

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, А. К. ЖУМАБЕКОВА, А. Д. ГАЗИЗОВА, Л. В. КОМАШКО

## ВЛИЯНИЕ ПЛАТИНЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ HZSM

Цеолитсодержащие катализаторы, широко используемые в теоретических и прикладных исследованиях, все еще недостаточно изучены, особенно это относится к модифицированным переходными металлами системам, способным проводить при контакте с углеводородами несколько процессов, т.е. обладающих полифункциональными свойствами [1]. Для повышения селективности цеолиты промотируют различными металлами (Pt, Pd, Ni, Co, Mo), их оксидами и сульфидами. Металлические компоненты являются активными гидрирующими–дегидрирующими катализаторами [2].

Процесс каталитических превращении n-алканов в присутствии водорода с образованием смеси разветвленных насыщенных углеводородов с повышенным октановым числом относится к одному из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина. Нефтяные фракции с высоким содержанием нормальных парафинов, в частности n-гексан, подвергаются гидроизомеризации с применением бифункциональных катализаторов, содержащих благородный металл [3–5].

Проблема каталитической гидропереработки тяжелых парафинов в n- и изо-алканы, олефины и другие углеводороды с более низким молекулярным весом имеет большое прикладное значение для расширения источников реального сырья в связи с ухудшением качества добываемой нефти. Химические превращения n-парафинов при этом сводятся к разрыву >C-C< цепи, получению более легких углеводородных фракций и изомеризации их с образованием изо-парафинов. Нефть на многих месторождениях Казахстана представляет собой высокопарафинистые, высокосернистые системы. Вопрос каталитической гидропереработки тяжелых n-алканов мало освещен в литературе [6, 7].

Целью данной работы является исследование превращения тетрадекана на цеолитсодержащем Fe-катализаторе группы КТЖ, промотированном платиной (0,1–0,4%).

**Экспериментальная часть.** Исследование проводилось в проточном реакторе, представляющем собой вертикально расположенную трубку из нержавеющей стали с равномерным электрообогревом по высоте. Катализаторы группы КТЖ изучены в реакциях превращения тетрадекана при варьировании температуры от 280 до 400°C, давлении водорода 2МПа, отношении  $H_2$ :сырье – 200:1 и объемной скорости 5 ч<sup>-1</sup>.

Катализаторы готовили пропиткой смеси  $Al_2O_3 + HZSM$  водными растворами солей  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  и др. Влажный образец формовали в виде гранул, сушили при температурах 100–250°C (5 ч) и прокаливали при 500°C в течение 5 ч. Скорость подъема температуры 20–30°C/мин. Перед опытом катализатор загружали в реактор и восстанавливали водородом при температуре 400°C.

Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографе Chrom-4 с колонкой из нержавеющей стали, заполненной  $\gamma$ -оксидом алюминия фирмы Supelco (газ-носитель – аргон).

**Результаты и их обсуждение.** В работе изучены структура и каталитические свойства Fe-Pt/ $Al_2O_3$  катализаторов, модифицированных цеолитом HZSM и другими добавками. Содержание платины в катализаторах составляло 0,1–0,4 мас. %.

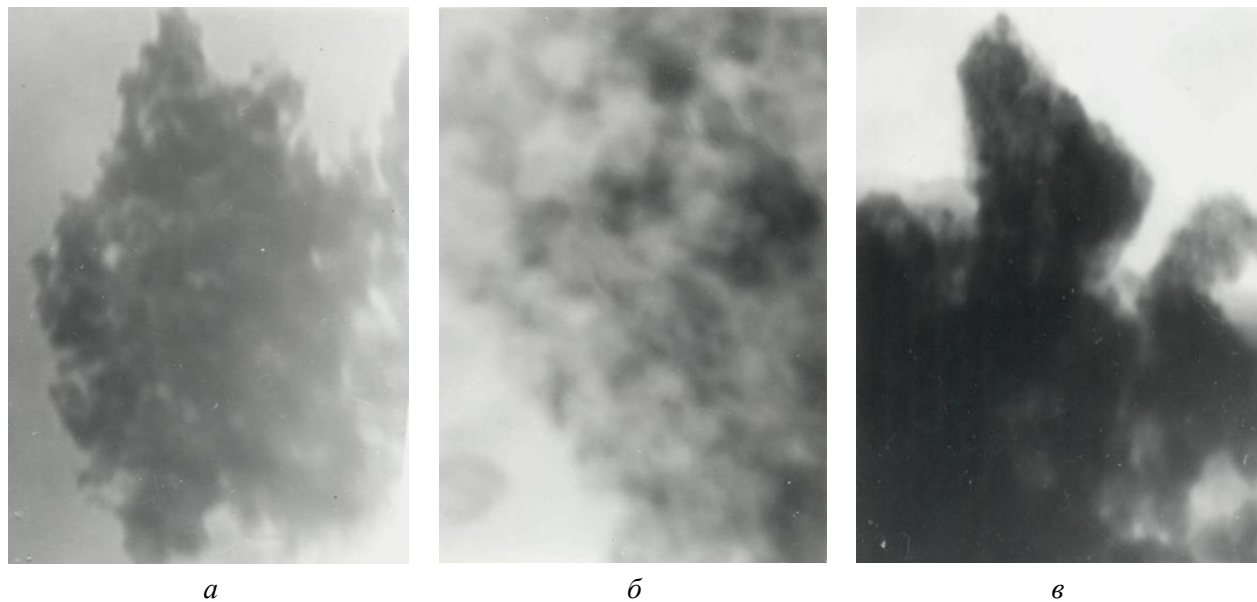
Электронной микроскопией (увеличение 120 000) в системе Fe – 0,1% Pt (КТЖ-15) обнаружен агре-

гат из плотных частиц размером  $\sim 200 \text{ \AA}$ , микродифракционная картина от которого представлена двумя кольцами и может быть отнесена к  $Fe_2O_3$  (рис. 1, а). Рыхлые скопления из частиц разме-

ром  $100 \text{ \AA}$  дают дифракционную картину, которую можно отнести к смеси  $Pt_3O_4$  и  $Mo_9O_{26}$  (рис. 1, б) и небольшие рыхлые агрегаты из дисперс-

ных частиц размером  $20 \text{ \AA}$ , фаза  $SeO_2$  (рис. 1, в).

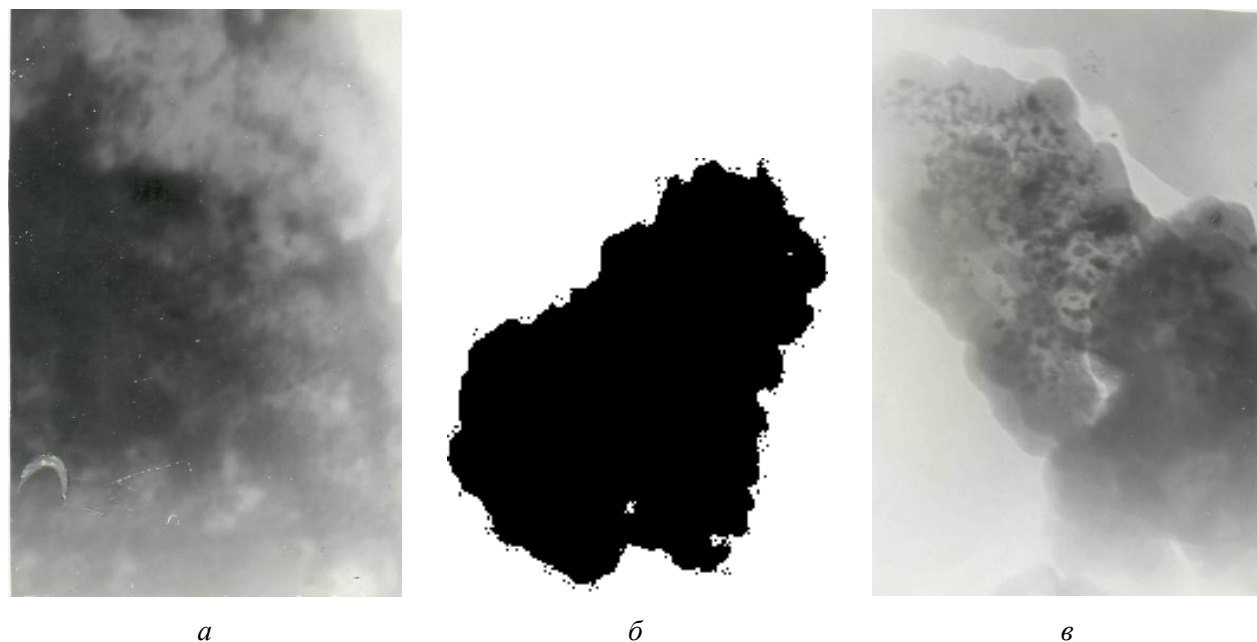
В катализаторе КТЖ-17 (Fe – 0,4% Pt) наблюдались большие скопления рыхлых частиц



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки катализатора КТЖ-15:  
а – частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б – рыхлые скопления фаз  $\text{Pt}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ; в – частицы  $\text{CeO}_2$

размером  $80\text{--}100 \text{ \AA}$ , микродифракция которых показывает образование фаз  $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$  (рис. 2, а) и плотные агрегаты из дисперсных частиц размером  $50\text{--}60 \text{ \AA}$  (рис. 2, б). По данным микродифракции частицы имеют близкие наборы межплоскостных расстояний, соответствующие нескольким фазам Pt–Fe. Кроме того, в КТЖ-17 обнару-

жены скопления частиц размером  $40\text{--}80 \text{ \AA}$ , которые могут быть отнесены к фазе  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$  (рис. 2, в). Сравнение данных рис. 1 и 2 показывает, что с ростом содержания платины от 0,1 до 0,4 мас.% происходит изменение структуры и химического состава катализатора в связи с образованием кластеров Pt–Fe различного строения и фазы  $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$ .



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки катализатора КТЖ-17:  
а – частицы фазы  $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$ ; б – кластеры Pt–Fe; в – фаза  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$

Размеры гетероядерных частиц Pt–Fe колеблются от 50 до 60 Å, а в случае β–Pt<sub>3</sub>Mo – от 80 до 100 Å, т.е. наблюдается образование наноразмерных гетероядерных кластеров. При низком содержании платины (0,1%) образуются рыхлые скопления смеси Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> (d≤100 Å). Необходимо отметить, что катализаторы КТЖ-15 и КТЖ-17 можно отнести к наноразмерным системам.

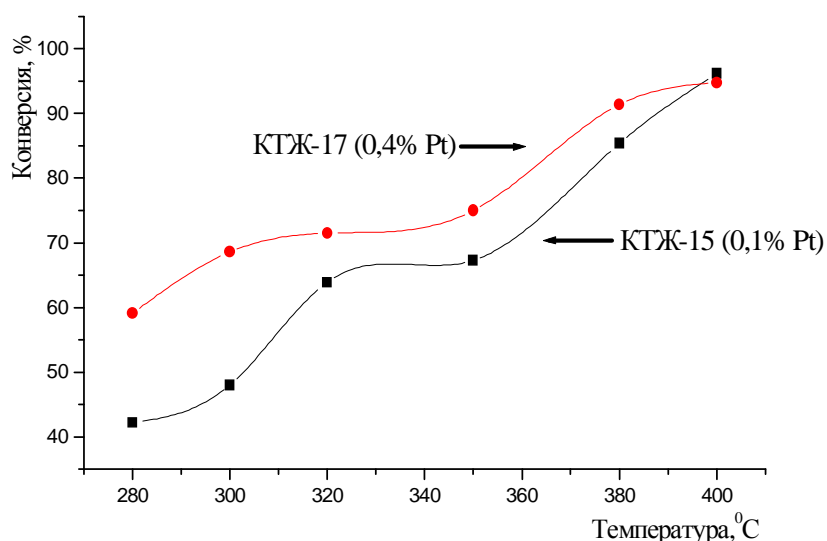
Каталитические свойства синтезированных катализаторов были испытаны в реакции гидро-

превращения тетрадекана. На рис. 3 представлена зависимость степени конверсии n-алкана – C<sub>14</sub> от температуры.

Как следует из рис. 3, с увеличением концентрации платины от 0,1 до 0,4 % конверсия тетрадекана при 280°C возрастает от 42,2 до 59,1%. Наблюдаемый значительный разрыв в активности катализаторов КТЖ-15 и КТЖ-17 имеет место практически во всем изученном интервале температур и выравнивается при 400°C.

Одним из важных характеристик катализаторов гидропереработки тяжелых n-алканов является способность проводить направленный гидрокре-

**Рис. 3.** Конверсия тетрадекана в зависимости от температуры на катализаторах с различным содержанием Pt.  
P = 2 МПа, V<sub>об</sub> = 5 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:сырье = 200:1

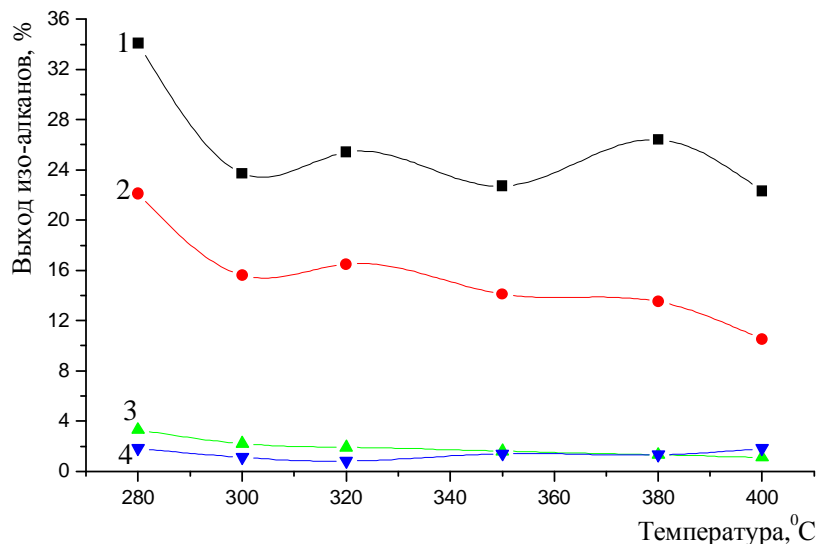


кинг и изомеризацию с получением высокооктановых изо-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>, компонентов бензина.

На рис. 4 представлены данные по выходу изо-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> при гидропревраще-

нии тетрадекана на катализаторах группы КТЖ при варьировании температуры. При сравнении кривых 1 и 2 (рис. 4) видно, что независимо от температуры выход изо-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> существен-

**Рис. 4.** Влияние температуры на выход изо-алканов при превращении тетрадекана.  
1 – C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> (КТЖ-17);  
2 – C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> (КТЖ-15);  
3 – C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> (КТЖ-17);  
4 – C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> (КТЖ-15)



**Влияние концентрации платины в катализаторе на конверсию и состав  
продуктов реакции гидропревращения тетрадекана ( $P = 2\text{МПа}$ ,  $V_{об} = 5\text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$ :сырьё = 200)**

Выход продуктов, %	Температура процесса, °С						Катализаторы
	280	300	320	350	380	400	
<b>Конверсия</b>	42,2	48,0	63,9	67,3	85,4	96,2	КТЖ-15
$\Sigma C_1-C_4$ -углеводороды	5,0	22,2	35,9	42,4	63,3	76,2	
$\Sigma$ н-алканы $C_5-C_{13}$	10,9	7,3	9,3	6,8	6,1	5,0	
$\Sigma$ ароматические углеводороды	2,2	1,6	1,2	2,2	1,2	2,0	
$\Sigma$ олефины	сл.	0,1	0,2	0,3	сл.	0,5	
$C_{14+}$	0,2	0,1	0,1	0,1	сл.	0,2	
тетрадекан	57,8	52,0	36,1	32,7	14,6	3,8	
<b>Конверсия</b>	59,1	68,6	71,5	75,0	91,4	94,8	КТЖ-17
$\Sigma C_1-C_4$ -углеводороды	4,4	27	29,8	37,2	47,3	59,7	
$\Sigma$ н-алканы $C_5-C_{13}$	13,4	12,1	10,9	11,4	14,6	10,8	
$\Sigma$ ароматические углеводороды	3,3	3,2	3,1	1,8	1,7	0,7	
$C_{14+}$	0,6	0,4	0,4	0,3	0,1	0,2	
тетрадекан	40,9	31,4	28,5	25,0	8,6	5,2	

но выше (1,5–2 раза) на катализаторе с более высоким (0,4%) содержанием платины. Этот эффект особенно значителен при 280°C. Выход изоалканов  $C_{10}-C_{14}$ , представляющих собой компоненты дизельного топлива, не превышает 2–4%.

В табл. приведены результаты по выходу других продуктов при превращении тетрадекана. С ростом температуры (280–400°C) процесс гидрокрекинга с образованием н-алканов  $C_1-C_4$  возрастает от 5,0 до 76,2 (КТЖ-15) и от 4,4–59,7% (КТЖ-17).

В составе  $C_1-C_4$ -углеводородов обнаружены метан, этан, пропан, бутан, изо-бутан, этилен, пропилен, бутилен, изо-бутилен. Сравнительный анализ данных выхода н-алканов  $C_1-C_4$  показывает, что с ростом концентрации платины в составе катализатора степень глубокого гидрокрекинга тетрадекана с образованием газообразных продуктов существенно снижается при всех температурах и возрастает (~2 раза) содержание н-алканов  $C_5-C_{13}$ , которые также являются компонентами моторных топлив. Среди других продуктов реакции представляет интерес образование ароматических углеводородов (бензол, толуол, о- и п-ксилолы) и олефинов, последние были обнаружены (0,1–0,5%) только при превращении тетрадекана на КТЖ-15 (0,1 % Pt).

Из данных рис. 3 и табл. следует, что синтезированные катализаторы обладают полифункциональными свойствами, среди которых главными преобладающими являются гидрокрекинг и

изомеризация. Присутствие в продуктах реакции указанных соединений свидетельствует о параллельно-последовательном протекании реакций гидрокрекинга, дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации и алкилирования. При повышении температуры >300°C происходит снижение выхода жидких продуктов и нарастает глубокий гидрокрекинг тетрадекана до  $C_1-C_4$ -углеводородов.

Ранее нами при исследовании катализатора КТЖ-17 (0,4% Pt) методом мессабауэровской спектроскопии было показано образование фаз Pt–Fe в восстановительной среде [1,7]. Эти данные хорошо согласуются с результатами микродифракции. В случае КТЖ-16 (0,2% Pt) взаимодействие платины с железом методом ЯГРС не обнаружено. Это дает возможность предполагать, что при более низкой концентрации платины (0,1%) наблюдаемый эффект сохраняется. Подобное заключение находится в соответствии с показателями, полученными другими физико-химическими методами (рис.1). При обработке водородом при температуре 20–500°C в КТЖ-16 наблюдались переходы  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  для двух форм железа, отличающихся их положением в структуре катализатора. Существенное различие в структуре и химическом составе наноразмерных катализаторов КТЖ, отличающихся содержанием платины в активной фазе, определяет их каталитические свойства в реакции гидропереработки тетрадекана.

Таким образом, исследование каталитических свойств катализаторов КТЖ-15 и КТЖ-17 показывает, что с ростом концентрации платины от 0,1 до 0,4% происходит существенное увеличение активности (рис. 3), выхода изо-алканов  $C_5-C_9$  (рис. 4) и снижение процесса глубокого гидрокрекинга с образованием n-алканов  $C_1-C_4$  во всем изученном интервале температур. Наблюдаемые изменения каталитических свойств с ростом содержания платины связаны с перестройкой структуры и химического состава катализатора. Увеличение концентрации платины приводит к его эффективному взаимодействию с железом и молибденом с образованием наноразмерных гетероядерных Pt-Fe и Pt-Mo-кластеров, обладающих высокой активностью и избирательностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Жумабекова А.К., Бродский А.Р., Яскевич В.И. // Материалы VII Российской конференции «Механизмы каталитических реакций». СПб., 2006. С. 200-203.
2. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Жумабекова А.К., Бродский А.Р. // Известия НАН РК. Сер. химическая. 2005. № 6. С. 35-40.
3. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 7. С. 9-12.
4. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А., Ми-

шин И.В., Силакова А.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 6. С. 42-47.

5. Закарина Н.А., Акулов А.Г., Акулова Г.В., Григорьева В.П. // Известия НАН РК. Сер. химическая. 2004. № 3. С. 23-28.

6. Лопаткин С.В., Ионе К.Г. // Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 3. С. 214-221.

7. Закумбаева Г.Д., Жумабекова А.К., Газизова А.Д., Бродский А.Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 10. С. 12-14.

#### Резюме

Платина мөлшерін (0,1–0,4%) түрлендіру кезінде әртүрлі қоспалармен модифицирленген цеолитқұрамды Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларының каталитикалық қасиеттері және құрылымы зерттелген. Синтезделген катализаторлардың каталитикалық қасиеттері тетрадеканды гидроайналдыру реакцияларында байқалды. Белсенділігі жоғары катализаторлардың наноөлшемді көпфункционалды жүйелер болып табылатындығы көрсетілді.

#### Summary

The structure and catalytic properties of zeolite-containing Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with content of Pt (0,1–0,4%) and modified by various additives have been studied. The catalytic properties of synthesized catalysts were tested in hydrotreating of tetradecane. It has been shown that the catalysts are polyfunctional systems having a high activity.

УДК 541.128.13

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского

Поступила 3.04.07г.

Б. Т. ЖУМАГУЛОВ, Ш. Н. КУТТЫКОЖАЕВА

## ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД ДЛЯ ОДНОЙ МОДЕЛИ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТИ С НЕЛОКАЛЬНЫМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ

**1. Постановка задачи нестационарной фильтрации.** При математическом моделировании процесса отбора жидкости через скважину с заданным расходом приходится решать задачу для параболического уравнения с нелокальным граничным условием [1].

Будем рассматривать процесс притока однородной жидкости к скважине  $\Omega_0$  в замкнутой системе. Пусть система вначале находится под давлением  $u_0$ , а с момента  $t = 0$  начинается отбор жидкости через  $\Omega_0$ . При этом задача сводится к решению параболического уравнения [1]:

$$\beta \frac{\partial u}{\partial t} = \operatorname{div}(K(x)\nabla u), \quad x \in \Omega, \quad t \in [0, T], \quad (1)$$

при условии

$$u|_{t=0} = u_0(x), \quad x \in \Omega, \quad (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad t \in [0, T], \quad (3)$$

$$u|_S = P(t), \quad \int_S K(x) \frac{\partial u}{\partial n} dS = Q(t). \quad (4)$$

Здесь  $S$  – граница области  $\Omega_0$ ,  $\Omega_0$  – скважина,  $\Omega_0$  – строго содержащаяся в  $\Omega$ ,  $S \cap \Gamma = \emptyset$ ,  $\beta$  – коэффициент совместной упругости