

УДК 541.12 б. 13;665.26: 665.658:62

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Л. Б. ШАПОВАЛОВА, А. А. ОМАРОВА, А. А. ШАПОВАЛОВ, И. С. ЧАНЫШЕВА

КРЕКИНГ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ $C_{10}-C_{15}$ -АЛКАНОВ НА НАНОСТРУКТУРНОМ Al_2O_3+ZSM -КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ГАЛЛИЕМ

Изучено поведение Al_2O_3+ZSM -катализатора, модифицированного галлием, в процессе крекинга *n*-алканов $C_{10}-C_{15}$. Структура и состояние активных центров катализаторов исследованы с использованием комплекса физико-химических методов(ТПД, ИКС, электронная микроскопия). Установлено, что крекинг $C_{10}-C_{15}$ -алканов протекает по механизму полифункционального катализа. Степень превращения *n*-алканов $C_{10}-C_{15}$ и состав образующихся соединений определяются молекулярным весом углеводорода и условиями проведения процесса.

К числу важнейших задач, стоящих перед нефтеперерабатывающей промышленностью, относится углубление переработки нефти в целях получения высококачественных моторных топлив и сырья для нефтехимического синтеза. Особое значение эта проблема имеет для Казахстана, обладающего значительными запасами тяжелых нефтей. В последние годы большое внимание уделяется развитию процессов каталитического крекинга для переработки тяжелых видов углеводородного сырья.

Наноструктурные катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов широко применяются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии. Их активность и селективность определяются уникальными кислотно-основными и молекуларно-ситовыми свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является введение в состав катализатора элементов с переменной валентностью в качестве модификаторов [1–3].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния галлия на физико-химические и каталитические свойства Al_2O_3+ZSM – системы в процессе крекинга и превращения тяжелых *n*-алканов $C_{10}-C_{15}$.

Экспериментальная часть

Ga/Al_2O_3 -катализатор, содержащий цеолит ZSM-5 в Н-форме (модуль цеолита=35,5), синтезирован методом пропитки Al_2O_3+ZSM -композиции водорастворимой солью галлия.

Для исследования структуры и состояния поверхности катализаторов был применен комплекс физико-химических методов: электронная микроскопия, БЭТ, температурно-программированная десорбция и ИК-спектроскопия с использованием аммиака и CO в качестве молекул-зондов [4–7]. Повер-

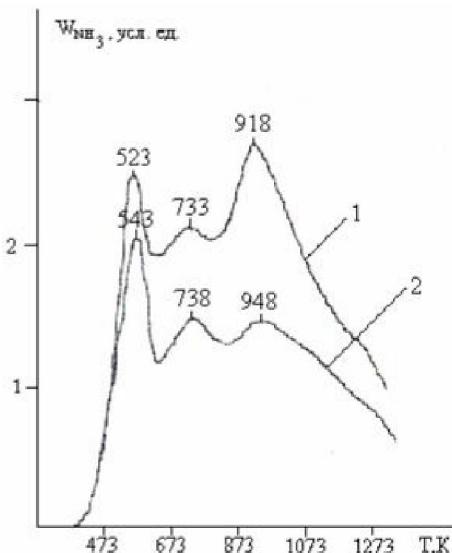
хность Al_2O_3+ZSM -композиции равна 338,3 $\text{cm}^2/\text{г}$, объем пор – 248,3 $\text{мл}/\text{г}$. Введение в ее состав галлия приводит к снижению поверхности до 255,1 $\text{cm}^2/\text{г}$, объем пор составляет 256,9 $\text{мл}/\text{г}$. Синтезированные катализаторы характеризуются двумя видами пор – с $d_{cp} \approx 10 \text{ \AA}$ и $d_{ep} \approx 53-65 \text{ \AA}$. На Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе преобладают поры с $d_{cp} \approx 53-65 \text{ \AA}$.

Катализаторы Al_2O_3+ZSM и Ga/Al_2O_3+ZSM испытывали в процессе крекинга $C_{10}-C_{15}$ -алканов в проточной установке в интервале температур 573–773 К, при $P = 0,1 \text{ МПа}$, скорости подачи сырья 1,5 ч^{-1} . Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли на хроматографе «Chrom-5» (колонка 3,5×0,05 м, заполненная Al_2O_3 фирмы Supelco).

Результаты и их обсуждение

Исследование кислотно-основных свойств синтезированных катализаторов с помощью метода температурно-программированной десорбции аммиака показало, что активные центры на их поверхности энергетически неоднородны (рис. 1). В ТПД-спектре, снятом при десорбции аммиака с поверхности Al_2O_3+ZSM -катализатора (см. рисунок, кризис 1), присутствуют три температурных максимума: 503К (а-форма), 733 К (б-форма) и 918 К с племом при 1223 К (д-форма). Количество аммиака, десорбирующегося в а- и б-формах, равно 0,62 и 0,66 $\text{ммоль NH}_3/\text{г}$ катализатора соответственно. Содержание д-формы почти в 2 раза выше – 1,21 $\text{ммоль NH}_3/\text{г}$ катализатора. Суммарная кислотность равна 2,49 $\text{ммоль NH}_3/\text{г}$ катализатора.

Согласно [5–8] область в интервале 353–626 К относится к десорбции аммиака с льюисовских кислотных центров, в области 623–844 К десорбирует-



Термодесорбция аммиака с поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ (1) и $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ (2) катализаторов

ся аммиак с бренстедовских центров. Появление полосы в области 844–1343 К может быть связано с разрушением и десорбцией аммиачных группировок, образующихся на наиболее активных бренстедовских кислотных центрах.

Введение в состав $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -композиции галлия приводит к снижению величины общей кислотности от 2,49 до 1,96 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$. Однако температура, соответствующая максимумам на ТПД кривой, смещается в сторону более высоких значений (см. рисунок, кривая 2). Это свидетельствует об увеличении связи молекул аммиака с поверхностью $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализатора по сравнению с $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$. Количество десорбирующегося аммиака растет в ряду (ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора): а-форма (0,57) < б-форма (0,58) < д-форма (0,81).

Таким образом, введение галлия приводит к уменьшению концентрации льюисовских и бренстедовских кислотных центров. Особенно резко – от 1,21 до 0,81 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ катализатора – снижается число наиболее сильных кислотных центров, где в адсорбции аммиака участвуют наиболее сильные бренстедовские центры.

ИК-спектроскопические данные по изучению структуры и состояния активных центров $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализатора при адсорбции аммиака в качестве молекулы-зонда хорошо согласуются с результатами, полученными методом ТПД. При 473–573 К на поверхности катализатора присутствуют относительно слабые п.п. 3500, 3360 cm^{-1} , а также более интенсивные п.п. 1675, 1630, 1550, 1450, 1400, 1240 cm^{-1} ,

соответствующие адсорбции NH_3 -молекул на льюисовских и бренстедовских кислотных центрах. После вакуумирования в ИК-спектре остаются п.п. 3700–3000, 1600, 1450 cm^{-1} . При 673 К состояние активных центров на поверхности $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализатора несколько меняется: п.п. 1675 cm^{-1} смещается до 1685 cm^{-1} , п.п. 1630 – до 1620 cm^{-1} , 1450 – до 1480 cm^{-1} , 1240 – до 1250 cm^{-1} . После вакуумирования в ИК-спектре наблюдаются п.п. 3700–3000, 1660 и 1450, 1620 cm^{-1} , характерные для аммиака, связанного с наиболее сильными кислотными центрами, в состав которых может входить галлий (Ga^0 и Ga^{n+}).

Активность синтезированных катализаторов была изучена при крекинге *n*-алканов $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$. Степень конверсии $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -алканов при контакте с $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализатором в интервале 573–773 К невелика и составляет $\Theta 10$ –15%. Катализатор быстро дезактивируется вследствие зауглероживания. В продуктах реакции обнаружены преимущественно легкие C_1-C_2 -углеводороды.

Введение галлия, приводящее к изменению кислотности и появлению новых активных центров, в состав которых входят Ga^0 и Ga^{n+} , существенно влияет на степень конверсии углеводородов и состав образующихся продуктов.

Присутствие Ga^0 и Ga^{n+} -состояний показано методом электронной микроскопии. На поверхности $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ обнаружены единичные образования с признаками гексагональной огранки, представляющие собой агрегаты дендритного типа с $d \approx 100$ –200 \AA . Согласно данным микродифракционных исследований эти наноструктуры могут быть отнесены к Ga^0 . Кроме того, имеются скопления полупрозрачных наночастиц а- Ga_2O_3 с $d \approx 30$ –50 \AA .

Степень превращения $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -углеводородов на $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализаторе зависит от строения молекулы и длины углеводородной цепочки (табл. 1). Найдено, что при 723 К, 0,1 МПа степень превращения *n*-алканов растет в следующей последовательности: декан (61,9%)<тетрадекан (77,4%)<пентадекан (86,3%).

Крекинг и превращения $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -алканов на $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализаторе сопровождаются образованием легких C_1-C_4 , жидких C_5-C_{9+} и C_9-C_{11} олефинов и парафинов нормального и изостроения, циклогексана и бензола.

Состав образующихся продуктов меняется с увеличением молекулярного веса исходного алка-

Таблица 1. Крекинг и превращения $C_{10}-C_{15}$ -алканов на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе ($T = 723$ К, $V = 1,5$ ч⁻¹)

Продукты, %	Декан	Тетрадекан	Пентадекан
ΣC_1-C_4 -углеводородов	63,4	69,3	56,4
ΣC_5-C_8 -углеводородов	24,8	24,9	34,6
ΣC_9-C_{11} -углеводородов	10,6	5,0	7,7
Бензол	0,4	0,5	0,3
Циклогексан	0,8	1,3	1,0
Соединения C_2-C_8	26,6	28,2	29,6
Σ изоуглеводородов C_4-C_7	17,2	17,5	17,3
Конверсия алкана, %	61,9	77,4	86,3

на: количество легких C_1-C_4 -углеводородов при переработке декана равно 63,4%, а пентадекана – 56,8%. С ростом молекулярного веса алкана возрастает выход олефинов от 26,6 (декан) до 29,6 (пентадекан). Содержание в катализате углеводородов изостроения практически не меняется и колеблется в пределах 17,2–17,5 % (см. табл.).

Активность кислотных центров и дисперсность металлического компонента в цеолитсодержащих катализаторах существенно зависят от температуры процесса. Как показывают исследования Ga/Al_2O_3+ZSM -катализатора ИК-спектротическим методом, с ростом температуры меняются концентрация протонодонорных групп в цеолитах и соотношение концентраций бренстедовских и льюисовских кислотных центров.

Кроме того, как установлено в [11], металлическая составляющая катализатора, в данном случае Ga^0 и Ga^{+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.

Кроме аммиака в качестве спектрального зонда был использован оксид углерода, который, с одной стороны, является общепризнанным ИК-спектрографическим тестом на льюисовские кислотные центры [6–10], а с другой стороны, с помощью $CO_{\text{адс}}$ можно оценить состояние металла, входящего в состав катализатора. В ИК-спектре CO , адсорбированного на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе при 473–573 К, имеются п. п. 3700–3800 см⁻¹ с максимумами 3625 и п.п. 2160, 2100, 1850, 1600 и 1400 см⁻¹. Согласно [6, 8] п.п. 2100–2200 см⁻¹ $CO_{\text{адс}}$ соответствуют льюисовским кислотным центрами, п.п. 2160 и 2100 см⁻¹

¹ характеризуют центры, в состав которых входит Ga_2O_3 . Полоса поглощения 1850 см⁻¹ указывает на присутствие мостиковых форм $CO_{\text{адс}}$, адсорбированного на M^0 -центрах, в данном случае на Ga^0 . Широкая п.п. 3700–3000 с максимумом 3625 см⁻¹ соответствует мостиковой форме OH-группы, связанной через кислород с атомом галлия и Si-атомом цеолита: $GaOHSi$ -структура [8].

Изменения энергетических характеристик кислотных центров, структуры и состояния металлсодержащих центров, происходящие при повышении температуры, влияют на активность Ga/Al_2O_3+ZSM -катализатора при крекинге $C_{10}-C_{15}$ -алканов и образующихся в процессе углеводородов. Ход реакции можно рассмотреть на примере превращения тетрадекана.

Как видно из табл. 2, с ростом температуры от 573 до 773 К степень конверсии тетрадекана на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе изменяется экстремально, возрастаая от 49,3% (573 К) до 86,6% (673 К) и снижаясь до 72,4% при 773 К.

Таблица 2. Влияние температуры на степень превращения и состав образующихся продуктов при крекинге тетрадекана на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе ($P = 0,1$ МПа, $V = 1,5$ ч⁻¹)

Продукты, %	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
SC_1-C_4 -углеводородов	19,3	30,7	48,2	68,3	67,9
SC_5-C_8 -углеводородов	64,5	56,8	36,8	24,9	24,1
SC_9-C_{11} -углеводородов	8,4	8,9	10,8	5,0	6,2
Бензол	3,3	3,0	2,4	0,5	1,3
Циклогексан	3,5	3,3	1,8	1,3	0,5
Соединения C_2-C_8	24,3	35,0	20,8	28,2	26,0
Σ изоуглеводородов C_4-C_7	32,2	29,6	22,6	17,5	13,2
Конверсия тетрадекана, %	49,3	81,5	86,6	77,4	72,4

При 573 К в продуктах крекинга тетрадекана на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе суммарное количество C_1-C_4 -углеводородов равно 19,3%, C_5-C_8 – 65,45%, C_9-C_{11} – 8,4%, бензола 3,3%, циклогексана – 3,5%, изоалканов – 32,3%, олефинов – 24,3%.

С ростом температуры в интервале 573–773 К усиливается крекирующее направление превращений тетрадекана. При 773 К в катализаторе содержится 67,9 и 24,1% C_1-C_4 - и C_5-C_{10} -углеводородов соответственно. В этих условиях снижается доля процессов изомеризации, циклизации и ароматизации: выходы продуктов изостроения, циклогексана

и бензола равны 13,2, 1,3 и 0,5% соответственно. Максимальный выход олефинов – 35,0% – наблюдается при 623 К.

Аналогичные закономерности влияния температуры имеют место при крекинге декана и пентадекана на $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализаторе.

На $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализаторе отдельные стадии крекинга углеводородов осуществляются на катализитических центрах различной природы, что согласуется с предположениями, выдвинутыми в [6], т.е. катализический крекинг алканов следует рассматривать как процесс, протекающий по механизму полифункционального катализа, т.е. одновременно и параллельно протекает несколько процессов. На поверхности катализатора происходит разрыв C–C-связей, в результате чего образуются легкие C_1-C_2 -углеводороды. Одновременно формируются карбоний-ионы в качестве высокоактивных катализитических центров. Параллельно идет алкилирование олефинов и перераспределение водорода в молекулах олефинов с образованием углеводородов изостроения, циклических и ароматических соединений.

Анализируя результаты ТПД и ИК спектроскопических исследований адсорбции аммиака и CO на $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -катализаторе и экспериментальные данные по превращению углеводородов на этих катализаторах, можно предположить, что крекинг молекул протекает преимущественно на бренстедовских кислотных центрах, а изомеризационное направление доминирует на льюисовских кислотных центрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2003. Т. 17, № 2. С. 45-50.
2. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419-437.
3. Jacoby M. Nanosized catalysts chemical and Engineering News. 2002. V. 70. P. 30-32.

4. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. М.: Наука, 1960. 290 с.

5. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, №3. С. 472-479.

6. Гордыкова Т.А., Давыдов А.А. Спектральное проявление форм адсорбции аммиака на Al_2O_3 // Ж. прикл. химии. 1983. Т. 39, №4. С. 621-627.

7. Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов, механизм их образования и разрушения // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, №4. С. 628-635.

8. Паукшитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.

9. Баранова С.В., Зангалов Т.Н., Карабанов Э.А., Лысенко С.В., Погосян М.Р. Пассивация никеля на цеолитодержащих катализаторах глубокого катализического крекинга // Нефтехимия. 2003. Т. 43, №5. С. 356-360.

10. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.В., Патрушев Ю.В. Пористая структура, кислотные и катализитические свойства в конверсии низших алканов цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 2. С. 264-268.

11. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. 270 с.

Резюме

Га мен түрләндірілген $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторында $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ н-алкандардың крекингі зерттелді. Катализатордың құрылышы және белсенді орталықтарының құйі физика-химиялық едістермен зерттеледі (ТПД, ИКС, электрондық микроскопия).

$\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ н-алкандардың крекингі полифункционалды катализ механизмы бойынша жүреді. $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ н-алкандардың айналу дәрежесі болғанда қосылыстардың құрамы көмір-сүткөрдің молекулалық массасына, процестің жұру жағдайына байланысты.

Summary

The cracking of the $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -alkynes have been investigated on $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ -catalyst modified by gallium. The active centers structure of catalysts were investigated by complex of physico-chemical methods. It was showed that the mechanism of the $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -alkynes cracking is polyfunctional. The conversion of $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ -alkynes and the composition of formed products depended on the molecular weight of hydrocarbon and the process conditions.

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 2.03.06г.