

## **ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ГЕКСАНА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Ni-Mo-P-M- КАТАЛИЗАТОРАХ**

### **Аннотация**

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и способа приготовления на физико–химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM- катализаторов (группа КГИ) в процессе гидрокрекинга гексана.

**Ключевые слова:** катализаторы, гидропереработка, исследование.

**Тірек сөздер:** катализаторлар, гидроқайта өңдеу, зерттеу.

**Keywords:** catalysts, hydroprocessing, research.

Высококремнеземные цеолиты, благодаря своим уникальным свойствам (структурным, физико-химическим), широко используются в составе катализаторов для гидропереработки различных нефтяных фракций. Эффективным способом регулирования гидрокрекирующей активности цеолитсодержащих катализаторов является введение в их состав элементов с переменной валентностью [1]. При модифицировании поливалентными катионами концентрация и сила кислотных центров катализатора могут меняться в широких пределах. Кроме того, цеолиты позволяют обеспечить одновременную гидродепарафинизацию и гидроочистку парафинистых и сернистых топливных и масляных дистиллятов[1].

n-Алканы являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения насыщенных углеводородов достаточно хорошо характеризуют условия реакции гидропереработки и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание.

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и способа приготовления на физико–химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM- катализаторов (группа КГИ) в процессе гидрокрекинга гексана.

### **Экспериментальная часть**

Катализаторы готовили одновременной и ступенчатой пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 воднорастворимыми солями никеля,

молибдена, РЗЭ, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при 150<sup>0</sup>С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550<sup>0</sup>С в течении 5 часов. Были синтезированы катализаторы Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+60%ZSM

(КГИ-1) и Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30%ZSM (КГИ-5) методом совместной пропитки и катализатор Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30%ZSM (КГИ-9) методом ступенчатой пропитки.

Активность синтезированных катализаторов изучали в реакциях процессе гидропереработки гексана. Гидропереработку гексана проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400<sup>0</sup>С, объемной скорости подачи сырья 2 час<sup>-1</sup>, давлении 0,8 МПа.

Для изучения структуры и состояния поверхности катализаторов группы КГИ были использованы методы дифракции электронов и электронная микроскопия. Кислотно-основные характеристики синтезированных катализаторов определены методом температурно-программированной десорбции аммиака [2-7].

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при исследовании гидропревращений н-гексана на катализаторе Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30% ZSM (КГИ-5). Установлено, что при 320<sup>0</sup>С конверсия гексана составляет 45,4 %. Выход газообразных продуктов (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>- углеводороды) составляет 55,2%, жидкого катализата – 44,8%. В жидкой фазе содержатся парафины С<sub>5</sub>-С<sub>6</sub> (66,5%), изо-алканы (20,7%), олефины (1,5%), ароматические (6,9%) и нафтеновые (4,4%) углеводороды.

Таблица 1 – Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-5

Основные показатели процесса	t, °С			
	320	350	380	400
Конверсия, %	45,4	58,3	54,4	56,4
Выход газовой фазы, %	55,2	49,4	52,9	61,4
Выход жидкой фазы, %	44,8	50,6	47,1	38,6
Состав жидкой фазы, %				
Парафины С <sub>5</sub> -С <sub>6</sub>	66,5	57,0	58,2	48,0
Изо-алканы	20,7	26,0	16,5	14,6
Олефины	1,5	1,5	1,8	0,6
Ароматические углеводороды	6,9	11,1	20,6	33,9
Нафтеновые углеводороды	4,4	4,4	2,9	2,9

Октановое число по исследовательскому методу	54,3	64,3	66,5	68,1
Октановое число по моторному методу	49,2	57,3	58,3	60,0
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч <sup>-1</sup>				

С ростом температуры от 320 до 350°С конверсия гексана увеличивается –58,3 %, снижается выход газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- углеводородов до 49,4%. Выход жидкой фазы растет до 50,6%. В жидкофазной части катализата возрастает содержание изо-алканов и ароматических соединений до 26,0 и 11,1% соответственно, при одновременном снижении количества парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> до 57,0%. Выход олефинов и нефтяных углеводородов не меняется – 1,5 и 4,4% соответственно.

При изменении температуры до 400°С степень превращения гексана понижается до 56,4%. В этих условиях наблюдается усиление крекингового направления процесса, сопровождающееся увеличением выхода газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- углеводородов до 61,4%. Рост температуры оказывает существенное влияние на выход C<sub>5</sub>+ соединений. Наблюдается снижение выхода парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> до 48,5%, изо-алканов до 14,6 %, олефинов до 0,6% и нефтяных углеводородов до 2,9%. Существенно повышается концентрация ароматических углеводородов – 33,9%.

Октановое число катализата, полученного в процессе гидропереработки гексана при 320°С и определенное по моторному методу равно 49,2. С ростом температуры до 400°С эта величина достигает 60,0. Соответствующие значения, полученные по исследовательскому методу, составляют 54,3 и 68,1.

При гидропереработке н-гексана на Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+60% ZSM (катализатор КГИ-1) с повышением температуры от 320 до 400°С степень его конверсии возрастает от 53,9 до 83,8% (таблица 2.). Выход C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- углеводородов растет от 65,0 до 71,5%, тогда как суммарное количество жидкофазной составляющей снижается от 35,0 до 28,5%.

Таблица 2 - Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-1

Основные показатели процесса	t, °С			
	320	350	380	400
Конверсия, %	53,9	46,4	44,5	83,8
Выход газовой фазы, %	65,0	59,5	63,0	71,5
Выход жидкой фазы, %	35,0	40,5	37,0	28,5
Состав жидкой фазы, %				
Парафины C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	57,2	63,9	55,1	23,8

Изо-алканы	18,1	20,7	23,0	42,4
Олефины	2,7	4,4	1,0	1,4
Ароматические углеводороды	19,0	8,0	17,6	29,2
Нафтеновые углеводороды	3,0	3,0	3,3	3,2
Октановое число по исследовательскому методу	65,1	56,3	56,9	75,8
Октановое число по моторному методу	59,6	52,2	53,9	67,3
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч <sup>-1</sup>				

В отличие от катализатора КГИ-5 изомеризирующая активность системы КГИ-1 растет при повышении температуры: в интервале 320 - 400° С выход жидкофазных продуктов изостроения увеличивается от 18,1 до 42,4%. Количество парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> меняется экстремально в зависимости от температуры, максимальный выход наблюдается при 350°С (63,9 %). Выход ароматических соединений снижается от 19,0 (320°С) до 8,0% (350°С) и повышается до 29,2 % при 400°С. Как и на катализаторе КГИ-5 выход олефинов и нафтеновых углеводородов невысок – 1,0 - 4,4 и 3,0-3,3 % соответственно. С ростом температуры октановое число по исследовательскому методу растет от 65,1 до 75,8, по моторному – от 59,6 до 67,3.

Метод, используемый при синтезе катализатора, оказывает существенное влияние на его физико-химические характеристики и, следовательно, на активность, селективность и др. при проведении каталитических процессов [8-11], в том числе, и при гидропереработке углеводородного сырья.

Проведено исследование процесса гидропревращений гексана на катализаторе Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30% ZSM, при приготовлении которого использован метод ступенчатой пропитки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+30% ZSM воднорастворимыми солями металлов ( катализатор КГИ-9).

Использование катализатора КГИ -9 в процессе гидропереработки гексана повышает его конверсию по сравнению с катализатором КГИ-5 (таблица 3). Так, максимальная конверсия н-гексана на КГИ-9 наблюдается при 400°С (70,0%), при этих условиях конверсия н-C<sub>6</sub> на катализаторе КГИ-5 составляет 56,4%.

Крекирующая активность катализатора КГИ-9 в интервале 350-400 °С выше, чем у КГИ-5: выход газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- углеводородов равен 57,4 -79,7 % и 49,4- 61,4% соответственно. С ростом температуры от 320 до 400°С на КГИ-9 гидроконверсия гексана в изоалканы практически не меняется 17,3-19,2 %. Однако значительно усиливаются процессы ароматизации гексана: количество ароматических углеводородов растет от 4,2 до 35,1%. В этих условиях октановое число по исследовательскому методу повышается от 54,8 до 83,2, по моторному – от 50,2 до 67,7.

Таблица 3- Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-9

Основные показатели процесса	t, °C			
	320	350	380	400
Конверсия, %	45,2	53,6	65,5	70,0
Выход газовой фазы, %	19,0	57,4	73,0	79,7
Выход жидкой фазы, %	81,0	42,6	27,0	20,3
Состав газовой фазы, %				
Парафины C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	77,1	78,1	79,1	91,3
Олефины C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	17,4	19,5	18,8	1,2
Изопарафины C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	5,5	2,4	2,1	7,5
Состав жидкой фазы, %				
Парафины	69,0	57,4	47,0	38,4
Изо-алканы	18,6	1,8	19,2	17,3
Олефины	5,8	5,5	0,7	2,2
Ароматические углеводороды	4,2	12,8	27,2	35,1
Нафтеновые углеводороды	2,4	4,5	6,1	7,1
Октановое число по исследовательскому методу	54,8	61,5	73,8	83,2
Октановое число по моторному методу	50,2	55,7	63,6	67,7
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч <sup>-1</sup>				

Таким образом, результаты, полученные при исследовании процесса гидропереработки гексана, показывают, что степень его конверсии и количественный состав образующихся продуктов различны и зависят как от состава, так и от метода приготовления катализаторов КГИ.

Максимальная конверсия гексана для всех катализаторов наблюдается при 400 °С. Количество превращенного гексана снижается в ряду:

$$\text{КГИ-1 (83,8\%)} > \text{КГИ-9 (70,0\%)} > \text{КГИ-5 (56,4\%)}$$

Весьма важным является выяснение активности катализаторов группы КГИ в реакциях гидроизомеризации и дегидроциклизации н-гексана в изо-алканы и ароматические углеводороды. Установлено, что в зависимости от состава катализатора

выход изо-алканов (400 °С) меняется в следующей последовательности:– КГИ-1 (42,4%) > КГИ-9 (17,3%) > КГИ-5 (14,6%); ароматических соединений –: КГИ-9 (35,1%) > КГИ-5 (33,9%) > КГИ-1 (29,2%).

Однако следует заметить, что в области более низких температур (320°С) имеет место иная зависимость выхода продуктов: изо-алканы – КГИ-5 (20,7%) > КГИ-9 (18,6%) ≈ КГИ-1 (18,1%); ароматические соединения – КГИ-1 (19,0%) > КГИ-5 (6,9%) > КГИ-9 (4,2%). Причем, в отличие от катализаторов КГИ-5 и КГИ -9, изомеризирующая активность системы КГИ-1 растет при варьировании температуры от 320 до 400 °С

Активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов связана со структурой поверхности, концентрацией и энергетическим состоянием активных центров, в том числе, кислотных.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что частицы на поверхности катализаторов КГИ являются высокодисперсными. В зависимости от природы металла-модификатора, количества вводимого цеолита и способа приготовления их размер колеблется от 2,0 до 10,0 -15,0 нм. Для всех катализаторов группы КГИ характерно внедрение металлов-модификаторов в структуру матрицы с образованием MoNiSi, MoSi, SiP, SiP, CoSi, CoSi<sub>2</sub>, MoPCo<sub>2</sub> Si, Co<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> Si<sub>4</sub> и др. Эти структуры могут работать как льюисовские кислотные центры.

Кислотно-основные характеристики катализаторов КГИ исследованы методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака.

Из данных, приведенных в таблице 4 , видно, что аммиак на поверхности катализатора КГИ-1, приготовленного методом совместной пропитки, в состав которого входят Ni, Mo, P, редкоземельный элемент (M) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM – композиция (соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZSM = 4:6), неоднороден и адсорбируется в трех формах. Слабоадсорбированный аммиак десорбируется с  $t_{max}=265^{\circ}C$ , более прочносвязанный - с  $t_{dec.}=470^{\circ}C$  и крепкосвязанный аммиак десорбируется при  $t_{max}=895^{\circ}C$ . Количество их равно 11,07; 10,11 и  $4,86 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора. Суммарное содержание кислотных центров равно  $26,07 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора.

Снижение содержания цеолита в составе катализатора КГИ-1 до 30% (катализатор КГИ-5) изменяет его кислотные характеристики (таблица 4). Максимум десорбции слабосвязанных форм аммиака смещается от 265 до 280°С и понижается их количество до  $8,57 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора. Максимум десорбции аммиака со средней энергией связи смещается в область более низких температур до 460°С, а количество его растет до –  $12,86 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора. Энергетические характеристики форм аммиака наиболее прочносвязанного с поверхностью практически не меняются ( $t_{max} = 890^{\circ}C$ ), однако содержание их несколько увеличивается –  $5,86 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора. Суммарная количество кислотных центров практически не отличается от наблюдаемой у катализатора КГИ-1.

Таблица 4 – Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>) катализаторов группы КГИ

Катали-затор	Количество десорбированного аммиака,			ΣNH <sub>3</sub> , ммоль 10 <sup>-4</sup> /г к-ра
	ммоль 10 <sup>-4</sup> /г к-ра			
	1	2	3	
КГИ-1	11,07 (265 °С)	10,11 (470 °С)	4,86 (895 °С)	26,07
КГИ-5	8,57 (280 °С)	12,86 (460 °С)	5,86 (890 °С)	27,29
КГИ-9	3,75 (220 °С) 9,82 (280 °С)	-	-	13,57

Ступенчатая пропитка резко изменяет кислотные характеристики катализатора: на поверхности КГИ-9 имеется только слабосвязанный аммиак с  $t_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$  ( $3,75 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора) и  $280^{\circ}\text{C}$  ( $9,82 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора). Более прочно хемосорбированный аммиак не обнаружен. Суммарное количество кислотных центров почти в 2 раза ниже, чем у приготовленного методом одновременной пропитки катализатора КГИ-5:  $13,57 \cdot 10^{-4}$  и  $27,29 \cdot 10^{-4}$  ммоль/г катализатора.

Необходимо отметить, что энергетические характеристики кислотных центров в цеолитсодержащих катализаторах существенно зависят от температуры процесса. Как показано в [12, 13] с ростом температуры меняется концентрация протонодонорных групп в цеолитах и соотношение концентраций брэнстедовских и льюсовских кислотных центров. Кроме того, в [13] установлено, что металлическая составляющая катализатора, в данном случае Ni-, Mo-, PЗЭ-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.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. –2000.-№9.-С.12-16.
- 2 Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов механизм их образование и разрушения // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 4, - С. 628-635.
- 3 Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 3. – С. 472-479.
- 4 Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972. – 299 с.
- 5 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1960.- 290 с.
- 6 Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский Б.В. О применении метода температурно-программированной десорбции к исследованию кислотных свойств высококремнистых цеолитов // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27, № 2.-С. 474-478.
- 7 Dondur V., Vesna R., Damjanovic L. Comparative study of active sites in zeolites by different probe molecules // J.Serbian Chem.Soc. - 2005. - V. 70, № 3 - P. 457-474.
- 8 Roussel M., n Norsic S. , Lemberon J.-L., Guisnet M., Cseri T. and Benazzi E. Hydrocracking of n-decane on a bifunctional sulfided NiW/silica –alumina catalyst: effect of the operating conditions // Appl.Catal.A: General. - 2005. - V. 279, № 1-2. - P. 53-58.
- 9 Лопаткин С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. Гидропревращения углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> на никельсодержащих цеолитах // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - № 6. - С. 32-38.
- 10 Латидус А.Л., Крылова А.Ю., Махмутова Е.Ю. Изомеризация газоконденсатных парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> на Pd-катализаторах // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 3. - С. 33-34.
- 11 Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. - М.: Химия, 1992. – 256 с.
- 12 Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Туктин Б. Превращения тетрадекана на La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZSM катализаторах // Нефтехимия. – 2010. - №2. – С.146-151.
- 13 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с

## REFERENCES



- 1 Konovalchik O.D., Melik- Ahnazarov T.H., Khavkin V.A. etc. *Refining and Petrochemicals* . -**2000**. - № 9.- P.12 -16 (in Russ.).
- 2 Chukin G.D., Serikov G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - Т. 40 , № 4, - S. 628-635 (in Russ.).
- 3 Lamberov A.A., Romanov R.G., AG Liakumovich G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - Т. 40 , № 3 . - S. 472-479 (in Russ.).
- 4 Schimmel H. *Technique of electron microscopy*. - Academic Press , 1972 . - 299 p (in Russ.).
- 5 Lukyanovich V.M. *Electron microscopy in the physical- chemical research*. - Moscow: Nauka , **1960** . - 290 . (in Russ.).
- 6 Yushchenko V. Zakharov A., Romanovsky B.V. *Kinetics and Catalysis* . - **1986** . - V. 27 , № 2.-S. 474-478 (in Russ.). .
- 7 Dondur V., Vesna R., Damjanovic L. *J.Serbian Chem.Soc.* - **2005** . - V. 70 , № 3 - P. 457-474 .
- 8 Roussel M., n Norsic S. , Lemberon J.-L., Guisnet M., Cseri T. and Benazzi E. *Appl.Catal.A: General*. - **2005** . - V. 279 , № 1-2. - P. 53-58 .
- 9 Lopatkin S.V., Stepanov V.G., Ione K.G. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2003** . - № 6. - S. 32-38 (in Russ.).
- 10 Lapidus A.L., Krylov A., Mahmutyanova E.J. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2002** . - № 3 . - S. 33-34 (in Russ.).
- 11 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Catalysts for the deep processing of oil*. - M.: Chemistry , **1992** . - 256 с. (in Russ.).
- 12 Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. Omarova A.A., Tuktin B. *Petrochemicals* . - **2010** . - № 2 . - P.146 -151 (in Russ.).
- 13 Ione K.G. *Multifunctional catalysis on zeolites* . - Novosibirsk : Nauka , **1982** . – 272 (in Russ.).

*Түктің Б., Шаповалова Л.Б, Жандаров Е, Шаповалов А.А.*

ГЕКСАНДЫ ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТИ БАР NI-MO-P-M\AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-  
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА  
СУТЕК ҚАТЫСЫНДА ӨНДЕУ

**Резюме**

Осы жұмыста гексанның гидрокрекинг үдерісінде жаңа Ni-Mo-P-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +ZSM- катализаторлардың (КГИ тобы) физика- химиялық және каталитикалық қасиетіне цеолит концентрациясының және дайындау әдісінің әсер етуін зерттеу нәтижелері келтірілген.

**Тірек сөздер:** катализаторлар, гидроқайта өңдеу, зерттеу.

*Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhandarov E., Shapovalov A.A.*

## HYDROPROCESSING OF HEXANE ON ZEOLIT CONTAINING NI-MO-P-M CATALYST

### Summary

In this paper we present data on the effect of concentration of zeolite and the method of preparation on the physico-chemical and catalytic properties of new

Ni-Mo-R-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZSM-catalysts during the hydrocracking of hexane.

**Keywords:** catalysts, hydroprocessing, research.

*Поступила 5.09.2013 г.*