

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА И ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕОЛИТА ZSM-5 В Н-ФОРМЕ

© 2022 г. Л. Л. Коробицына¹, О. С. Травкина², Л. М. Величкина^{1,*},
А. В. Восмериков¹, Б. И. Кутепов²

¹ Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), г. Томск, 634055 Россия

² Уфимский федеральный исследовательский центр. Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК УФИЦ РАН),
г. Уфа, Республика Башкортостан, 450075 Россия

*E-mail: mps@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 23 марта 2020 г.

После доработки 1 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 марта 2022 г.

Впервые проведено сравнительное исследование каталитических свойств образцов гранулированного цеолита ZSM-5 в Н-форме со связующим материалом (не менее 20 мас. %) и гранулированного цеолита высокой степени кристалличности (не менее 95 мас. %) с иерархической пористой структурой в процессах превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции в высокооктановые компоненты моторных топлив. Гранулированные цеолиты, полученные различными способами, отличаются содержанием цеолитной фазы, концентрацией кислотных центров и характеристиками пористой структуры. Показано влияние кислотных и структурных характеристик образцов цеолитов на их активность, молекулярно-ситовую селективность и стабильность в указанных выше каталитических процессах. Установлено, что гранулированный цеолит с иерархической пористой структурой по своим каталитическим свойствам превосходит цеолит со связующим веществом, приготовленный по традиционной технологии. В процессе конверсии метанола он показал более длительный срок службы, а в процессе облагораживания прямогонного бензина – что получение катализаторов с требуемыми характеристиками возможно при более низкой температуре реакции.

Ключевые слова: цеолитсодержащие катализаторы, цеолит ZSM-5, иерархическая структура, конверсия метанола, превращение прямогонного бензина

DOI: 10.31857/S002824212203008X, **EDN:** IEMMNM

Увеличение спроса на моторные топлива, уже сточение предъявляемых к ним требований, а также вовлечение в процесс переработки сырья различного состава требуют новых подходов к синтезу цеолитсодержащих катализаторов, используемых для их производства.

Использование цеолитных катализаторов для получения из метанола углеводородов (УВ), входящих в состав автомобильных бензинов, имеет теоретическое и прикладное значение [1–8]. Процесс получения синтетического бензина из метанола –

MTG-процесс (methanol-to-gasoline), открытый в 1970-е гг. фирмой «ExxonMobil» (США), в настоящее время реализован в промышленных масштабах на заводах в Новой Зеландии и Китае.

Другим направлением получения высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах является переработка низкооктановых прямогонных бензиновых фракций [9–17]. Технология основана на способности цеолитов группы пентасилов превращать низкооктановые УВ бензиновых фракций, главным образом, *n*-алканы, в арены и УВ изо-

строения, что роднит эти технологии с процессом классического риформинга. Но в отличие от него, переработка прямогонных бензиновых фракций на цеолитных катализаторах, как правило, не содержащих благородных металлов, не требует глубокой предварительной очистки сырья от примесей серы и воды и обязательного присутствия в зоне реакции водородсодержащего газа, что упрощает технологическую схему процесса. Кроме этого, переработке на цеолитных катализаторах может подвергаться сырье более широкого фракционного состава, чем в случае риформинга.

Высокая эффективность каталитического действия цеолитных контактов в рассматриваемых процессах обусловлена системой полостей молекулярных размеров, пронизывающих цеолитные кристаллы и создающих возможность для избирательного превращения молекул субстратов, отличающихся геометрическими размерами, за счет молекулярно-ситового эффекта. Для молекул достаточно малых размеров значительная часть атомов цеолитного каркаса доступна для взаимодействия, что обеспечивает высокую концентрацию центров каталитического превращения молекул субстрата в единице объема или веса катализатора.

Цеолиты обычно синтезируют в виде высокодисперсных порошков, а применяют в гранулах со связующим материалом (чаще всего псевдобемитом). Гранулы представляют собой механическую смесь кристаллов цеолита и оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Введение в гранулы до 30 мас. % оксида алюминия снижает на ту же величину содержание в них цеолитной фазы, однако при этом микропористая структура цеолитной фазы сохраняется. В то же время в работах [18, 19] впервые описаны способы синтеза гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности (не менее 92 мас. %) с иерархической пористой структурой, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов, в том числе и цеолита ZSM-5. Гранулированные цеолиты с иерархической пористой структурой отличаются от гранулированных цеолитов со связующим материалом по своим физико-химическим свойствам. Поэтому представляло интерес впервые сравнить каталитические свойства гранулированных цеолитных систем на основе цеолита ZSM-5 в H-форме, приготовленных различными способами, в процессах конверсии метанола и об-

лагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образца гранулированного катализатора со связующим веществом применяли порошкообразный цеолит ZSM-5 в H-форме (образец K1), синтезированный в ИХН СО РАН (г. Томск), характеристики которого приведены в табл. 1. Его смешивали с псевдобемитом (содержит 30% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пересчете на абсолютно сухое вещество), добавляя водный раствор азотной кислоты из расчета 0.2–0.5 г на 10 г цеолита. Полученную однородную пластичную массу формовали на шнековом экструдере в гранулы диаметром 1.6 ± 0.1 мм и длиной $(4-6) \pm 0.2$ мм, затем сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и при 100°C 8 ч, далее прокаливали при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ 6–8 ч, получая образец K2. Был использован псевдобемит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (Россия) с удельной поверхностью $241 \text{ м}^2/\text{г}$, содержанием Na_2O 0.05% по массе, потери при прокаливании (ППП) 30.21%, с размерами кристаллов 40–50 нм.

Гранулированный цеолит ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой готовили смешением порошкообразного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$. Последний предварительно получали осаждением из раствора силиката натрия раствором сернокислого алюминия, увлажняя полученную смесь добавлением воды. Гранулы формовали диаметром 1.6 ± 0.1 мм и длиной $(4-6) \pm 0.2$ мм с последующей их термообработкой при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией при $150-160^\circ\text{C}$ в растворе силиката натрия в течение 48 ч. H-Форму катализатора (остаточное содержание Na_2O составляло 0.02%) готовили ионным обменом катионов Na^+ на катионы NH_4^+ и термообработкой при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 6–8 ч (образец K3).

Химический состав исследуемых образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 800HS фирмы «Shimadzu».

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов проводили на диф-

рактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 6° до 51° с шагом $1^\circ/\text{мин}$, время накопления в точке 2 с. Обработку рентгенограмм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2. Относительную степень кристаллическости рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

ИК-спектры цеолитов получали на ИК-Фурье спектрометре с Раман модулем TermoElectron «Nicolet 5700» (США) в области $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН).

Равновесные адсорбционные емкости образцов по парам бензола и воды, объем пор определяли эксикаторным методом.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество.

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали при 350°C 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитывали по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенды), общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$, объем микропор в присутствии мезопор – t -методом де Бура и Липпенса. Общий объем пор определяли по водопоглощению. Исследование объемной прочности на раздавливание гранулированных катализаторов К2 и К3 осуществляли методом Bulk Crushing Strength (SHELL method SMS-1471).

Процесс конверсии метанола изучали на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (объем катализатора 5 см^3) при $390\pm 1^\circ\text{C}$, атмосферном давлении и объемной скорости подачи метанола 1 ч^{-1} . Продолжительность одного опыта в процессе конверсии метанола составляла 48 ч. Срок службы катализаторов в процессе конверсии

метанола определяли экспресс-методом, основанном на перемещении максимума теплового фронта реакции по слою катализатора. Температурный фронт регистрировали с помощью автоматизированной системы, обеспечивающей линейное перемещение по слою катализатора железоконстантановой термопары диаметром 1 мм.

Исследование каталитических свойств образцов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур $300\text{--}420^\circ\text{C}$ с шагом 20°C , при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч^{-1} и атмосферном давлении. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 5 см^3 , размер его гранул был $0.5\text{--}1.0\text{ мм}$. Отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через один час работы катализатора при каждой температуре процесса. Для испытаний использовали прямогонную бензиновую фракцию с температурой начала кипения (н.к.) 37°C ; 10% фракции отгоняется при 49°C , 50 % – при 87°C , 90 % – при 117°C ; температура конца кипения (к.к.) 170°C . Структурно-групповой химический состав фракции, мас. %: *n*-алканы – 38.1, изоалканы – 26.8, ароматические углеводороды – 9.3, циклоалканы – 25.8.

Октановое число прямогонного бензина, определенное расчетным методом на основе хроматографических данных, составляло 68 пунктов.

Состав продуктов превращения метанола и прямогонной бензиновой фракции нефти анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку (BP-1 PONA, $100\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$), а для определения состава газовой фазы – капиллярную (GS-Gas-Pro, $60\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$) и набивную (Carbosieve S-II, $4\text{ м} \times 2\text{ мм}$) колонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты исследования физико-химических свойств полученных цеолитных катализаторов.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что для гранулированных образцов К2 и К3 повышаются адсорбционные емкости по парам воды и бен-

Таблица 1. Физико-химические свойства цеолитных катализаторов

Образец	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Степень кристалличности, отн. %	Содержание цеолитной фазы, %	Равновесные адсорбционные емкости ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам ^a	
				H_2O	C_6H_6
K1	30	95	95	0.15	0.20
K2	–	90	70	0.25	0.29
K3	24	95	95	0.18	0.22

^a $T = 25^\circ\text{C}$, $P/P_s = 0.7-0.8$.

зола за счет увеличения объема пор по сравнению с порошкообразным цеолитом K1, что важно при их использовании в качестве катализаторов нефтехимических процессов.

На рис. 1 приведены рентгенограммы аморфного и кристаллических цеолитов.

На рентгенограммах, представленных на рис. 1, набор характеристических полос для образцов K1, K2, K3 соответствует типу цеолита ZSM-5 [20], а аморфный алюмосиликат представляет собой рентгеноаморфный продукт. Наибольшая интенсивность пиков отмечена для порошкообразного цеолита K1. Гранулированные образцы K2 и K3 имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам K1, но интенсивность их дифракционных полос в области $2\theta = 23^\circ-25^\circ$, особенно для образца со связующим K2, уменьшается, что свидетельствует о снижении степени их кристалличности. По данным

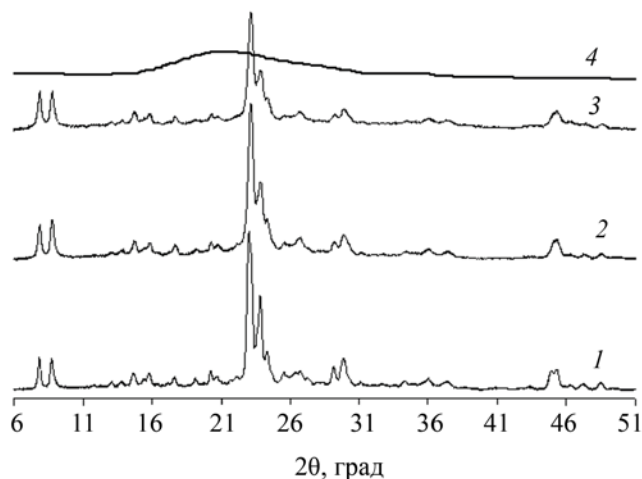


Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых цеолитов: 1 – K3, 2 – K1, 3 – K2, 4 – аморфный алюмосиликат.

РФА степени кристалличности образцов порошкообразного цеолита ZSM-5 (K1) и гранулированного K3 составляют 95 отн. %, содержание в них цеолитной фазы тоже 95 %. В образце K2 степень кристалличности – 90 отн. %, а содержание цеолитной фазы соответствует 70%; остальное приходится на оксид алюминия.

На рис. 2 приведены ИК-спектры порошкообразного и гранулированных цеолитных образцов.

Установлено, что все образцы имеют полосы поглощения, характерные для цеолитов со структурой ZSM-5 [21]. Метод ИК-спектроскопии позволяет также определить кристалличность цеолита по соотношению оптических плотностей в максимумах полос поглощения 550 и 450 см^{-1} . Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты, полученные с помощью метода PCA, о снижении содержания цеолитной фазы в образце K2, содер-

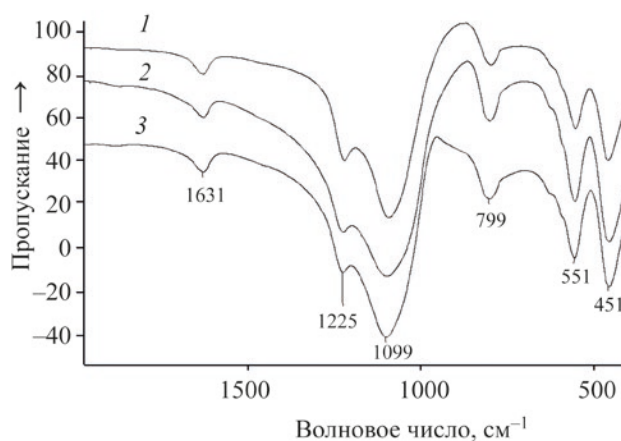


Рис. 2. ИК-Спектры цеолитных катализаторов: 1 – K3, 2 – K1, 3 – K2.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов

Образец	$S_{уд.}^a$, м ² /г	$V_{микро}^b$, см ³ /г	$V_{мезо}^в$, см ³ /г	$V_{макро}^г$, см ³ /г	$V_{\Sigma}^д$, см ³ /г
К1	285	0.11	0.02	0	0.13
К2	345	0.08	0.22	0.33	0.63
К3	295	0.12	0.19	0.31	0.62

^a – площадь удельной поверхности; ^b – объем микропор; ^в – объем мезо-пор; ^г – объем макропор; ^д – общий объем. Интервалы размеров микро-, мезо- и макропор составляют 0.5–0.6 нм; 2–10 нм; 50–1000 нм, соответственно.

Таблица 3. Кислотные свойства и объемная прочность на раздавливание катализаторов

Образец	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г			объемная прочность на раздавливание, МПа
	слабые кислотные центры ^a	сильные кислотные центры ^б	суммарное количество кислотных центров	
К1	369	319	688	–
К2	318	176	494	1.29
К3	421	307	728	1.68

^a – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100–350°C, мкмоль/г; ^б – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350–550°C, мкмоль/г.

жащего 30% оксида алюминия, по сравнению с порошкообразным цеолитом К1 и гранулированным образцом К3.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов.

Наибольшую удельную поверхность имеет катализатор К2, он также характеризуется максимальным объемом мезо- и макропор. В то же время можно отметить, что объем его мезо- и макропор не сильно превышает соответствующие характеристики другого гранулированного образца – К3. Наименьшую удельную поверхность и общий объем пор имеет образец К1. Таким образом, гранулирование и добавление связующего вещества к цеолиту ZSM-5 способствуют увеличению площади удельной поверхности, объема мезо- и макропор, что, в свою очередь, при использовании гранулированных образцов в каталитических процессах должно приводить к образованию более разветвленных молекул углеводородов.

Несмотря на то, что объем мезо- и макропор в образцах К2 и К3 отличаются незначительно, они формируются по-разному. В образце К2 пористая структура состоит из микропор цеолита, небольшого количества микро- и мезопор γ -Al₂O₃, а также мезо- и макропор, образующимися между кристал-

лами цеолита и γ -Al₂O₃. Пористая структура гранулированного цеолита высокой степени кристалличности характеризуется микропорами отдельных кристаллов цеолита, а также мезо- и макропорами образующимися между сростками кристаллов цеолита различной дисперсности.

В табл. 3 приведены результаты исследования кислотных свойств цеолитных катализаторов и их механической прочности на раздавливание.

Максимальное количество сильных кислотных центров содержит порошкообразный образец К1. При добавлении к нему 30% связующего вещества (образец К2) кислотность катализатора существенно снижается. Образец К3 имеет наибольшее суммарное количество кислотных центров, главным образом, за счет большего числа слабокислотных центров. Таким образом, анализ кислотных свойств исследуемых образцов позволяет предположить, что наибольшую активность в процессах переработки метанола (100%-ная конверсия) и прямогонной бензиновой фракции нефти должен проявлять катализатор К3.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик гранулированных катализаторов является прочность их гранул, данные по которой также приведены в табл. 3. Видно, что образец К2, кото-

Таблица 4. Состав продуктов конверсии метанола на цеолитных катализаторах, мас. %

Продукты	Образцы									
	K2	K3	K2	K3	K2	K3	K2	K3	K2	K3
	<i>n</i> -алканы		изоалканы		арены		циклоалканы		алкены	
C ₃	0.1	1.3	–	–	–	–	–	–	–	–
C ₄	0.4	1.2	0.8	2.6	–	–	–	–	0.1	–
C ₅	0.4	0.3	2.4	2.9	–	–	0.2	0.1	0.1	0.1
C ₆	0.1	–	3.1	1.5	4.1	5.8	0.4	0.1	0.1	0.1
C ₇	–	–	0.2	–	24.4	28.5	–	–	0.4	0.1
C ₈	–	–	0.2	–	35.3	32.9	–	–	–	–
C ₉	–	–	–	–	14.8	11.9	–	–	–	–
C ₁₀	–	–	–	–	7.1	6.2	–	–	–	–
C ₁₁	–	–	1.1	–	1.6	2.2	–	–	–	–
C ₁₂	–	–	0.4	–	2.1	2.2	–	–	–	–
Итого	1.0	2.8	8.2	7.0	89.4	89.7	0.6	0.2	0.8	0.3

рый представляет собой механическую смесь кристаллов, характеризуется меньшей прочностью на раздавливание, чем образец К3, гранулы которого представляют единые сростки кристаллов.

В табл. 4 приведены результаты анализа жидкой фазы продуктов конверсии метанола, полученных за первые 4 ч работы катализаторов К2 и К3.

Выход жидкой углеводородной фазы для обоих катализаторов одинаков и составляет порядка 35.0% (остальное приходится на газы и воду). Катализатор К3 характеризуется более высоким образованием бензола (5.8%) по сравнению с катализатором К2 (4.1%), содержание дурола в жидких продуктах реакции составляет менее 1%. Анализ образующейся в ходе реакции воды показал отсутствие метанола, что указывает на полное его превращение в углеводороды. Диметилловый эфир также не был обнаружен в газообразных и жидких продуктах реакции за данный промежуток времени работы катализаторов.

Видно, что основными компонентами в жидкой фазе являются ароматические углеводороды и изоалканы. Кроме того, в составе жидких продуктов в незначительном количестве содержатся растворенные газы C₃–C₄. В составе жидких продуктов, полученных на катализаторах в процессе конверсии метанола, наблюдаются незначительные различия в содержании индивидуальных УВ и в соотношении количества алифатических и ароматических УВ.

Так, состав продуктов, полученных на гранулированном катализаторе К3, характеризуется более высоким содержанием ароматических соединений и растворенных C₃–C₄ углеводородов по сравнению с продуктами, образующимися на катализаторе К2. Кроме того, в составе продуктов, полученных на катализаторе К3, содержится меньше изопарафинов – 7%, тогда как их содержание в продуктах конверсии метанола на катализаторе К2 составляет 8.2%, соответственно. Содержание нафтенных и олефиновых в катализаторах, полученных на исследуемых катализаторах невысокое и не превышает 0.8%. Такое различие в распределении продуктов превращения метанола на катализаторах обусловлено их разной кислотностью и пористостью. В составе газообразных продуктов превращения метанола, полученных на исследуемых катализаторах, преобладают пропан, бутан и изобутан.

Рассчитанные из данных хроматографического анализа октановые числа (по исследовательскому методу) бензиновых фракций, полученных в процессе конверсии метанола на катализаторах К2 и К3, близки по своим значениям и составляют соответственно 106 и 105 пунктов.

Исследования времени стабильной работы в одном реакционном цикле гранулированных катализаторов К2 и К3 показали, что образец К3 обладает несколько более высокой продолжительностью стабильной работы по сравнению с катализатором

Таблица 5. Влияние температуры процесса на состав газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах

Продукты, мас. %	Температура процесса, °С						
	300	320	340	360	380	400	420
Катализатор К2							
Газообразные продукты							
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	62.7	63.4	64.0	64.4	65.6	68.1	71.3
Изоалканы C ₄ -C ₅	30.8	30.3	29.8	29.5	29.3	26.3	23.4
Алкены C ₂ -C ₄	6.5	6.3	6.2	6.1	5.1	5.6	5.3
Жидкие продукты							
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	22.3	22.1	21.4	18.2	17.6	14.4	11.6
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	33.0	32.9	32.5	32.0	31.1	30.2	28.0
Арены C ₆ -C ₁₂ , в т.ч. бензол	16.2	16.8	18.3	24.8	27.1	33.6	40.5
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	26.5	26.2	25.9	23.1	22.3	20.0	18.2
Алкены C ₄ -C ₁₀	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.7
Выход катализата, %	89.0	87.0	83.0	78.0	74.0	65.0	61.0
Октановое число	82.0	83.0	84.0	86.0	87.0	90.0	93.0
Катализатор К3							
Газообразные продукты							
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	65.0	65.3	65.9	67.2	68.3	71.8	73.1
Изоалканы C ₄ -C ₅	29.7	29.5	29.3	29.1	28.2	25.1	23.6
Алкены C ₂ -C ₄	5.3	5.2	4.8	3.7	3.5	3.1	3.3
Жидкие продукты							
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	22.0	21.8	19.9	17.1	13.7	9.3	6.7
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	31.8	31.8	31.4	31.2	29.0	27.2	27.2
Арены C ₆ -C ₁₂ , в т.ч. бензол	16.1	17.0	20.5	27.5	36.2	44.2	49.5
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	27.9	27.3	26.2	22.6	19.5	17.7	15.1
Алкены C ₄ -C ₁₀	2.2	2.1	2.0	1.6	1.6	1.6	1.5
Выход катализата, %	88.0	87.0	79.0	73.0	65.0	52.0	49.0
Октановое число	81.0	82.0	84.0	89.0	92.0	95.0	97.0

К2, для которых она составляла 215 и 200 ч, соответственно.

В табл. 5 показаны данные по влиянию температуры процесса на состав и выход продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах.

В образующихся газообразных продуктах преобладают *n*-алканы, большинство из которых представлено пропаном, далее по убыванию следует бутан. В незначительных количествах присутствуют метан, этан и пентан. Довольно высока концентрация изоалканов, представленных изобутаном, и

в меньшей степени, изопентаном. Основная доля алкенов приходится на пропилен, суммарное содержание этилена и бутенов составляет менее 1%. Таким образом, образующиеся газообразные продукты содержат, в основном, пропан-бутановую фракцию и могут быть в дальнейшем с участием цеолитсодержащих катализаторов эффективно переработаны как в виде отдельной газовой фазы, так и путем добавления к прямогонным бензинам [22] в практически важные продукты.

Сравнительный анализ газообразных продуктов, полученных на исследуемых катализаторах,

показал, что с повышением температуры процесса доля *n*-алканов увеличивается с одновременным уменьшением концентрации изоалканов и алкенов, что, вероятно, связано с увеличением скорости реакций крекинга.

В полученных катализатах присутствуют представители всех классов углеводородов, температура реакции оказывает значительное влияние на их концентрацию. Повышение температуры способствует увеличению ароматизирующей активности цеолитных катализаторов, особенно образца К3, характеризующегося повышенной кислотностью, при этом доля остальных углеводородов снижается. При температурах 300–380°C в полученных бензинах больше всего содержится изоалканов, а при 400–420°C преобладают ароматические углеводороды.

Для катализаторов характерен молекулярно-ситовый эффект, который проявляется в избирательной сорбции и преобразовании углеводородов различных классов. Так, наиболее селективно происходит превращение низкооктановых *n*-алканов прямогонной бензиновой фракции нефти. Их концентрация значительно уменьшается и наиболее это заметно для образца К3: от 1.7 раза при 300°C до 5.7 раза при 420°C. При этом такие высокооктановые компоненты, как изо- и циклоалканы, претерпевают гораздо меньшие превращения. Количество изоалканов в катализатах во всем изученном температурном интервале превышает их концентрацию в прямогонном бензине. Еще одним положительным проявлением молекулярно-ситового эффекта исследуемых катализаторов является молекулярно-массовое распределение продуктов реакции. Стерические ограничения, создаваемые системой пор цеолитов, не позволяют образовываться крупным молекулам – предшественникам коксовых отложений, их диффузия затруднена. Так, распределение углеводородов различных классов имеет следующий вид (приведены углеводороды с числом атомов углерода в молекуле, содержание которых составляет более 1%): *n*-алканы $C_5 > C_6 > C_4 > C_7 > C_8$, изоалканы $C_6 > C_5 > C_7 > C_8 > C_9 > C_4 > C_{10}$, арены $C_8 > C_9 > C_7 > C_{10}$, циклоалканы $C_7 > C_8 > C_6 > C_9$.

При начальной температуре реакции 300°C величины выхода образующихся бензинов и их октановые числа сопоставимы для всех изученных

катализаторов. Повышение температуры процесса приводит к существенному изменению этих характеристик. В результате увеличения скорости реакций крекинга снижается выход жидких продуктов, а их октановые числа растут из-за повышения в составе концентрации ароматических углеводородов. При 420°C максимальное количество продукта (61%) с октановым числом 93 образуется на образце К2, который, имея наименьшую кислотность, в меньшей степени проявляет активность в крекинге, а наименьшее количество бензина (49%) с максимальным октановым числом (97 пунктов) образуется на катализаторе К3, который характеризуется повышенной кислотностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые показано, что катализатор, представляющий собой гранулированный цеолит ZSM-5 в Н-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (К3), более эффективен, чем гранулированный катализатор цеолит ZSM-5 в Н-форме со связующим материалом, приготовленный по традиционной технологии (К2), в процессах конверсии метанола в углеводороды бензинового интервала кипения и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

В процессе конверсии метанола при одинаковых величинах октановых чисел (106 пунктов для К2 и 105 пунктов для К3) срок службы катализатора К3 (215 ч) превысил срок службы образца К2 (200 ч). Синтезированный катализатор К3 при получении продуктов превращения прямогонного бензина обеспечил при выходе 79 % октановое число 84 пункта при температуре 340°C, что на 20°C ниже, чем для катализатора К2 при получении продукта с близкими показателями (выход бензина 78%, октановое число 86 пунктов). Из-за более высокой ароматизирующей активности образца К3 по сравнению с катализатором К2 в процессе облагораживания прямогонного бензина при его использовании для получения товарных автобензинов, удовлетворяющих требованиям отечественных стандартов, необходимо поддерживать температурный интервал 340–360°C, в то время как на образце К2 возможно повышение температуры процесса до 400°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (тема FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коробицына Людмила Леонидовна, к.х.н., доцент, с.н.с. Лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. WoS ResearcherID: J-9350-2018. Scopus AuthorID: 6602494585. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1679-483X>

Травкина Ольга Сергеевна, к.х.н., н.с. Лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. WoS ResearcherID: G-8785-2013. Scopus AuthorID: 16242607100. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2521-1651>

Величкина Людмила Михайловна, к.х.н., доцент, с.н.с. Лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. WoS ResearcherID: K-1570-2018. Scopus AuthorID: 7801526083. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3137-3796>

Восмериков Александр Владимирович, д.х.н., проф., директор ин-та, зав. Лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН. Scopus AuthorID: 6603328482. WoS ResearcherID: J-8759-2018. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7569-0902>

Кутепов Борис Иванович, д.х.н., проф., зав. Лаб. приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. WoS ResearcherID: S-6600-2016. Scopus AuthorID: 6602105630. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мортиков Е.С., Кунашев Л.Х., Карпов С.А., Брыкин М.А.* Получение высокооктановых компонентов бензина из метанола на цеолитных катализаторах // Химическая технология. 2008. Т. 9. № 12. С. 628–631.
2. *Kim J., Choi M., Ryoo R.* Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process // Journal of Catalysis. 2010. V. 269. № 1. P. 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.009>
3. *Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P.* Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity // Angewandte Chemie International Edition. 2012. V. 51. P. 2–24. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>
4. *Потанин Д.А., Еришов М.А., Емельянов В.Е., Канустин В.М.* Опыт и перспективы использования метанола при производстве автомобильных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 10. С. 3–5.
5. *Wan Z., Wu W., Li G.K., Wang C., Yang H., Zhang D.* Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the performance of nanocrystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline conversion // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 523. P. 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.032>
6. *Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* Катализаторы получения жидких углеводородов из метанола и диметилового эфира: обзор // Катализ в промышленности. 2018. № 6. С. 20–32. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-6-20-32>
7. *Zhao J., Wang Y., Sun C., Zhao A., Wang C., Zhang X., Wang Z., Zhao T., Liu W., Lu J., Wu S.* Synthesis of Hierarchical ZSM-5 aggregates by an alkali-treated seeds method with cetyltrimethylammonium bromide for the methanol to gasoline reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. V. 128. № 2. P. 1079–1096. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01671-0>
8. *Kianfar E., Hajimirzaee S., Mousavian S., Mehr A.S.* Zeolite-based catalysts for methanol to gasoline process: A review // Microchemical J. 2020. V. 156. P. 104822–104830. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104822>
9. *Madon R.J.* Role of ZSM-5 and ultrastable Y zeolites for increasing gasoline octane number // J. of Catalysis. 1991. V. 129. № 1. P. 275–287.
10. *Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г., Коденев Е.Г., Яруллин М.Р., Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г.* Новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения высококачественных моторных топлив из средних нефтяных дистиллятов и газовых конденсатов – БИМТ // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 60–66.
11. *Степанов В.Г., Ионе К.Г.* Производство моторных топлив на заводах малой и средней мощности с применением нового каталитического процесса «Цеоформинг» // Катализ в промышленности. 2003. № 2. С. 49–59.

12. *Weyda H., Köhler E.* Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture // *Catalysis Today*. 2003. V. 81. № 1. P. 51–55. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00101-9)
13. *Rahman N.A., Yusup S.* Gas condensate conversion into high octane gasoline // *J. of Engineering and Applied Sciences*. 2017. V. 12. № Specia. P. 5624-5629.
14. *Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмерилов А.В.* Влияние природы и количества связующих веществ на активность катализатора Ni/ZSM-5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2017. Т. 25. № 5. С. 489–497. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170503>
15. *Каримова А.Р., Давлетишин А.Р., Хамзин Ю.А., Имашева М.У.* Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов // *Башкирский химический журн.* 2018. Т. 25. № 4. С. 110–115. <https://doi.org/10.17122/bcj-2018-4-110-115>
16. *Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Popok E., Kirgina M., Simakov D.* Production of gasoline using stable gas condensate and zeoforming process products as blending components // *Energy&Fuels*. 2019. V. 33. № 5. P. 4202–4210. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00591>
17. *Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.* Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // *Нефтегазовое дело*. 2019. № 4. С. 155–172. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2019-4-155-172>
18. *Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I.* Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // *RSC Advances*. 2017. V. 7. № 52. P. 32581–32590. <https://doi.org/10.1039/C7RA04742H>
19. *Travkina O.S., Agliullin M.R., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., Narender N., Kutepov B.I.* New method of synthesis of hierarchical mordenite of high crystallinity and its application in hydroisomerization of benzene-*n*-heptane mixture // *J. of Porous Materials*. 2019. V. 26. № 4. P. 995–1004. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0694-0>
20. *Treacy M.M.J., Higgins J.B.* Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier. 2007. 485 p.
21. *Shukla D.B., Pandya V.P.* Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *J. of Chemical Technology and Biotechnology*. 1989. V. 44. P. 147–154. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440206>
22. *Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В.* Исследование процесса совместного превращения пропан-бутановой фракции и *n*-гептана на модифицированных цеолитах // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180202>