

Переработка тетрадекана, пентадекана на цеолитсодержащем катализаторе, модифицированном галлием

А.А. Омарова, Л.Р. Сасыкова, Г. Журагат*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Высококремнезистые нанокатализаторы с трехмерной микропористой структурой нашли применение в нефтепереработке и нефтехимии. Их широкое использование обусловлено многими полезными свойствами, такими как гибкость структуры и состава, физическая и гидротермическая стабильность, нетоксичность, большая площадь поверхности, уникальные кислотно-основные свойства. Введение в катализатор модифицирующей добавки позволяет регулировать каталитические свойства. В данной работе изучено влияние модификации катализатора Al_2O_3+ZSM с Ga на процесс безводородного превращения. Для сравнения, n-декан обрабатывали на немодифицированном катализаторе Al_2O_3+ZSM , а пентадекан и тетрадекан – на модифицированном катализаторе Ga/Al_2O_3+ZSM . Для описания активности, структуры и свойств исследуемого катализатора были использованы различные физико-химические методы (ИКС, электронная микроскопия, ТПД). Атомы Ga в цеолитах ZSM-5 могут повышать селективность олефинов и изо-алканов, способствовать дегидрированию, влиять на кислотные свойства катализатора и обеспечивать уникальную структуру пор.

Ключевые слова: алканы, Ga/Al_2O_3+ZSM катализатор, нефтепереработка, конверсия, селективность.

1. Введение

Тенденция к глубокой переработке нефти является характерной чертой современной нефтеперерабатывающей промышленности, что связано с истощением природных ресурсов и высокими требованиями к качеству моторных топлив из-за постоянного ужесточения экологических требований. Это приводит к необходимости проведения глубокой гидроочистки исходного сырья для улучшения характеристик топлива. Переработку нефти можно усовершенствовать, создав катализаторы с большей активностью, селективностью и эффективностью. Это означает, что, комбинируя различные технологические процессы с использованием новых многофункциональных катализаторов, можно снизить капитальные затраты и увеличить прибыль за счет производства высококачественных продуктов переработки.

Парафины являются наиболее распространенными углеводородами в нефти, обладают низкой химической активностью, стабильными химическими свойствами, нейтральны, не взаимодей-

ствуют с кислотами за исключением азотной кислоты и растворами щелочей при нормальных условиях. Крекинг парафинов происходит на катализаторах.

В настоящее время есть несколько способов проведения каталитического крекинга, которые различаются главным образом методами обработки катализатора, хотя существует частичное совпадение в отношении типа катализатора и природы продуктов. Катализатор, обычно встречающийся в виде активированного природного или синтетического материала, используется в форме шариков, таблеток или микросфер и может применяться в конфигурациях с неподвижным слоем, подвижным слоем или псевдооживленным слоем [1].

Типичный каталитический крекинг включает смешивание предварительно нагретых углеводородов с горячим регенерированным катализатором и введение смеси в реактор через подъемную трубку. С помощью горячего катализатора сырье превращается в пар и за несколько секунд температура пара повышается до 480-550 °C и посту-

*Ответственный автор
E-mail: gauhartas06@gmail.com

пает в реактор. Наноразмерные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов применяются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии, их активность, в основном, определяется уникальными кислотно-основными свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является введение в состав катализатора модифицирующих добавок [2-10]. Так, в исследованиях Rodrigues модифицированный галлием цеолит ZSM-5 был использован для конверсии пропана. Большая концентрация сильных кислотных центров Льюиса и Бренстеда напрямую влияет на активность ароматизации пропана, а каркасное соотношение Ga/Al – на дисперсию частиц галлия. Кислотность по Льюису и способность галлия к восстановлению положительно коррелировали друг с другом и со степенью их дисперсии [11]. Исследования катализатора с галлиевым промотором, используемым при конверсии низших алканов, показывают, что глубина и селективность конверсии парафинов C₂-C₅ зависят от состава катализатора и условий предварительной активации. Состав катализатора определяется способом введения промотора в цеолит, концентрацией галлиевого промотора и характеристиками кислотных свойств систем [12]. По данным исследования Chen Z., при каталитической конверсии изобутана на катализаторе Ga/HZSM-5, приготовленном пропиткой цеолитной матрицы водным раствором нитрата галлия, селективность ароматизации достигает 88,0% [13].

А также проводились исследования по реакциям изомеризации м-ксилола на цеолитных катализаторах, модифицированных цинком и галлием [14]. Их введение в катализатор ZSM-5 приводит к образованию центров дегидрирования. Благодаря этому дегидрирование исходного парафина и дегидроциклизация промежуточных продуктов приводят к повышению селективности образования водорода и ароматических углеводородов.

В работе [15] был изучен механизм ароматизации легких углеводородов на цеолитных катализаторах Zn/HZSM-5 и Ga/HZSM-5. В ходе реакции на галлий-содержащем катализаторе катализ происходит по окислительно-восстановительному механизму (гомолитический разрыв связи), а на цинксодержащем катализаторе – по кислотно-основному механизму (гетеролитический разрыв связи). При изучении природы центров активации алканов на галлий-содержащих катализаторах установлено, что присутствие на поверхности катионов галлия III валентности в качестве кислотных центров Льюиса вызывает

диспропорцию в системе Ga-модифицированного цеолита и оксида галлия, что приводит к образованию катионных центров Ga³⁺. Накопление высокой энергии на этих катионных центрах происходит за счет отрицательных зарядов алюминио-кислородных тетраэдров цеолитного каркаса. Это позволяет сделать вывод, что селективность и стабильность катализаторов ароматизации сильно зависят от типа цеолита, локализации кислотных центров.

В работе [15] по синтезу галлий промотированного ZSM-48 для улучшенной гидроизомеризации n-додекана выявлено, что система Pt/GaZSM-48-x обладает более высокой селективностью в изомеризации по сравнению с исходным ZSM-48. Катализатор Pt/GaZSM-48-1 обеспечивает наилучший выход изододекана – 76 %. Соотношение монометильных изомеров (MOB) и мультиметильных изомеров (MUB) Pt/GaZSM-48-1 составляет 1,58 при 340 °C, что в 3 раза выше, чем у исходного ZSM-48.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния добавок галлия на каталитическую активность и физико-химические свойства каталитической системы Al₂O₃+ZSM в процессах превращения тетрадекана, пентадекана. Результаты реакции конверсии тетрадекана и пентадекана с использованием галлий модифицированного катализатора сравнивались с результатами реакции конверсии декана с использованием немодифицированного катализатора.

2. Экспериментальная часть

2.1 Хроматографический анализ исходных реагентов и образовавшихся продуктов реакции

Газовую фракцию анализировали на хроматографе «Хроматэк-Кристалл» (длина колонки 30 м, диаметр 0,53 мм); состав жидкой фазы определяли на хроматографе «Agilent» (длина колонки 60 м, диаметр 0,25 мм). Бензиновая фракция состоит из жидких углеводородов C₅-C₁₀, полученных при переработке декана, пентадекана, тетрадекана.

2.2 Синтез и исследование катализатора

Катализатор синтезирован методом пропитки композиции Al₂O₃+ZSM водорастворимыми солями галлия. Соотношение Al₂O₃:Ga:ZSM равно 30:1:69, модуль цеолита = 35,5. Кристалличность цеолита равна 92-93% [16.]

Исследование процесса каталитического крекинга проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора в реакторе, спроектированном и усовершенствованном в лаборатории многофункциональных катализаторов.

Активность катализатора тестировали в процессе переработки C_{10} , C_{14} , C_{15} – парафинов в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 300-500 °С, давлении = 0,1 МПа и скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹.

Удельная поверхность катализатора Al_2O_3+ZSM равна 338,3 см²/г, объем пор = 0,39 мл/г, преобладают поры с $d_{cp} \approx 1,0$ нм и $d_{cp} \approx 6,5-7,5$ нм. Поверхность Ga/Al_2O_3+ZSM равна 255,1 м²/г, имеется два типа пор с $d_{cp} \approx 1,5-2,3$ нм и 6,0 нм, Суммарный объем пор $\approx 224,23$ мл/г [17].

2.2.1 Физико-химические методы изучения катализаторов и погрешность измерительных приборов

Измерение поверхности и объема пор было проведено методом низкотемпературной адсорбции азота по методу ВЕТ на установке «Accusorb». На основе данных удельной поверхности и общего истинного объема пор был рассчитан средний диаметр поры с помощью формулы $D_{cp} = 4V_{адс}/SBET \text{ \AA}$.

Электронно-микроскопические и дифракционные характеристики катализаторов были измерены с использованием микроскопа ЕСМ-100АК (увеличение 120 000) и дифрактометра DRON-0.5 (экспериментальная погрешность $\pm 5\%$, доверительный интервал – 95 %) в сочетании с рентгеновским фазовым анализом. При использовании метода суспензии испытуемый материал растворяли в дистиллированной воде и диспергировали на устройстве UZDN-2Т. Затем испытательный образец наносили на коллоидную пленку-субстрат.

Для определения количества кислотных центров и их распределения по силе использовали метод термопрограммной десорбции аммиака (TPD NH_3). Установка для проведения TPD аммиака включала кварцевый реактор, размещенный в печи с контролируемой линейной скоростью нагрева. Объем (см³) десорбированного аммиака в заданном диапазоне температур определяли из площади пика с учетом калибровочного коэффициента. С помощью коэффициента коррекции объем, выраженный в см³, преобразовывали в микроль. Общую кислотность рассчитывали путем суммирования всех полученных значений. Ошибка определения – 10-15% относительно.

Природу кислотных центров катализаторов изучали с использованием ИК-спектроскопии при адсорбции тестовых газов (CO , NH_3). Спектры

Таблица 1. Переработка н-декана на Al_2O_3+ZSM катализаторе при $P = 0,1$ МПа, $V = 1,5$ ч⁻¹

Состав конечной пробы, %	Содержание при температуре процесса, °С		
	300	400	450
C_1	0,5	0,6	0,5
ΣC_2	0,2	3,5	5,7
ΣC_3	1,3	7,7	16,6
ΣC_4	0,5	13,2	17,1
ΣC_5	0,2	10,4	12,8
ΣC_6	-	1,5	11,7
ΣC_7	-	0,2	1,3
ΣC_8	-	-	0,7
ΣC_{9+}	-	-	0,5
Бензол	-	-	0,5
ΣC_2-C_9 олефинов	1,0	7,1	15,6
ΣC_4-C_9 изоалканов	сл.	6,9	13,4
Σ Нафтен	-	0,9	2,3
Конверсия	3,7	41,6	98,7
Выход бензиновой фракции	0,2	20,9	58,8
Непрореагировавшее сырье (декан)	96,3	68,4	1,3

регистрировались на приборе SPECORD-IR-75 в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹. Адсорбцию газов на катализаторах проводили при различных температурах (200, 250, 300, 400 °С). Для получения воспроизводимых результатов образцы катализаторов предварительно стабилизируют путем их обработки 5-10 циклами до установления разброса интенсивности поглощения не более ±2%.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Превращение *n*-декана на катализаторе Al₂O₃+ZSM

Превращение *n*-декана на Al₂O₃+ZSM катализаторе изучено в интервале температур 300-450 °С (табл. 1). Данные таблицы показывают, что при 300 °С катализатор мало активен. С ростом температуры процесса от 300 до 450 °С степень конверсии *n*-декана возрастает от 2,7 до 67,4%. При 450 °С в результате превращения *n*-декана в продуктах реакции обнаружены газы: метан (0,5%), ΣC₂ (5,7%), ΣC₃ (16,6%), ΣC₄ углеводородов (17,1%). В жидкой фазе присутствуют C₅-C₉ алканы (27,5%) и ароматические углеводороды (0,5%). С повышением температуры суммарное количество олефинов возрастает от 1,0 до 16,6%, изоалканов – до 14,4%.

При превращении *n*-декана на Al₂O₃+ZSM катализаторе образуются легкие газообразные и жидкие продукты. С ростом температуры реакции от 300 до 450 °С образование легких углеводородов возрастает от 3,5 до 39,8%, выход жидкой фазы увеличивается от 0,2 до 58,8% (табл. 1).

3.2 Превращение тетрадекана на катализаторе Ga/Al₂O₃+ZSM

По результатам исследования (табл. 2) превращений тетрадекана на катализаторе Ga/

Al₂O₃+ZSM выявлено, что на степень конверсии и состав продуктов влияет температура реакции. Установлено, что с повышением температуры от 300 до 500 °С возрастает конверсия тетрадекана от 46,7 до 79,4%. В этих условиях выход изоалканов C₄-C₁₀ повышается от 6,3 до 29,4%, C₂-C₄ олефинов – от 16 до 17,7%, содержание ароматических углеводородов в конечной пробе колеблется в пределах 1,6-2,6 %.

По данным табл. 2, количество образующихся легких C₁-C₄ алканов при 300 °С составляет 2,1%, с повышением температуры до 350 °С их количество растет до 9,6%, и с повышением далее до 500 °С практически не меняется. При всех изученных температурах доминирует образование C₄-C₁₀ углеводородов, которые являются основными компонентами бензиновой фракции нефти. Выход бензиновой фракции увеличивается от 23,1 (300 °С) до 52,5% (500 °С).

3.3 Превращение пентадекана на катализаторе Ga/Al₂O₃+ZSM

При изучении процесса крекинга и превращения пентадекана на Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторе установлено, что в интервале температур 300-500 °С степень его конверсии несколько выше, чем тетрадекана, и колеблется от 32,4 до 83,6%.

При изменении температуры от 300 до 500 °С суммарное количество легких C₂-C₄ олефинов увеличивается от 16,5 до 20,7%. Выход C₅-C₁₀ олефинов возрастает от 2,7 (300 °С) до 17,7% (500 °С), т.е. почти в 6,5 раз. В этих условиях усиливаются процессы изомеризации и ароматизации: количество изоалканов растет от 6,0 до 24,3%, ароматических соединений – от 1,3 до 5,1%. Выход бензиновой фракции возрастает от 13,3 (300 °С) до 57,7% (500 °С).

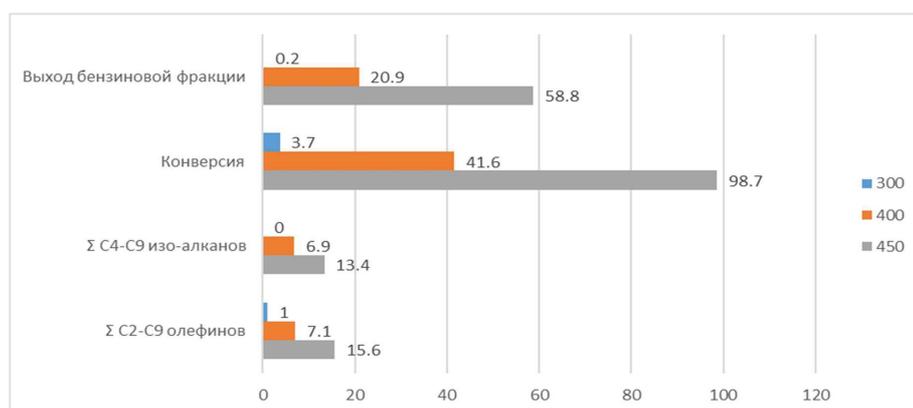


Рис. 1. Переработка *n*-декана на Al₂O₃+ZSM катализаторе при P = 0,1 МПа, V = 1,5 ч⁻¹.

Таблица 2. Переработка тетрадекана на Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторе (P = 0,1 МПа, V = 1,5ч⁻¹)

Состав конечной пробы, %	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
∑C ₁ -C ₄ алканы	2,1	9,6	9,7	9,6	9,2
∑C ₅ -C ₁₀ алканы	10,1	12,0	3,8	2,7	1,3
∑C ₄ -C ₁₀ изоалканы	6,3	11,7	26,2	27,4	29,4
∑C ₂ -C ₄ олефины	16,0	15,0	15,0	15,2	17,7
∑C ₅ -C ₁₀ олефины	5,1	7,3	16,5	18,3	19,2
∑Ароматические углеводороды	1,6	1,4	2,7	2,6	2,6
Конверсия	41,2	57,0	73,9	75,8	79,4
Выход бензиновой фракции	23,1	32,4	49,2	51	52,5
Тетрадекан	58,8	43,0	26,1	24,2	20,6

Число атомов углерода в цепи алкана существенно влияет на состав образующихся соединений, возникающих с повышением температуры от 300 до 500 °С, особенно на выход C₅-C₁₀ алканов. При переработке тетрадекана их количество снижается от 10,1 до 1,3%, но в случае пентадекана растет от 3,3 до 10,6 %.

Количество C₅-C₁₀ олефинов и C₄-C₁₀ изоалканов, образующихся при крекинге пентадекана при 300-500 °С, составляет 16,5-20,7% и 6,0-24,3%, для тетрадекана выход – 5,1-19,2% и 6,3-29,4%, соответственно, т.е. при переработке C₁₀₊ алканов с ростом температуры увеличивается количество октаообразующих компонентов моторного топлива.

Согласно табл. 1-3, разница, достигнутая при модификации галлием, была проиллюстрирована на рис.2, где учитывались выход бензиновой фракции, показатели конверсии, количество изоалканов, олефинов при 450 °С.

Сравнивая результаты переработки (рис. 2), можно сделать вывод, что присутствие галлия в катализаторе уменьшает конверсию, увеличивает

количество изоалканов, олефинов. Процентное содержание бензиновой фракции, полученной при переработке на модифицированном катализаторе (тетрадекан – 67,3%, пентадекан – 66,9%), превышает выход бензина при переработке декана на немодифицированном катализаторе (декан – 59,6%), поэтому галлийсодержащие цеолиты могут быть эффективны в тех случаях, когда необходимо получить, прежде всего, изоалканы, олефины и высокооктановый бензин.

3.4 Физико-химические свойства катализатора Ga/Al₂O₃+ZSM

Кислотно-основные характеристики синтезированных катализаторов изучены с помощью метода ИК-спектроскопии с использованием аммиака в качестве молекулы-зонда. Необходимо отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения по ИК-спектроскопическим исследованиям сложных многокомпонентных цеолитсодержащих систем. Опираясь на наши предыдущие

Таблица 3. Переработка пентадекана на Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторе при P = 0,1 МПа, V = 1,5 ч⁻¹

Состав конечной пробы, %	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
∑C ₁ -C ₄ алканы	2,6	4,7	6,4	5,8	5,2
∑C ₅ -C ₁₀ алканы	3,3	4,2	4,3	9,4	10,6
∑C ₄ -C ₁₀ изоалканы	6,0	15,1	18,0	20,4	24,3
∑C ₂ -C ₄ олефины	16,5	16,8	17,4	19,1	20,7
∑C ₅ -C ₁₀ олефины	2,7	7,7	14,2	16,2	17,7
∑Ароматические углеводороды	1,3	2,7	2,8	4,4	5,1
Конверсия	32,4	51,2	63,1	75,3	83,6
Выход бензиновой фракции	13,3	29,7	39,3	50,4	57,7
Пентадекан	67,6	48,8	36,9	24,7	16,4

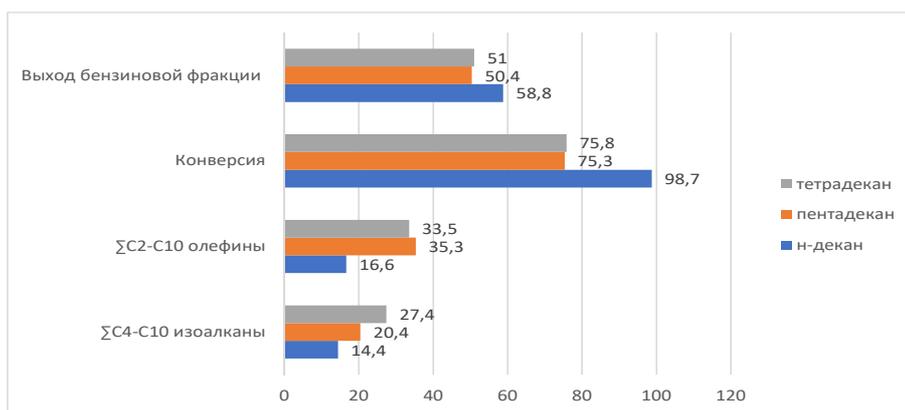


Рис. 2. Сравнение результатов переработки.

исследования [16, 17] и литературные [18, 19] данные по изучению адсорбции аммиака на Al_2O_3 , цеолитах и цеолитсодержащих системах, в состав которых входят различные компоненты (металлы, редкоземельные элементы, фосфор), была проведена интерпретация ИК-спектров.

Используя метод ИК-спектроскопии, изучены структура и состояние активных центров Ga/Al_2O_3+ZSM катализатора при адсорбции аммиака и оксида углерода в качестве молекул-зондов, которые хорошо согласуются с результатами, полученными методом ТПД. При 200-300 °C поглощение молекул NH_3 на поверхности катализатора обнаружено в относительно слабых точках 3500, 3360 cm^{-1} (кислотные центры Льюиса), а также в более интенсивных точках 1675, 1630, 1550, 1450, 1400, 1240 cm^{-1} (кислотные центры Бренстеда). Создание вакуума в ИК-спектре не влияет на п.п. 3700-3000, 1600, 1450 cm^{-1} . При температуре 400 °C состояние активных центров на поверхности Ga/Al_2O_3+ZSM катализатора несколько меняется: п.п. 1675 cm^{-1} смещается до 1685 cm^{-1} , п.п. 1630 cm^{-1} – до 1620 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} – до 1480 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} – до 1250 cm^{-1} . После вакуумирования в ИК-спектре адсорбции аммиака наблюдаются п.п. 3700-3000 cm^{-1} , 1660 и 1450 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , характерные для аммиака, связанного с наиболее сильными кислотными центрами, в состав которых может входить галлий (Ga^0 и Ga^{n+}) [20]. Введение галлия, приводящее к изменению кислотности и появлению новых активных центров, в состав которых входят Ga^0 и Ga^{n+} , существенно влияет на степень конверсии углеводородов и состав образующихся продуктов.

Температура процесса сильно влияет на активность кислотных центров и дисперсность металлического компонента в цеолитсодержащих катализаторах. Это было выявлено при изучении Ga/Al_2O_3+ZSM катализатора методом ИК-спектро-

скопии, где повышение температуры влияет на концентрацию протонодонорных групп в цеолитах и соответственно на соотношение концентраций бренстедовских и льюисовских кислотных центров [16,17].

Влияние высоких температур на частицы металлических фаз (в данном случае Ga^0 и Ga^{n+} -содержащие структуры) приводит к их укрупнению и изменениям электронного состояния, данное было выявлено авторами Chen Z., Zimmerli N. [13]. Закрепление частиц металлической фазы внутри цеолитных полостей или же на внешней стороне кристаллов цеолита также зависит от температуры.

Кроме аммиака в качестве спектрального зонда был использован оксид углерода, который, с одной стороны, является общепризнанным ИК-спектрографическим тестом на льюисовские кислотные центры, а, с другой стороны, с помощью $CO_{адс}$ можно оценить состояние металла, входящего в состав катализатора. В ИК-спектре адсорбированного CO на Ga/Al_2O_3+ZSM катализаторе при 200-300 °C имеются полосы поглощения на 3700-3000 cm^{-1} , максимумах 3625 и п.п. 2160, 2100, 1850, 1600 и 1400 cm^{-1} . Согласно п.п. в области 2100-2200 cm^{-1} $CO_{адс}$ соответствуют льюисовским кислотным центрам, следовательно п.п. 2160 cm^{-1} и 2100 cm^{-1} характеризуют льюисовские центры, в состав которых входит Ga_2O_3 . Полоса поглощения 1850 cm^{-1} указывает на присутствие мостиковых форм $CO_{адс}$, адсорбированного на M0-центрах, в данном случае – Ga^0 . Широкая полоса поглощения на 3700-3000 cm^{-1} с максимумом 3625 cm^{-1} соответствует мостиковой форме OH-группы, связанной через кислород с атомом галлия и Si-атомом цеолита: $GaOHSi$ -структура.

Электронно-микроскопическое исследование катализатора Ga/Al_2O_3-ZSM показало наличие единичных образований с характерными особен-

ностями огранки, представляющих собой агрегаты дендритного типа с $d \approx 10,0-20,0$ нм и гексагональным расположением частиц. По данным микродифракционных исследований, эти структуры можно отнести к Ga^0 . Обнаружены кластеры полупрозрачных частиц $\alpha-Ga_2O_3$ с $d \approx 3,0-5,0$ нм. Методом температурно-программированной десорбции аммиака исследованы кислотные свойства синтезированного катализатора. Результаты исследования показали, что активные центры катализаторов энергетически неоднородны (рис. 3). На термодесорбционных кривых при десорбции аммиака с поверхности Al_2O_3+ZSM катализатора (рис. 3, крив.1) присутствуют три температурных максимума при 250 °C (α -форма), 460 °C (β -форма), 645 °C – с плечом, при 1000 °C (δ -форма). Количество аммиака в α - и β -формах равно 0,62 и 0,66 ммоль $NH_3/г$ катализатора, соответственно. Содержание δ -формы почти в два раза выше и составляет 1,21 ммоль $NH_3/г$ катализатора. Суммарная кислотность равна 2,49 ммоль $NH_3/г$ катализатора.

Десорбция аммиака в интервале 80-353 °C характеризует льюисовские кислотные центры, в области 350-571 °C десорбируется аммиак с брэнстедовских центров. Появление максимума в области 571-1070 °C может быть связано с десорбцией аммиачных группировок, образующихся на наиболее активных брэнстедовских кислотных центрах.

Введение в состав Al_2O_3+ZSM композиции галлия приводит к снижению величины общей кислотности от 2,49 до 1,96 ммоль $NH_3/г$. Однако температура, соответствующая максимумам на ТПД кривой, незначительно смещается в сторону более высоких значений. Это свидетельствует об увеличении энергии связи молекул аммиака с поверхностью Ga/Al_2O_3+ZSM катализатора по сравнению с Al_2O_3+ZSM катализатором. Количество десорбирующегося аммиака увеличивается в ряду (ммоль $NH_3/г$ катализатора): α -форма (0,57) < β -форма (0,58) < δ -форма (0,81).

Таким образом, введение галлия приводит к уменьшению концентрации льюисовских и брэнстедовских кислотных центров. Особенно резко (от 1,21 до 0,81 ммоль $NH_3/г$ катализатора) снижается число центров, где в адсорбции аммиака участвуют наиболее сильные брэнстедовские центры.

4. Заключение

Основываясь на результатах исследования, очевидно, что высокая концентрация десорби-

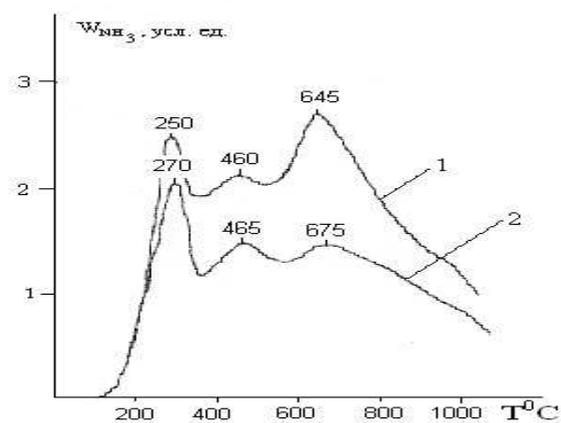


Рис. 3. Термодесорбция аммиака с поверхности Al_2O_3+ZSM (1) и Ga/Al_2O_3+ZSM (2) катализаторов.

рованного аммиака в катализаторе Al_2O_3+ZSM указывает на его более высокую кислотность по сравнению с модифицированным катализатором. Модификация катализатора Al_2O_3+ZSM галлием привела к снижению общей кислотности, что привело к снижению выхода легких газов [18]. Однако это увеличило выход изоалканов, олефинов и фракции жидкость/бензин. Более того, появление новых активных центров, включая Ga^0 и Ga^{n+} , оказало значительное влияние на степень конверсии углеводородов и состав получаемых продуктов. Несмотря на увеличение количества изоалканов, олефинов и относительно высокое содержание бензиновой фракции модификация снизила коэффициент конверсии. Причинами этого могут быть укрупнение частиц металлического галлия, фиксация частиц металлической фазы внутри полостей цеолита или снаружи кристаллов цеолита, а также изменение электронного состояния в структурах, содержащих Ga^{n+} , с повышением температуры [13]. Совершенствование переработки нефти требует создания катализаторов с большей активностью, селективностью и эффективностью. Комбинируя различные технологические процессы с использованием новых многофункциональных катализаторов, можно снизить капитальные затраты и увеличить прибыль за счет производства высококачественных продуктов переработки.

Список литературы

- [1]. Speight, J. G. Catalytic cracking. The Refinery of the Future. – UK: Oxford, 2020. – P. 197-226.
- [2]. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Ч.2. Деструктивные процессы. М.: Колос, 2008. – 334с.

- [3]. Чернышева Е.А. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России // Бурение и нефть. – 2011. – № 5. – С.34-47.
- [4]. Мордкович В.З. Катализ в промышленности.– 2008. – Спецвыпуск. – С. 17-19.
- [5]. Ковальчук М.В. Нанотехнологии – фундамент наукоемкой экономики 21 века // Российские нанотехнологии. – 2007.– №. 2.– С. 6
- [6]. Пармон В.Н. Катализ и нанотехнологии: от фундаментальных исследований до крупномасштабной промышленности современной России // Катализ в промышленности. – 2008. – Спецвыпуск.– С. 6-17.
- [7]. Рустамов М.И. Абадзаде Х.И. Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 2007.– № 4.– С.22-27
- [8]. Мельдешов А. А. Получение высокооктановых компонентов моторных топлив каталитическим превращением C_4-C_6 . Автореферат диссертации. Атырау, 2009. – С. 44
- [9]. Василина, Г.К., Физико-химические и каталитические свойства природных цеолитов и катализаторов на их основе в процессах превращения n-октана. Диссертация. Алматы, 2010. – С. 117.
- [10]. Елигбаева Г.Ж., Шайхутдинов Е.М., Жаксимаева А.М. Модифицированные цеолитные катализаторы акилирования бензола пропаном // Вестник КазНУ. Сер. Химическая. – 2013. – № 2(70). – С. 65-68.
- [11]. De O. Rodrigues V., Eon J.G., Faro Jr. A.C. Correlations between Dispersion, Acidity, Reducibility, and Propane Aromatization Activity of Gallium Species Supported on HZSM5 Zeolites // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114(10). – P. 4557-4567.
- [12]. Восмерикува Л.Н., Волюнкина А.Н., Восмерикув А.В. Кинетика и катализ. – 2016. – № 4. – С.62-66.
- [13]. Chen Z., Zimmerli N., Zubair M., Muller Ch. Nature of GaOx Shells Grown on Silica by Atomic Layer Deposition // Chemistry of materials. – 2023. – V. 35. – P.7475-7490.
- [14]. Курмаев С.А., Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю. Влияние содержания промотора на каталитические свойства пентасилсодержащих катализаторов в превращении углеводородов C_3-C_4 // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т15(1). – С.40-42.
- [15]. Wei Zh., Haipeng Zh., Mengxi M. Synthesis of Ga-modified ZSM-48 with improved hydroisomerization performance of n-dodecane // React. Chem. Eng. – 2023. – Vol. 8. – P.2481-2490.
- [16]. Temirova A.M., Tuktin B.T., Omarova A.A., Aubakirov E.A., Anisimov A.V. Conversion of Light Hydrocarbons on Modified Zeolite Catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 56. – P. 892-899
- [17]. Tuktin, B.T., Temirova, A.M., Omarova, A.A., Myltykbaeva, Z.K., Anisimov, A.V. Aromatization of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons on Modified Zeolite Catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2021. – V.55. – P. 1016-1022
- [18]. Moscou L., Moné R. Structure and catalytic properties of thermally and hydrothermally treated zeolites: Acid strength distribution of REX and REY // Journal of Catalysis. – 1973. – V. 30(3). – P.417-422
- [19]. Temirova A.M., Tuktin B.T., Omarova A.A., Aubakirov E.A., Anisimov A.V. Conversion of Light Hydrocarbons on Modified Zeolite Catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 56. – P. 892-899
- [20]. Okumura K., Tomiyama T., Morishita N., Sanada T., Kamiguchi K., Katada N., Niwa M. Evolution of strong acidity and high-alkane-cracking activity in ammonium-treated USY zeolites // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 405. – P.8-17.

References

- [1]. Speight, J. G. (2020). Catalytic cracking. The Refinery of the Future. Oxford, UK. P. 197–226. ISBN:978-0-12-816994-0
- [2]. Kapustin V. M., Gureev A. A. (2015) Oil refining technology. Part 2. Destructive processes. Moscow. P.334. ISBN 978-595-320-530-6 (In Russian)
- [3]. Chernysheva EA (2011) Drilling and oil 5:34-47. (In Russian)
- [4]. Mordkovich VZ(2008) Catalysis in industry Special issue:17-19. (In Russian)
- [5]. Kovalchuk MV (2007) Russian nanotechnology 2:6. (In Russian)
- [6]. Parmon VN (2008) Catalysis in industry Special Issue:6-7. (In Russian)
- [7]. Rustamov MI, Abad-zadeh HI (2007) Oil refining and petrochemistry abroad 4: 22-27 (In Russian)
- [8]. Meldeshov A. A.(2009) Obtaining high-octane components of motor fuels by catalytic conversion of C_4-C_6 [Poluchenie vysokooktanovykh komponentov motornykh topliv kataliticheskim prevracheniem C_4-C_6], abstract of the dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Atyrau, Kazakhstan. P. 44 (In Russian)
- [9]. Vasilina, G.K., Physico-chemical and catalytic properties of natural zeolites and catalysts based on them in the processes of transformation of n-octane [Fiziko-himicheskie i kataliticheskiye svoistva prirodnih seolitov i katalizatorov na ih osnove v proessah povycheniya n-oktana] Dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. / Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan. P. 117. (In Russian)

- [10]. Yeligbayeva GZh, Shaikhutdinov EM, Zhaksibayeva AM et al (2013). Bulletin of KazNU. Ser. Chemical 2 (70):65-68. (In Russian)
- [11]. De O, Rodrigues V, Eon JG., Faro JrAC (2010). Journal of Physical Chemistry C 114(10): 4557-4567. <https://doi.org/10.1021/jp910642p>
- [12]. Vosmerikova LN., Volinkina AN, Vosmerikov AV (2016) Kinetics and catalysis 4:62-66. (In Russian)
- [13]. Chen Z, Zimmerli N, Zubair M, Muller Ch (2023). Chemistry of materials 35:7475-7490. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00923>
- [14]. Kurmaev SA, Akhmetov AF, Belousova OYu. (2008). Bashkir Chemical Journal 15(1):40-42. (In Russian)
- [15]. Wei Zhang, Haipeng Zhang, Mengxi M (2023) Reaction. Chemistry. Engineering 8: 2481-2490 <https://doi.org/10.1039/D3RE00278K>
- [16]. Temirova, AM, Tukhtin BT, Omarova AA, Aubakirov E.A, Anisimov AV (2022) Theor Found Chem Eng 56:892–899. <https://doi.org/10.1134/S0040579522310037>
- [17]. Tukhtin BT, Temirova AM, Omarova AA, Myltykbaeva ZK, Anisimov AV (2021) Theoretical Foundations of Chemical Engineering 55:1002-1008
- [18]. Moscou L, Moné R (1973). Journal of Catalysis 30(3):417-422 [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90158-9)
- [19]. Temirova, AM, Tukhtin BT, Omarova AA, Aubakirov E.A, Anisimov AV (2022) Theor Found Chem Eng 56:892–899. <https://doi.org/10.1134/S0040579522310037>
- [20]. Okumura K, Tomiyama T, Morishita N, Sanada T, Kamiguchi K. Katada N, Niwa M (2011) Applied Catalysis A: General 405: 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.00>

Processing of tetradecane, pentadecane on a zeolite-containing catalyst modified with gallium

A.A. Omarova, L.R. Sassykova, G. Zhuragat*

²Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

ANNOTATION

High-silica nanocatalysts with a three-dimensional microporous structure have found application in oil refining and petrochemistry. Their widespread use is due to many useful properties, such as flexibility of structure and composition, physical and hydrothermal stability, non-toxicity, large surface areas, and unique acid-base properties. The introduction of a modifying additive into the catalyst makes it possible to regulate

the catalytic properties. In this paper, the effect of modification of the Al₂O₃+ZSM catalyst with Ga on the process of hydrogen-free transformations is studied. For comparison, n-decane was treated with an unmodified Al₂O₃+ZSM catalyst, and pentadecane and tetradecane were treated with a Ga/ Al₂O₃+ZSM catalyst. Various physico-chemical methods (ICS, electron microscopy, TPD) were used to describe the activity, structure and properties of the studied catalyst. It has been found that Ga atoms in ZSM-5 zeolites can increase the selectivity of olefins and iso-alkanes, promote dehydrogenation, influence the acidic properties of the catalyst and provide a unique pore structure.

Keywords: alkanes, Ga/ Al₂O₃+ZSM catalyst, oil refining, conversion, selectivity

Галлий модификацияланған цеолит катализаторында тетрадеканды, пентадеканды өңдеу

A.A. Omarova, L.P. Sasykova, G. Zhuragat*

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Үш өлшемді микрокеукті құрылымы бар жоғары кремнийлі нанокатализаторлар мұнай өндеуде, мұнайхимияда қолданылды. Олардың кеңінен қолданылуы көптеген пайдалы қасиеттерімен, мысалы, құрылымы мен құрамының икемділігі, физикалық және гидротермиялық тұрақтылығы, улы еместігі, беткі қабатының үлкендігі және бірегей қышқыл-негіздік қасиеттеріне байланысты. Бұл жұмыс Al₂O₃+ZSM катализаторын Ga-мен модификациялаудың сутегісіз түрлендіру процесіне әсері зерттелді. Салыстыру үшін, n-декан модификацияланбаған Al₂O₃+ZSM катализаторында, ал пентадекан мен тетрадекан Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторында өңделді. Зерттелетін катализатордың белсенділігін, құрылымын және қасиеттерін сипаттау үшін әртүрлі физика-химиялық әдістер (ИҚС, электронды микроскопия, ТБД) қолданылды. ZSM-5 цеолиттеріндегі Ga атомдары олефиндер мен изо-алкандардың селективтілігін арттыра алады, дегидрленуге ықпал етеді, катализатордың қышқылдық қасиеттерін әсер етеді және бірегей кеук құрылымын қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: алкандар, Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторы, мұнай өндеу, конверсия, селективтілік.