

**ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ
НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
Co(Ni) (ZSM-5, MOR, Al₂O₃)/SO₄²⁻/ZrO₂**

© С. И. Абасов¹, С. Б. Агаева¹, Д. Б. Тагиев², М. Т. Мамедова^{1*}, Р. Р. Зарбалиев¹,
А. А. Искендерова¹, А. А. Иманова¹, Е. С. Исаева¹, Ф. М. Насирова¹

¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Az1025, Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30

² Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

* E-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2019 г.

После доработки 14 мая 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Показаны результаты исследования совместного превращения пропан-бутановой фракции газообразных C₃–C₄ алканов и прямогонного бензина путем их вовлечения в совместный изомеризационно-диспропорционный процесс переработки на композиционных каталитических системах состава Me/H–N–SO₄²⁻/ZrO₂, где N — цеолит MOR, MFI или Al₂O₃. Превращение смеси изучено при атмосферном давлении в интервале 160–240°C. Установлено, что катализатор состава 0.4Co/HZSM-5/SO₄²⁻(2.0)–ZrO₂ при 180°C позволяет вовлечь в изомеризационно-диспропорционный процесс переработки прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции 1:1 (мас.) до 63.5% газообразных алканов C₄ и повысить содержание алканов C₅–C₆ в катализате на 21.4%, а изомерных составляющих C₅–C₆ алканов до 88.8%. Изучено влияние водорода на превращение C₄ и C₈₊ компонентов смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции в соотношении 1:1 (мас.) и найдено, что повышение отношения H₂/углеводород от 2 до 4 приводит к росту конверсии C₄ алканов с 63.5 до 90%. Установлена возможность увеличения сырьевого ресурса алканов C₅–C₆ с повышенным содержанием высокооктановых изокомпонентов по упрощенной технологии совместной переработки пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина.

Ключевые слова: прямогонный бензин; изомеризация; н-бутан; ароматические углеводороды; цеолит; сульфатированный диоксид циркония

DOI: 10.31857/S0044461821070136

Производство высокооктановых бензинов, в которых ароматические компоненты должны быть заменены на разветвленные алканы с близкими октановыми характеристиками, является одной из актуальных задач, стоящих перед нефтепереработкой и нефтехимией.

Изомерные C₅–C₆ алканы, характеризующиеся высокими октановыми числами (около 100), наиболее перспективны для подобного замещения. Сырьевыми источниками для получения этих алканов служат легкие фракции прямогонных бензинов и газовый

бензин, отделяемый из сопутствующего газа, условия гидроизомеризации нормальных C_5 – C_6 и слабозветвленных C_6 алканов различны. Технологические схемы изомеризационной переработки нормальных C_5 – C_6 алканов достаточно сложны из-за необходимости проведения дополнительных стадий рецикла нормального C_5 и низкооктановых C_6 (процесс Ipsorb и Hexorb [1, 2]), а также из-за необходимости ограничения в сырье примесей C_7 парафинов, дезактивирующих используемые катализаторы. Тем не менее процесс изомеризации более рентабелен по сравнению с другими процессами производства высокооктановых компонентов бензинов [1], однако ограниченное содержание C_5 – C_6 парафинов в нефтяном сырье препятствует широкому производству этих высокооктановых изомеров.

Одним из эффективных промышленных катализаторов скелетной изомеризации C_5 – C_6 алканов является анион(сульфат)модифицированный диоксид циркония, активирующий этот процесс при пониженных температурах [2]. Согласно имеющимся данным, превращения этих алканов могут протекать через образование как мономолекулярных, так и бимолекулярных интермедиатов. Диспропорционирование последних приводит к образованию продуктов, которыми могут быть парафины с измененной длиной углеродной цепи по сравнению с исходной молекулой [3–5]. Образование высокомолекулярного интермедиата и продуктов его диспропорционирования, очевидно, оказывает отрицательное воздействие на отмеченный выше промышленный процесс, представляющий по сути изомеризацию индивидуальных n - C_5 , n - C_6 или метилпентанов. Использование в качестве катализатора сульфатированного диоксида циркония, промотированного гидрирующим элементом платиной, и проведение изомеризации C_5 – C_6 алканов в реакционной среде с высоким давлением водорода [2], вероятно, блокирует образование бимолекулярных интермедиатов и тем самым повышает селективность и стабильность функционирования катализатора. Следует отметить, что гидропревращение парафинов, близких по массам к бимолекулярным интермедиатам, на $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$ при 120–150°C протекает с образованием насыщенных C_5 – C_6 углеводородов. При температурах, превышающих 200°C, основными продуктами гидропревращения C_{6+} алканов с участием этих катализаторов являются в основном газообразные алканы C_4 [6, 7]. Таким образом, промотирование гидрирующим элементом (Pt) придает анионмодифицированному диоксиду циркония дополнительно C – C -расщепляющее (гидрогенолизирующее) свойство. Этим свойством (гидрокрекинг) обладают высококислотные цеолиты,

модифицированные дегидрогидрирующими элементами (Pt и др.). Цеолитные катализаторы проявляют активность в изомеризации нормальных C_4 – C_6 алканов, но при более высоких температурах [4]. Поэтому можно предположить, что композиционные катализаторы, компонентами которых могут быть М/Н-цеолит (где М — дегидрогидрирующий элемент VIII группы) и модифицированный сульфат-ионами диоксид циркония (SZ), также должны обладать высокой активностью в превращении C_4 – C_6 алканов.

Вместе с тем проведенные нами исследования по превращению индивидуальных C_6 – C_7 n -парафинов и их смесей с газообразными алканами в среде водорода при пониженных температурах (140–200°C) и атмосферном давлении на композиционных катализаторах, компонентами которых являются Н- или М/Н-цеолит (М — Ni или Co) и анионмодифицированный (SO_4^{2-} или WO_4^{2-}) диоксид циркония, показали высокую активность этих контактов в изомеризационно-диспропорционном превращении отмеченных смесей [8, 9]. Эти каталитические системы оказались активными и в одностадийной гидроизомеризации легкой фракции прямогонного бензина (газового бензина), а также обладают способностью вовлекать в этот процесс сопутствующий нефти газ с образованием C_5 – C_6 алканов с высоким содержанием изокомпонентов [9, 10]. Следовательно, композиционные каталитические системы М/Н-цеолит/SZ могут быть перспективны для перевода высокотемпературной дегидроциклизационной переработки (риформинг) прямогонного бензина на низкотемпературный изомеризационный. Например, превращение в присутствии М/Н-цеолит/SZ прямогонного бензина в условиях, близких к отмеченным выше, способствует обогащению катализата C_5 – C_6 парафинами с высоким содержанием изокомпонентов [10].

Таким образом, применение композиционных каталитических систем, компонентами которых являются М/Н-цеолит и SZ, позволяет повысить сырьевой ресурс C_5 – C_6 парафинов и упростить переработку прямогонного бензина в высокооктановый, не содержащий ароматические углеводороды бензин, без дополнительного усложнения существующей промышленной технологии. Низкие выходы газообразных алканов в этом процессе свидетельствуют о возможности участия этих продуктов в образовании бимолекулярных интермедиатов, расщепление которых приводит к конечным продуктам превращения прямогонного бензина. Вовлечение газообразных алканов в процесс превращения прямогонного бензина может не только подтвердить образование бимолекулярных интермедиатов, но также стать дополнитель-

ным источником получения ценных C_5 – C_6 алканов. С учетом актуальности проблемы рационального использования сопутствующего газа изучение совместного превращения попутного газа с прямогонным бензином представляет особый интерес и является логическим продолжением [10].

Цель работы — исследование совместного превращения пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина в условиях низкотемпературного контактирования с композиционными каталитическими системами $Co(Ni)/H$ -цеолит (ZSM-5, MOR или Al_2O_3)/ SO_4^{2-}/ZrO_2 .

Экспериментальная часть

Превращение прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси изучали в присутствии композиционных катализаторов состава (мас%): сульфатированный диоксид циркония (SZ) —15, Co или Ni — 0.4 (0.5), связующий алюмогель — 15; остальное — H-цеолит или Al_2O_3 (табл. 1), ранее использованных для изучения превращения прямогонного бензина в C_5 – C_6 алканы [10].

В качестве сырья использовали промышленные прямогонный бензин (предоставленный Бакинским НПЗ им. Г. Алиева), пропан-бутановую фракцию (Бакинский ГПЗ) и их смесь 1:1 (мас%), представляющие собой смесь насыщенных углеводородов, содержащих 7.1% бензола и алкилбензолов в прямогонном бензине (табл. 2).

Каталитические превращения реактантов изучали в установке проточного типа, снабженной кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора 5 см^3 . В схему установки входят две линии подачи газов с осушителями, регуляторами и переключателями потоков газов (пропан-бутановой смеси, азота, воздуха и водорода) и одна линия для подачи жидкости, снабженная насосом-дозатором ДЖН-2 (ОКБА НПО «Химвтоматика»). До поступления в реактор жидкость подается в испаритель, нагретый до температуры эксперимента, и далее совместно с водородом или

Таблица 1

Состав композиционных катализаторов

Условное обозначение катализатора	Состав
М-2	0.5% $Co(HMOR)/SO_4^{2-}$ (2%)– ZrO_2
М-6	0.4% $Ni(Al_2O_3)/SO_4^{2-}$ (6%)– ZrO_2
М-6а	0.4% $Co(Al_2O_3)/SO_4^{2-}$ (6%)– ZrO_2
М-11	0.5% $Co(HZSM)/SO_4^{2-}$ (2%)– ZrO_2
М-12	0.5% $Co(HZSM-5)/SO_4^{2-}$ (6%)– ZrO_2

азотом поступает в смеситель, в котором происходит полное смешивание с пропан-бутановой фракцией.

Перед проведением экспериментов образцы композиционного катализатора подвергали стандартной (регенерационной) обработке азотом, а затем воздухом при 500°C (2 ч) и водородом при 380°C (2 ч) с линейной скоростью подачи газов $2\text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Превращение прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси проводили при атмосферном давлении в интервале температур 140 – 200°C . Подачу реактантов: прямогонного бензина с массовой объемной скоростью 2.5 ч^{-1} и пропан-бутановой фракции с газовой объемной скоростью 275 ч^{-1} — осуществляли в среде водорода при мольном отношении водород:углеводород (H_2/CH) = 2. При изучении влияния водорода на превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции соотношение H_2/CH изменяли в пределах 2:4 (табл. 3).

Отбор проб для сопоставительного анализа реактантов и продуктов реакции осуществляли непосредственно на входе и на выходе из реактора (on-line режим) и анализировали с использованием газового хроматографа Auto-Sistem XL (Perkin Elmer), снабженного капиллярной колонкой (длина 100 м).

Применяемый азот (генератор азота SPN-300) чистотой 99.6% дополнительно подвергали очистке от примесей кислорода и паров воды, а водород, получа-

Таблица 2

Составы прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси (1:1)

Сырье	Состав, мас%									
	C_1 – C_2	C_3	<i>i</i> - C_4	<i>n</i> - C_4	<i>i</i> - C_5	<i>n</i> - C_5	<i>i</i> - C_6	<i>n</i> - C_6	C_7	C_{8+}
Пропан-бутановая фракция	0.9	36.4	22.2	26.0	7.0	6.8	—	—	—	—
Прямогонный бензин	—	—	—	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	28.5	59.6
Пропан-бутановая фракция:прямогонный бензин (1:1)	0.4	20.0	9.9	17.4	4.3	4.2	3.0	2.0	13.0	25.8

Таблица 3

Превращение смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на катализаторе М-11, $T = 180^\circ\text{C}$

Водород/ углеводород	Время, мин	Состав сырья, мас%							
		C_{4-} 47.7	$i-C_5$ 4.3	$n-C_5$ 4.2	$i-C_6$ 3.0	$n-C_6$ 2.0	$i-C_7$ 10.0	$n-C_7$ 3.0	C_{8+} 25.8
		Состав катализата, мас%							
2	15	15.7	10.7	4.0	15.7	5.7	16.4	18.9	12.9
	30	17.4	10.4	4.2	16.0	4.3	14.2	22.0	11.5
	45	17.9	10.8	4.9	15.9	6.9	14.4	17.3	11.9
	60	20.2	10.3	4.6	15.4	6.0	14.5	17.7	11.3
4	30	4.5	10.5	9.5	26.2	8.5	13.7	11.5	15.6
	45	4.3	11.2	8.7	26.4	8.3	14.0	11.4	15.7
	60	4.7	10.8	8.1	25.5	7.5	13.5	12.9	17.0

емый электролизом (генератор водорода ЦветХром-8, ООО «ЦветХром»), проходил через осушитель.

Мерой активности катализаторов служили конверсии C_{4-} и C_{7+} компонентов углеводородной смеси и выходы C_5-C_6 алканов. Эти данные, представленные ниже, относятся к стабильному протеканию реакции, которое достигается к 30-й минуте эксперимента.

Конверсию α компонентов C_{4-} , C_7 и C_{8+} рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_k}{m} \times 100\% = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

где m — исходное количество C_{4-} , C_7 или C_{8+} в реактанте; m_k — остаточное количество C_{4-} , C_7 или C_{8+} в катализате.

Конверсию C_7 компонентов при превращении прямогонного бензина рассчитывали по формуле (1). Выходы C_5-C_6 и $i-C_7-C_7$ рассчитывали с учетом содержания этих компонентов в катализате (l_k) и реактанте (l):

$$\text{Выход} = l - l_k = \Delta l. \quad (2)$$

С учетом содержания C_{4-} и C_{8+} в реактанте общий выход (Σ) продуктов:

$$\Sigma = (47.7\alpha_{C_{4-}} + 25.8\alpha_{C_{8+}})/100. \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Контактирование смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции с синтезированными композиционными катализаторами при $160-200^\circ\text{C}$ приводит к существенному изменению распределения парафинов, содержащихся в исходной смеси.

Использованные в работе композиционные катализаторы достаточно стабильны, а полученные данные полностью воспроизводились после стандартных регенерационных обработок. Из сопоставления углеводородного состава исходной смеси (реактанта) и катализата (табл. 3) следует, что контактирование смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции с композиционным катализатором приводит к значительному снижению газообразных C_{4-} и высокомолекулярных C_{8+} компонентов смеси. В катализате наблюдается повышение содержания парафинов C_5-C_7 . Следовательно, под воздействием высокомолекулярных парафинов C_{8+} , способных при этих температурах подвергаться превращениям на композиционных катализаторах [10], малоактивные газообразные парафины пропан-бутановой фракции вовлекаются в процесс образования продуктов с большим числом атомов углерода в цепи (C_5-C_7). Учитывая отсутствие в продуктах превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции C_1-C_2 углеводородов, можно предположить, что образованию C_5-C_7 парафинов предшествует образование бимолекулярных интермедиатов с участием C_{8+} и C_{4-} углеводородов и их последующее гидрорасщепление [10]. Дополнительным аргументом, подтверждающим это предположение, может служить результат замены в изучаемом процессе водорода на инертный газ — азот. При прочих равных условиях в среде азота композиционные катализаторы не проявляли активности в изучаемом процессе. Следовательно, процесс превращения смеси протекает с участием водорода. Следует также отметить повышенное содержание в продуктах C_5-C_7 алканов разветвленного строения. Подобный состав продуктов свидетельствует о скелетной изомеризации бимолекулярных

интермедиатов в процессе их формирования, что является фактором, облегчающим гидрорасщепление промежуточного вещества.

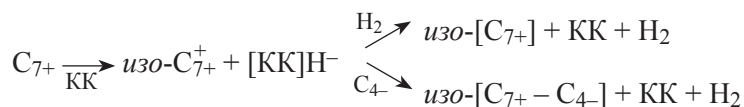
Таким образом, превращение C_{8+} и C_{4-} парафинов является совокупностью процессов формирования бимолекулярных интермедиатов, их изомеризации и гидрорасщепления, что не исключает и мономолекулярную активацию C_{8+} углеводородов и их участие в подобных превращениях. Вовлечение C_{4-} углеводородов в процесс под воздействием C_{8+} свидетельствует об идентичности исходной активации C_{8+} компонентов в обоих маршрутах. Поэтому условия проведения процесса и (или) состав композиционного катализатора могут оказывать существенное влияние на превращение подобных парафиновых смесей.

Действительно, в присутствии композиционного катализатора изменение соотношения водород/углеводород приводит к изменению состава катализата превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции. Увеличение этого отношения от 2 до 4 способствует возрастанию концентрации C_{5-6} парафинов почти на 40% и снижению концентрации C_7 компонентов в катализате. Превращение C_{4-} и C_{8+} парафинов зависит от изменения соотношения водород/углеводород. Если с ростом соотношения водород/углеводород участие C_{4-} в процессе образования C_{5-6} составляющих катализата заметно возрастает, то участие C_{8+} , напротив, снижается. Для объяснения этого факта следует обратить внимание на результаты, полученные в [10]. В отсутствие газообразных алканов повышение соотношения водород/углеводород приводит к росту конверсии как C_{8+} , так и C_7 компонентов прямогонного бензина и образованию целевых C_{5-6} и побочных, газообразных парафинов. С ростом соотношения водород/углеводород в пределах 1:5 происходит монотонное возрастание в катализате газообразных C_{4-} и снижение конверсии C_{8+} . Изменение выхода C_{5-6}

имеет экстремальный характер с максимумом при отношении водород/углеводород = 2, а концентрация C_7 компонентов в катализате резко снижается с ростом отношения водород/углеводород до значения, равного 2, а затем остается практически постоянным [10]. Образование продуктов C_1-C_4 и C_5-C_6 с высоким содержанием разветвленных изомеров свидетельствует о мономолекулярной активации молекул C_{8+} и их изомеризации с последующим гидрорасщеплением.

Парафины C_7 также подвержены подобным превращениям. Однако экстремальный характер изменения C_{5-6} составляющих катализата с ростом соотношения водород/углеводород свидетельствует о возможности вовлечения C_7 компонентов, содержащихся в прямогонном бензине, в параллельный процесс с участием C_{4-} , т. е. через образование бимолекулярных интермедиатов с этими молекулами. При отношении водород/углеводород более 2 наряду с мономолекулярным гидропревращением C_{8+} происходит диспропорционирование промежуточных веществ, образованных молекулами C_7 и C_{4-} по бимолекулярному маршруту. Одним из продуктов подобного превращения могут быть C_{8+} парафины. Появление в катализате подобных молекул может быть причиной наблюдаемого понижения превращения C_{8+} компонентов прямогонного бензина.

В целом роль водорода в превращении C_{7+} компонентов можно охарактеризовать двумя независимыми эффектами: участие в активации изомеризации первичного интермедиата на SZ-компоненте композиционного катализатора; гидрорасщепление изомеризованного интермедиата по β - или α -связи относительно третичного углерода с участием M/H-цеолита [10]. Гидрорасщепление высокомолекулярных интермедиатов прямогонного бензина или смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции можно представить схемой



где KK — композиционный катализатор.

Под воздействием газообразных алканов на композиционном катализаторе образуются промежуточные вещества с молекулярной массой $[C_{7+} + C_{4-}]$, которые активнее, чем C_{7+} , изомеризуются и гидрокрекируются с образованием C_{5-7} компонентов с высоким содержанием разветвленных парафинов (табл. 2).

Вместе с тем выход продуктов превращения прямогонного бензина или смеси прямогонного бензи-

на: пропан-бутановой фракции представляет собой результат как мономолекулярных C_{7+} , так и бимолекулярных $[C_{7+} + C_{4-}]$ превращений компонентов реактанта. Такое превращение C_{4-} и C_{7+} парафинов условно можно обозначить как изомеризационно-диспропорционированное. Распределение продуктов этого превращения смеси прямогонного бензина: пропан-бутановой фракции может иметь сложную температурную зависимость из-за возмож-

ности образования дополнительных интермедиатов $[(C_{7+} + C_{4-}) + C_{4-}]$ благодаря дальнейшей агрегации промежуточных веществ $(C_{7+} + C_{4-})$.

Превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции на композиционном катализаторе в интервале 160–200°C протекает с интенсивной конверсией C_{8+} компонентов прямогонного бензина и газообразных C_{4-} пропан-бутановой фракции. Принимая во внимание участие C_{8+} как в мономолекулярных, так и в бимолекулярных превращениях, а C_{4-} в бимолекулярных с участием не только C_{8+} , но и фрагментов $C_{7+} + C_{4-}$ (где $C_{n>7}$), для описания превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции в качестве параметров использовали суммарный выход C_5 – C_6 , выход C_7 и конверсии C_{8+} и C_{4-} компонентов смеси.

Конверсия C_{8+} с ростом температуры от 160 до 200°C снижается (табл. 4). Однако если в интервале 160–180°C конверсия C_{8+} снижается примерно на 8%, то повышение температуры до 200°C приводит к более резкому понижению конверсии на 22%. Конверсия C_{4-} с ростом температуры от 160 до 180°C возрастает на 17%, но при 200°C резко падает.

Антибатные температурные изменения конверсий C_{4-} и C_{8+} в интервале 160–180°C незначительно влияют на суммарный выход C_5 – C_6 продуктов, который снижается на 1.8%. Однако повышение температуры до 200°C приводит к соответствующему резкому снижению выхода этих продуктов. Температурная

зависимость выхода C_7 компонентов в отмеченном температурном интервале имеет экстремальный характер с максимумом при 180°C и последующим резким снижением с повышением температуры до 200°C.

Анализ продуктов превращения смеси показал, что при температурах до 160°C газообразные алканы практически не образуются (табл. 5). Наличие газообразных алканов в продуктах при 180°C свидетельствует об изменении характера превращения C_{7+} компонентов прямогонного бензина.

Отсутствие C_{4-} продуктов при температурах процесса ниже 160°C и их наличие при 180°C является дополнительным аргументом в пользу превращения C_{7+} по мономолекулярному и бимолекулярному направлениям. Отсюда также следует предположение о преимущественной реализации процесса при пониженных температурах через образование бимолекулярных интермедиатов. Действительно, образование газообразных продуктов превращения прямогонного бензина при 200°C наряду с высокой конверсией C_{7+} может быть результатом преимущественно мономолекулярных гидропревращений C_{7+} компонентов реактанта. Следует также отметить, что наблюдаемая в интервале температур 140–180°C более низкая конверсия C_{8+} компонентов прямогонного бензина по сравнению с C_7 и их равенство при 200°C является следствием суперпозиции отмеченных маршрутов превращения C_{7+} парафинов. Благодаря высокой ве-

Таблица 4

Влияние температуры на параметры превращения компонентов смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на катализаторе М-11

Температура, °C	Конверсия, %		Выход, мас%	
	C_{4-}	C_{8+}	C_5 – C_6	C_7
160	46.3	63.2	23.1	16.3
180	63.5	55.4	21.4	23.3
200	6.7	33.7	7.2	5.4

Таблица 5

Температурная зависимость превращения смеси прямогонный бензин:азот =1:1 на катализаторе М-11

Температура, °C	Состав катализата, мас%								Конверсия, %	
	C_1 – C_2	C_3	<i>i</i> - C_4	<i>n</i> - C_4	C_5	C_6	C_7	C_{8+}	C_7	C_{8+}
140	—	—	—	—	27.1	26.2	8.9	37.8	68.7	36.5
160	—	—	0.9	—	33.9	32.1	7.9	25.2	72.3	57.6
180	0.5	2.2	15.1	3.0	34.3	26.8	4.2	13.8	85.4	76.8
200	4.8	25.3	27.5	2.4	20.7	10.7	2.6	6.0	90.9	89.9

роятности реализации процесса через стадию бимолекулярного интермедиата образующиеся низкомолекулярные C_4 -продукты прямого гидрораспада C_{8+} вступают в последовательные стадии присоединения с содержащимися в реакционной среде C_{7+} . Диспропорционирование этих промежуточных соединений является источником образования не только C_6 -продуктов, но и дополнительных C_{8+} . Поэтому снижение вероятности образования агрегированных структур при повышенных температурах (200°C) приводит как к высоким выходам газообразных алканов, так и близким значениям наблюдаемых превращений C_7 и C_{8+} .

Наличие в реактанте газообразных C_4 - приводит к изменению температурной зависимости превращения прямогонного бензина с участием композиционного катализатора: повышенная конверсия C_{8+} при 160°C и снижение этого параметра с ростом температуры; блокирование превращения C_7 компонентов прямогонного бензина и их накопление в продуктах превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции, имеющее экстремальную температурную зависимость в интервале $160\text{--}200^\circ\text{C}$ с максимумом при 180°C . Эти эффекты могут быть следствием влияния C_4 - на температурную зависимость суперпозиции вышеотмеченных параллельных маршрутов, превращение прямогонного бензина. Наличие в реактанте C_4 - способствует активации образования бимолекулярных интермедиатов [$C_{8+} + C_4$] и тем самым блокирует вовлечение в процесс C_7 компонентов смеси. С ростом температуры до 180°C конверсия C_4 - возрастает благодаря участию этих молекул в образовании интермедиатов с промежуточными соединениями [$C_{8+} + C_4$] + C_4 -, гидроизомеризационно-диспропорционирование превращение которых обогащает катализат наряду с C_5 – C_6 и C_7 компонентом, а поверхность композиционного катализатора промежуточными $C_{n>7}$. Образование последних ограничивает доступ C_{8+} компонентам

прямогонного бензина к активным центрам и снижает их конверсию.

С повышением температуры до 200°C активность композиционного катализатора в образовании агрегированных промежуточных молекул с участием C_4 - значительно снижается (табл. 4). Принимая во внимание высокую гидрорасщепляющую активность композиционного катализатора по отношению к C_7 и C_{8+} компонентам прямогонного бензина при 200°C (табл. 5), а также понижение активности в присутствии пропан-бутановой фракции (табл. 4), можно полагать, что для вовлечения газообразных алканов в изомеризационно-диспропорционированную переработку прямогонного бензина наиболее приемлемы температуры, не превышающие 180°C .

Предварительные исследования влияния состава композиционного катализатора на превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции показали, что индивидуальные компоненты использованных каталитических систем не проявляли активности в превращении смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции в интервале температур $160\text{--}200^\circ\text{C}$. Если кислотные компоненты (М/Н-цеолит или М/ Al_2O_3) при этих температурах не проявляли активности в каких-либо превращениях парафинов прямогонного бензина или пропан-бутановой фракции, то SZ-компонент к 15–20-й минуте эксперимента практически полностью теряет активность как в превращении прямогонного бензина или пропан-бутановой фракции, так и их смеси.

Изучение превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции (1:1) на катализаторе М-6а, содержащем Со, показало, что этот катализатор практически не проявляет активности в превращении изучаемой смеси парафинов. В отличие от М-6а катализатор М-6, содержащий никель, проявляет высокую активность в превращении как C_{8+} , так и C_7 алканов (табл. 6). Превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции на катализаторе М-6

Таблица 6

Характеристики превращения смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на композиционных катализаторах

Катализатор	Конверсия, %		Выход продуктов, мас%	
	C_4 -	C_{8+}	C_5 – C_6	C_7
М-2	75.0	41.0	25.2	21.2
М-6	+15.0*	71.0	18.5	–7.4*
М-11	63.5	55.4	21.4	23.3
М-12	40.0	21.0	22.8	7.9

* «+» — увеличение содержания C_4 -; «-» — уменьшение содержания C_7 по сравнению с их содержанием в реактанте.

сопровождается образованием газообразных алканов. Компоненты пропан-бутановой фракции не только не вовлекаются в процесс, но их содержание в катализате возрастает на 15%. Этот факт наряду с высокой конверсией C_{7+} углеводородов и значительным накоплением в катализате C_5 – C_6 алканов свидетельствует о высокой деструктурирующей (гидрогенолизирующей) роли нанесенного никеля. Учитывая, что гидрирующие и гидрогенолизирующие свойства присущи никелю в нуль-валентном (металлическом) состоянии, можно полагать, что кобальт в составе М-6а, а также в других исследуемых композиционных катализаторах находится в состоянии, для которого характерно отсутствие гидрогенолизирующей активности. Подобное состояние кобальта связано с мягкими условиями восстановления. Поэтому из сопоставления каталитических свойств никеля и кобальта следует, что применение элемента с высокой гидрогенолизирующей активностью будет способствовать образованию нежелательных газообразных алканов и ограничивать образование бимолекулярных интермедиатов, предшествующих образованию целевых продуктов. Повышение температуры восстановления кобальта от 380 до 500°C, как показано [10], приводит к повышению газообразования, а при наличии Pt, обладающей пониженной по сравнению с Ni гидрогенолизирующей активностью, в системах Al_2O_3/SZ заметная конверсия C_7 отмечается при температурах выше 250°C [11].

Как было показано [8, 9], на SZ-компоненте использованных композиционных катализаторов возможно образование бимолекулярных интермедиатов с участием газообразных C_{4-} и жидких C_{7+} алканов. Температуры кипения образующихся таких промежуточных веществ C_{12+} ($\geq 214^\circ C$) превышают температуру реакции, что затрудняет их десорбцию с поверхности катализатора. Поэтому при отсутствии или низкой гидрорасщепляющей активности катализатора происходит достаточно быстрая его дезактивация. Отсутствие деструктивной активности катализатора М-6а является также следствием низкой гидрорасщепляющей активности Al_2O_3 . Это связано с низкой кислотностью носителя.

Замена Al_2O_3 компонента неактивного композиционного катализатора (М-6а) на MOR (М-2, табл. 6) приводит к кардинальному изменению характера превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции. В катализате наблюдается значительное повышение суммарного содержания C_5 – C_6 и C_7 алканов в результате конверсий C_{4-} (75%) и C_{8+} (41%). Подобное изменение поведения композиционного катализатора в результате замены

Co/Al_2O_3 на более кислотный Co/MOR , с одной стороны, свидетельствует об образовании бимолекулярных интермедиатов с участием газообразного C_{4-} и жидких C_{7+} алканов, а с другой — на достаточно высокое гидрорасщепляющее свойство Co/MOR по отношению к промежуточным продуктам, которое способствует стабильному функционированию композиционного катализатора по сравнению с SZ.

Следует отметить, что замена $Co/ZSM-5$ на Co/MOR практически не сказывается на закономерностях превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции (табл. 6). В этом случае наблюдается аналогичное вовлечение в процесс как C_{4-} , так и C_{8+} парафинов. Поэтому можно полагать, что необходимыми гидрорасщепляющими свойствами могут обладать и другие цеолиты.

На активность композиционного катализатора и на распределение продуктов превращения прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции значительное влияние оказывает модифицированный сульфат-ионами ZrO_2 (SZ-компонент композиционного катализатора). В результате повышения содержания SO_4^{2-} в SZ конверсия парафинов C_{4-} и C_{8+} значительно снижается. Следует также отметить и пониженный выход C_7 алканов при превращении смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции на М-12. Сопоставление соотношений понижения конверсии C_{4-} и C_{8+} при переходе от М-11 к М-12 показывает, что повышение концентрации анионов SO_4^{2-} приводит к более глубокому понижению конверсии C_{8+} (1.67 раза) по сравнению с конверсией C_{4-} . Принимая во внимание практическое отсутствие в продуктах реакции C_1 – C_2 (продуктов мономолекулярного расщепления C_{7+}), возможность превращения пропан-бутановой фракции только с участием прямогонного бензина (бимолекулярная активация изомеризационно-диспропорционного превращения), значительное уменьшение выхода C_7 продуктов превращения C_{8+} , можно предположить, что образование C_7 продуктов диспропорционирования оказывает тормозящее воздействие на стартовую активацию C_{8+} компонентов прямогонного бензина. Этот факт свидетельствует о полифункциональном воздействии SZ-компонента композиционного катализатора на изученный изомеризационно-диспропорционный процесс. По-видимому, благодаря повышению содержания SO_4^{2-} возрастает вышеотмеченная агрегирующая [$C_{8+} + C_{4-}$] + C_{4-} и изомеризирующая активность $SO_4^{2-}-ZrO_2$ по отношению к первичному бимолекулярному интермедиату [$C_{8+} + C_{4-}$], гидрорасщепление которого в основном приводит к образованию C_5 – C_6 и более высокомолекулярных, чем C_7 , парафинов.

Выводы

Применение композиционных катализаторов, компонентами которых являются модифицированный кобальтом цеолит H-ZSM-5 или HMOR и SO_4^{2-} модифицированный диоксид циркония, показало возможность проводить упрощенную переработку смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция при 160–180°C путем вовлечения их в процесс образования и изомеризационно-диспропорционного расщепления бимолекулярных интермедиатов в C_5 – C_6 парафины с повышенным содержанием молекул разветвленного строения.

Наиболее эффективным катализатором совместной переработки прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции является система 0.5% Co/HZSM-5/ SO_4^{2-} (2%)– ZrO_2 , которая обеспечивает конверсии C_4 - и C_8+ компонентов смеси на уровне 63 и 55% и выход C_5 – C_6 и C_7 парафинов на уровне 21 и 23 мас%. Замещение цеолитного компонента композиционного катализатора на оксид алюминия приводит к потере активности каталитической системы, а замена Co/HZSM-5 на Co/HMOR или изменение концентрации SO_4^{2-} на диоксиде циркония способствует изменению активности композиционного катализатора и распределению продуктов превращения смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция.

Результаты исследований показывают возможность увеличения сырьевого ресурса C_5 – C_6 алканов с повышенным содержанием разветвленных, высокооктановых изокомпонентов непосредственным вовлечением пропан-бутановой фракции в совместный упрощенный изомеризационно-диспропорционный процесс переработки с прямогонным бензином на композиционных катализаторах, состоящих из модифицированных цеолитов и анионмодифицированных оксидов металлов. Изменение условий процесса и состава катализатора позволяет варьировать целевое превращение как C_8+ компонентов прямогонного бензина, так и C_4 - газообразных алканов.

Дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию изомеризирующих и гидрорасщепляющих/гидрогенолизирующих свойств компонентов композиционных каталитических систем с варьированием условий применения водорода, могут стать основой для разработки технологии получения высокооктановых бензинов, не содержащих ароматические углеводороды, из смесей прямогонных бензинов и не находящихся квалифицированного применения газообразных C_4 - алканов.

Благодарности

Благодарим к.х.н., в.н.с. Ф. А. Бабаеву за помощь в проведении анализов продуктов реакции.

Финансирование работы

Работа проводится в соответствии с планом НИР ИНХП Национальной академии наук Азербайджана.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. И. Абасов — постановка задачи синтеза композиционных катализаторов, активных в изомеризационно-диспропорционных превращениях углеводородных смесей; С. Б. Агаева — анализ и интерпретация результатов превращения прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смесей; Д. Б. Тагиев — предложение механизмов процессов каталитических превращений смеси прямогонного бензина с пропан-бутановой фракцией; М. Т. Мамедова — сбор данных литературы и оформление литературного обзора, участие в разработке условий и проведение хроматографического анализа продуктов реакций; А. А. Иманова — синтез катализаторов M-11 и M-2, проведение экспериментов по превращению смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции; А. А. Искендерова — подбор условий для экспресс-анализа компонентов углеводородных смесей, проведение хроматографических анализов продуктов реакций; Е. С. Исаева — проведение экспериментов по превращению прямогонного бензина и его смеси с пропан-бутановой фракцией; Р. Р. Зарбалиев — синтез катализатора M-12, установление роли природы цеолитного компонента в образовании бимолекулярных интермедиатов и их расщеплении; Ф. М. Насирова — синтез катализаторов M-6а и M-6, установление роли переходного элемента в активации гидрогенолиза и гидрокрекинга компонентов углеводородных смесей.

Информация об авторах

Тагиев Дилгам Бабир оглу, акад.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-3127-0243>
Абасов Сафа Ислам оглу, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2027-0273>
Агаева Сурая Башир кызы, д.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9964-5295>
 Мамедова Малахат Таги кызы, к.х.н., доцент,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1714-8111>
 Исаева Егана Сурат кызы, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6393-4706>
 Искендерова Айтан Аляз кызы,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9397-6031>
 Иманова Арзу Аскар кызы,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3358-9587>

Список литературы

- [1] Липидус А. Л., Крылов И. Ф., Жагфаров Ф. Г., Емельянов В. Е. Альтернативные моторные топлива. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. С. 123–152.
- [2] Ясакова Е. А., Ситдикова А. В., Ахметов А. Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Нефтегаз. дело. 2010. № 1. С. 1–19.
- [3] Wakayama T., Matsushashi H. Reaction of linear, branched, and cyclic alkanes catalyzed by Brønsted and Lewis acids on H-mordenite, H-beta, and sulfated zirconia // Mol. Catal. 2005. V. 239. P. 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.031>
- [4] Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // Catal.Today. 2003. V. 81. P. 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00097-X)
- [5] Caeiro G., Carvalho R. H., Wang X., Lemos M., Lemos F., Guisnet M., Ramôa F. R. Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // Mol. Catal. 2006. V. 255. P. 131–158. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.068>
- [6] Keogh R. A., Srinivasan R., Davis B. H. The effect of Pt concentration on the activity and selectivity of SO₄²⁻–ZrO₂ catalysts for the hydrocracking and hydroisomerization of n-hexadecane // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 140. P. 47–57. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00016-6](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00016-6)
- [7] Benitez V. M., Yozi J. C., Grau J. M., Pieck C. L., Vera C. R. Hydroisomerization and cracking of n-octane and n-hexadecane over zirconia catalysts // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 422–426. <https://doi.org/10.1021/ef050092j>
- [8] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Тагиев Д. Б., Искендерова А. А., Исаева Е. С., Иманова А. А. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах // Катализ в пром-сти. 2015. Т. 15. № 4. С. 73–78. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-73-78>
 [Abasov S. I., Agaeva S. B., Starikov R. V., Mamedova M. T., Iskenderova A. A., Isaeva E. S., Imanova A. A., Tagiev D. B. Co-conversion of n-hexane and n-butane on zirconium-zeolite catalysts // Catal. Ind. 2015. V. 15. N 4. P. 65–70. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-73-78>].
- [9] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Исаева Е. С., Иманова А. А., Искендерова А. А., Алиева А. А., Зарбалиев Р. Р., Тагиев Д. Б. Превращение н-гептана, н-бутана и их смеси на каталитических системах Al₂O₃/WO₄²⁻/ZrO₂ и HMOR/WO₄²⁻/ZrO₂ // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 6. С. 838–845
 [Abasov S. I., Agaeva S. B., Mamedova M. T., Isaeva E. S., Imanova A. A., Iskenderova A. A., Alieva A. A., Zarbaliyev R. R., Tagiev D. B. Conversion of n-heptane, n-butane and their mixture on Al₂O₃/WO₄²⁻/ZrO₂ and HMOR/WO₄²⁻/ZrO₂ catalyst systems // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 6. P. 962–969. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060137>].
- [10] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Искендерова А. А., Иманова А. А., Зарбалиев Р. Р., Исаева Е. С., Тагиев Д. Б. Превращение прямогонного бензина в C₅–C₆ алканы на композиционных катализаторах Co(Ni) HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 197–203. <https://doi.org/10.1134/S0044461819020099>
 [Abasov S. I., Agayeva S. B., Mamedova M. T., Iskenderova A. A., Imanov A. A., Zarbaliyev R. R., Isayeva E. S., Tagiyev D. B. Conversion of straight-run gasoline to C₅–C₆ alkanes on composite Co(Ni) HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 228–234. <https://doi.org/10.1134/S0044461819020099>].
- [11] Казаков М. О., Лавренов А. В., Данилова И. Г., Бельская О. Б., Дуплякин В. К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄²⁻/ZrO₂–Al₂O₃. II. Влияние химического состава на кислотные свойства и протекание модельных реакций изомеризации // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 583–588.