

УДК 66.095.261.4

## КАТАЛИЗАТОР ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5

© 2016 г. А. Г. Попов, Д. А. Федосов, И. И. Иванова, О. С. Ведерников<sup>1</sup>, А. В. Клейменов<sup>1</sup>, Д. О. Кондрашев<sup>1</sup>, В. Д. Мирошкина<sup>1</sup>, П. А. Абрашников<sup>2</sup>, С. Е. Кузнецов<sup>2</sup>

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

<sup>1</sup>ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург

<sup>2</sup>АО «Газпромнефть-МНПЗ», Москва

*E-mail: AndreyGPopov@yahoo.com*

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Изучено влияние локализации кислотных центров и природы металла-модификатора на активность, селективность и стабильность работы катализатора на основе цеолита ZSM-5 в олигомеризации бутан-бутиленовой фракции (ББФ). Показано, что селективное отравление кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов снижает коксообразование и увеличивает выход целевой бензиновой фракции. Введение металла-промотора незначительно влияет на каталитические свойства цеолита. Среди Zn, Ga и La лучшим модификатором является Ga, который обеспечивает увеличение выхода целевой бензиновой фракции на 0.9 %. В результате исследования был разработан катализатор олигомеризации ББФ, который показал увеличение межрегенерационного пробега в три раза и повышение выхода целевой бензиновой фракции на 7% по сравнению с промышленным аналогом.

**Ключевые слова:** олигомеризация, бутан–бутеновая фракция, цеолитные катализаторы, модификация катализаторов.

**DOI:** 10.7868/S0028242116030114

Одним из важных направлений переработки пропан–пропиленовой и бутан–бутиленовой фракций является их олигомеризация с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как высокооктановые компоненты моторных топлив. Одна из важных групп катализаторов олигомеризации – системы на основе твердых кислот, которые, как правило, применяют для превращения легких алкенов в компоненты дизельной и бензиновой фракций. Среди них особое место занимают системы на основе цеолитов. Основные преимущества цеолитов с точки зрения промышленного использования – их экологичность, простота регенерации, а также возможность гибкой подстройки процесса для получения преимущественно бензиновой или дизельной фракции за счет изменения условий проведения олигомеризации [1].

Активное использование цеолитов для олигомеризации легких алкенов началось в 80-х гг. 20 в. после разработки компанией Mobil процесса MOGD на основе использования цеолита ZSM-5 [2–5]. Эксплуатация катализатора при относительно низких температурах позволяет получать дизельную фракцию с высоким цетановым числом. Повышение температуры приводит к произ-

водству бензиновой фракции в качестве основного продукта.

Другим процессом, основанным на использовании цеолитов, является SPGK-процесс, предложенный компанией Shell в 1989 г. [6–9]. Изменяя условия олигомеризации в SPGK-процессе, можно получать высокооктановую бензиновую фракцию, керосиновую либо дизельную фракцию с высоким цетановым числом.

Олигомеризация – сложный процесс, включающий стадии олигомеризации, изомеризации, крекинга, сопровождающиеся также процессами гидридного переноса, которые приводят к образованию парафинов, циклопарафинов, ароматических соединений и кокса [10]. Исследования олигомеризации на различных цеолитах показало, что протекание процесса существенным образом зависит от геометрии пор [11]. Широкопористые цеолиты, такие как HY, способствуют формированию полядерных ароматических соединений, что приводит к быстрой дезактивации катализаторов за счет коксообразования [12]. Цеолиты с одномерной системой каналов, например морденит, также подвержены быстрой дезактивации из-за блокирования входов в поры коксовыми отложениями, что приводит к недоступности для реагентов поры по всей ее длине [12]. Цеолиты со сред-

ним размером пор показали себя перспективными катализаторами олигомеризации алкенов благодаря их селективности по форме, которая обеспечивала высокий выход линейных углеводородов [12–16], что особенно важно при производстве дизельной фракции с высоким цетановым числом. Кроме того, цеолит со структурой MFI, наиболее известный представитель группы среднепористых цеолитов, обладает высокой устойчивостью к коксообразованию благодаря стерическим затруднениям при формировании полиароматических соединений в порах цеолита [11, 17, 18]. Поэтому этот цеолит является наиболее перспективным катализатором переработки алкенов  $C_3$ – $C_4$  в бензиновую и дизельную фракции [15].

Несмотря на повышенную стабильность работы цеолита ZSM-5 по сравнению с широкопористыми аналогами, межрегенерационный пробег промышленных катализаторов на основе цеолита ZSM-5 не превышает 25–30 сут. Это увеличивает издержки использования катализаторов из-за необходимости проведения частых регенераций, поэтому в рамках данной работы была поставлена цель разработки катализатора олигомеризации с высокой устойчивостью к дезактивации. В качестве основы была выбрана наиболее активная и устойчивая к коксообразованию цеолитная структура типа ZSM-5. Для увеличения устойчивости к коксообразованию использовали такие подходы, как селективное отравление кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов, модифицирование металлосодержащим компонентом и термопаровая обработка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методы приготовления катализаторов.** В ходе работ использовали  $NH_4$ -форму цеолита ZSM-5 производства компании “Zeolyst” с соотношением  $Si/Al = 40$ . Кислотную форму цеолита получали прокаливанием  $NH_4$ -формы при  $500^\circ C$  в течение 3 ч, скорость нагрева составляла  $3^\circ/мин$ . Методики для дальнейшего модифицирования кислотной формы цеолита ZSM-5 описаны ниже.

**Модифицирование внешней поверхности кристаллов цеолита.** Модифицирование внешней поверхности проводили по двум методикам: с использованием полиметилсилоксана (ПМС) и тетраэтилортосиликата (ТЭОС).

В первом случае ПМС вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости фракции (0.5–1 мм) цеолита в Н-форме. Для этого ПМС из расчета 10%  $SiO_2$  в цеолите растворяли в октане в количестве, которое может поглотиться объемом пор отобранной массы образца. После пропитки материала полученным раствором чашку Петри с цеолитом закрывали пленкой и выдерживали 1 ч при комнатной температуре; затем образец высушивали при  $110^\circ C$  в течение 1 ч. После этого фракцию помещали в реактор и прокачивали в токе сухого

воздуха при  $500^\circ C$  в течение 3 ч, скорость нагрева составляла  $3^\circ/мин$ . Катализатор ZSM-5 после модифицирования с помощью ПМС имеет обозначение ZSM-5 + ПМС.

Во втором случае ТЭОС вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости фракции (0.5–1 мм) цеолита в Н-форме. Для этого ТЭОС из расчета 5%  $SiO_2$  в цеолите растворяли в циклогексане в количестве, которое может поглотиться объемом пор отобранной массы образца; после пропитки образец высушивали при  $110^\circ C$  в течение 1 ч. Затем процедуру пропитки и сушки повторяли. После этого фракцию помещали в реактор и прокачивали в токе сухого воздуха при  $500^\circ C$  в течение 3 ч, скорость нагрева составляла  $3^\circ/мин$ . Катализатор ZSM-5 после модифицирования с помощью ТЭОС имеет обозначение ZSM-5+ТЭОС.

**Модифицирование цеолита металлами-промоторами.** Металлы-модификаторы вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости цеолита в Н-форме. В качестве источника Zn, Ga, La применяли ацетат цинка, нитрат галлия и нитрат лантана, соответственно. Пропитку проводили в чашке Петри из расчета нанесения 1 мас.% металла-модификатора на цеолит. После пропитки материала полученным раствором чашку закрывали пленкой и выдерживали 2 ч при комнатной температуре; затем образец высушивали при  $110^\circ C$  в течение 1 ч. После этого фракцию помещали в реактор и прокачивали в токе сухого воздуха при  $500^\circ C$  в течение 3 ч, скорость нагрева составляла  $3^\circ/мин$ . Полученный образец обрабатывали с помощью ТЭОС согласно методике, описанной выше.

Катализаторы после модифицирования имеют обозначения Zn/ZSM-5 + ТЭОС, Ga/ZSM-5 + ТЭОС и La/ZSM-5+ТЭОС.

**Приготовление катализатора со связующим (оксидом алюминия).** Катализатор с дезактивированной внешней поверхностью кристаллов готовили со связующим по методике, описанной в патенте [19]. Полученный образец катализатора обозначен как Ga/ZSM-5/ $Al_2O_3$ .

**Промышленный катализатор.** Сравнение каталитических свойств разработанного катализатора проводили с промышленным катализатором олигомеризации БАК-70У, содержащим цеолит аналогичной структуры, производства ЗАО “Самарский завод катализаторов” (по ТУ 38.402-62-228-98), который используют для процессов получения высокооктановых бензинов или ароматических углеводородов из продуктов нефтепереработки. Содержание связующего (оксида алюминия) в катализаторе составляет 26–38 мас. %.

**Методы исследования катализаторов.** *Атомно-абсорбционная спектроскопия.* Содержание Na и Al в образцах определяли спектрально-эмиссионным методом на аналитическом комплексе, включающем СВЧ-плазменный генератор “Хроматрон-1”, спектрограф ДФС-1, фотоэлектронную приставку

ФЭПБ и атомно-абсорбционный спектрофотометр Hitachi 180.80. Для определения содержания этих элементов навеску образца переводили в раствор путем упаривания из смеси HF и концентрированной  $H_2SO_4$  с последующим растворением остатка в 1 М HCl.

Содержание воды определяли по потере массы при прокаливании образца при  $400^\circ\text{C}$ . Количество кремния в образце рассчитывали по остатку:

$$\omega(\text{SiO}_2) = 100\% - \omega(\text{Na}_2\text{O}) - \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) - \omega(\text{H}_2\text{O}).$$

*Низкотемпературная адсорбция  $N_2$ .* Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре  $300^\circ\text{C}$  до  $4 \times 10^{-1}$  Па. Адсорбцию  $N_2$  проводили при 77 К. Изотермы регистрировали в виде зависимостей  $V_{\text{алс. газа}}(\text{см}^3/\text{г}) = f(p/p_0)$ . Объем пор определяли как:  $V_{\text{пор}} = V_{\text{алс. газа}}/646.9$ , где 646.9 – отношение молярных объемов жидкого и газообразного азота. Для определения объема микропор использовали метод  $t$ -графиков де Бура и Липпенса [20, 21]. Объем мезопор определяли по методу ВЈН (Voeg, Jura, Harkins) в порах размером 10–100 Å [22].

*Термопрограммированная десорбция аммиака.* Термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) проводили на приборе УСГА-101 производства компании “Унисит”. Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 50–100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. После охлаждения образца до температуры  $60^\circ\text{C}$  проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом 15 мин. Удаление слабосвязанного аммиака проводили при  $70^\circ\text{C}$  в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры, и, пропуская через образец ток гелия (30 мл/мин), регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ/\text{мин}$ . В качестве детектора использовали катарометр.

*Инфракрасная спектроскопия адсорбированных пиридина и 2,6-ди-трет-бутилпиридина.* Для получения ИК-спектров образец массой ~ 15–20 мг перетирала в агатовой ступке и прессовала без связующего в таблетку диаметром 1.5 см. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Protege 380 (Nicolet) с Фурье-преобразованием, укомплектованном DTGS-детектором, в интервале  $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Дегидратацию образцов, адсорбцию молекул зондов и реагентов проводили на вакуумной установке, оснащенной датчиками абсолютного давления с рабочим вакуумом  $10^{-4}$  Па. Образцы катализаторов вакуумировали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2-х ч; подъем температуры осуществляли со скоростью  $7.5^\circ/\text{мин}$ . В качестве молекул-зондов использовали пиридин и 2,6-ди-трет-бутилпири-

дин. ИК-спектры молекул-зондов регистрировали после их адсорбции при  $150^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и последующего вакуумирования в течение 15 мин при требуемой температуре.

Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC ESP версии 7.2.

*Каталитические свойства в превращении ББФ.* Процесс олигомеризации ББФ проводили в каталитической установке проточного типа УЛКат-1 производства компании “УНИСИТ”. Стальной реактор с навеской катализатора фракции 0.5–1.0 мм, помещали в печь, температуру которой регулировали контроллером температуры, температуру в реакторе измеряли хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с цифровым датчиком. Сжиженную ББФ, находящуюся в баллоне под давлением 30 атм, создаваемым гелием, подавали с помощью шприца дозирующего насоса. В качестве внутреннего стандарта подавали метан из баллона, скорость потока задавали термомассовым регулятором расхода газов. После прохождения через катализатор газообразные и жидкие продукты разделяли на две части внутри сепаратора.

Рабочие условия тестирования образцов катализаторов: давление – 15 атм; начальная рабочая температура –  $300^\circ\text{C}$ ; скорость подачи жидкости – 6 мл/ч; объемная скорость подачи сырья (ОСПС) – 1.5 мл ББФ/(мл кат ч).

Подаваемая ББФ имела следующий состав: пропан 0.09%; бутаны 20.14%; бутилены 76.80%; пентаны 2.97%.

Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ на капиллярной колонке длиной 40 м с фазой “SE-30”. Анализ осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000 М” с ПИД. Обработку хроматограмм производили при помощи программно-аппаратного комплекса “Хроматэк Аналитик”. Идентификацию продуктов реакции – с помощью хроматографа HP5890 с масс-селективным детектором.

Легкие углеводороды состава  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$  анализировали на кварцевой капиллярной колонке PLOT- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  длиной 50 м и диаметром 0.5 мм при температуре термостата колонок  $70^\circ\text{C}$ , газ-носитель –  $\text{H}_2$ , ПИД.

В качестве показателей работы катализатора выступали общая конверсия бутиленов ( $K$ ), массовая селективность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  ( $S_{\text{C}_{5+}}$ ) и выход углеводородов  $\text{C}_{5+}$  ( $Y_{\text{C}_{5+}}$ ), которые вычисляли следующим образом:

$$K = \frac{n_{\text{C}_{4=}}(\text{ВХ}) - n_{\text{C}_{4=}}(\text{ВЫХ})}{n_{\text{C}_{4=}}(\text{ВХ})} \times 100\%$$

$$S_{\text{C}_{5+}} = \frac{\sum_{i \geq 5} n_i(\text{ВЫХ}) - n_i(\text{ВХ})}{n_{\text{C}_{4=}}(\text{ВХ}) - n_{\text{C}_{4=}}(\text{ВЫХ})} \times 100\%,$$

$$Y_{\text{C}_{5+}} = K \times S_{\text{C}_{5+}}$$

**Таблица 1.** Физико-химические свойства цеолита ZSM-5 с модифицированной внешней поверхностью

Катализатор	Пористая структура			Кислотность*: $a_0$ , мкмоль/г
	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}/V$	
ZSM-5	0.239	0.112	0.47	556
ZSM-5 + ПМС	0.209	0.111	0.53	558
ZSM-5 + ТЭОС	0.206	0.104	0.50	564

\* Общее количество поглощенного образцами аммиака из данных ТПД NH<sub>3</sub>.

где:  $n_{C_4=}$ (вх) – количество бутенов на входе в реактор,  $n_{C_4=}$ (вых) – количество бутенов на выходе из реактора,  $n_i$ (вх) – количество  $i$ -го компонента на входе в реактор,  $n_i$ (вых) – количество  $i$ -го компонента на выходе из реактора.

**Дериватографический анализ.** Количество и тип коксовых отложений на отработанных катализаторах (после 6 ч в реакции) исследовали методом дериватографического анализа на приборе SDT Q-600 компании TA Instruments. Для анализа использовали 20–30 мг отработанного катализатора. В токе сухого воздуха (100 мл/мин) проводили линейный подъем температуры со скоростью 10°С/мин от комнатной до 800°С. Изменение веса образца и тепловые потоки регистрировали на ПК; расчеты проводили с помощью пакета программ компании TA Instruments.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор оптимального состава катализатора олигомеризации.** Модифицирование цеолита ZSM-5 проводили в двух направлениях.

Во-первых, на внешней поверхности кристаллов цеолита образование тяжелых олигомеров ничем не ограничено, поэтому там может накапливаться кокс, который, блокируя доступ внутрь кристаллов, приводит к дезактивации катализатора. Поэтому селективное отравление кислотных центров на внешней поверхности кристаллов может уменьшить скорость дезактивации.

Во-вторых, добавление металлов-модификаторов может увеличить стабильность работы катализатора, а кроме того, за счет дегидрирующих свойств металлических центров возможно вовлечение алканов в процесс олигомеризации и как следствие повышение селективности катализатора в целевые продукты.

**Модифицирование внешней поверхности кристаллов цеолита.** Как можно видеть из табл. 1, модифицирование цеолита ZSM-5 с помощью кремнийорганических соединений привело к незначительному уменьшению общего объема пор, и практически не затронуло микропоры. Это связано с тем, что используемые модификаторы обладают размерами большими, чем диаметр пор и поэтому могут отравлять кислотные центры только на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Общая кислотность катализаторов также практически не изменилась. Распределения центров по силе по данным ТПД аммиака (не приведены) для образцов после модифицирования также схожи, можно только отметить небольшое уменьшение количества самых сильных центров в области десорбции 500–650°С.

ИК-спектры пиридина, адсорбированного на модифицированных образцах, представлены на рис. 1а. Пиридину, адсорбированному на бренстедовских и льюисовских центрах, соответствуют полосы поглощения 1545 и 1450 см<sup>-1</sup>, соответственно [23]. Можно видеть, что общее количество бренстедовских кислотных центров (БКЦ) после модифицирования остается практически неизменным. Количество льюисовских центров (ЛКЦ) незначительно снижается.

ИК-спектры адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (рис. 1б) дают возможность оценить количество БКЦ на поверхности цеолитных кристаллов, поскольку размеры молекулы 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина не позволяют ей проникнуть в поры цеолита ZSM-5. Адсорбции 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина на БКЦ внешней поверхности соответствует полоса поглощения 1615 см<sup>-1</sup> [24]. На ЛКЦ, находящихся на поверхности катализатора, 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин не адсорбируется из-за стерических затруднений, обусловленных присутствием третбутильных групп. Результаты свидетельствуют, что модифицированные цеолиты имеют на 60 и 75% меньше БКЦ на внешней поверхности после обработки ПМС и ТЭОС, соответственно.

Сопоставление каталитических свойств цеолита ZSM-5 с модифицированной внешней поверхностью отражено на рис. 2. Последовательное уменьшение БКЦ на внешней поверхности уменьшает конверсию с 97.7 до 94.4%. В то же время выход C<sub>5+</sub> увеличивается благодаря росту селективности в целевые продукты, кроме того, увеличивается стабильность работы катализатора, о чем свидетельствует уменьшение коксообразования. По-видимому, БКЦ на внешней поверхности с одной стороны наиболее доступны для реагентов, поэтому их отравление приводит к снижению активности катализатора. С другой стороны, эти центры наименее селективны в олигомеризации, поэтому их отравление приводит к подавлению

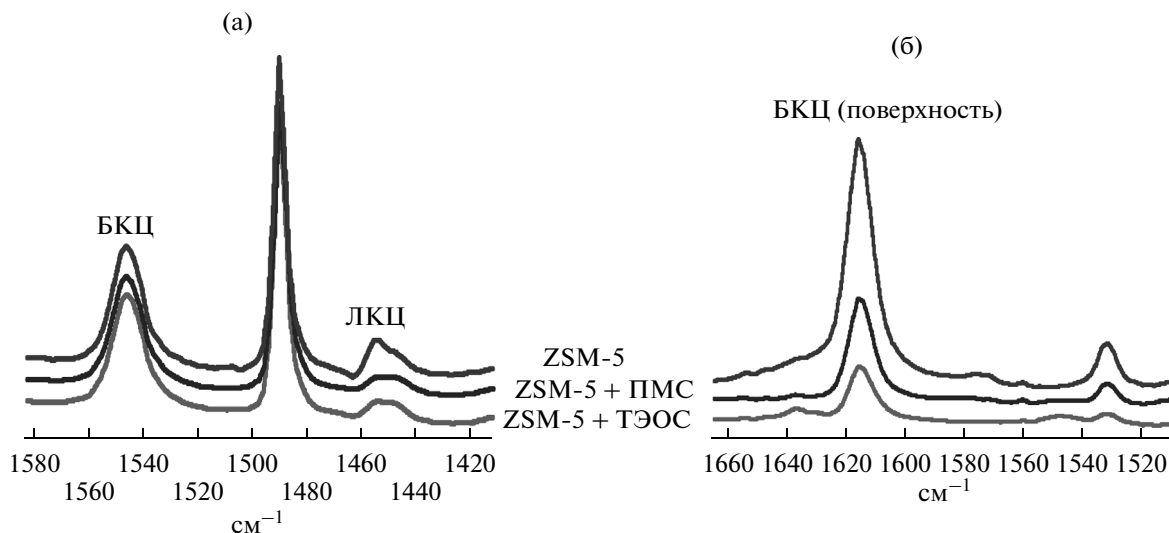


Рис. 1. ИК-спектры пиридина (а) и 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (б) на цеолите ZSM-5 с модифицированной внешней поверхностью.

побочных реакций с образованием  $C_3$ – $C_4$  и кокса. В результате, несмотря на небольшое падение конверсии, увеличение селективности позволяет повысить выход целевой бензиновой фракции с 85.2 % для немодифицированного цеолита до 90.0 % после обработки ТЭОС.

**Модифицирование цеолита металлами-проторами.** Влияние металла-модификатора исследовали на примере цинк-, галлий- и лантансодержащих систем. Данные по кислотности образцов изучены с помощью метода ТПД аммиака. Кривые десорбции аммиака (не приведены) для Ga- и La-содержащих образцов напоминают кривую образца ZSM-5, за исключением области  $300^\circ\text{C}$ , соответствующей ЛКЦ оксидов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Можно заключить, что BKЦ на этих образцах остаются незамещенными, в то время как на Zn-содержащем катализаторе BKЦ частично замещаются катионами цинка.

Сравнение каталитических свойств металл-содержащих цеолитов представлено в табл. 2. Введение металла-протора незначительно влияет на каталитические свойства цеолита. Лучшим модификатором является Ga, который обеспечивает увеличение выхода целевой бензиновой фракции на 0.9 %. Оценка октанового числа олигомеризата на данной стадии исследования была невозможна из-за малого количества продукта, производимого на микрокаталитической установке. Поэтому для оценки доли разветвленных продуктов (которые обеспечивают высокое октановое число) использовали соотношение изомерных и линейных углеводородов  $C_6$  в продуктах *i*- $C_6/n$ - $C_6$  (табл. 2). По этому параметру галлийсодержащий образец показал более высокие результаты по сравнению с цинк- и лантансодержащими.

**Сравнительные испытания на длительность работы катализаторов.** Перед испытаниями на длительность цеолитную фазу формовали со связующим с целью увеличения его механической прочности по методике, описанной в экспериментальной части. Прочность на раскалывание на ноже 0.8 мм

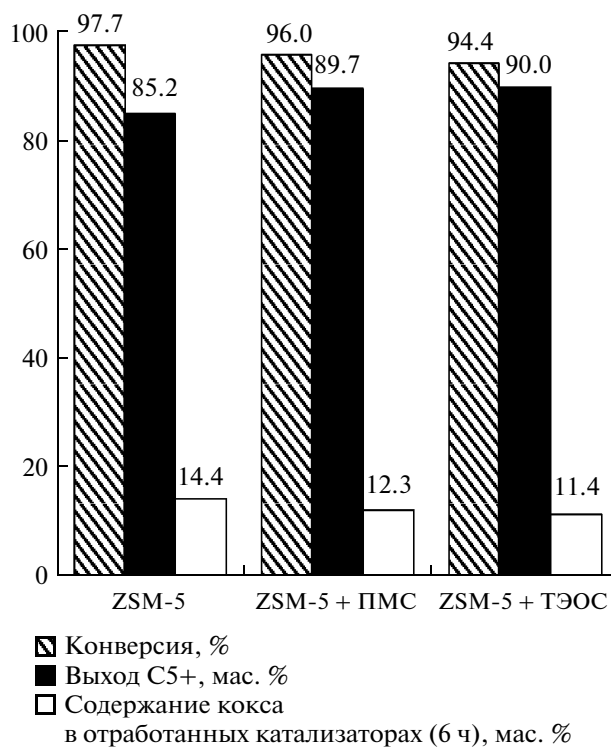


Рис. 2. Каталитические свойства цеолита ZSM-5 с модифицированной внешней поверхностью в олигомеризации ББФ.

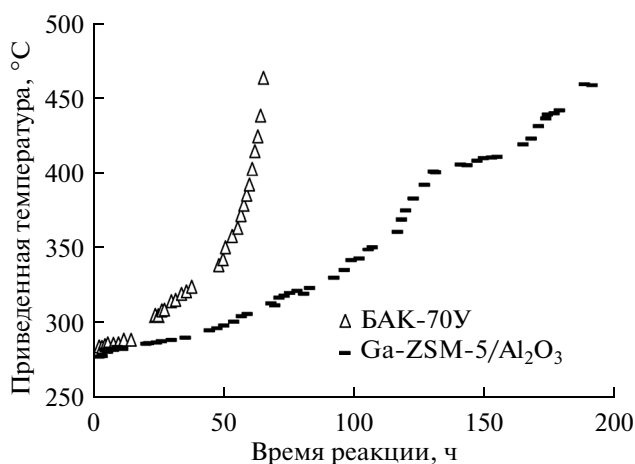
**Таблица 2.** Каталитические свойства цеолита ZSM-5 и металл-модифицированных цеолитов

Катализатор	Конверсия, %	Селективность в $C_{5+}$ , мас. %	Выход $C_{5+}$ , мас. %	$i-C_6/n-C_6$
ZSM-5 + ТЭОС	94.4	95.3	90.0	2.4
Zn/ZSM-5 + ТЭОС	94.8	95.0	90.1	2.5
Ga/ZSM-5 + ТЭОС	95.5	95.2	90.9	2.8
La/ZSM-5 + ТЭОС	94.4	96.2	90.8	2.5

для гранул модифицированного катализатора Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составила 1.3 кг/мм.

В экспериментах на длительность в качестве начальных условий олигомеризации были использованы следующие условия:  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 15$  атм, ОСПС =  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ . По мере дезактивации катализаторов температуру реакции повышали, чтобы поддерживать необходимый уровень конверсии 85–95%. Окончание эксперимента на длительность фиксировалось при достижении температуры реакции  $450^\circ\text{C}$  при указанном уровне конверсии. Для сравнения экспериментов между собой удобно пользоваться приведенной температурой реакции. Приведенная температура – это температура реакции, необходимая для поддержания конверсии 90%. По мере дезактивации катализатора приведенная температура реакции повышается и, таким образом, приведенная температура может быть использована для оценки скорости дезактивации.

Результаты экспериментов на длительность для катализатора Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и промышленного аналога БАК-70У представлены на рис. 3. Катализатор Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с самого начала работы показывает повышенную стабильность работы, о чем свидетельствует более пологий ход кривой дезактивации по сравнению с БАК-70У. По-видимому, повышенная стабильность является результатом



**Рис. 3.** Сравнение стабильности работы катализаторов БАК-70У и Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

низкого коксообразования благодаря отравлению кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов с помощью ТЭОС. Кроме того, можно видеть участок повышенной стабильности катализатора Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в районе  $400^\circ\text{C}$ . Поскольку катализатор БАК-70У не содержит галлия и данной особенности не имеет, мы связываем наблюдаемый эффект с присутствием в разрабатываемом катализаторе галлия. В эксперименте на длительность катализатор Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проработал 191 ч, что в три раза превышает время работы промышленного катализатора БАК-70У в тех же условиях (65 ч).

**Пилотные испытания катализаторов.** Пилотные испытания партий разработанного катализатора Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и промышленного аналога БАК-70У проводили на установке олигомеризации с загрузкой катализатора 0.5 л. В качестве начальных условий олигомеризации были использованы условия, аналогичные тем, которые использовали в лабораторных испытаниях:  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $p = 15$  атм, ОСПС =  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ . По мере дезактивации катализаторов в ходе испытаний температуру в реакторе повышали, чтобы поддерживать необходимый уровень конверсии 85–95%.

Результаты пилотных испытаний представлены в табл. 3. Катализатор Ga-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает увеличение выхода целевой бензиновой фракции на 7% по сравнению с БАК-70У. В основном это достигается благодаря высокой активности этого катализатора. Квалификационные испытания олигомеризатов, полученных в ходе пилотных испытаний, также продемонстрировали преимущество разработанного катализатора по сравнению с промышленным аналогом по таким параметрам, как МОЧ (увеличение на 2 единицы) и концентрация смол (уменьшение в 2 раза).

Таким образом, наряду с типом цеолита, локализация кислотных центров является важным параметром, влияющим на селективность и стабильность работы катализаторов олигомеризации. Кислотные центры на внешней поверхности цеолитных кристаллов, с одной стороны, способствуют формированию малоценных углеводородов  $C_3$ – $C_4$  и, тем самым уменьшают селективность в целевую бензиновую фракцию  $C_{5+}$ . С другой стороны, на этих центрах активно идут процессы коксообразования.

Таблица 3. Показатели процесса олигомеризации и квалификационные испытания олигомеризата

Наименование показателя	Ед. изм.	Метод испытания	Требования ТУ 38.401-58-248-99	БАК-70У	Ga-ZSM-5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Выход жидкой фракции	%			60.4	67.2
Селективность в C <sub>5+</sub>	мас. %			96.0	96.3
Октановое число по:					
– моторному методу		ГОСТ 511	Не менее 79	83.4	85.2
– исследовательскому методу		ГОСТ 8226	Не менее 91	95.0	94.9
Концентрация смол	мг/100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1567	Не более 5	4.5	2.3
Плотность при 15°C	кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ Р 51069	Не нормируется	683.8	699.1
Давление насыщенных паров	кПа	ГОСТ 1756	Не выше 70	>98	>70
Фракционный состав:					
н.к.	°С		Не ниже 30	22	23
10%	°С		Не выше 75	33	35
50%	°С	ГОСТ Р ЕН	Не выше 120	115	114
90%	°С	ИСО 3405	Не выше 190	–	–
к.к.	°С		Не выше 220	220	218
Остаток в колбе (по объему)	%		Не более 1.5	2.5	2.3

вания, что негативно сказывается на стабильности работы катализатора.

Одним из путей селективного отравления кислотных центров на внешней поверхности цеолитных кристаллов является обработка цеолита кремнийорганическими соединениями с размером молекул большим, чем размер пор цеолита. Такая обработка благоприятно сказывается на селективности и стабильности катализатора к коксообразованию.

Комплексный подход к дизайну катализатора – подбор оптимальной цеолитной структуры, селективное отравление кислотных центров и использование металла-модификатора – позволил разработать эффективный катализатор олигомеризации легких олефинов, который продемонстрировал повышение межрегенерационного пробега в 3 раза по сравнению с промышленным аналогом при сохранении высокого качества получаемого олигомеризата. В настоящее время ведутся работы по наработке опытно-промышленной партии разработанного катализатора и проведению опытного-промышленного пробега на установке олигомеризации ОАО «Газпромнефть-МНПЗ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- O'Connor C.T., Kojima M. // Catal. Today. 1990. V. 6. P. 329.
- Garwood W.E., Caesar P.D., Brennan J.A. // Пат. 4150062 США. 1972.
- Garwood W.E., Lee W. // Пат. 4227992 США. 1980.
- Quann R.J., Green L.A., Tabak S.A., Krambeck F.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 27. P. 565.
- Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.E. // AIChE journal. 1986. V. 32. № 9. P. 1526.
- van den Berg J.P., Robschlager K.H., Maxwell I.E. // 11th NACS Meeting. 1989.
- Degnan J. // Topics Catal. 2000. V. 13. P. 349.
- van den Berg J.P., Robschlager K.H. // Пат. EP0439865A1. 1991.
- Golombok M., de Bruijn J. // Ind Eng Chem Res. 2000. V. 39. № 2. P. 267.
- Coelho A., Caeiro G., Lemos M., Lemos F., Ribeiro F.R. // Fuel. 2013. V. 111. P. 449.
- Occelli M.L., Hsu J.T., Galaya L.G. // J. of molecular catalysis. 1985. V. 32. № 3. P. 377.
- Miller S.J. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1988. V. 38. P. 187.
- Pellet R.J., Coughlin P.K., Shamshoum E.S., Rabo J.A. // Perspectives in Molecular Sieve Science. American Chemical Society. 1988. V. 386. P. 512.
- de Klerk A. // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 3084.
- O'Connor C.T. // Handbook of heterogeneous catalysis, 1997. V. 5. P. 2380.
- du Toit F.B. // Пат. WO0204575A2. 2002.
- Corma A., Iborra S. // Catalysts for fine chemical synthesis, microporous and mesoporous solid catalysts. John Wiley & Sons. 2006. V. 4. P. 125.
- Chen N.Y. Shape selective catalysis in industrial applications. CRC press. 1996. V. 65. P. 168.
- Понов А.Г. // Пат. 2555879 РФ. 2013.
- Lippens B.C., De Boer J.H. // J. of Catalysis. 1965. V. 4. № 3. P. 319.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. С. 218.
- Broekhoff J.C.P., De Boer J.H. // J. of Catalysis. 1967. V. 9. № 1. P. 15.
- Tamura M., Shimizu K.I., Satsuma A. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 433. P. 135.
- Corma A., Fornes V., Forni L., Marquez F., Martinez-Triguero J., Moscote D. // J. of Catalysis. 1998. V. 179. № 2. P. 451.