer H., Kraskov A., Grassberger P. Monte Carlo Algorithm for Least Dependent Non-Negative Mixture Decomposition // Anal. Chem. 2006. Vol. 78. P. 1620–1627.
3. Winding W., Guilment J. Interactive Self-Modeling Mixture Analysis // Anal. Chem. 1991. Vol. 63. P. 1425–1432.
4. Cardoso J.-F. High-Order Contrasts for Independent Component Analysis // Neural Computation. 1999. Vol. 11. P. 157–192.
5. Learned-Miller E. G., Fisher J. W. Using Spacing Estimates of Entropy // J. Machine Learning Research. 2003. Vol. 4. P. 1271–1295.
6. Hyvarinen A., Oja E. A Fast Fixed-Point Algorithm for Independent Component Analysis // Neural Computation. 1997. Vol. 9. P. 1483–1492.
7. Tauler R. Multivariate curve resolution applied to second order data // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 1995. Vol. 30. P. 133–146.
8. Orfanidis S. J. Introduction to Signal Processing. N.Y. : Prentice-Hall, 1996. 63 p.
9. Malinowski E. R. Obtaining the key set of typical vectors by factor analysis and subsequent isolation of component spectra // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 134. P. 129–137.
10. Milman B. Identification of chemical compounds // Trends in Analytical Chemistry. 2005. Vol. 24. P. 493–508.
11. Monakhova Yu. B., Astakhov A. S., Kraskov A. V., Mush-takova S. P. Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2010. Vol. 103. P. 108–115.

УДК 665.63-404

## ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА И СТАБИЛЬНОГО ГИДРОГЕНИЗАТА НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ

Р. И. Кузьмина, С. В. Игнатьев

Саратовский государственный университет  
E-mail: ignatiev-s-v@yandex.ru

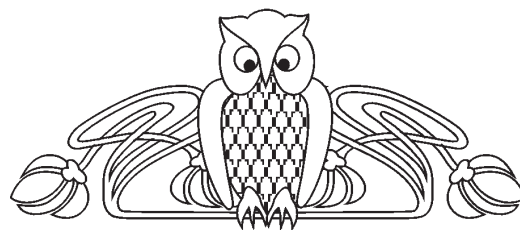
Исследованы превращения н-гексана и стабильного гидрогенизата (температура кипения 85–180 °С) в интервале температур 250–500 °С. Установлено, что процесс превращения н-гексана включает в себя реакции крекинга, изомеризации и ароматизации. Направление химических превращений зависит от параметров активации и условий протекания процесса. Конверсия стабильного гидрогенизата позволяет получать высокооктановые компоненты топлива.

**Ключевые слова:** н-гексан, стабильный гидрогенизат, цеолит, ZSM-5, крекинг, изомеризация, ароматизация, топлива.

### Transformation of n-hexane and Stable Section of Hydrogenated Feed on the Surface of High-zeolite Systems

R. I. Kuzmia, S. V. Ignatyev

Transformation of n-hexane and stable section of hydrogenated feed (boiling temperature) in the temperature range of 250 to 500 °C are investigated. It is established, that the process of n-hexane transformation includes reactions of cracking, isomerisation and aromatization. Direction of chemical transformations depends on



the activation parameters and conditions of the process. Conversion of stable section of hydrogenated feed allows to receive high-octane components of the fuel.

**Key words:** n-hexane, stable section of hydrogenated feed, zeolite, ZSM-5, cracking, isomerisation, aromatization, fuels.

Особенностью современного этапа нефтепереработки является повышение требований к эксплуатационным и экологическим характеристикам моторных топлив. Наряду с этим сокращаются мировые запасы углеводородного сырья и возникает необходимость в увеличении глубины переработки нефти.

Актуальными являются 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.



Цеолиты типа ZSM-5 находят широкое применение в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов, и их исследование является перспективным направлением нефтепереработки [1–3]. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите называют его силикатным модулем. Он оказывает огромное влияние на превращения n-гексана. Итоговая конверсия имеет минимальное значение при отношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равном 80. Вклад реакций алкилирования и изомеризации растет постоянно с ростом отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [4, 5]. Поэтому для исследования были выбраны образцы катализатора с модулем 100 и 200.

### Экспериментальная часть

С целью изучения каталитической активности высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 (семейство пентасил) в H-форме с силикатным модулем  $M = 200$  моль/моль и 100 моль/моль проводили исследования на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 250–500 °С с шагом в 50 °С, при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа, с объемной скоростью подачи n-гексана 1 и 2 ч<sup>-1</sup> и стабильного гидрогенизата 2 ч<sup>-1</sup>.

Образцы порошкообразного катализатора предварительно спрессованы, прокалены. Для загрузки в лабораторную установку использована фракция с размером зерна 2–3 мм, объем загрузки катализатора 11 см<sup>3</sup>. Перед испытанием катализатор активировали в токе воздуха/водорода при температуре 500 °С в течение 1 ч, при скорости подачи газа 2 л/ч.

Хроматографический анализ продуктов проводили на аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250 °С

методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии соответственно. Хроматограф оснащен колонкой DB-1 длиной 100 м, диаметром 0,25 мм, неподвижной жидкой фазой является полиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий.

Анализ компонентного состава проводится с помощью плазменно-ионизационного детектора (ПИД). Идентификация компонентов осуществлялась с использованием стандартов «Алкилаты», «Нафта», «Риформат». Расчет концентраций компонентов (вес. %, объем. %, мол. %), средняя: молекулярная масса, относительная плотность, давление насыщенных паров, октановые числа по ИМ и ММ, температура выкипания, проводятся с помощью программы «Хроматэк-Аналитик», специально разработанной для детального углеводородного анализа.

### Результаты и их обсуждение

Опыты проводились на высококремнистых цеолитах ZSM-5. Каталитическая активность таких цеолитов в процессах превращения углеводородов различных классов обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами, что, в свою очередь, определяется такими факторами, как варьирование соотношения алюминия и кремния в реакционной смеси на стадии гидротермального синтеза (силикатный модуль), методы предварительной обработки и модифицирование различными элементами.

Хроматографический анализ продуктов конверсии n-гексана на поверхности катализатора ZSM-5 с силикатным модулем  $M = 200$  моль/моль при объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и активации в токе воздуха показал, что в катализате присутствуют продукты крекинга, изомеризации и ароматизации, с преобладающей долей продуктов крекинга (табл. 1).

Таблица 1

Общий углеводородный состав жидких и газовых продуктов

Продукт	Массовое содержание, %					
	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,2	1,8	4,4	10,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,8	2,3	5,8	18,6	27,6	28,7
n-C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	0,5	5,8	8,2	15,8	14,4	11,9
n-гексан	89,6	77,6	66,3	30,0	18,0	16,0
i-C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	6,8	10,7	13,6	21,7	21,4	14,2
i-C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,5	0,7	2,1	2,3	1,2	1,4
n-C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2
Алкены C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	0,2	0,6	1,1	1,3	1,0	1,4
Алкены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1
Аг-C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	0,0	0,3	1,3	4,4	10,4	12,7
Аг-C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,1
Нафтены C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,9	0,9	0,1	1,6	0,0	1,2
Нафтены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,2	0,4	0,5	1,9	0,7	0,6



Показано, что с увеличением температуры процесса растет глубина превращений *n*-гексана и наблюдается рост содержания углеводородов  $C_1-C_5$ , указывающее на усилении крекирующей способности цеолита. Кроме того, катализатор проявляет активность в реакциях изомеризации и ароматизации *n*-гексана. Максимальный выход изоалканов наблюдается при температуре процесса 400 °С. Также с увеличением температуры увеличивается выход ароматических углеводородов.

Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углево-

дородов указывает на превалирование толуола и ксилолов. Это позволяет предположить, что образование ароматических углеводородов происходит за счет реакций дегидроциклизации *n*-алканов и дальнейшего алкилирования бензола продуктами реакций крекинга с образованием производных бензола (толуола, ксилолов).

С увеличением температуры увеличивается октановое число полученного катализата за счет увеличения содержания ароматических углеводородов и углеводородов изостроения (табл. 2).

Таблица 2

Октановое число катализата

Температура, °С	250	300	350	400	450	500
ОЧИМ	28,1	35,3	43,3	63,3	76,1	78,7
ОЧММ	43,5	47,8	52,2	62,1	71,6	73,3

Установлено, что ввиду высокой крекирующей активности катализатора ZSM-5 с силикатным модулем  $M = 200$  моль/моль из-за высокой кислотности дальнейшее более глубокое изучение превращений углеводородов целесообразно проводить на катализаторе с меньшим силикатным модулем.

С целью изучения влияния условий активации, а также времени контакта на состав продуктов проведены исследования конверсии *n*-гексана на поверхности катализатора ZSM-5 с силикатным модулем  $M=100$  моль/моль, активированном как в токе воздуха, так и в токе водорода, при объемной скорости подачи 1 и 2 ч<sup>-1</sup>.

Материальный баланс общего углеводородного состава газообразных и жидких продуктов превращения *n*-гексана (рис. 1, 2) на исследуемом катализаторе при различных условиях активации (в токе воздуха и в токе водорода) и различном времени контакта (объемной скорости подачи сырья) показал, что с ростом температуры во всех случаях наблюдается увеличение степени превращения *n*-гексана, однако конверсия на катализаторе, активированном в токе воздуха, протекает интенсивнее. Глубина конверсии также выше при более низкой объемной скорости подачи сырья (1 ч<sup>-1</sup>).

Активация катализатора в различных условиях приводит к перераспределению активных окислительно-восстановительных центров на его поверхности, что, в свою очередь, приводит к перераспределению направлений протекающих реакций. Во всех исследованных случаях превращения *n*-гексана протекают по трем основным направлениям: крекинг, изомеризация и ароматизация. Однако селективность превращения

*n*-гексана по реакциям изомеризации больше в присутствии катализатора, активированного в токе водорода, а селективность превращений по реакциям ароматизации *n*-гексана выше на катализаторе, активированном в токе воздуха. С увеличением температуры процесса селективность по реакциям крекинга и ароматизации *n*-гексана растет, а по реакциям изомеризации снижается. Максимальное содержание изомеров в катализате наблюдается при температуре процесса 400 °С.

В реакциях изомеризации катализатор наиболее активен в низкотемпературной области до 350–400 °С. Наибольшая активность катализатора в реакциях ароматизации наблюдается в высокотемпературной области 400–500 °С.

С ростом температуры процесса в катализате наблюдается рост содержания продуктов реакций крекинга *n*-гексана. Превалирующим продуктом реакций крекинга является пропан, что говорит о симметричном механизме разрыва связей С-С. Помимо пропана также велико содержание бутан-пентановой фракции, что указывает на разрыв углеродных связей в молекуле *n*-гексана по β-положению. Так как *n*-бутан и *n*-пентан находятся в равновесных количествах с изо-бутаном и изо-пентаном в катализате соответственно можно сделать вывод об активности катализатора в изомеризации бутан-пентановой фракции.

Так как исследуемый процесс протекает без подачи водородсодержащего газа, продуктами крекинга должны быть и непредельные соединения. Однако хроматографический анализ газо-жидкостной продуктовой смеси показал, что непредельные соединения находятся в следовых количествах. Следовательно, происходит их

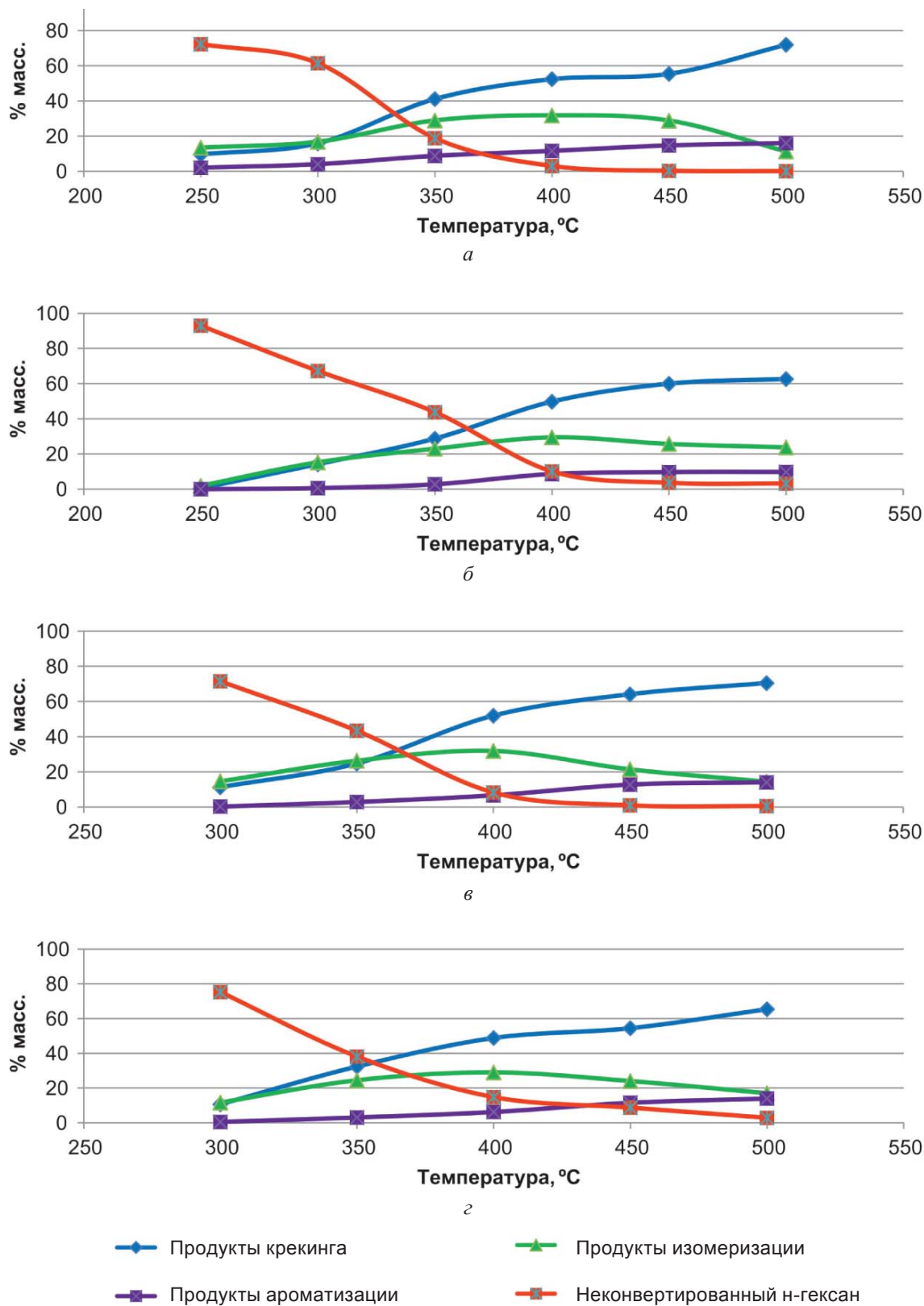


Рис. 1. Влияние температуры на состав продуктов превращения *n*-гексана на катализаторе ZSM-5,  $M = 100$ : *a* – активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ ; *б* – активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ ; *в* – активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ ; *г* – активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$

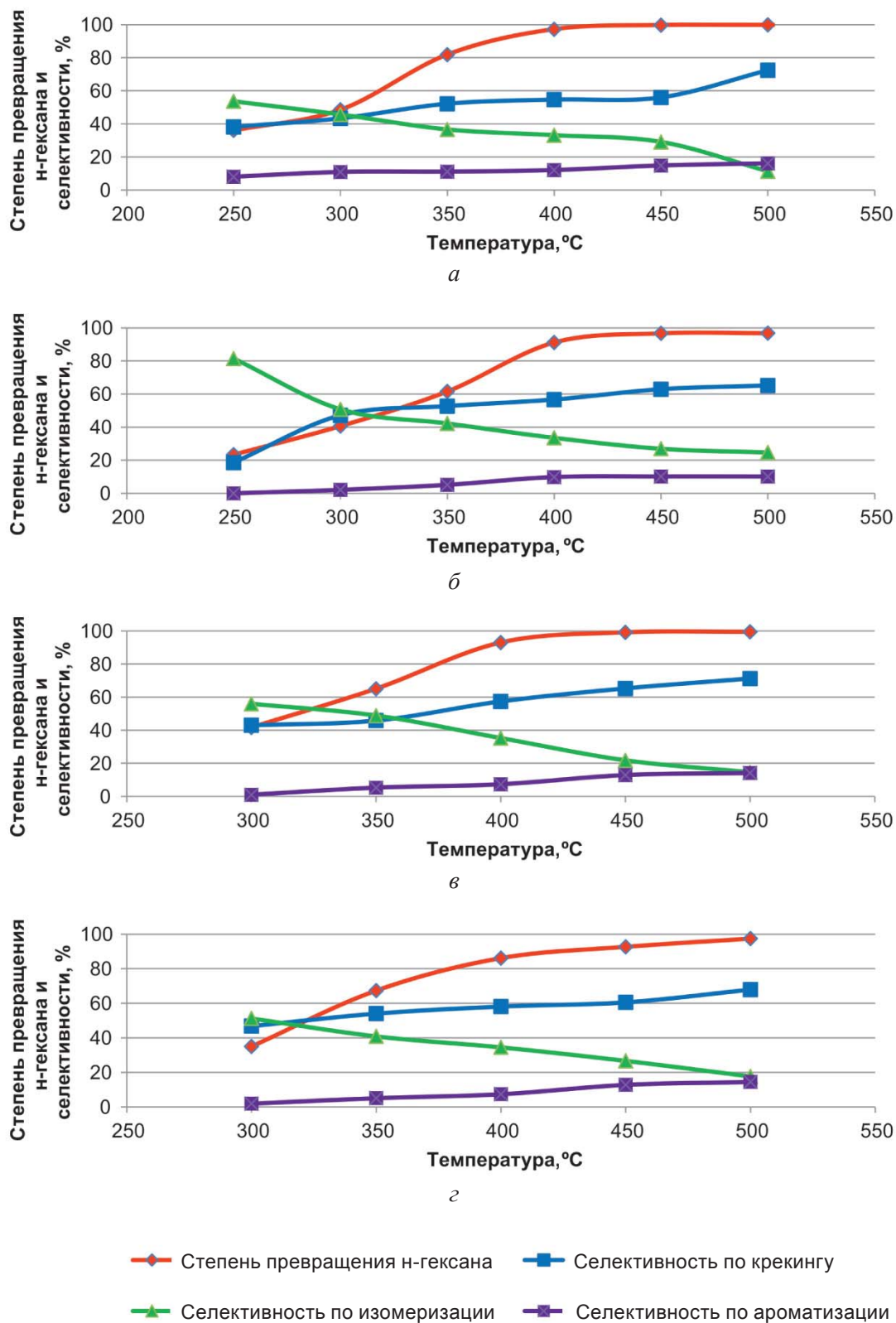
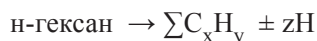


Рис. 2. Степень превращения н-гексана и селективность по основным типам реакций н-гексана на ZSM-5 M-100: *a* – активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья 1ч<sup>-1</sup>; *б* – активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>; *в* – активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья 1ч<sup>-1</sup>; *г* – активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>



гидрирование за счет водорода, образовавшегося в результате реакций дегидрирования нафтеновых углеводородов и дегидроциклизации алканов. Количество реакционного водорода системы рассчитано путем составления материального баланса по формализованным уравнениям реакций вида:



для каждого компонента продуктовой смеси. Расчет количества образующегося реакционного водорода за счет реакций дегидрирования, дегидроциклизации и коксообразования показал, что реакционный водород расходуется полностью на гидрирование непредельных соединений, образующихся в ходе реакций крекинга.

Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование толуола и ксилолов, так же как и для ZSM-5 с силикатным модулем M=200 моль/моль. Это также позволяет предположить, что образование ароматических углеводородов происходит за счет реакций дегидроциклизации n-алканов и дальнейшего алкилирования бензола продуктами реакций крекинга с образованием производных бензола (толуола, ксилолов).

Жидкие продукты, полученные при разной температуре, обладают высоким октановым числом (табл. 3), что связано с преобладанием углеводородов изостроения при низкой температуре осуществления процесса и ароматических углеводородов при температуре выше 400 °С.

Таблица 3

Октановое число жидкого катализата (кат. ZSM-5, M = 100 моль/моль)

Температура, °С	250	300	350	400	450	500
Активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья 1ч <sup>-1</sup>						
ОЧИМ	38,9	43,8	71,6	103,3	112,7	115,3
ОЧММ	48,7	53,0	69,4	91,2	95,0	96,9
Активация в токе воздуха, объемная скорость подачи сырья 2ч <sup>-1</sup>						
ОЧИМ	32,8	42,9	51,2	80,6	101,8	105,5
ОЧММ	47,3	51,6	56,4	74,4	87,4	90,0
Активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья 1ч <sup>-1</sup>						
ОЧИМ	–	42,2	59,9	85,9	109,1	112,3
ОЧММ	–	52,2	62,9	75,3	92,4	95,0
Активация в токе водорода, объемная скорость подачи сырья 2ч <sup>-1</sup>						
ОЧИМ	–	38,7	56,9	75,8	84,6	103,9
ОЧММ	–	49,7	59,4	68,3	78,3	89,7

Во всех опытах образование кокса незначительно (менее 0,5% масс.), что позволяет говорить о большом межрегенерационном периоде работы катализатора.

Для установления возможности использования катализатора ZSM-5 (M=100) в промыш-

ленных процессах получения высокооктановых компонентов топлив произведены исследования превращения стабильного гидрогенизата Саратовского НПЗ (температура кипения 85–180 °С) в интервале температур 300–500 °С (табл. 4).

Таблица 4

Углеводородный состав стабильного гидрогенизата, % масс.

Группа	Алканы	Изоалканы	Арены	Нафтены	Олефины
6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
7	9,7	4,2	3,3	11,0	1,6
8	9,5	11,9	2,5	6,4	0,0
9	0,0	9,0	3,2	7,5	0,5
10	0,1	6,5	6,2	3,4	0,0
11	0,0	2,7	0,0	0,6	0,0



Ввиду полученных ранее данных о том, что селективность превращений по реакциям изомеризации углеводородов выше на катализаторе, активированном в токе водорода, активацию катализатора проводили в среде водорода. Подачу сырья производили со скоростью  $2 \text{ ч}^{-1}$ .

Хроматографический анализ полученных жидких продуктов показал, что с увеличением температуры с 300 до 500 °С происходит:

1) рост октанового числа (ИМ/ММ) с 85/60 до 100/75;

2) снижение содержания *n*-алканов с 20 до 7% масс.;

3) увеличение содержания ароматических углеводородов с 15 до 36 % масс.;

4) содержание изо-компонентов практически не меняется (32–35%);

5) снижение содержания нафтенов с 29 до 21% масс.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что катализатор активен в реакциях ароматизации путем дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации *n*-алканов. Рост октанового числа обусловлен увеличением содержания ароматических углеводородов. Данный катализатор может быть использован в промышленном процессе риформинга бензиновых фракций.

Проведенные исследования показали, что высокомодульные цеолиты типа ZSM-5 активны в реакциях превращений углеводородов и могут быть использованы в качестве катализаторов различных процессов нефтепереработки. Реакции каталитического крекинга, изомеризации и ароматизации *n*-парафинов являются преобладающими направлениями химических превращений. Установлено, что реакции каталитического крекинга протекают по симметричному механизму разрыва C–C связей, а также по  $\beta$ -положению. В связи с этим основными продуктами являются пропан и бутан-пентановая фракция, подверженная дальнейшим превращениям, в частности реакциям изомеризации. Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование

толуола и ксилолов. Это также позволяет предположить, что образование ароматических углеводородов происходит за счет реакций дегидроциклизации *n*-алканов и дальнейшего алкилирования бензола продуктами реакций крекинга с образованием производных бензола. Активация катализатора в различных условиях приводит к перераспределению активных окислительно-восстановительных центров на его поверхности, что, в свою очередь, сопровождается перераспределением направлений протекающих реакций углеводородов. Селективность по реакциям ароматизации выше при активации в токе воздуха, а по изомеризации – в среде водорода. Все жидкие продукты превращений обладают высоким октановым числом за счет большого содержания изо-алканов и ароматических соединений.

При конверсии стабильного гидрогенизата удалось получить жидкие продукты с высоким октановым числом (90–100 ИМ), что позволяет использовать данный катализатор в промышленных процессах производства высокооктановых компонентов бензинов.

#### Список литературы

1. Кузьмина Р. И., Фролов М. П., Ливенцев В. Т. Изомеризация – процесс получения экологически чистых бензинов. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 72 с.
2. Каталитический риформинг углеводородов / под ред. проф. Р. И. Кузьминой. Саратов : Изд-во СЮИ МВД России, 2010. 252 с.
3. Кузьмина Р. И., Ливенцев В. Т., Афонин А. А., Аниськова Т. В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 23–26.
4. Antos G. J., Aitani A. M. Catalytic Naphtha Reforming. Second edition. Marcel Dekker, Inc., 2004. 602 p.
5. Кузьмина Р. И., Аниськова Т. В., Пилипенко А. Ю., Степанов М. Ю. Влияние параметров активации висмутхромцеолитной системы на превращения *n*-гексана // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 65–68.