

УДК 541.128.13;665.644.26; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2024-6.18>

<https://orcid.org/0000-0003-3670-4010>

<https://orcid.org/0000-0001-7343-2793>

<https://orcid.org/0000-0001-7468-7421>

<https://orcid.org/0009-0002-1780-1990>

<https://orcid.org/0009-0005-0294-7198>

БЕЗВОДОРОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ



Б.Т. ТУКТИН,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией
катализаторов



С.Б. НУРЖАНОВА,
кандидат химических наук,
асс. профессор, снс,
Nurzhanova.s@mail.ru



Г.Т. САЙДИЛДА,
младший научный
сотрудник,
galym711@mail.ru



А. НУРЛАН,
ведущий инженер,
annas-kz@mail.ru



М.Н. ТЛЕУМАГАМБЕТОВ,
Phd,
Meirbektileu@gmail.com

АО "ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Д.В. СОКОЛЬСКОГО"
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева 142

Процесс безводородной переработки нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах был реализован на лабораторной каталитической установке в условиях варьирования технологических параметров. Модифицирование проводили металлами с переменной валентностью, РЗМ, фосфором. Показано, что в процессе облагораживания газоконденсатов и нефтяных фракций (бензиновых и дизельных) без водородсодержащего газа, каталитические свойства, активность и селективность синтезированных катализаторов зависят от природы и концентрации вводимых модификаторов от структуры и состояния активных центров и условий проведения процесса. Рассмотрены направления превращений углеводородов в процессе безводородного облагораживания на цеолитном катализаторе. Установлено, что катализаторы обладают полифункциональными свойствами, и способны одновременно проводить несколько реакций: крекинг, гидрообессеривание, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование.

Исследованы физико-химические характеристики цеолитсодержащих катализаторов методами электронной микроскопии и термодесорбции аммиака. Показано, что на поверхности разработанных катализаторов кислотные центры сосуществуют с металлическими. В состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: катализатор, цеолит, модифицирование, безводородная переработка, конверсия, активность, селективность.

КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ ЦЕОЛИТТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРДА МҰНАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН ӨҢДЕУДІҢ СУТЕГІСІЗ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Б.Т. ТУКТИН, химия ғылымдарының докторы, мұнай өңдеу катализаторлары зертханасының меңгерушісі

С.Б. Нұржанова, химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, мұнай өңдеу катализаторлары зертханасының аға ғылыми қызметкері,
Nurzhanova.s@mail.ru

Г. Т. Сайділда, мұнай өңдеу катализаторлары зертханасының кіші ғылыми қызметкері,
galym711@mail.ru

Ә. НҮРЛАН, мұнай өңдеу катализаторлары зертханасының жетекші инженері,
annas-kz@mail.ru

М.Н. ТІЛЕУМАҒАМБЕТОВ, Phd, Meirbektileu@gmail.com

Д.В.СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ ЖАНАРМАЙ, КАТАЛИЗ
ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ,

Қазақстан Республикасы, 050010, Алматы қаласы, Қонаев к-сі 142

Құрамында цеолит бар катализаторларда мұнай фракцияларын сутегісіз өңдеу процесі технологиялық параметрлердің өзгеруі жағдайында зертханалық каталитикалық қондырғыда тәжірибе жасалды. Модификация айнымалы валенттілігі, сирек жер металдары, фосфоры бар металдармен жүргізілді. Құрамын сутексіз конденсаттары мен мұнай фракцияларын (бензин және дизель) жақсарту процесінде синтезделген катализаторлардың каталитикалық қасиеттері, активтілігі мен селективтілігі енгізілген модификаторлардың табиғаты мен концентрациясына активті орталықтардың құрылымы мен күйіне және процестің шарттарына байланысты болатындығы көрсетілген. Цеолит катализаторында сутегісіз тазарту процесінде көмірсутектерді түрлендіру бағытта-

ры қарастырылады. Катализаторлардың полифункционалды қасиеттері бар екендігі анықталды және бір уақытта бірнеше реакциялар жүргізуге қабілетті: крекинг, күкіртсіздендіру, дегидрлеу, изомеризация, дегидроциклизация, алкилдеу. Құрамында цеолит бар катализаторлардың физика-химиялық сипаттамалары электронды микроскопия және аммиакты термодесорбциялау әдістерімен зерттелді. Дамыған катализаторлардың бетінде қышқыл орталықтары металмен қатар өмір сүретіні көрсетілген. Қышқыл орталықтарының құрамына цеолит қуыстарының ішінде де, олардың сыртқы жағында да бекітілген әртүрлі тотығу дәрежесіндегі металдар кіруі мүмкін.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: катализатор, цеолит, модификация, сутексіз өңдеу, конверсия, активтілік, селективтілік

HYDROGEN-FREE TECHNOLOGY FOR PROCESSING PETROLEUM FRACTIONS ON MULTIFUNCTIONAL ZEOLITE CATALYSTS

B.T. TUKTIN, doctor of chemical Sciences, head of of the laboratories of oil refining catalysts
S.B. NURZHANOVA, candidate of chemical sciences, associate professor, senior researcher of the laboratories of oil refining catalysts, Nurzhanova.s@mail.ru

G.T. SEIDILDA, junior researcher of the laboratories of oil refining catalysts, galym711@mail.ru

A. NURLAN, leading engineer of the laboratories of oil refining catalysts, annas-kz@mail.ru

M.N. TILEUMAGAMBETOV, PhD, Meirbektileu@gmail.com

D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL, CATALYSIS AND ELECTROCHEMISTRY,
 142 Kunaev Str., Almaty, 050010, Kazakhstan

The process of hydrogen-free processing of petroleum fractions on zeolite-containing catalysts was implemented at a laboratory catalytic plant under conditions of varying technological parameters. Modification was carried out with metals with variable valence, REM, and phosphorus. It is shown that in the process of refining gas condensates and petroleum fractions (gasoline and diesel) without hydrogen-containing gas, the catalytic properties, activity and selectivity of synthesized catalysts depend on the nature and concentration of the introduced modifiers, the structure and condition of the active centers and the conditions of the process. The directions of hydrocarbon transformations in the process of anhydrous refining on a zeolite catalyst are considered. It has been established that the catalysts have multifunctional properties, and are capable of simultaneously conducting several reactions: cracking, hydrodesulfurization, dehydrogenation, isomerization, dehydrocyclization, alkylation.

The physicochemical characteristics of zeolite-containing catalysts have been studied by electron microscopy and thermal desorption of ammonia. It is shown that acidic centers coexist with metallic ones on the surface of the developed catalysts. The composition of acid centers may include metals in various degrees of oxidation, fixed both inside the zeolite cavities and on their outer side.

KEY WORDS: catalyst, zeolite, modification, hydrogen-free processing, conversion, activity, selectivity

Введение. Использование природного и попутного нефтяного газов, газовых конденсатов, широкой фракции легких углеводородов, тяжелых нефтяных фракций в качестве сырья для производства ценных нефтепродуктов приобретает все большее значение на фоне постепенного истощения нефтяных ресурсов. Несмотря на увеличение с каждым годом мощности переработки сырой нефти, спрос на моторное топливо (высокооктановый бензин, низкозастывающее дизельное топливо) растет еще больше. Основным циклом получения компонентов для про-

изводства товарных автобензинов является процесс риформинга. В связи с введением экологических стандартов качества топлив нового формата, ужесточением эксплуатационных требований к основному составу нефтяного топлива, технологические аспекты производства высокооктановых компонентов смещаются в сторону процессов каталитической изомеризации, депарафинизации, гидрообессеривания, полимеризации и алкилирования.

Особое значение при переработке различных видов углеводородного сырья приобретают процессы без использования водородсодержащего газа (или при существенном снижении его количества) и дорогостоящих катализаторов [1-5]. Исследования по разработке новых перспективных катализаторов и каталитических композиций, в том числе для оптимизации их свойств в процессах риформинга, гидроочистки, изомеризации, направлены на решение проблемных технологических и технических задач нефтепереработки. Перспективным способом получения высокооктановых бензинов и низкозастывающего дизельного топлива, функционирующего в условиях низких температур, является безводородная переработка нефтяного сырья на цеолитсодержащих катализаторах, проявляющих высокую активность и селективность в реакциях изомеризации, алкилирования, дегидрирования и дегидроциклизации углеводородов [6-8].

Основной предпосылкой для успешной практической реализации технологий безводородной переработки низкооктановых нефтяных фракций является разработка эффективных катализаторов, позволяющих получать экологически чистый бензин и дизельное топливо. Проведение таких исследований позволит сформулировать принципы научно-обоснованного подбора каталитических систем для различных реакций, протекающих в процессах без использования водородсодержащего газа.

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных полифункциональных катализаторов для процесса безводородной переработки углеводородного сырья с получением экологически чистых моторных топлив.

Материалы и методы исследования. Каталитические системы в данной работе были разработаны целенаправленно для процесса безводородной переработки n-алканов, гексана, гептана, декана, бензиновых и дизельных фракций нефти с целью получения экологически чистых бензинов и малосернистых, низкозастывающих дизельных топлив. Синтез катализаторов на основе цеолитов γ - Al_2O_3 +ZSM-5, Y, MCM, BETA проводили путем смешения их с пептизированным гидроксидом алюминия и пропиткой водными растворами солей нитрата кобальта, парамолибдата аммония, церия и фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов подвергали формовке и сушке при 150°C в течение 5 часов и далее прокалке при 550°C в течение 5 часов.

Цеолитсодержащие катализаторы были модифицированы металлами переменной валентности, PЗЭ и фосфором, состав которых приведен в *таблице 1*.

Технологические параметры в процессе облагораживания нефтяного сырья в отсутствие водорода играют важную роль, влияя не только на выход и состав продуктов, но и на скорость дезактивации катализатора. Поэтому необходимо учитывать свойства применяемого катализатора вместе с химизмом процесса при определении технологических параметров процесса. Эффективность работы катализатора

Таблица 1 – Компонентный состав катализаторов

№	Образец катализатора	Модифицирующие компоненты катализаторов
1	КТ-21	Zn -Ce - γ -Al ₂ O ₃ +ZSM-5
2	КТ-22	Zn -Ce -P- γ -Al ₂ O ₃ +ZSM-5
3	КТ-24	Mo -Co - Ce- BETA - Al ₂ O ₃
4	КТ-25	Co -Ce -P- MCM - Al ₂ O ₃

оценивалась исходя из углеводородного состава и массового выхода продуктов. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на степень превращения углеводородов и состав образующихся продуктов. Важнейшим фактором влияния на скорость процесса является температура.

Закономерности протекания процесса безводородного облагораживания n-алканов гексана, гептана, декана, бензиновых и дизельных фракций нефти на синтезированных катализаторах изучали на лабораторной проточной установке. Были изучены основные режимы процесса: температура, объемная скорость подачи сырья, давление. Определены следующие технологические параметры: в интервале температур 320-400°C, P=2,0-4,0 МПа, V=1,5-2,0 ч⁻¹.

Для исследования полученных модифицированных образцов использовали современные физико-химические методы с высокой чувствительностью, воспроизводимостью и локальностью: химический, методы сканирующей (СЭМ) и электронной микроскопии (ЭМ), БЭТ.

Характеристика кислотности образцов проводилась методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ»).

Состав продуктов реакции и анализ исходного сырья и газовой фазы определяли хроматографическим методом на приборах "Хроматэк", «Хромос ГХ-1000». Содержание серы в жидких продуктах определяли в аналитической лаборатории «Ойл серт».

Результаты и обсуждение. Одной из важных задач нефтеперерабатывающей промышленности является переработка прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые компоненты моторных топлив с широким использованием моно- и бифункциональных катализаторов. Однако эти катализаторы обладают рядом недостатков: использование дорогостоящих компонентов, невысокая термическая стабильность, необходимость проведения сложной регенерации, протекание процесса под давлением водорода, значительные энергетические затраты [9-11]. Альтернативным процессом получения высокооктановых моторных топлив является безводородное облагораживание нефтяных фракций в присутствии бифункциональных катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5, γ -Al₂O₃+ZSM-5, Y, MCM, BETA. Введение модифицирующих элементов на стадии синтеза является одним из перспективных методов, позволяющих целенаправленно влиять на кислотные и каталитические свойства цеолитов.

Основная задача при этом – изучение природы состояний, через которые происходит формирование и трансформация структуры активного центра [12-14].

Кислотно-основные свойства изучаемых катализаторов в основном зависят от структуры и состояния активных центров и имеют существенное значение для процесса переработки модельных соединений в отсутствие водорода. В *таблице 2* приведены данные кислотно-основных свойств, полученные методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака для изучаемых катализаторов.

Таблица 2 – Кислотно-основные характеристики катализаторов

Катализатор	Температура максимума пиков, 0С		Кол-во десорбированного аммиака, 10-4 моль/г кат-ра		ΣNH ₃ дес 10-4 моль/г кат.
	1	2	1	2	
КТ-21	—	195	—	21,0	21,0
КТ-22	150	215		31,3	31,3
КТ-24	150	210	4,5	26,0	26,0
КТ-25	175	220	10,2	9,5	19,7

Из данных, представленных в *таблице 2*, видно, что на поверхности изученных катализаторов присутствуют сильные кислотные центры с T_{дес}, равной 195, 210, 215, 220⁰С соответственно. Количество аммиака, десорбированного с поверхности КТ-21 равно 21,0·10⁻⁴ моль NH₃дес /г кат-ра. Концентрация кислотных центров на катализаторе КТ-22 выше – 31,3·10⁻⁴ моль*NH₃дес/г кат-ра. Для этого катализатора характерно присутствие наиболее слабосвязанной и наиболее прочносвязанной форм аммиака по сравнению другими исследуемыми катализаторами: с температурой десорбции аммиака (T_{дес} NH₃), равной 150⁰С и 215⁰С. Количество кислотных центров на КТ-24 составляет 26,0·10⁻⁴ моль*NH₃дес /г кат-ра. На поверхности КТ-25 обнаружены две формы адсорбированного аммиака с T_{дес}, равной 175 и 220⁰С. Их количество близко и составляет 10,2 и 9,5 моль*NH₃ кат-ра соответственно. Суммарное количество NH₃дес= 19,7 10⁻⁴ моль.

Следует отметить, что наибольшей концентрацией кислотных центров обладает катализатор КТ-22 (31,3·10⁻⁴ моль NH₃дес/г кат-ра) с T_{дес} = 215⁰С, что и определяет его высокую гидроизомеризирующую активность в процессах переработки дизельных фракций.

Значения пористой структуры катализаторов свидетельствуют о развитости внутренней поверхности, а также о диффузионных явлениях, характеризующих степень причастности внутренней поверхности к каталитическому процессу.

Изучение пористой синтезированных каталитических систем различного состава методом БЭТ (*таблица 3*) показало, что удельная поверхность разработанных катализаторов находится в пределах 40,06 -236,74 м²/г, с преобладанием мезопор с d = 2,0 - 10,0 нм.

Для катализаторов характерны поры с d ≈ 1,6-2 нм. Суммарный объем пор катализаторов находится в пределах 0,041 - 0,155 мл/г катализатора.

Исследования с помощью электронной микроскопии проводились методом одноступенчатых угольных реплик с применением микродифракции; установле-

Таблица 3 – Удельная поверхность катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, мл/г
КТ-21	181,1831	0,131
КТ-22	236,7386	0,155
КТ-24	40,0562	0,0333
КТ-25	89,1039	0,041

но, что структура исследуемых катализаторов достаточно сложна. Размер частиц, структура, фазовый состав активных центров поверхности зависят от природы и соотношения металлов активной фазы; на катализаторах обнаружены скопления частиц размером 20-50-100 нм.

Микродифракционные картины для изученных катализаторов КТ-21, КТ-22, КТ-24, КТ-25 (рисунки 1) показывают относительно небольшое скопление частиц размером в пределах от 30 до 100 нм, которые представлены набором диффузных и слабых рефлексов, небольшим набором колец и симметричных и отдельных рефлексов, которых можно отнести к Ce_2O_3 (JCPDS, 23 – 1018), Ce_3Si (JCPDS, 19– 297), Ce_6O_{11} (JCPDS, 32 – 196) (рисунки 1а) и к ZnO (JCPDS, 21 – 1486) и CeSi (JCPDS, 18 – 320) (рисунки 1б). Микродифракционная картина (рисунки 1 в) представлена небольшим набором диффузных колец, которые можно отнести к Ce_2O_3 (JCPDS, 23-1048), возможно, в смеси с Ce_6O_{11} (JCPDS, 32 – 196). Из рисунка (в) видна локация обширного агрегата из плотных частиц, размером 30-70 нм, не связанный с носителем.

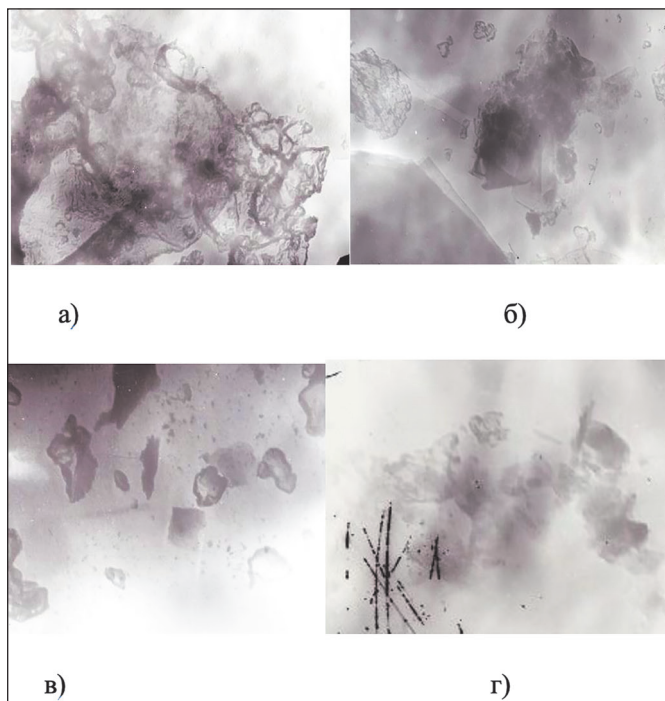


Рисунок 1 – Микродифракционные картины для изученных катализаторов КТ-21, КТ-22, КТ-24, КТ-25

На рисунке 1г показан обширный участок носителя с располагающимися на нем полупрозрачными и плотными частицами размером 20-30 нм, и разрозненные плотные частицы размером 30 – 50 нм располагающиеся как на поверхности носителя, так и вне его. Микродифракционная картина представлена слабыми кольцами, которые можно отнести к смеси фаз: Ce_6O_{11} (JCPDS,32 – 196), CeO (JCPDS,33 – 334), CoSi (JCPDS,8 – 362), $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ (JCPDS,26 – 411), Сев модификации (JCPDS,31 – 325) и (JCPDS,8 – 56), возможно Mo_5Si (JCPDS,17 – 415).

Выявлено влияние природы цеолитного носителя на свойства многокомпонентного, нанесенного на Al_2O_3 , катализатора. Установлено, что структура и отношение силикатного модуля Si/Al матричного цеолита-модификатора - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+ZSM-5}$, Y, MCM, BETA определяет нанодисперсность металлоксидных частиц. К нанокатализаторам можно отнести системы на основе цеолита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+ZSM-5}$, (D~2-5 нм) и Y (D~5-10 нм), тогда как размер частиц на катализаторах с носителем Al_2O_3 (D~10-20 нм) и модифицированных MCM, BETA колеблется в более широких пределах (D~ 10-30 нм).

Изучены закономерности протекания реакции безводородной переработки модельных углеводородов и нефтяных фракций на синтезированных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.

Результаты процесса превращения гексана, гептана, декана, бензина прямогонного и каталитического крекинга на катализаторе К-21 приведены в сводной таблице 4.

Таблица 4 – Безводородная переработка n-алканов, бензиновой фракции на катализаторе К-21 при условиях: температура от 300 до 400°C, P= 2,0 атм, V=2,0 ч⁻¹

Н-алканы бензиновая фракция	Температура, °С	Углеводородный состав жидких продуктов, % масс.				
		парафины C ₅ -C ₆	изо-алканы	олефины	ароматич. угл.	нафтены
Гексан	320	28,9	33,7	6,3	6,9	23,9
	350	36,9	39,8	6,6	5,0	10,8
	380	34,8	38,7	7,3	8,4	11,4
	400	32,9	36,4	11,9	7,8	10,9
Гептан	320	31,3	28,2	3,9	7,7	28,9
	350	28,7	29,2	4,3	9,8	28,0
	380	20,0	31,0	4,2	11,8	28,6
	400	18,7	39,8	3,6	16,9	21,0
Декан	320	74,2	10,2	15,4	0,0	0,0
	350	96,7	2,03	1,26	0,0	0,0
	380	57,1	21	3,7	7,7	10,06
	400	94,2	1,8	1,6	0,4	1,8
Прямогонный бензин	320	22,7	36,2	5,6	6,02	29,4
	350	25,1	34,7	6,0	6,3	27,9
	380	25,7	34,2	5,9	6,3	27,9
	400	14,8	23,2	4,2	4,5	17,9
Бензин каталитического крекинга	300	34,6	29,7	11,1	4,7	18,6
	320	17,1	37,6	11,15	8,2	25,8
	350	15,5	34,7	8,5	6,2	34,7
	380	13,4	39,6	8,67	7,6	30,5
	400	15,8	37,5	8,2	7,4	30,4

В таблице 5 приведены результаты изменения показателей октанового числа по исследовательскому методу и содержание серы от температуры на катализаторах К-21, КТ-22 при безводородной переработке углеводородов.

Из таблицы следует, что в процессе превращения гексана на К-21 с увеличением температуры от 320 до 400°C октановое число по исследовательскому методу повышается до 70,3. Октановое число по ИМ для гептана повышается от 63,8 (320°C) до 88,4 (380°C). При безводородной переработке прямогонного бензина на К-21 ОЧ (ИМ) исходного бензина (66,8) с ростом температуры до 400°C увеличивается до 78,4. При этом, остаточное содержание серы в катализате уменьшается до 0,0243%. Для бензина каталитического крекинга с ростом температуры наблюдается постепенное снижение ОЧ (ИМ) до 76,6 при 400°C. Массовая доля серы уменьшается от 0,165 (исходное) до 0,0117%.

Октановое число по ИМ для гексана на КТ-22 составляет 94,3 при температуре 400°C и 99,4 при 350°C. С повышением температуры до 400°C остаточное содержание серы прямогонного бензина снижается с 0,0776 (исходный бензин) до 0,0191%. Показатели октанового числа по исследовательскому методу и содержание серы бензина каталитического крекинга с ростом температуры уменьшаются с 80,4 до 73,8, и от 0,165 до 0,0182% соответственно.

Таблица 5 – Влияние безводородной переработки n-алканов, бензиновой и дизельной фракций на синтезированных катализаторах (К-21, КТ-22) на ОЧ (ИМ) и содержание серы (при условиях: P= 2,0 атм, V=2,0 ч⁻¹)

	Продукты, %	320 °С	350 °С	380 °С	400 °С
К-21	Октановое число по исследовательскому методу				
	Гексан	68,9	62,6	68,2	70,3
	Гептан	63,8	66,9	88,4	81,1
	Декан	67,9	84,7	72,2	87,6
	прямогонный бензин	81,5	84,3	86,1	88,6
	бензин кат.крекинга	79,2	79	79,8	78,3
	Содержание серы,%				
	прямогонный бензин	0,0177	0,010	0,00810	0,0020
	бензин кат.крекинга	0,016	0,030	0,008	0,002
КТ-22	Октановое число по исследовательскому методу				
	Гексан	97	99,4	95,7	94,3
	Гептан	70,3	71,6	67,5	70,6
	Декан	72,6	87,3	89,3	89,6
	прямогонный бензин	63,4	62,8	62,4	62,8
	бензин кат.крекинга	80,4	74,3	72,7	73,8
	Содержание серы,%				
	прямогонный бензин	0,0105	0,0176	0,0228	0,0191
	бензин кат.крекинга	0,052	0,0232	0,0206	0,0182

Результаты исследования показывают, что при переработке бензиновых и дизельной фракций в отсутствие водорода на модифицированных цеолитных катализаторах КТ-21, КТ-22, КТ-24, КТ-25 одновременно наряду с реакциями происходит и обессеривание нефтяного сырья. С ростом температуры процесса скорость этих реакций значительно возрастает.


Заключение и выводы. Производство нового поколения катализаторов и одностадийных технологий позволит реализовать безводородное облагораживание n-алканов, газоконденсата, бензиновых и дизельных фракций нефти с получением экологически чистых бензинов и низкозастывающих дизельных топлив.

По специальной авторской методике, проведен синтез микро- мезо- структурированных катализаторов на основе цеолитов, в ходе которого происходит увеличение размера пор поверхности, что увеличивает доступ молекул исходного сырья вглубь активных центров и соответственно, к приводит увеличению активности и селективности катализатора. Разработанные каталитические системы обладают полифункциональными свойствами и конверсия исходного сырья протекает одновременно по нескольким реакциям: крекинг, циклизация, гидрообессеривание, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных состояний олефинов. Это позволяет получать высокооктановый экологически чистый бензин и малосернистое низкозастывающее дизельное топливо.

1. Разработаны составы каталитических систем и проведен синтез новых катализаторов КТ-21, КТ-22, КТ-24, КТ-25; Определены компонентный состав катализаторов, оптимальные условия процесса облагораживания исходного сырья на полученных катализаторах в отсутствие водорода: температура 400-450°C, P=0,1М-Па и V=1,5ч⁻¹.

2. Физико-химический анализ мезоструктурированных цеолитов показал что, в ходе синтеза происходит увеличение размера пор катализатора, что увеличивает доступ молекул исходного сырья в глубь активных центров и соответственно, возрастает активность и селективность каталитической системы.

3. Установлено, что в процессе безводородной переработки бензиновой и дизельной фракции на изученных катализаторах октановое число повышается от 78,2 до 91,5 (И.М.) и от 59,7 до 74 (м.м). При повышении температуры до 400°C массовая доля серы понижается по сравнению с исходным от 0,729 до 0,566% .

4. Показано влияние природы цеолита на свойства многокомпонентного, нанесенного на γ -Al₂O₃, катализатора. Установлено, что структура и отношение силикатного модуля (Si/Al) цеолита-модификатора определяет дисперсность металлоксидных наночастиц. Наиболее эффективным катализатором установлен КТ-22. 

Источник финансирования исследований: Работа выполнена по грантовому проекту Министерства науки и высшего образования (2023-2025 гг.): ИРН АР 19679416 «Разработка научных основ создания новых эффективных катализаторов и технологии безводородной переработки углеводородного сырья для получения экологически чистых моторных топлив».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Акопян А. В., Федоров Р.А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Каракханов Э. А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (Обзор по безводородным способам) // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91. - Вып. 4. - С.457 – 471. [Накобыан А.В., Fedorov R.A., Andreev B.V., Tarakanova A.V., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. Oxidative desulfurization de hydrocarbon rudis materiae (recensionem anhydrous modi) // Acta Chemiae Applicatae. 2018. - V. 91. - Vup. 4. - Pp.457 – 471.].
- 2 Овчарова А.С., Князева Е.Е., Савенкова И.В., Овчаров С.Н. Безводородная депарафинизация дизельных фракций на цеолитсодержащих катализаторах типа Вета // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2013. – № 2. – С. 42-46. [Ovcharova A. S., Knyazeva E. E., Savenkova I. V., Ovcharov S. N. Anhydrous dewaxing pellentesque fractiones in Zeolite-continens catalysts Veta genus // Bulletin De North Casasi Federal University] – 2013. – № 2. – Pp. 42-46.
- 3 Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е.К., Жеделхан М.Ж. Гидро- и безводородное облагораживание прямогонной бензиновой фракции на катализаторе КГИ-12 // Нефтехимия и нефтепереработка. - 2014. - № 10. – С.37-39. [Tuktin B., Sharovalova L.B., Zhandarov E.K., Zhedelkhan M.J. Hydro-et anhydrous expolitione fractionis gasolineae rectae currentis in kgi-12 catalyst // Petrochemisticae et olei expolitio. - 2014. - № 10. - Pp. 37-39.].
- 4 Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Плеханов М.А., Короткова Н.В., Клейменов А.В. Особенности катализаторов безводородного облагораживания низкосортных бензиновых фракций. Катализ в промышленности. 2016. - 16(6) - С. 65-70. [Potapenko O.V., Doronin V. P., Sorokina T. P., Plekhanov M. A., Korotkova N.V., Kleimenov A.V. Lineamenta catalysts pro hydrogenio libero expolitione fractionum gasolinearum humilis gradus. Catalysis industriae. 2016. - 16 (6) - pp. 65-70.].
- 5 Bogdanov Ilya, Altynov Andrey, Kirgina Maria Hydrogen-free upgrading on ZSM-5 type zeolite catalyst – efficient way to obtain low-freezing diesel fuel//South African Journal of Chemical Engineering. – 2022. –V. 41- P. 1–9
- 6 Kostyniuk Andrii, Key David, Mdeleleni Masikana Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization//Journal of Saudi Chemical Society. -2019. - V. 23. - P. 612–626
- 7 Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б. Безводородная переработка углеводородов на модифицированном катализаторе ПФК -9 // Известия Национальной Академии наук Республики Казахстан Серия химии и технологии. - 2012.- №5 -С. 32-39. [Tuktin B. T., Sharovalova I. B. anhydrous processus hydrocarbonum in mutatione pfk-9 catalyst // Acta Nationalis Academiae Scientiarum Reipublicae Kazakhstan Chemiae et Technologiae seriei. - 2012.- №5 -Pp. 32-39.].
- 8 Li Jie, Xiong Lian, Ding Fei, Zhang Hai Rong, Chen Xin De. Non-hydrogen Catalytic Dewaxing for Oil Production // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 418-420. pp. 1677-1681 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420>.
- 9 Alabdullah M.A., Gomez A.R., Vittenet J., Bendjeriou-Sedjerari A., Xu W., Abba I.A., Gascon J. A Viewpoint on the Refinery of the Future: Catalyst and Process Challenges // ASC Catal. – 2020. – N 10. – P. 8131-8140.
- 10 Патент на изобретение 2782791 RU. Катализатор и способ каталитической безводородной депарафинизации углеводородного сырья / Пономарев А.Б., Шостаковский М.В. Оpubл. 02.11.2022. Бюл. № 31. [Patentes and inventionem 2782791 EN. Catalyst et modum catalytic anhydrous dewaxing hydrocarbon rudis materiae / Pononarev A. B., Shostakovsky M. V. Publ. 02.11.2022. Byu. № 31.].

- 11 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 (в отсутствие H₂) «Нефтегазовое дело». - 2019. - №4. – С. 155 -172 [Mirzalieva S. E., Mammadova A. Z., Shirinova S. M., Mammadov S. E., Akhmedova N.F. Proprietates Acidicae et catalytiae catalystae Bimetallicae secundum genus zeolitum zsm-5 in expolitione fractionis gasolineae rectae (in absentia H₂) "oleum et negotium gas". - 2019. - №4. – Pp. 155 -172].
- 12 Kuzmina R.I., Frolov M.P., Liventsev V.T., Vetrova T.K., Kovnev A.V. Development of Reforming Zeolite Catalyst. Catalysis in Industry. – 2010. - No. 6. -P. 29-31 [in Russian].
- 13 Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ахмедов Э.И., Ширинова С.М. Каталитические свойства биметаллических Zr+Zn⁺ содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции//Башкирский химический журнал. -2019. -Т. 26. -№ 1. - С. 54-58. [Mamedov S. E., Akhmedova N. F, Mirzalieva S. E., Mamedova A. Z., Akhmedov E. I., Shirinova S. M.. Proprietates catalyticae bimetallicae Zr+Zn⁺ ultrasiles continentes in transformatione fractionis gasolini rectae// Bashkir Chemicae Acta. 2019. -Т. 26. -№ 1. - Pp.. 54-58.].
- 14 Kosinov N., Coumans, F.J.A., Uslamin Li, G., Mezari E. A., Wijpkema B., A. Pidko S.G., & Hensen,E.J.M. Stable Mo/HZSM-5 methane dehydroaromatization catalysts optimized for high temperature calcination-regeneration. Journal of Catalysis. - 2017. – V. 346. - Pp. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.006>