

УДК 547.21.661

ПРЕВРАЩЕНИЯ n-АЛКАНОВ C₆-C₇ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ КРЕКИНГА**Л.А.Мурсалова, Э.А.Гусейнова, Т.М.Абуль-Футух, К.Ю.Аджамов***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия,
НИИ "ГПНГ и Х"**AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: elvira_huseynova@mail.ru*

Полученные в ходе превращений n-гексана и n-гептана количественные данные позволили выявить существенные различия в селективности действия промышленного цеолитсодержащего катализатора крекинга. Экспериментально установлено, что данный катализатор проявляет высокую изомеризующую активность в образовании разветвленных изомеров гексана: при 140-250°C конверсия составляла 55-57.2%, а селективность по изо-гексанам – 58-59.3%. Тогда как превращение n-гептана сопровождалось образованием преимущественно продуктов крекинга. Выход изомеров n-гептана не превышал 2.2%.

Ключевые слова: n-гексан; n-гептан; цеолитсодержащий катализатор крекинга; степень превращения; продукты уплотнения.

В современной нефтехимии процессы переработки легкого углеводородного сырья играют ключевую роль. Прогресс в этой области неразрывно связан с разработкой новых высокоэффективных катализаторов [1-3]. С середины XX века синтетические цеолиты являются основными катализаторами переработки углеводородов. Особое место среди них занимают высококремнеземные цеолиты, составляющие ос-

нову промышленных катализаторов получения высокооктановых бензинов, синтетического топлива, ароматических углеводородов и др. ценных нефтехимических продуктов [4-7].

Целью настоящего исследования является изучение каталитической активности промышленного цеолитсодержащего катализатора крекинга Омникат в процессе превращения n-гексана и n-гептана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования активности катализатора в реакции газофазного превращения n-гексана и n-гептана были проведены на лабораторной установке проточного типа при температуре 140-530°C. опыты проводили при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 1.8 ч⁻¹.

Анализ сырья и жидких продуктов реакции проводили хроматографическим методом на приборе «CHROM 5» с пламенно-ионизационным детектором с использованием колонки, заполненной сорбентом – Целит С-22, с 17%-ным полиэтиленгликолем, нанесенным на сорбент.

Газовые продукты реакции анализировали на хроматографе «CHROM 5» с детектором по теплопроводности. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и n-масляной кислоты, нанесенный на инзенский кирпич ИНЗ-600.

Количественная интерпретация хроматографических пиков смеси продуктов, входящих в состав полученного жидкого катализата, была определена методом абсолютной калибровки и внутренней нормализации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные об активности цеолитсодержащего катализатора крекинга Омникат в реакциях превращения н-гексана представлены на рисунках 1 и 2. Представленные данные свидетельствуют о том, что увеличение

степени превращения исходного продукта происходит на фоне постепенного роста температуры процесса: она составляет 56.2, 60.5, 65.3 и 73.8% при 140, 250, 350 и 530°C соответственно.

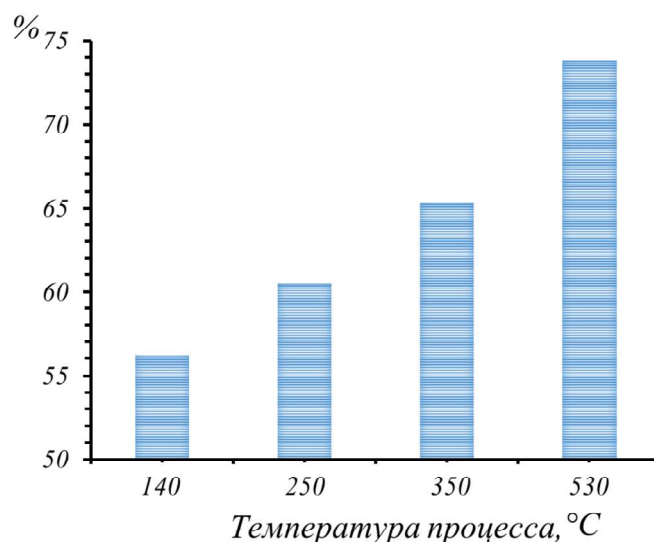


Рис.1. Зависимость степени превращения н-гексана от температуры.

В этих условиях состав образующихся продуктов представлен преимущественно алифатическими углеводородами: при 140-250°C это в основном моно- и дзамещенные изомеры н-гексана: 2 и 3-метилпентаны, а также 2,2 и 2,3-диметилбутаны. При 140-250°C их суммарный выход составляет 33.3-35.3%, а селективность – 58-59.3%. С повышением температуры до 350°C их содержание уменьшается до 27%, а суммарная селективность до 41.3%. Дальнейшее повышение температуры процесса

приводит к еще большему снижению образования изо-гексанов до 14.5% при 20%-ной селективности. Также обращает на себя внимание то, что с повышением температуры от 350°C и выше основной вклад начинают вносить пентаны и углеводороды с большей молекулярной массой, чем у исходного гексана. В этом интервале температур основными компонентами газообразных углеводородов являются этан (3.25%), пропан (1.69%) и метан (2.48%). Олефины C₂-C₄ также входят в состав газовой фазы, однако их содержание не превышает 4%.

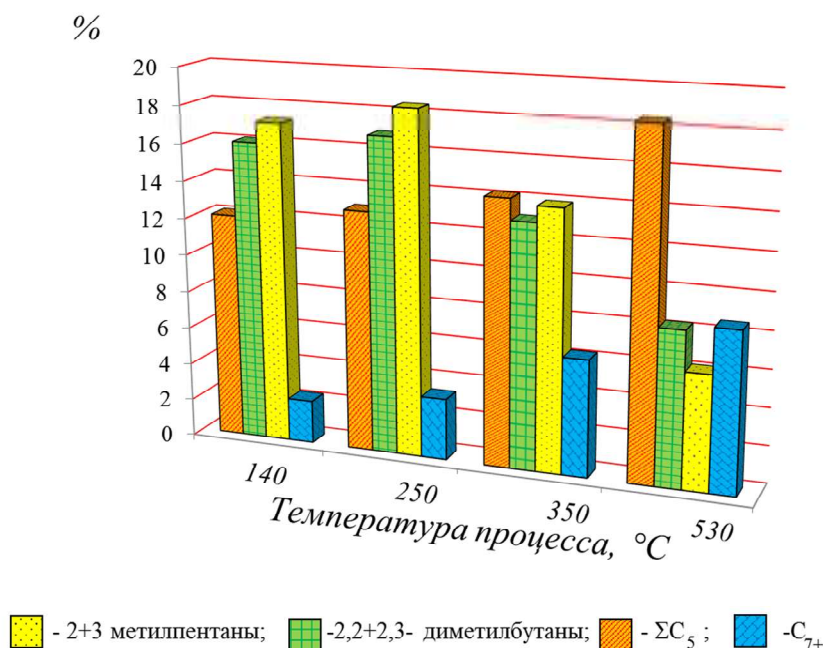


Рис. 2. Влияние температуры на показатели процесса превращения n-гексана.

Полученные в ходе экспериментов данные по изменению конверсии n-гептана и состава продуктов его превращения в присутствии цеолитсодержащего катализатора Омникат приведены в таблице 1. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствуют о том, что степень превращения n-гептана линейно связана с температурой. Следует отметить, что в целом исследуемый катализатор в реакциях

превращения n-гептана отличался невысокой каталитической активностью. Наибольшая конверсия n-гептана была зафиксирована при 500°C и не превышала 33% масс. Продукты реакции в основном были представлены парафинами C₃-C₅, а также разветвленными олефинами. Выход изомеров исходного n-гептана был не высоким.

Таблица 1. Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения n-гептана

Показатели процесса, %	Температура процесса, °C		
	250	350	500
Конверсия, %	19.2	26.4	32.5
Состав продуктов реакции, %			
ΣC ₂	0.9	1.8	2.5
ΣC ₃	1.8	3.2	4.4
ΣC ₄	3.9	8	12.2
ΣC ₅	6.1	7.7	8.4
ΣC ₆	4.1	3.1	2.5
изо-C ₇	1.9	2.2	1
C ₇₊	0.5	0.4	1.5

Увеличение температуры процесса сопровождалось некоторым количественным перераспределением продуктов реакции: уменьшением выхода ароматических и изо-парафиновых (последние проходили через максимум), тогда как содержание олефиновых и нафтеновых углеводородов, напротив, возрастало.

Данные, представленные в таблице 2 и на рис.3, получены в ходе изучения стабильности каталитических свойств промышленного цеолитсодержащего катализатора крекинга от длительности процесса превращения *n*-алканов C₆-C₇. Сопоставление данных показало, что проявляемая катализатором высокая изомеризирующая активность в превращениях *n*-гексана сохраняется в течении всего периода проведения эксперимента. Максимальные пока-

затели наблюдались при 250°C: конверсия составляла 55-57.2%, селективность по изо-гексанам – 58-59.3%.

Обращает на себя внимание, что в целом, в отличии от *n*-гексана, стабильность катализатора крекинга в условиях превращения *n*-гептана изучалась в течение 1 часа. Это было вызвано результатами, полученными в ходе экспериментов (рис.3). Их совокупность указывает на то, что процесс дезактивации исследуемого катализатора можно условно разделить на этапы в зависимости от температуры процесса: низкотемпературный режим характеризуется плавным падением конверсии на фоне постепенного снижения выхода C₂-C₄ углеводородов; высокотемпературный – резким уменьшением степени превращения *n*-гептана и количеством образующихся ароматических углеводородов.

Табл. 2. Влияние длительности ведения процесса на состав продуктов превращения *n*-гексана

Содержание компонентов, % масс.	Длительность процесса, ч		
	1	2	3
<i>Температура процесса 140 °C</i>			
Σ C ₅	13.8	12.3	12.1
Σ изо-C ₆	24.8	33.3	33.5
Σ C ₇₊	1.7	2.3	2.2
кокс	0.17	0.23	0.25
<i>Температура процесса 250 °C</i>			
Σ C ₅	12.7	12.9	13.3
Σ изо-C ₆	31.8	35.3	36.6
Σ C ₇₊	2.6	3.3	3.5
кокс	0.2	0.29	0.3

Предположительно, это является следствием влияния образующихся поверхностных соединений и мест их дислокации: слабо конденсированные продукты уплотнения, образующиеся в условиях низких температур, накапливаясь на поверхности и в устьях пор цеолита,

не приводят к быстрой дезактивации, тогда как образующиеся при повышенных температурах высококонденсированные предшественники продуктов уплотнения, накапливаясь внутри пор, приводят к резкому падению активности катализатора [8].

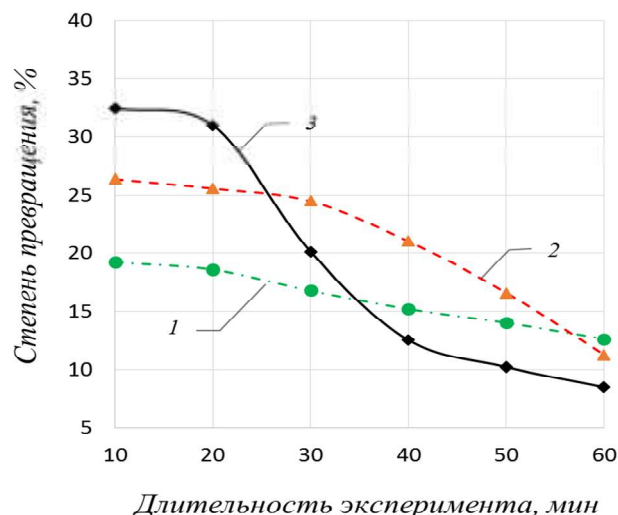


Рис.3. Зависимость степени превращения n-гептана от длительности эксперимента при: 1-250°C; 2-350°C; 3-500°C.

Таким образом, в ходе проведенного исследования превращения n-гексана и n-гептана в присутствии цеолитсодержащего катализатора Омникат было установлено, что в случае первого алкана основным протекающим процессом являлась изомеризация, тогда как в случае второго – крекинг

исходного углеводорода. Выход изомеров n-гептана не превышал 2.2%. При температуре процесса 500°C была отмечена наибольшая степень превращения n-гептана, однако данный режим приводил к снижению стабильности работы катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- Брагинский О.Б. Мировая нефтепереработка. Москва: «Нефть и газ». 2006. 640 с. *Braginskij O.B. Mirovaja neftepererabotka. Moskva: «Nef't' i gaz». 2006. 640 s.*
- Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: «Баку Университети». 2009. 660 с. *Magerramov A.M., Ahmedova R.A., Ahmedova N.F. Neftehimija i neftepererabotka. Uchebnik dlja vysshih uchebnyh zavedenij. Baku: «Baku Universiteti». 2009. 660 s.*
- Пармон В.Н. Отечественная нефтеперерабатывающая промышленность сквозь призму катализа. Состояние и проблемы. / В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин. // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 3-10. *Parmon V.N. Otechestvennaja neftepererabatyvajušhaja promyšlennost skvoz prizmu kataliza. Sostojanie i problemy. / V. N. Parmon, V. K. Dupljakin. // Kataliz v promyšlennosti. 2003. №2. S. 3-10.*
- Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука. 1990. 150 с. *Minachev X.M., Harlamov V.B. Okislitel'no-восстановitel'nyj kataliz na ceolitah. M.: Nauka. 1990.150 s.*
- Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Рабо Дж.Т.2.М.: Мир. 1980. 506 с. *Himija ceolitov i kataliz na ceolitah. Pod red. Rabo Dzh.T.2.M.: Mir. 1980. 506 s.*
- Лапидус А.Л. Альтернативные моторные топлива / А. Л. Лапидус, И. Ф. Крылов, Ф.Г. Жагфаров, В.Е. Емельянов. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз. 2008. 286 с. *Lapidus A.L. Alternativnye motornye topliva / A. L. Lapidus, I.F. Krylov, F.G. Zhagfarov, V.E. Emeljanov. – M.: CentrLitNefteGaz. 2008. 286 s.*

7. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Изомеризация n-пентана на N-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 841-845.

Bogdan V.I., Koklin A.E., Kazanskij V.B. Izomerizacija n-pentana na N-forme mordenita v gazovoj faze i v sverhkriticheskom sostojanii. // Kinetika i kataliz. 2007. T. 48. № 6. S. 841-845.

8. Асаченко Е.В., Родина О.В., Ордомский В.В. и др. Особенности дезактивации кислотных и Zn-содержащих катализаторов ароматизации пропана // Нефтехимия. 2008. т.48. №2. С.100-104.

Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskij V.V. Osobennosti dezaktivacii kislotnyh i Zn-soderzhashhih katalizatorov aromatizacii propana // Neftehimija. 2008. t.48. №2.S.100-104.

SEOLİTTƏRKİBLİ KREKİŇQ KATALİZATORU ÜZƏRİNDƏ C₆-C₇ n-ALKANLARIN ÇEVRİLMƏSİ

L.A.Mürsalova, E.Ə.Hüseynova, T.M.Abul-Futux, K.Y.Əcəmov

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr.,20; e-mail: elvira_huseynova@mail.ru

n-Heksan və n-heptan çevrilmələrinin gedişatında alınmış miqdar göstəriciləri sənaye seolit tərkibli krekinq katalizatorunun seçicilik qabiliyyətində əhəmiyyətli fərqləri aşkar etməyə imkan verir. Təcrübə yolu ilə təyin edilmişdir ki, bu katalizator heksanın izomerlərin yaranmasında yüksək fəallıq göstərir: 140-250°C konversiya 55-57.2% və izo-heksanlara görə seçicilik qabiliyyəti – 58-59.3% təşkil edirdi. Halbuki n-heptanın çevrilməsi əsasən krekinq məhsulları müəyyən olunurdu. N-heptanın izomerlərinin çıxımı 2.2% artıq olmur.

Açar sözlər: *n-heksan, n-heptan, seolit tərkibli krekinq katalizatoru, çevrilmə dərəcəsi, krekinq məhsulları.*

TRANSFORMATIONS OF C₆-C₇ n-ALKANES ON THE SEOLIT CATALYST OF CRACKING

L.A.Mursalova, E.A.Guseynova, T.M.Abul-Fetouh, K.Yu.Adjamov

Azerbaijan State Oil Academy,

Research Institute "Geotechnological problems of oil, gas and chemistry"

20 Azadlig Ave., Baku AZ 1010, Azerbaijan Republic;

e-mail: elvira_huseynova@mail.ru

Quantitative data obtained as a result of n-hexane and n-heptane conversion revealed significant differences in the selectivity of action of industrial zeolites-containing catalyst. Experimentally it has been found that the catalyst exhibits high isomerization activity in forming ramified hexane isomers: at 140-250 °C conversion was 55-57.2 % and the selectivity by iso-hexane - 58-59.3 %.

Keywords: *n-hexane; n-heptane, zeolite cracking catalyst, degree of transformation, seal products.*

Поступила в редакцию 21.03.2014.