

УДК 541.128:13:542.91:547.211.547.214

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НЕКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ЦИКЛИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2018 г. А. Н. Логинова<sup>1,\*</sup>, С. А. Свидерский<sup>1</sup>, Я. В. Морозова<sup>1</sup>, К. Б. Рудяк<sup>1</sup>, В. В. Фадеев<sup>1</sup>, И. А. Сафатова<sup>1</sup>, Е. А. Исаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный центр исследований и разработок (ООО «РН-ЦИР»), Москва, Россия

\*E-mail: research-centre@rn-rdc.ru

Поступила в редакцию 12.07.2017 г.

Представлены сведения о применяемых катализаторах процесса циклизации *n*-алканов и особенностях протекания реакций в зависимости от природы связующего, используемого для синтеза катализатора. Приведено описание синтеза некислотных катализаторов циклизации *n*-алканов. Представлены результаты физико-химических исследований и каталитических испытаний синтезированных образцов катализатора. Из наиболее распространенных в качестве связующего коммерческих материалов производства SASOL наилучшее сочетание механических и каталитических свойств достигается при применении бемита марки Disperal P2. Определено оптимальное соотношение цеолита KL и связующего в составе катализатора процесса циклизации *n*-алканов – 70 мас. % цеолита и 30 мас. % связующего. Полученная композиция позволяет достичь оптимального сочетания механической прочности и каталитической активности катализатора.

**Ключевые слова:** циклизация, некислотный катализатор, цеолит.

**DOI:** 10.1134/S0028242118050106

Разработка новых и совершенствование действующих процессов нефтепереработки является важной задачей в связи с вводом в действие новых стандартов качества товарных продуктов, в частности, топлив и масел. Одним из перспективных процессов получения высококачественных компонентов топлив и масел является циклизация нормальных алканов.

Целевые продукты процесса циклизации – нафтеновые и ароматические углеводороды (УВ) – характеризуются высокой плотностью, обладают хорошими низкотемпературными свойствами, и их присутствие в определенных количествах в составе топлив благоприятным образом сказывается на нормативных показателях получаемых продуктов.

В реакциях циклизации хорошо зарекомендовали себя платиносодержащие катализаторы, в которых платина (в чистом виде или в комбинации с другими металлами) нанесена на оксид алюминия, кислотный аморфный алюмосиликат либо цеолит [1]. Платиновый компонент катализатора обладает гидрирующе-дегидрирующей функцией. Он ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует как образованию аренов, так и непрерывному гидрированию промежуточных продуктов побочных реакций, склонных к коксообразованию. Со-

держание платины в катализаторе обычно составляет 0.3–0.8 мас. %.

Монофункциональные катализаторы, содержащие в качестве активного компонента Pt, нанесенную на некислотный цеолит (типа L в K-форме), проявляют высокую активность в реакциях циклизации *n*-алканов [2]. Высокая активность катализаторов на основе цеолита KL в процессе циклизации *n*-алканов объясняется как их низкой кислотностью, что способствует снижению интенсивности протекания побочных реакций гидрокрекинга и гидрогенолиза полученных аренов, так и геометрией структуры цеолита, благоприятствующей преимущественному протеканию целевых реакций дегидроциклизации и дегидроциклоолигомеризации.

На монофункциональном (некислотном) платиновом катализаторе протекают реакции как C<sub>6</sub>-, так и C<sub>5</sub>-цикликации, но вклад C<sub>5</sub>-цикликации в формирование ароматических соединений в случае монофункционального катализатора является, по сравнению с C<sub>6</sub>-цикликацией, существенно меньшим.

Реакции C<sub>6</sub>-цикликации протекают по двум различным механизмам: на поверхности платины с разрывом связи C–H по первичному и вторичному атому с последующим дегидрированием

циклоалканов в арены, либо  $C_6$ -дегидрироциклизация (ароматизация) алканов путем последовательного отщепления атомов водорода от линейной молекулы с образованием олефинов, диенов, триенов и последующей термической циклизацией [3].

Для получения гранулированного механически прочного носителя на основе большинства цеолитов требуется введение в его состав связующего. Однако введение связующего и соответствующее снижение содержания цеолита оказывает влияние не только на механическую прочность, но и на каталитические свойства катализатора. В связи с тем, что эффективность цеолита типа KL как компонента катализатора процесса циклизации обусловлена, в том числе, его низкой кислотностью, при создании катализатора процесса циклизации важной задачей является подбор связующего, в наименьшей степени повышающего общую кислотность катализатора. Исходя из вышеизложенного, для получения эффективного промышленного катализатора процесса циклизации требуется оптимизация состава носителя, позволяющая достичь сочетания структурно-механических характеристик и каталитической активности.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния состава катализатора процесса циклизации на его физико-химические и каталитические свойства.

Известные в настоящее время технологии получения компонента высокооктанового бензина, обогащенного циклическими УВ, основаны на превращении *n*-алканов  $C_3$ – $C_6$ , реже  $C_6$ – $C_8$  преимущественно в бензол и толуол, в меньшей степени – ксилолы.

Технология переработки легких парафинов в ароматические УВ и водород ЦИКЛАР разработана фирмами “Бритиш Петролеум” и ЮОП в 1984 г. Процесс ВР (Бритиш Петролеум)–ЮОП ЦИКЛАР (ВР-UOP Cyclar) представляет собой единственную в настоящее время промышленно реализованную технологию переработки пропана и бутана в бензол, толуол и ксилолы (БТК) – сырье для нефтехимии [4].

Процесс AROMAX разработан компанией Chevron в конце 1980-х гг. [5]. Первая крупнотоннажная установка AROMAX (объем переработки сырья 3800 т в сутки) введена в эксплуатацию в 1999 г. компанией SaudiChevronPhilipsChemicals в Аль-Джубаиле, в Саудовской Аравии.

В процессе AROMAX нефтя подвергается гидроочистке и фракционированию. Для увеличения выхода бензола фракция нефти  $C_6$ – $C_7$  перед подачей в риформер первой ступени процесса AROMAX очищается в адсорбере для снижения содержания серы до менее чем 20 ppm. Отделенная фракционированием тяжелая нефтя  $C_{8+}$  поступает в риформер второй ступени для произ-

водства ксилолов. Продукт, содержащий кроме бензола толуол и алканы  $C_6$ – $C_7$ , направляется на установку экстрактивной дистилляции для выделения чистого бензола.

Задача получения продукта, обогащенного алкилзамещенными аренами с числом атомов углерода до 10, на уровне практического применения не решена. Циклизация *n*-алканов с числом атомов углерода в цепи от 8 до 12 нефтяного или синтетического происхождения позволяет получать как высокооктановый компонент бензина (фракция с пределами выкипания 85–180°C), так и реактивное топливо, обладающее высокой плотностью. Реализованного в промышленности процесса циклизации *n*-алканов  $C_8$ – $C_{12}$  с получением, преимущественно, аренов, в настоящее время не существует. В качестве сырья для проведения такого процесса может быть использована прямогонная бензиновая фракция, выкипающая в пределах 85–180°C, фракция синтетических УВ  $C_7$ – $C_{12}$ , или смесь индивидуальных *n*-алканов  $C_7$ – $C_{10}$ .

Исходя из приведенного выше состава сырьевых фракций, определение каталитической активности синтезированных образцов катализатора циклизации проводили с использованием в качестве модельного сырья *n*-октана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы циклизации на основе цеолита KL [6] готовили с использованием в качестве связующего оксида кремния марки Orisil 300 (производства “Аэросил-Калуш”), алюмосиликата марки Siral 30 или гидроксида алюминия (бемита) марки Pural SB и Disperal P2 (все – производства SASOL).

Гранулированный носитель с использованием в качестве связующего аэросила и алюмосиликата готовили следующим способом: сначала смешивали сухие порошки цеолита KL и аэросила, затем полученную смесь обрабатывали 5%-ным водным раствором аммиака, тщательно перемешивали до образования однородной массы. Полученную пасту экструдировали через фильеру диаметром 1.5 мм.

Образцы с использованием в качестве связующего бемита готовили аналогичным способом, но в качестве пептизирующего агента использовали азотную кислоту: смешивали сухие порошки цеолита KL и бемита PuralSB, полученную смесь обрабатывали водным раствором  $HNO_3$ . Смесь тщательно перемешивали до образования однородной массы и экструдировали через фильеру диаметром 1.5 мм.

Во всех случаях полученные экструдаты просушивали в сушильном шкафу и прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 3 ч.

Введение платины на прокаленный цеолитсодержащий носитель осуществляли из раствора  $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ . Оптимизацию количества вносимой платины на данном этапе работ не проводили, данная величина была выбрана на основании литературных данных и составляла 0.6 мас. % для всех синтезированных образцов. Избыток раствора отделяли декантацией, после чего проводили просушивание катализатора в сушильном шкафу со ступенчатым повышением температуры до 110°C, общая продолжительность просушивания составляла 8 ч. Высушенные образцы катализатора восстанавливали при нагревании в токе водорода при температуре 450°C в течение 3 ч. Содержание платины в готовом образце определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Было установлено, что степень посадки платины составляет 95%, и внесение платины осуществляли с учетом коэффициента посадки, в результате фактическое ее содержание в образцах соответствовало расчетному. Состав синтезированных катализаторов процесса циклизации приведен в табл. 1.

В связи с тем, что для катализаторов процесса циклизации на основе некислотного цеолита KL кислотность является важнейшей характеристикой, определяющей каталитическую активность образца в целевых реакциях циклизации и побочных – гидрокрекинга и изомеризации, для выбранных материалов и синтезированных образцов определяли кислотность методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД).

Исследование образцов методом ТПД проводили на лабораторной установке хроматографического типа. В качестве газа-носителя использовали гелий, газа-адсорбата – смесь гелия с 2–4% аммиака. Загрузка образца в ячейку составляла 0.2 г.

Для оценки синтезированных образцов катализаторов с точки зрения возможности их промышленной эксплуатации определяли их механическую прочность на раздавливание, определение которой проводили на приборе марки Hounsfield модели H5KS.

Исследования каталитических свойств синтезированных катализаторов с различным содержанием цеолита KL в процессе циклизации осуществляли на проточной каталитической установке под давлением водорода (2.0 МПа). Загрузка образца составляла 5 см<sup>3</sup>. Все испытания проводили с использованием в качестве модельного сырья *n*-октана. Объемная скорость подачи сырья составляла 1.5 ч<sup>-1</sup>, что соответствовало массовой скорости 0.3 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $\text{H}_2$  : сырье = 1200 : 1 нл/л.

Исходное сырье и полученные продукты анализировали методом газовой хроматографии P.I.A.N.O. на основе ASTM D 5134 с использованием хроматографа Trace GC Ultra. Колонка Supelco Petrocol DH (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм),

100% полидиметилсилоксан. Температура инжектора 250°C, температура детектора 250°C. Анализ проводили в режиме программируемого повышения температуры:

Начальная температура колонки	35°C
время выдержки при начальной температуре	13 мин
Первая ступень	45°C
скорость подъема температуры колонки до 45°C	10°C/мин
время выдержки колонки при 45°C	5 мин
Вторая ступень	60°C
скорость подъема температуры колонки до 60°C	1°C/мин
время выдержки колонки при 60°C	15 мин
Третья ступень	180°C
скорость подъема температуры колонки до 180°C	2°C/мин
время выдержки колонки при 180°C	15 мин
Финальная температура	220°C
скорость подъема температуры колонки до 220°C	10°C/мин
время выдержки колонки при 220°C	40 мин

Эффективность работы катализатора в процессе циклизации определяли по выходу катализата  $\text{C}_{5+}$  и содержанию циклических УВ-аренов и нафтенос – в катализате  $\text{C}_{5+}$ . Выход катализата  $\text{C}_{5+}$  определяли как массовое отношение количества полученных жидких УВ  $\text{C}_{5+}$  к взятому сырью (мас. %). Содержание циклических УВ в катализате определяли как сумму содержания в катализате аренов и нафтенос (мас. %).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование исходных материалов, использованных для приготовления катализатора циклизации *n*-алканов, показало, что кислотность материала связующего для бемитов и алюмосиликата существенно превышает кислотность базового компонента – цеолита типа KL (рис. 1).

Из представленных данных видно, что максимум на кривых ТПД наблюдается в температурной области 180–220°C, что соответствует “слабым” кислотным центрам. Для цеолита типа KL относительная кислотность не превышает одной условной единицы. Из материалов, выбранных для применения в качестве связующего, алюмосиликат марки Siral 30 характеризуется наибольшей кислотностью – в 5 раз выше, чем для цеолита типа KL. Для оксида алюминия, образующегося при прокаливании бемитов марки Pural SB и Disperal P2, данный показатель существенно ниже – 3.5 и 3.3 условных единиц, соответственно.

**Таблица 1.** Состав синтезированных катализаторов процесса циклизации *n*-алканов

Наименование катализатора	Содержание Pt, мас. %	Состав носителя, мас. %		
		цеолит KL	связующее	
ARZ-20A	0.6	80	Orisil 300	20
ARZ-20S	0.6	80	Siral 30	20
ARZ-20P	0.6	80	Pural SB	20
ARZ-20D	0.6	80	Disperal P2	20
ARZ-30D	0.6	70	Disperal P2	30
ARZ-40D	0.6	60	Disperal P2	40
ARZ-50D	0.6	50	Disperal P2	50

\* Номенклатура синтезированных катализаторов: цифрой обозначается содержание связующего (мас. %), буквой – природа связующего (А – оксид кремния марки Orisil 300, S – алюмосиликат марки Siral 30, P – гидроксид алюминия марки Pural SB, D – гидроксид алюминия марки Disperal P2).

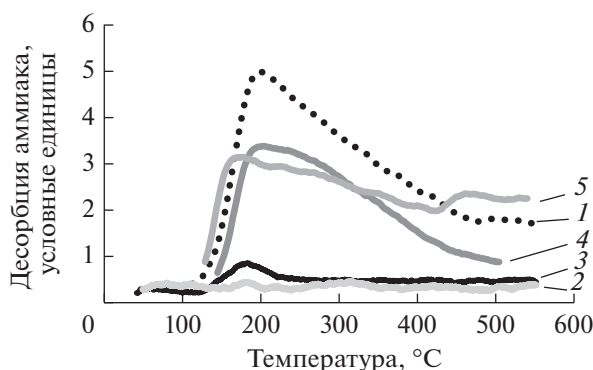
Наименьшей кислотностью характеризовался аэросил марки Orisil 300 – для данного материала присутствия кислотных центров по данным исследования методом ТПД аммиака не выявлено.

Аналогичные исследования проведены для катализаторов, приготовленных с использованием указанных материалов в качестве связующего (рис. 2). Кислотность связующего влияла на кислотность полученного с его использованием катализатора, однако различия были не столь существенны, как для исходных материалов, и в значительной степени нивелировались кислотностью, генерируемой кристаллитами платины. Для всех исследованных образцов десорбция аммиака укладывалась в диапазон 2–3 условных единицы, что позволяет отнести все полученные катализаторы к типу некислотных.

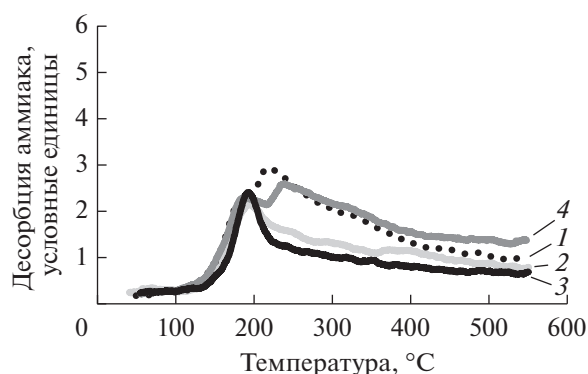
Для образцов катализаторов, приготовленных с использованием в качестве связующего аэросила Orisil 300, алюмосиликата марки Siral 30 и бе-

митов марки Disperal P2 и Pural SB, определяли механическую прочность (табл. 2).

Образец ARZ-20S, приготовленный с использованием в качестве связующего алюмосиликата Siral 30, характеризовался низкой прочностью на раздавливание – 0.9 кг/гранула, при этом в ряде случаев разрушение гранулы происходило при усилии менее 0.7 кг/гранула. Для образца ARZ-20A, полученного при использовании в качестве связующего аэросила Orisil 300, рассматриваемый показатель был несколько выше – 1.1 кг/гранула. Механическая прочность образцов ARZ-20P и ARZ-20D, приготовленных с использованием в качестве связующего бемитов PuralSB и DisperalP2, была практически одинакова – 1.4 и 1.5 кг/гранула, соответственно, однако образец ARZ-20D характеризовался большей стабильностью данного показателя (интервал 1.3–1.7 кг/гранула в случае ARZ-20D и 1.0–1.7 кг/гранула для ARZ-20P, проведено по 30 измерений).



**Рис. 1.** Кривые ТПД аммиака материалов, использованных для приготовления катализаторов процесса циклизации: 1 – аэросил Orisil 300; 2 – цеолит KL; 3 –  $Al_2O_3$ , полученный из бемита Pural SB; 4 – алюмосиликат Siral 30; 5 –  $Al_2O_3$ , полученный из бемита Disperal P2.



**Рис. 2.** Кривые ТПД аммиака для катализаторов: 1 – ARZ-20A (связующее – аэросил Orisil 300); 2 – ARZ-20D (связующее – бемит Disperal P2); 3 – ARZ-20S (связующее – алюмосиликат Siral 30); 4 – ARZ-20P (связующее – бемит Pural SB).

Сравнение каталитической активности синтезированных образцов проводили по результатам, полученным в процессе циклизации *n*-октана. Образец ARZ-20S, ввиду крайне низкой механической прочности, был признан для каталитических испытаний непригодным.

Все испытанные катализаторы проявили высокую активность в превращении *n*-октана: при температуре 500°C конверсия сырья для всех образцов превышала 95%.

Влияние природы связующего на выход катализата  $C_{5+}$  было незначительным (рис. 3). При повышении температуры процесс данный показатель для всех образцов снижался от ~90 до ~65 мас. %. В области невысоких температур (до 450°C) наибольшая величина данного показателя наблюдалась для образца ARZ-20P (92–94 мас. %), при высоких температурах 490–500°C – в присутствии образца ARZ-20D (68–72 мас. %).

Полученный катализат во всех случаях содержал как циклические УВ – нафтены и арены, так и линейные – алканы и изоалканы. Олефины в составе продукта отсутствовали или наблюдались в следовых количествах. Анализ подвергали только полученные жидкие УВ, анализ отходящего газа не проводили.

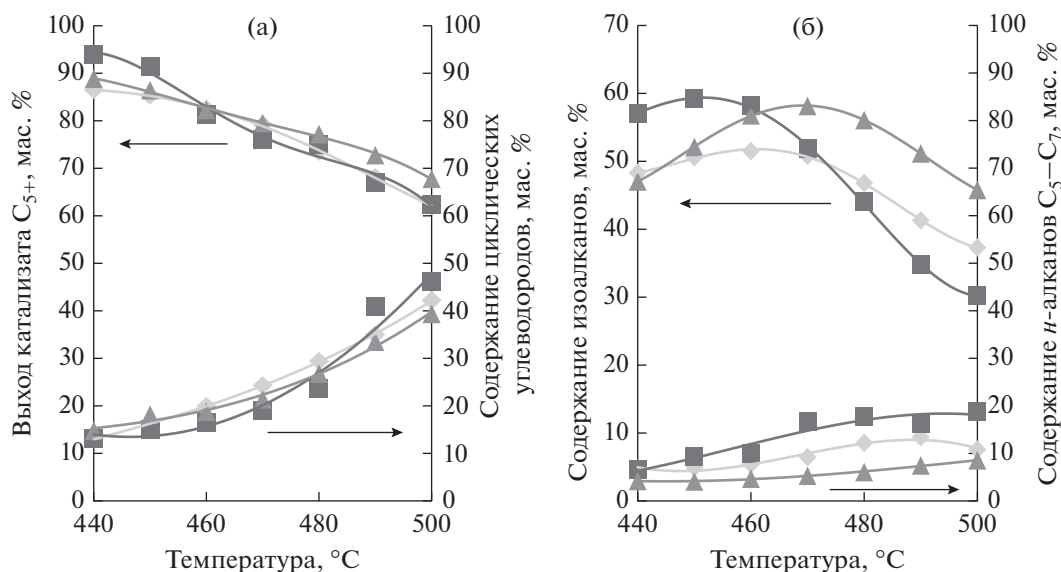
Как видно из рис. 3а, природа связующего в составе катализатора оказывала влияние на содержание в катализате циклических УВ. Для образца ARZ-20А зависимость содержания циклических УВ от температуры была близка к линейной, с ростом температуры процесса наблюдали увеличение данного показателя с 12 до 42 мас. %.

**Таблица 2.** Механическая прочность катализаторов циклизации *n*-алканов на основе цеолита KL и связующего различной природы

Наименование катализатора	Механическая прочность на раздавливание, кг/гранула
ARZ-20A	1.1
ARZ-20S	0.9
ARZ-20P	1.4
ARZ-20D	1.5

Для образца ARZ-20D значения рассматриваемого показателя были близки к полученным для ARZ-20A при одних и тех же температурах, при 470–500°C в случае ARZ-20D данный показатель был ниже на 2–3 мас. %. В случае катализатора ARZ-20P повышение содержания циклических УВ с ростом температуры в интервале 440–470°C происходило медленнее, однако при дальнейшем повышении температуры отмечен быстрый рост рассматриваемого показателя, и при 500°C его величина была наибольшей – 46 мас. %.

Полученный катализат во всем изученном диапазоне температур отличался значительным содержанием изоалканов (рис. 3б). Наибольшая величина данного показателя была получена при 450°C для образца ARZ-20P – 60 мас. %, однако с ростом температуры до 500°C содержание изоалканов в катализате, полученном в присутствии данного образца, снижалось вдвое и было существенно ниже, чем для ARZ-20D и ARZ-20A.



**Рис. 3.** Влияние температуры на выход катализата  $C_{5+}$  и содержание в нем циклических углеводородов (а) и изоалканов *n*-алканов  $C_5-C_7$  (б) в процессе циклизации *n*-октана в присутствии катализаторов: ◆ – ARZ-20A; ■ – ARZ-20P; ▲ – ARZ-20D.

Таблица 3. Состав ароматических углеводородов, полученных в процессе циклизации *n*-октана

Наименование образца	Доля в составе аренов, отн. %				
	бензол	толуол	C <sub>8</sub>		C <sub>9+</sub>
			этилбензол	Σ ксилолы	
ARZ-20A	1.1	4.7	18.1	75.3	0.8
ARZ-20P	1.1	6.9	11.8	79.2	2.0
ARZ-20D	1.3	8.5	9.4	75.4	5.4

В случае катализатора ARZ-20D, в составе которого в качестве связующего использовали бемит, наибольшее содержание изоалканов в катализате тоже было значительным – 58 мас. %, но достигалось при более высокой температуре – 470°C. С ростом температуры данный показатель снижался, но и при 500°C оставался высоким – 46 мас. % и существенно превышал значения, полученные для образцов ARZ-20P и ARZ-20A. В случае катализатора ARZ-20A, приготовленного с использованием в качестве связующего аэросила и характеризующегося несколько меньшей общей кислотностью, изомеризирующая активность была выражена несколько слабее, наибольшее содержание изоалканов в катализате было получено при 460°C и составляло 52 мас. %, при 500°C данный показатель снижался до 38 мас. %.

Катализат во всех случаях содержал также продукты побочных реакций гидрокрекинга – *n*-алканы C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> (рис. 3б). Наибольшим их содержанием в катализате характеризовался образец ARZ-20P – при 480–500°C данный показатель в его присутствии достигал 18 мас. %. Для катализатора ARZ-20A данный показатель был существенно ниже и не превышал 14 мас. %. В случае образца ARZ-20D, приготовленного с использованием в качестве связующего бемита Disperal, содержание *n*-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> в катализате было наименьшим во всем изученном диапазоне температур и не превышало 9 мас. %, что свидетельствует о существенно меньшей активности образца в побочных реакциях гидрокрекинга.

Природа используемого для синтеза катализатора связующего оказывала влияние на состав полученных в процессе ароматизации *n*-октана ароматических УВ. Состав ароматических УВ представлен в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что основными продуктами при испытании всех синтезированных образцов катализаторов являлись ароматические УВ C<sub>8</sub>, преимущественно ксилолы. Также отмечено образование бензола, толуола и ароматических УВ C<sub>9+</sub>.

В присутствии образца ARZ-20D было отмечено более интенсивное протекание вторичных реакций гидродеалкилирования аренов и дегидроциклоолигомеризации *n*-алканов – суммарная

доля ароматических УВ C<sub>7-</sub> и C<sub>9+</sub> являлась наибольшей из исследованных образцов и составляла 15.2%; при этом доля этилбензола была минимальна (9.4%). Наибольшее содержание ксилолов (79.2%) достигалось для образца ARZ-20P. В составе аренов, полученных в присутствии образца ARZ-20A, доля продуктов C<sub>7+</sub> и C<sub>9+</sub> является наименьшей (6.6%), но содержание этилбензола в 1.5–2 раза выше, чем для продуктов, полученных на катализаторах ARZ-20P и ARZ-20D.

На основании данных по испытанию образцов ARZ-20A, ARZ-20P и ARZ-20D было установлено, что наиболее благоприятным соотношением по активности в реакциях изомеризации и гидрокрекинга характеризовался образец ARZ-20D, приготовленный с использованием в качестве связующего бемита Disperal. Исходя из вышеизложенного, было признано целесообразным применение в качестве связующего для приготовления катализаторов процесса циклизации *n*-алканов бемита марки Disperal P2.

С применением в качестве связующего бемита марки Disperal P2 была синтезирована серия образцов с различным содержанием связующего: ARZ-20D (содержание связующего в носителе 20 мас. %), ARZ-30D (30 мас. %), ARZ-40D (40 мас. %) и ARZ-50D (50 мас. %). Полученные образцы катализатора процесса циклизации также были изучены методом ТПД аммиака (рис. 4).

Из представленных данных видно, что увеличение содержания связующего в образце от 20 до 50 мас. % приводило к повышению его кислотности – десорбция аммиака для катализатора ARZ-50D достигала 3.3 против 2.7 для ARZ-20D, что объясняется увеличением содержания в образце оксида алюминия, обладающего более высокой кислотностью, чем цеолит KL. Указанное увеличение кислотности при этом не является значительным – относительная кислотность образца с наибольшим содержанием связующего превышает соответствующий показатель для аналога с наименьшим содержанием связующего только в 1.25 раза, и все полученные образцы могут быть отнесены к некислотным.

Повышение содержания связующего от 20 до 30 мас. % способствовало двукратному росту

прочности на раздавливание – от 1.5 до 3.0 кг/гранула (табл. 4). При повышении содержания связующего до 4 мас. % прочность на раздавливание также увеличивалась до 3.5 кг/гранула, однако дальнейшее повышение содержания связующего на прочность полученного катализатора влияния не оказывало.

Количество связующего в составе катализатора процесса циклизации также оказывало влияние на его каталитические свойства. Увеличение содержания способствовало повышению конверсии *n*-октана при одних и тех же значениях температуры процесса циклизации. Для образцов, содержащих 30 мас. % связующего и более, при температурах 480–500°C достигалось практически полное превращение сырья, для образца с меньшим содержанием связующего конверсия в изученном диапазоне температур не превышала 95%.

Выход катализата  $C_{5+}$  с повышением температуры процесса для всех исследованных катализаторов снижался (рис. 5а). В области температур ниже 420°C содержание связующего в катализаторах не влияло на величину данного показателя.

В области температур 440–500°C с ростом конверсии сырья наибольший выход катализата  $C_{5+}$  достигался на катализаторе ARZ-20D, содержащем 20% связующего. По мере увеличения доли связующего (оксид алюминия), обладающего кислотностью, и, соответственно, уменьшения содержания неокислотного цеолита в катализаторе, выход катализата в области высоких температур снижался за счет возрастания доли побочных реакций гидрокрекинга.

Катализат  $C_{5+}$  содержал как целевые продукты – арены и нафтены, так и побочные – изоалканы и *n*-алканы  $C_5$ – $C_7$ . Повышение температуры способствовало увеличению содержания циклических УВ в катализате; при этом разница в величине данного показателя для образцов с различным содержанием связующего существенно усиливались (рис. 5а). Наименьшим содержанием циклических УВ – 36 мас. % при 500°C – характеризовался образец ARZ-20D.

Увеличение содержания связующего в катализаторе до 30 мас. % (образец ARZ-30D) способствовало повышению доли циклических УВ в катализате в 1.3 раза (до 48 мас. %). Для катализаторов ARZ-40D и ARZ-50D доля циклических УВ в продуктах реакции при 500°C была одинакова – 57 мас. %, что в 1.6 раза превышало величину данного показателя для образца ARZ-20D.

Существенное влияние на выходы состав катализата  $C_{5+}$  оказывали реакции изомеризации и гидрокрекинга. Изоалканы являлись основными продуктами процесса при температурах ниже 480°C. Зависимость содержания изоалканов в продукте от температуры имела экстремальный

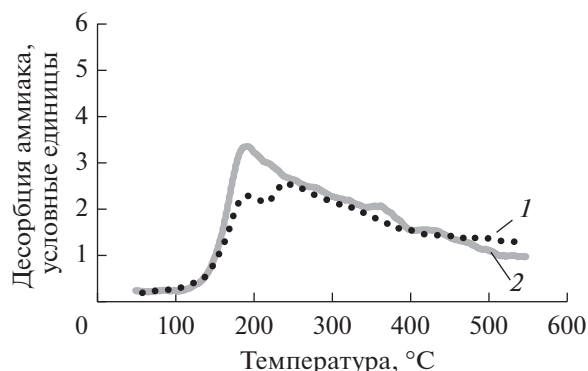


Рис. 4. Кривые ТПД аммиака для катализаторов: 1 – ARZ-20D (связующее – бемит Disperal P2, 20 мас. %); 2 – ARZ-50D (связующее – бемит Disperal P2, 50 мас. %).

характер (рис. 5б). Содержание этих продуктов в составе катализата  $C_{5+}$  достигало максимума в интервале температур 440–470°C. Увеличение содержания связующего в составе образца способствовало повышению его изомеризирующей активности, что приводило к увеличению содержания в продукте изоалканов и сдвигу максимума по данному показателю в область более низких температур. С повышением температуры процесса до 500°C содержание изоалканов в продукте снижалось: для образцов ARZ-40D и ARZ-50D в ~2.5 раза (от 63–67 до ~26 мас. %), для ARZ-30D – в 1.7 раза (от 61 до 35 мас. %); для катализатора ARZ-20D с наименьшим содержанием связующего (20 мас. %) снижение этого показателя было менее значительным – в 1.3 раза (от 58 до 46 мас. %). В области высоких температур (480–500°C) в составе катализата наблюдали повышение содержания *n*-алканов  $C_5$ – $C_7$ , образующихся при протекании реакций гидрокрекинга (рис. 5б). Увеличение доли связующего в составе катализатора способствовало также значительно повышению его крекирующей активности – доля *n*-алканов  $C_5$ – $C_7$  в катализате, полученном в присутствии образца ARZ-50D (50 мас. % связующего) при 500°C, была вдвое выше, чем в анало-

Таблица 4. Механическая прочность катализаторов циклизации *n*-алканов на основе цеолита KL с различным содержанием связующего

Наименование катализатора	Механическая прочность на раздавливание, кг/гранула
ARZ-20D	1.5
ARZ-30D	3.0
ARZ-40D	3.5
ARZ-50D	3.5

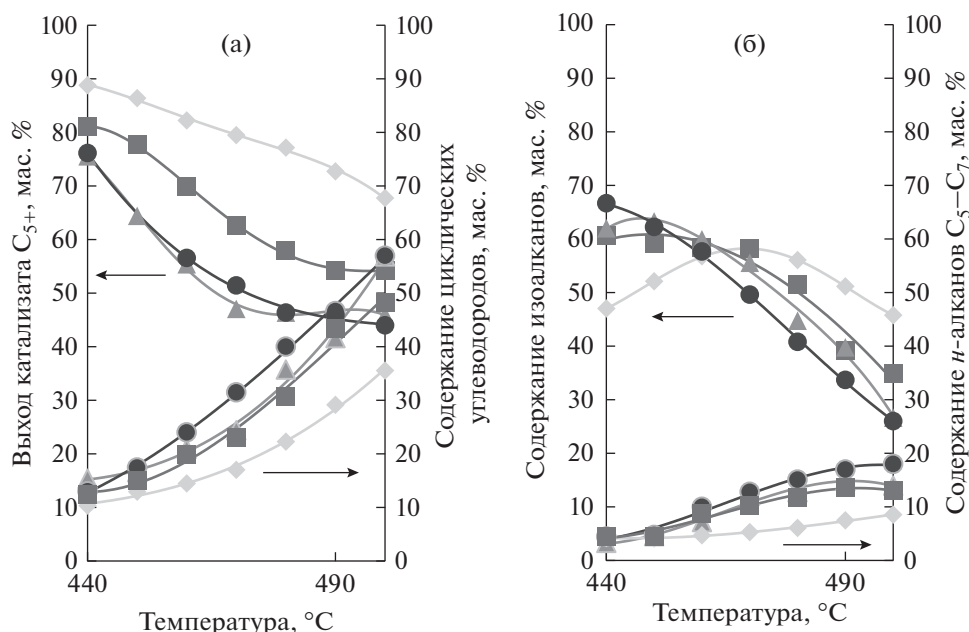


Рис. 5. Влияние температуры на выход катализата  $C_{5+}$  и содержание в нем циклических УВ (а) и изоалканов и  $n$ -алканов  $C_5-C_7$  (б) в процессе циклизации  $n$ -октана в присутствии катализаторов:  $\blacklozenge$  – ARZ-20D (содержание связующего 20%);  $\blacksquare$  – ARZ-30D (30%);  $\blacktriangle$  – ARZ-40D (40%);  $\bullet$  – ARZ-50D (50%).

гичных условиях для катализатора ARZ-20D (20 мас. % связующего).

Для оценки эффективности катализатора в реакциях циклизации авторами было введено понятие “индекс циклизации”. Данная величина определяется как отношение содержания в катализате циклических УВ (аренов и нафтенов) к содержанию  $n$ -алканов и изоалканов. Если данная величина меньше единицы, основными продуктами процесса являются нециклические УВ, что свидетельствует о преобладающем протекании

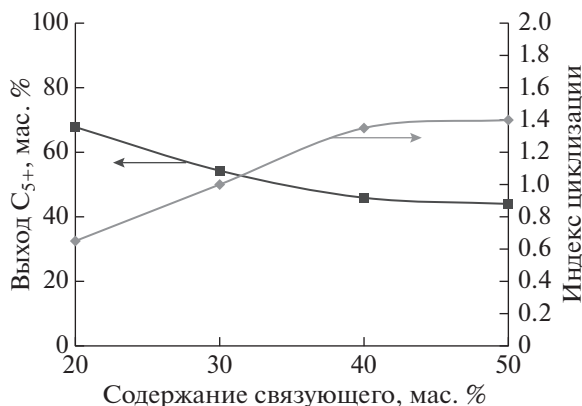


Рис. 6. Влияние содержания цеолита в катализаторе на индекс циклизации и выход катализата  $C_{5+}$  в процессе циклизации  $n$ -октана при температуре 500°C:  $\blacklozenge$  – индекс циклизации, мас. %;  $\blacksquare$  – выход катализата  $C_{5+}$ .

побочных реакций и недостаточно высокой активности катализатора в реакциях циклизации. Для всех образцов быстрое увеличение индекса циклизации наблюдали при температурах выше 460°C. Увеличение содержания связующего в катализаторе способствовало повышению индекса циклизации. Однако для оценки эффективности катализатора в процессе циклизации имело важное значение не только состав получаемого катализата, но и его выход. Из рис. 6 видно, что кривые выхода катализата и индекса циклизации от содержания в образце связующего имеют обратную зависимость: чем больше содержание некислотного цеолита KL в катализаторе и ниже содержание связующего, тем выше выход катализата и меньше индекс циклизации. При содержании в катализаторе 70 мас. % цеолита и 30 мас. % связующего (катализатор ARZ-30D) достигается наилучшее соотношение индекса циклизации и выхода катализата.

Изменение содержания связующего в катализаторе оказывало влияние на состав получаемых аренов (табл. 5). Основными продуктами в присутствии всех изученных образцов являлись арены  $C_8$ .

Из приведенных в табл. 5 данных видно, что повышение содержания связующего приводило к некоторому снижению доли аренов  $C_8$ . Доля бензола и толуола в составе получаемых аренов с увеличением содержания связующего в составе катализатора, напротив, несколько возрастала. Также



**Таблица 5.** Состав аренов, полученных в присутствии катализаторов с различным содержанием связующего в процессе циклизации *n*-октана

Содержание связующего, мас. %	Массовая доля, %							
	бензол	толуол	арены C <sub>8</sub>					арены C <sub>9</sub>
			сумма	этил-бензол	<i>m</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол	<i>n</i> -ксилол	
20	1.3	8.5	84.8	9.4	38.7	15.7	21.0	5.4
30	1.9	9.7	84.4	11.6	38.6	16.6	17.5	4.0
40	1.9	9.6	83.1	9.6	39.2	17.5	16.7	5.4
50	2.2	10.0	82.8	8.7	41.0	16.8	16.3	5.1

в присутствии всех изученных катализаторов отмечено образование аренов C<sub>9</sub>.

Как было сказано выше, основные циклические продукты, полученные в процессе циклизации *n*-октана, – арены C<sub>8</sub>. При увеличении содержания связующего в составе катализатора от 20 до 50 мас. %, доля *n*-ксилола в составе аренов C<sub>8</sub> снижалась в 1.3 раза, доля *m*-ксилола при этом несколько возрастала.

Таким образом, было установлено, что с точки зрения соотношения структурно-механических и каталитических свойств образца, целесообразным является использование носителя, содержащего 70 мас. % цеолита KL и 30 мас. % бемита Disperal. Прочность образца ARZ-30D составила 3.0 кг/гранула, что является достаточным для эксплуатации катализатора в промышленных реакторах. При температуре 500°C конверсия *n*-октана в присутствии данного катализатора достигала 98%, содержание циклических УВ в катализате составляло 48 мас. %. Полученные арены на 84% состояли из ксилолов и этилбензола, образующихся непосредственно в процессе циклизации исходного сырья (*n*-октана), при этом ксилолы в составе аренов C<sub>8</sub> составляли более 86%.

В ходе проведенных исследований было также определено влияние состава катализатора процесса циклизации на его физико-химические и каталитические свойства. Установлено, что связующие на основе оксида кремния (аэросил, алюмосиликат Siral-30) не обеспечивают получения механически прочной композиции с цеолитом KL. Из наиболее распространенных в качестве связующего коммерческих материалов производства SASOL, наилучшее сочетание механических и каталитических свойств достигается при применении бемита марки Disperal P2.

Кроме того установлено, что изменение содержания связующего в составе катализатора оказывает влияние не только на его структурно-механические, но и на каталитические свойства в процессе циклизации *n*-октана. Для катализаторов, содержащих 30–50 мас. % связующего, максимальное содержание целевого продукта – аренов

и нафтенов – достигает 48–58 мас. %. В составе аренов преобладают ксилолы и этилбензол. В качестве недостатка образцов с более высоким содержанием связующего можно отметить несколько меньший общий выход катализата C<sub>5+</sub>. Это обусловлено влиянием реакций гидрокрекинга, приводящих к усилению газообразования, особенно при температурах 490–500°C.

Анализ полученных закономерностей показывает, что повышение содержания связующего в составе катализатора до 50 мас. % и более, является нецелесообразным, поскольку увеличение механической прочности катализатора не достигается, а в каталитическом процессе возрастает доля побочных реакций.

Таким образом, определено оптимальное соотношение цеолита KL и связующего в составе катализатора процесса циклизации *n*-алканов – 70 мас. % цеолита и 30 мас. % связующего (гидроксид алюминия марки DisperalP2). Полученная композиция позволяет достичь оптимального сочетания механической прочности и каталитической активности катализатора. Выход катализата в присутствии данного образца при температуре 500°C составляет 54 мас. %, содержание циклических УВ в катализате – 48 мас. %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чанетта Ф.Г., Добре М.Р., Бейкер Р.В. / В кн.: “Каталитиз в нефтехимической и нефтедобывающей промышленности”. Под ред. Эмметта П. М.: Гостоптехиздат, 1963. Кн. 2. С. 464.
2. Davis B.H., Venuto.P.B. // J. Catal. 1969. V. 15. P. 363.
3. Meriaudeau P., Naccache C. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1997. V. 39. P. 5.
4. Мейерс. Р.А. // Основные процессы нефтепереработки. Справочник. СПб: Профессия, 2011. С. 940.
5. Tamm P.W., Mohr D.H., Wilson C.R. // Catalysis. Ed. Ward J.W. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
6. Логинова А.Н., Михайлова Я.В., Свидерский С.А., Фадеев В.В., Герасимов Д.Н., Круковский И.М. // Патент РФ № 2529680 С1. 2013. Опубликовано: 27.09.2014, Бюл. № 27. С. 10.