

УДК 541.12 б. 13;665.26: 665.658:62

Г.Д. ЗАКУМБАЕВА, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Б.Т. ТУКТИН,
Ю.Г. НОСЕНКО, И.С. ЧАНЫШЕВА, А.А. ШАПОВАЛОВ

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА C_{12} - C_{15} -АЛКАНОВ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследовано влияние кобальта на физико-химические и каталитические свойства La/Al_2O_3+ZSM – системы в процессе гидропереработки тяжелых н-алканов C_{12} - C_{15} .

Введение кобальта в состав La/Al_2O_3+ZSM мало влияет на степень конверсии алкана, но наблюдается значительное изменение качественного и количественного состава образующихся соединений: снижается выход легких C_1 - C_4 -углеводородов и повышается выход C_5 - C_{10} -углеводородов, циклогексана и бензола.

Установлено, что при введении кобальта в состав La/Al_2O_3+ZSM катализатора происходит повышение степени восстановленности, дисперсности и изменение кислотных характеристик катализатора.

Переход к переработке тяжелых и утяжеленных нефтей потребует изменения существующих каталитических технологий на нефтеперерабатывающих заводах. Ключевыми процессами нефтепереработки становятся гидрокрекинг, гидрообессеривание, гидродеароматизация, изомеризация нормальных алканов, алкилирование, дегидрирование и каталитический риформинг. В связи с этим создание новых катализаторов для направленной переработки нефти и ее фракций в настоящее время и в ближайшем будущем будет оставаться актуальной задачей. Мировыми приоритетами развития нефтяного сектора являются создание и внедрение новых каталитических технологий, основанных на использовании наноразмерных катализаторов, способных извлечь полезные составляющие природного сырья. Новые катализаторы и каталитические технологии позволят углубить переработку тяжелой нефти от 65% до 80-85%.

Наноструктурные катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов находят широкое применение во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии. Их активность и селективность определяется уникальными кислотно-основными и молекулярно-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 кобальта на физико-химические и каталитические свойства La/Al_2O_3+ZSM – системы, а также рассмотрено влияние различных факторов на процесс гидропереработки тяжелых н-алканов C_{12} - C_{15} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монометаллический La/Al_2O_3 и биметаллический $La-Co/Al_2O_3$ – катализаторы, содержащие цеолит ZSM-5 в Н-форме (модуль цеолита 80,0), синтезированы методом пропитки Al_2O_3+ZSM – композиции водорастворимыми солями лантана и кобальта.

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].

Поверхность исследуемых катализаторов, определенная методом БЭТ, практически одна и равна $214,9\text{ м}^2/\text{г}$ и $213,4 \text{ м}^2/\text{г}$ для La/Al_2O_3+ZSM и $La-Co/Al_2O_3+ZSM$, соответственно. На La/Al_2O_3+ZSM преобладают поры с $d \approx 20-25 \text{ \AA}$, их количество достигает ~80%, а на $La+Co/Al_2O_3+ZSM$ доминируют поры с $d \approx 49-50 \text{ \AA}$ (~60,0%), суммарный объем пор равен 0,44 и 0,70 мл/г соответственно.

Катализаторы испытывали в процессе гидрокрекинга C_{12} - C_{15} -алканов в проточной установке в интервале температур 300-420°C, Р = 0,1-3,0 МПа, при скорости подачи сырья, равной 1,5 ч⁻¹.

Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли на хроматографе «Chrom-5» (колонка 3,5·0,05м, заполненная Al_2O_3 фирмы «Supelco»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Степень превращения пентадекана на La/Al_2O_3+ZSM -катализаторе при 400°C, V-1,5ч⁻¹,



а



б

Рис. 1. Электроно-микроскопические снимки $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ (а) и $\text{La}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ (б) катализаторов.
Увеличение 120000

$P=1,5 \text{ МПа}$ равна 92,5%. В продуктах реакции содержатся легкие $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ - углеводороды (53,4%) и $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{10}$ углеводороды н- и изостроения (45,6%), незначительное количество бензола (0,3%) и циклогексана (0,7%). Суммарный выход олефинов – 4,6%, изо-алканов – 45,7%.

В равных условиях степень конверсии пентадекана на $\text{La}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ – катализаторе составляет 90,2%, т.е. введение кобальта в состав $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ практически не влияет на степень конверсии алкана. Однако наблюдается значительное изменение качественного и количественного состава образующихся соединений. Имеет место снижение выхода легких $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -углеводородов: от 53,4 ($\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$) до 20,4% ($\text{La}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$). Выход $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{10}$ -углеводородов на $\text{La}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ повышается до 73,4%, циклогексана до 2,2%, бензола до 4,0%. Суммарный выход олефинов составляет 7,5%, изо-алканов – 48,0%.

Наблюдаемые различия в поведении катализаторов связаны с изменением дисперсности, структуры и состояния активных центров на поверхности $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ при введении кобальта.

Исследование методом электронной микроскопии показало, что на поверхности $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$ -катализатора (рисунок 1,а) равномерно расположены наноразмерные частицы La_2O_3 с $d \approx 3,0\text{-}4,0$ нм и скопления полупрозрачных гексагональных частиц $\text{b-La}_2\text{O}_3$ (JCPDS, 22-369) с размером 4,0-5,0 нм. Также обнаружены небольшие агрегаты из рыхлых частиц $\text{v-La}_2\text{O}_3$

(JCPDS, 24-554) размером от 5,0 до 10,0-20,0 нм и агрегаты ($d \approx 20,0$ нм), состоящие из рыхлых, более мелких частиц, которые идентифицированы как La(OH)_3 в смеси с La_2O_3 .

При введении кобальта в состав $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ – катализатора (рисунок 1,б) наблюдается повышение степени восстановленности и дисперсности лантаносодержащих частиц: обнаружены LaO и La° -структуры с $d \approx 3,0$ нм. Кроме того имеются рыхлые полупрозрачные образования с $d \approx 5,0\text{-}10,0$ нм, идентифицированные как биметаллические кластеры Co_{13}La .

С помощью метода ИК-спектроскопии по адсорбции молекулы – зонда аммиака исследованы структура и состояние кислотных центров $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ и $\text{La}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторов. При комнатной температуре ($t=30^\circ\text{C}$) в ИК-спектрах обнаружены п.п. в интервале $3600\text{-}3000\text{cm}^{-1}$, имеются п.п. $1700, 1600, 1560$ и 1450cm^{-1} , которые соответствуют адсорбции аммиака на бренстедовских и льюисовских центрах [5-8]. С повышением температуры до $200\text{-}300^\circ\text{C}$ положение п.п. в ИК-спектрах не меняется, но усиливается их интенсивность.

Наряду с аммиаком в качестве спектрального зонда был использован оксид углерода, который, с одной стороны, является общепризнанным ИК-спектроскопическим тестом на льюисовские кислотные центры, а с другой – с помощью $\text{CO}_{\text{адс}}$ можно оценить состояние металла, входящего в состав катализатора [5-9]. В ИК-спектрах оксида углерода, хемосорбированного на $\text{La}/$

$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ – катализаторе при комнатной температуре, присутствуют достаточно интенсивные п.п. 3700-2700, 2140, 2075, 1600, 1450 cm^{-1} и слабые п.п. 1980, 1830 cm^{-1} . Широкая п.п. 3700-2700 cm^{-1} указывает на присутствие OH – групп с различной энергией связи с активными центрами катализатора; п.п. 2140 cm^{-1} соответствует линейной адсорбции CO на льюисовских кислотных центрах, в состав которых входят окисленные формы M^{n+} . В данном случае это – катионные формы La^{n+} . Полоса поглощения 2075 и слабые п.п. 1980 и 1830 cm^{-1} характеризуют CO, адсорбированный на металлических M° - центрах, соответственно в линейной и мостиковой формах. Появление в ИК-спектрах п.п. в области 1600-1400 cm^{-1} может быть связано с образованием формиатных структур.

При введении кобальта в состав $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ изменяется состояние активных центров катализатора. В ИК-спектре CO_{адс} на La-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ обнаружено смещение полос поглощения: п.п. 2140 смешаются до 2145 cm^{-1} , 2075 до 2095 cm^{-1} , 1600 до 1590 cm^{-1} и 1400 до 1420 cm^{-1} .

При повышении температуры до 200-300 °C положение и интенсивность п.п. CO_{адс} на La- и La-Co-катализаторах, нанесенных на $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$, несколько меняется. Например, в ИК-спектре CO, адсорбированного на La-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ при 200 °C, имеются п.п. 2165, 2090, 1990, 1860, 1830, 1550 и 1430 cm^{-1} . Интенсивность п.п. 2165 и 1990 cm^{-1} в ИК-спектре, снятом при 200 °C, ниже, чем соответствующих им полос поглощения (2145 и 2090 cm^{-1}) при комнатной температуре. ИК-спектроскопические исследования показали, что с ростом температуры меняется концентрация протонодонорных групп в цеолитах, соотношение и количество бренстедовских и льюисовских кислотных центров. Металлодержащие структуры, могут быть закреплены внутри цеолитных полостей или на внешней стороне кристаллов цеолита [8-10].

ИК-спектроскопические данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом температурно-программированной десорбции аммиака. Методом ТПД показано, что аммиак на $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторе адсорбируется в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на термодесорбционных кривых. Слабо адсорбированный аммиак десорбируется в с $t_{\max}=420^\circ\text{C}$, крепко связанный

аммиак – при $t_{\max}=600^\circ\text{C}$. Количество их – 0,661 и 0,857 ммоль NH₃/г катализатора соответственно. Суммарная кислотность равна 1,518 ммоль NH₃/г.

Введение кобальта в состав La/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ существенно меняет кислотные характеристики катализатора: появляется новая форма адсорбированного аммиака с $t_{\max}=270^\circ\text{C}$, максимум у 600 °C смещается до 610 °C. Аммиак, десорбирующийся с $t_{\max}=420^\circ\text{C}$, исчезает. Количество NH₃, десорбирующегося при 270 °C и 610 °C, соответственно равно 0,744 и 1,470 ммоль NH₃/г. Суммарное количество аммиака, десорбирующееся с поверхности La-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$ – катализатора, составляет 2,211 ммоль NH₃/г, т.е. почти в 1,5 раза выше, чем для La/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$.

При гидропереработке тяжелых C₁₂-C₁₅-алканов на La-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$ – катализаторе степень конверсии, качественный и количественный состав образующихся соединений существенно зависят от молекулярного веса исходного углеводорода. Анализ результатов, приведенных на рисунке 2, показывает, что в равных условиях (400 °C, 1,5 МПа, V=1,5 ч⁻¹) степень конверсии C₁₂-C₁₅-углеводородов с увеличением молекулярного веса возрастает в ряду (%):

$$\text{додекан (55,8)} < \text{тридекан (67,7)} < \text{тетрадекан (90,3)} \approx \text{пентадекан (90,2)}$$

Основными продуктами переработки C₁₂-C₁₅ алканов на La-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторе являются легкие C₁-C₄-углеводороды, C₅-C₉-парафины и олефины нормального и изо-строения, бензол и циклогексан, входящие в состав бензиновой фракции. С ростом молекулярного веса снижается количество образующихся легких углеводородов, преимущественно C₂-C₄ – соединений (рисунок 2). Суммарный выход C₅-C₉₊-углеводородов растет с увеличением молекулярного веса исходного алкана, изменяясь в ряду (%):

$$\text{додекан (50,2)} < \text{тридекан (53,6)} < \text{тетрадекан (54,0)} < \text{пентадекан (68,4)}.$$

Согласно [12], с ростом длины углеводородной цепочки алканов повышается их адсорбционная способность и количество вариаций разрывов за счет снижения энергии C-C связей между атомами углерода, расположенными ближе к середине молекулы. Эти факторы приводят к увеличению степени конверсии алкана и снижению выхода легких углеводородов.

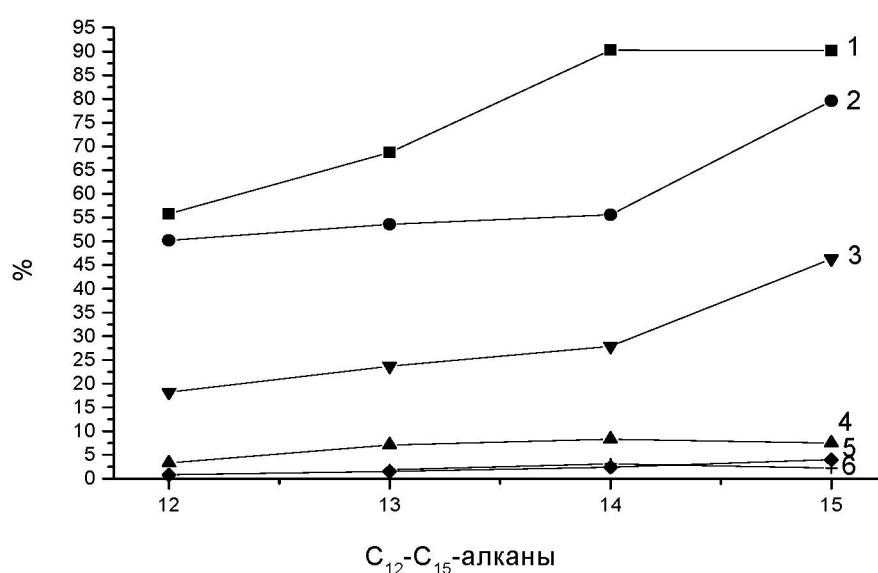


Рис. 2. Влияние длины углеводородной цепочки на степень конверсии и состав образующихся продуктов при гидропереработке C₁₂-C₁₅-алканов на La-Co/Al₂O₃+HZSM – катализаторе ($t=400^{\circ}\text{C}$, $P=1,5\text{ МПа}$, $V=1,5 \text{ ч}^{-1}$)
Обозначения: 1-конверсия, 2-бензиновая фракция, 3-изоалканы, 4-олефины, 5-бензол, 6-циклогексан

Выход углеводородов изо-строения существенно увеличивается при переходе от додекана к пентадекану и составляет 18,2 и 46,3%, соответственно. Количество олефинов, бензола и циклогексана, образующихся при гидропереработке C₁₂-C₁₅-алканов, невелико и колеблется в пределах 3,5-7,5%, 0,8-4% и 1,9-2,2%, соответственно (рисунок 2).

Изучено влияние температуры и давления на степень превращения C₁₂-C₁₅-алканов, качественный и количественный состав образующихся соединений при их гидропереработке на La-Co/Al₂O₃+ZSM- катализаторе. Основные закономерности влияния различных факторов на про-

цесс гидропереработки C₁₂-C₁₅-алканов аналогичны, наблюдаемым на La/Al₂O₃+HZSM – катализаторе, и их можно рассмотреть на примере пентадекана (таблица 1).

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что при варьировании температуры в интервале 320-420°C, степень конверсии C₁₅-алкана возрастает от 33,0 до 90,2% (400°C), а затем снижается до 87,3% (420°C). При $t > 400^{\circ}\text{C}$ существенно усиливается крекинговое направление процесса, о чем свидетельствует увеличение выхода легких C₁-C₄-углеводородов от 8,1% ($t=320^{\circ}\text{C}$) до 56,3% ($t=420^{\circ}\text{C}$). В интервале 320 – 380°C незначительно снижается выход продуктов изо-стро-

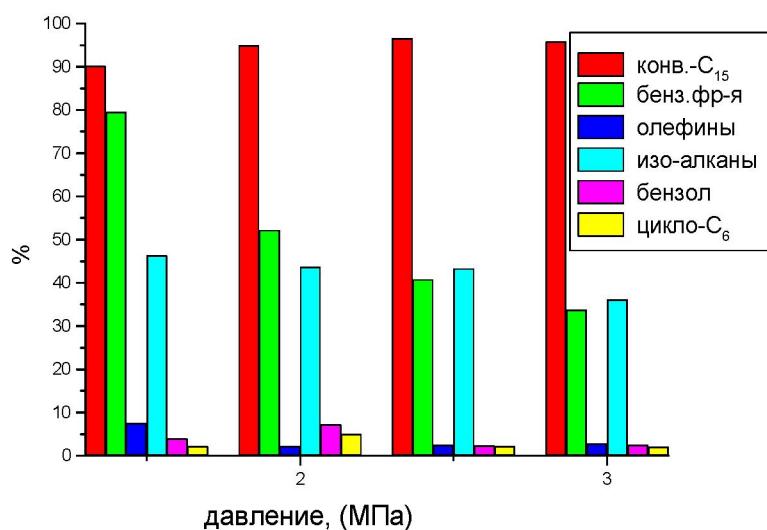


Рис. 3. Влияние давления на степень конверсии и состав образующихся продуктов при гидропереработке пентадекана на La-Co/Al₂O₃+HZSM – катализаторе (400°C , $V=1,5 \text{ ч}^{-1}$)

Таблица 1. Влияние температуры на степень конверсии и состав продуктов гидропревращения пентадекана на La-Co/Al₂O₃+ZSM- катализаторе (Р=1,5МПа, V=1,5ч⁻¹)

t°, С	Конверсия C ₁₅ , %	Состав образующихся продуктов, %								
		ΣC ₁ -C ₄	ΣC ₅	ΣC ₆	ΣC ₇	ΣC ₈	ΣC ₉₊	пC ₆	C ₆ H ₆	Σ изо-алканов
320	33,0	8,1	42,3	21,4	18,3	3,6	сл	2,4	3,9	57,9
350	68,9	10,1	29,3	16,1	13,7	2,3	22,3	1,7	4,3	52,4
380	78,3	6,8	21,7	13,0	23,2	12,9	11,7	3,4	7,3	52,4
400	90,2	20,4	29,1	18,9	14,6	8,0	2,8	2,2	4,0	48,0
420	87,3	56,3	22,9	6,1	5,2	4,3	2,1	1,1	1,8	37,6
										7,6

еня от 57,9 до 52,4%. При более высоких температурах (400-420°C) наблюдается снижение выхода изо-алканов C₄-C₉ до 48,0 и 37,6% соответственно. Количество образующихся олефинов меняется экстремально в зависимости от температуры, максимальный выход наблюдается при 320°C (9,3 %). Выход бензола растет от 3,9 (320°C) до 7,3% (380°C), и снижается до 1,8% при 420°C.

Изучено влияние давления на степень конверсии пентадекана на La-Co/Al₂O₃+HZSM – катализаторе и состав образующихся соединений (рисунок 3). Установлено, что повышение давления мало меняет степень конверсии C₁₅-алкана: при варьировании давления в интервале 1,5-3,0 МПа конверсия колеблется в пределах 90,2-95,8%.

Показано, что с ростом давления существенно повышается гидрокрекирующая способность катализатора: количество легких C₁-C₄-углеводородов растет от 20,4 до 66,3% за счет снижения выхода более тяжелых C₅-C₉ – соединений от 79,6 до 33,7%. Повышение давления отрицательно влияет на гидроизомеризационное направление: при гидропереработке C₁₅-алкана, выход изо-алканов падает от 46,3 (1,5 МПа) до 36,1% (3,0 МПа).

Анализ данных, полученных при исследовании процесса гидропереработки C₁₂-C₁₅ – алканов на La/Al₂O₃+ZSM и La-Co/Al₂O₃+ZSM, показывает, что рассмотренные каталитические системы полифункциональны и способны одновременно проводить несколько процессов. Процесс превращения протекает по сложному механизму, включающему крекинг, гидрокрекинг по C-H и C-C- связям с образованием более низкомолекулярных н- и изо-алканов и олефинов, которые на поверхности катализатора вступают во вторичные процессы гидрирования, циклизации (нафтен), дегидроциклизации (ароматические

углеводороды), алкилирования, изомеризации (изо-алканы) и др.

Особый интерес представляют данные о высоких выходах изо-алканов при гидропереработке высокомолекулярных н-алканов C₁₂-C₁₅, т.е. путем гидрокрекинга тяжелых фракции нефти можно производить моторное топливо с высоким октановым числом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах // Ж. Русс. 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. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. Спектральное проявление форм адсорбции аммиака на Al₂O₃ // 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, Т40, №4, С.628-635.
8. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Наука. Новосибирск, 1992, 254с.
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 каталитические свойства в конверсии низших алканов цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11. // Ж. прикладной химии , 1996, Т.69, вып.2, с.264-268.

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

12. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. Мир, Москва, 1980, 202 с.

Резюме

Кобальттің $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ жүйесінің физика-хи-миялық және каталитикалық қасиеттеріне әсері ауыр н-алкандарды гидроөңдеу процесінде зерттелді. Кобальтті $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ құрамына енгізу алканның конверсиялану

дәрежесіне аз әсер етеді, бірақ пайда болған өнім-дердің сапалық және сандық құрамдарына елеулі әсер етуі байқалады.

Кобальтті $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторының құрамына енгізгенде катализатордың тотықсыздану дәрежесі, дисперстілігі артып, қышқылдық қасиеттері өзгеретіндігі анықталды.

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

Поступила 07.04.2008 г.