

УДК 665.644.26

Б. ТУКТИН, Ю. Г. НОСЕНКО, Г. Д. ЗАКУМБАЕВА

## ГИДРОПЕРЕРАБОТКА Н-АЛКАНОВ $C_6-C_{10}$ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изучено поведение осерненных цеолитсодержащих катализаторов, промотированных вольфрамом, никелем и другими добавками в реакции гидропереработки н-алканов  $C_6-C_{10}$  и реального прямогонного бензина при варьировании условия проведения процесса. Показано, что синтезированные катализаторы проявляют полифункциональные свойства. При гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КТ-30 октановое число бензина увеличилось до 85,9 (И.М).

Наиболее перспективным методом улучшения эксплуатационных характеристик бензиновых фракции нефти является процесс гидроизомеризации н-алканов на цеолитсодержащих катализаторах с образованием смеси разветвленных изоалканов. Глубина и направление превращения н-алканов определяется соотношением кислотных, и металлических центров катализатора и технологическими параметрами проведения процессов. Механизм процесса превращения алканов состоит из ряда стадий: разрыв Н-С-связи на металле до алкенов, а на кислотных центрах происходит гидрокрекинг и структурная перестройка олефинов с образованием карбениевых ионов. Последние претерпевают скелетные перегруппировки и мигрируют к металлическим центрам, где гидрируются до конечных продуктов реакции [1-6].

В качестве металлических компонентов катализаторов гидропереработки чаще всего используют Ni (Co) и Mo. Катализаторы, синтезированные на основе вольфрама, мало изучены в процессах гидропереработки.

Целью данной работы является исследование превращения н-алканов  $C_6-C_{10}$  и реального прямогонного бензина на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах КТ-4, КТ-30, КТ-40.

### Экспериментальная часть

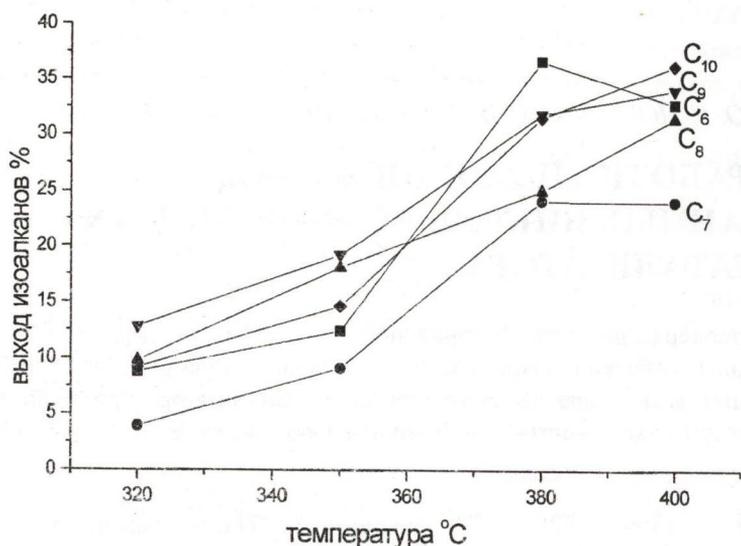
Катализаторы синтезировали пропиткой смеси гидроксида алюминия с деканированными цеолитами HZSM-5, HY, солями нитрата никеля, вольфрама и другими добавками. Активность катализаторов изучали в реакциях превращения н-алканов  $C_6-C_{10}$  и прямогонного бензина на лабораторной проточной установке при температурах

320-400°C, давления 3 МПа, объемной скорости подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup>. Перед использованием катализаторы сульфидировали элементарной серой. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на хроматографе «Agilent 6890 с капиллярной колонкой (длина 60м, внутренний диаметр 0,25 мм).

### Результаты и их обсуждение

Степень превращения н-алканов и направление реакции зависит от их молекулярной массы, природы катализатора и условий проведения процесса. При гидропревращении н-алканов на синтезированных катализаторах в продуктах реакции обнаружены  $C_4-C_9$  изоалканы,  $C_1-C_9$  н-алканы и ароматические углеводороды. На алюмоникельвольфрамовом катализаторе (КТ-4), модифицированном цеолитом HY (30%) и другими добавками, с ростом температуры процесса от 320 до 400°C увеличивается степень конверсии н-гексана от 14,2 до 53,8%, н-гептана от 17,7 до 52,5%, н-октана от 11,2 до 62,1%, н-нонана от 17,5 до 63,5% и н-декана от 11,4 до 62,9%. При 400°C степень конверсии н-гексана и н-гептана практически одинакова (53,8-52,5%). Значительное повышение конверсии на катализаторе КТ-4 наблюдается при гидропревращении н-октана (62,1%), в дальнейшем с ростом молекулярных масс н-алканов особых изменений степени конверсии (62,1-63,5%) не происходит. При повышении температуры от 320 до 400°C выход легких  $C_1-C_4$  углеводородов возрастает от 6,7 до 41,4%.

Направление образования изоалканов в процессе гидропревращения н-парафинов на катализаторе КТ-4 увеличивается с повышением температуры, их максимальный выход наблюдается



Выход изоалканов при гидропереработки C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> на катализаторе КТ-4 в зависимости от температуры процесса

при 380–400°C (см. рис.). Как видно из рисунка, максимальный выход изоалканов зависит от молекулярной массы исходных углеводородов. Так, температурный оптимум образования изо-алканов при превращении парафинов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> соответствует 380°C, тогда как гидроизомеризация n-алканов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> максимальна при 400°C.

На алюмоникельвольфрамовом катализаторе КТ-30, модифицированном цеолитом HZSM-5 (30%), конверсия n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> повышается с ростом температуры реакции и достигает максимального значения при 400°C. При повышении температуры от 320 до 400°C наблюдается увеличение количества легких C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов, что свидетельствует о протекании гидрокрекинга n-алканов. Наибольшее количество изоалканов обнаружено в процессе гидропревращения n-гексана при 320°C и составляет 42,5% (табл. 1).

При увеличении содержания цеолита HZSM-5 от 30 до 40% (КТ-40) в значительной степени повышается гидрокрекирующая и гидроизомерирующая активность катализатора (табл. 2). При гидропревращении n-алканов на катализаторе КТ-40 с ростом температуры процесса от 320 до 400°C повышается степень конверсии n-гексана от 81,5 до 96,4 %, n-гептана от 93,6 до 99,2%, n-октана от 95,7 до 99,8 %, n-нонана от 87,6 до 98,8 %, n-декана от 82,8 до 99,5%. Предлагается оптимальная температура (350°C) гидропереработки n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, где наблюдается достаточно высокий выход изоалканов при значительных показателях общей конверсии.

Среди изученных катализаторов наибольший выход изоалканов при гидропревращении

Таблица 1. Гидропереработка C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> n-алканов на катализаторе КТ-30 P = 3 МПа, H<sub>2</sub>:сырье = 200:1, V<sub>об</sub> = 2 ч<sup>-1</sup>

Сырье	Состав* катализата, %	Температура, °C			
		320	350	380	400
C <sub>6</sub>	Изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	42,5	34,0	39,8	37,9
	n-алканы C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	57,2	66,0	60,2	62,1
	Арены	0,3	—	—	—
	Конверсия	61,2	89,0	98,5	99,0
	ж/ф (%)	78,7	30,7	11,5	7,1
	г/ф (%)	21,3	69,3	88,5	92,9
C <sub>7</sub>	Изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	22,9	27,5	25,9	26,5
	n-алканы C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	77,1	71,8	73,7	73,3
	Арены	—	0,7	0,4	0,2
	Конверсия	54,3	72,4	86,0	87,0
	ж/ф (%)	74,0	51,8	30,7	29,6
	г/ф (%)	26,0	48,2	69,3	70,3
C <sub>8</sub>	Изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	21,4	23,0	31,9	33,5
	n-алканы C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	78,4	76,7	67,8	66,3
	Арены	0,2	0,3	0,3	0,2
	Конверсия	40,0	53,0	80,0	82,3
	ж/ф (%)	85,1	72,2	39,2	37,2
	г/ф (%)	14,9	27,8	60,8	62,8
C <sub>9</sub>	Изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	20,9	20,2	28,5	34,3
	n-алканы C <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	78,9	79,6	71,2	65,5
	Арены	0,2	0,2	0,3	0,2
	Конверсия	31,6	43,3	61,0	70,6
	ж/ф (%)	92,3	77,7	61,5	55,5
	г/ф (%)	7,7	22,3	38,5	45,5
C <sub>10</sub>	Изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	14,9	21,8	33,4	33,1
	n-алканы C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	77,1	76,6	66,0	66,5
	Арены	0,8	1,6	0,6	0,4
	Конверсия	31,1	47,5	66,8	69,0
	ж/ф (%)	95,8	79,1	65,2	55,5
	г/ф (%)	4,2	20,9	34,8	44,5

\* Ж/Ф и Г/Ф – жидкая и газовая фаза.

Таблица 2. Гидропереработка  $C_6-C_{10}$  н-алканов на катализаторе КТ-40  $P = 3$  МПа,  $N_2$ :сырье = 200:1,  $V_{об} = 2$  ч<sup>-1</sup>

Сырье	Состав* катализата, (%)	Температура, °С			
		320	350	380	400
$C_6$	Изоалканы $C_5-C_6$	30,1	32,4	23,5	29,5
	н-алканы $C_1-C_6$	69,5	67,4	74,0	68,6
	Арены	0,4	0,2	2,5	1,9
	ж/ф (%)	10,0	9,0	8,9	8,5
	г/ф (%)	90,0	91,0	91,1	91,5
$C_7$	Изоалканы $C_5-C_7$	41,8	36,9	21,7	24,4
	н-алканы $C_1-C_7$	56,2	60,9	74,6	72,8
	Арены	2	2,2	3,7	2,8
	ж/ф (%)	31,0	16,0	14,5	10,0
	г/ф (%)	69,0	84,0	84,5	90,0
$C_8$	Изоалканы $C_5-C_8$	39,9	35,2	23,9	27,2
	н-алканы $C_1-C_8$	56,0	61,0	71,4	69,1
	Арены	4,1	3,8	4,7	3,7
	ж/ф (%)	32,5	27,9	18,6	13,9
	г/ф (%)	67,5	72,1	81,4	86,1
$C_9$	Изоалканы $C_5-C_9$	43,4	35,0	29,9	27,9
	н-алканы $C_1-C_9$	54,2	59,9	65,2	67,5
	Арены	2,4	5,1	4,9	4,6
	ж/ф (%)	57,0	35,0	20,0	19,0
	г/ф (%)	43,0	65,0	80,0	81,0
$C_{10}$	Изоалканы $C_5-C_{10}$	43,4	37,9	38,7	35,3
	н-алканы $C_1-C_{10}$	48,8	56,5	55,6	59,1
	Арены	7,8	5,6	5,7	5,6
	ж/ф (%)	70,0	37,5	25,0	22,0
	г/ф (%)	30,0	62,5	75,0	78,0

\* Ж/Ф и Г/Ф – жидкая и газовая фаза.

н-нонана и н-декана наблюдается на катализаторе КТ-40 при температуре 320°С ( $P = 3$  МПа,  $V_{об} = 2$  ч<sup>-1</sup>) и составляет 43,4 и 43,4 % соответственно. Сравнительный анализ показателей выхода жидкой и газовой фазы на катализаторах КТ-30 и КТ-40 свидетельствуют о том, что с увеличением содержания цеолита HZSM от 30 до 40% резко возрастает гидрокрекирующая активность и выход легких газообразных углеводородов  $C_1-C_4$  независимо от температуры процесса. Катализатор КТ-4, синтезированный на основе цеолита HY, также характеризуется более низкой активностью по сравнению с КТ-30. Таким образом, наиболее активным катализатором гидропереработки н-алканов  $C_6-C_{10}$  является КТ-30, на котором наблюдается максимальный выход (380°С) легких изоалканов ( $C_5-C_{10}$ ) (табл. 1).

При гидрооблагораживании прямогонного бензина с октановым числом 40 (моторный метод) Атырауского НПЗ на катализаторе КТ-30 при

380°С ( $P = 3,0$  МПа,  $V_{об} = 2$  ч<sup>-1</sup>) октановое число исходного бензина повысилось на 25,5 пунктов по исследовательскому методу и 22,2 пункта по моторному методу. Октановое число прямогонного бензина Шымкентского НПЗ при гидрооблагораживании в этих условиях увеличивается до 85,9, что обусловлено ростом содержания изоалканов в продуктах реакции (табл. 3). Выход бензиновых фракции с ростом температуры снижается от 95,2 до 71,4% вследствие нарастания реакции гидрокрекинга. При максимальном содержании изоалканов  $C_5-C_{10}$  (78,7%) выход бензина с октановым числом 85,9 (И.М) составляет 86,3%.

Таблица 3. Гидрооблагораживание прямогонного бензина Шымкентского НПЗ,  $P = 3$  МПа,  $N_2$ :сырье = 200:1,  $V_{об} = 2$  ч<sup>-1</sup>

Состав катализата, %		Исходный бензин	Температура, °С			
			320	350	380	400
Изоалканы $C_5-C_{10}$		69,7	72,7	76,0	78,7	63,9
н-алканы $C_5-C_{10}$		23,8	21,8	19,4	17,5	32,6
Арены		6,5	5,5	4,6	3,8	3,5
ж/ф (%)		–	95,2	92,0	86,3	71,4
Октановое число	Исследовательский метод	–			85,9	

Разработанные катализаторы группы КТ обладают полифункциональными свойствами: одновременно параллельно и последовательно проводят реакции гидрокрекинга, гидроизомеризации, ароматизации и алкилирования. Высокая гидроизомеризирующая активность катализатора КТ-30 позволяет получать высокооктановый бензин с низким содержанием ароматических углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Радченко Б.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизации процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 224 с.
2. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. 365 с.
3. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 1998. Т. 38, № 6. С. 439-457.
4. Лопаткин С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. Гидропревращения углеводородов  $C_6-C_8$  на никельсодержащих цеолитах // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 32-38.
5. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. Промышленный опыт среднетемпературной

изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14-17.

6. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А., Марышев В.Б., Боруцкий П.Н., Можайко В.Н. О снижении содержания бензола, в бензинах и риформатах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №8. С. 11-14.

### Резюме

Нақты тура айдау бензині және  $C_6-C_{10}$  н-алкандарды гидроөндеу реакцияларында процесті әртүрлі жағдайларда өткізу кезінде вольфрам, никель және тағы басқа коспалармен промотрланған цеолит құрамды күкірттелген катализаторлардың әсері зерттелген. Синтезделген катализаторлардың көпфункционалды қасиет көрсететіндігі дәлелденеді. Тура айдау бензинін КТ-30

катализаторында гидроөндегенде бензиннің октан саны 85,9 (З.Ә.) дейін артады.

### Summary

The sulfide zeolite-containing catalysts modified by wolfram, nickel, and other additives have been studied in hydrotreating of  $C_6-C_{10}$  n-alkanes and real distilled gasoline at varying the process conditions. It has been shown that the synthesized catalysts have the polyfunctional properties. After hydrotreating over the КТ-30 catalyst, the gasoline octane number was increased up to 85.9 (I.M.).

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

*Поступила 2.05.07г.*