

## Содержание

Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации <i>n</i> -алканов C <sub>5</sub> –C <sub>8</sub> и прямогонной бензиновой фракции нефти	
Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Д. А. КАНАШЕВИЧ, А. В. ВОСМЕРИКОВ	327
Элементный состав талых вод в зоне влияния медно-никелевого комбината и реконструкция форм нахождения элементов методом физико-химического моделирования	
Т. Т. ГОРБАЧЕВА, С. И. МАЗУХИНА, С. В. ИВАНОВ, Т. А. ЧЕРЕПАНОВА	339
Влияние минеральных удобрений на содержание галогенов в объектах окружающей среды	
Г. А. КОНАРБАЕВА, В. Н. ЯКИМЕНКО	347
Исследование влияния предварительной химической обработки сапропелей на свойства и текстурные характеристики углерод-минеральных материалов	
О. И. КРИВОНОС, Е. Н. ТЕРЕХОВА, Г. В. ПЛАКСИН	355
Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах "вода – катамин АБ – хлорид калия" и "вода – оксифос Б – сульфат аммония"	
А. Е. ЛЕСНОВ, С. А. ДЕНИСОВА, Е. Ю. ЧУХЛАНЦЕВА, С. А. ЗАБОЛОТНЫХ, Н. Н. ОСТАНИНА	361
Оценка функционального состояния болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири на основе анализа состава торфяных битумов	
О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА, Е. Б. СТЕЛЬНИКОВА, М. А. ДУЧКО, Н. Г. АВЕРИНА, Н. В. КОЗЕЛ	367
Изучение состава субстанции антибактериального препарата Бисмоверол, полученного осаждением тартратов висмута (III) из растворов кислот	
Е. В. ТИМАКОВА, О. А. ЛОГУТЕНКО, В. И. ЕВСЕЕНКО, А. С. МИХАЙЛОВА, Ю. М. ЮХИН	379
Новый циклический и изогидрический способ получения нитрата калия	
А. В. ЕЛСУКОВ, С. А. МАЗУНИН	389
Нормирование по литию концентраций тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное (Республика Карелия)	
З. И. СЛУКОВСКИЙ	397
Эффекты самоорганизации продуктов каталитического термоллиза поливинилхлорида на массивном железе	
Д. В. ШУТИЛОВА, А. М. ВОЛОДИН, В. В. ЛАРИЧКИН	409
Анализ позиции отечественных университетов в рейтинге стран БРИКС	
В. М. БУЗНИК, В. В. КОЗИК, А. Н. ДЬЯЧЕНКО	417
<i>Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых "Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения"</i>	
Предисловие	429
Физико-химические свойства углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна	
Н. И. ФЕДОРОВА, Л. М. ХИЦОВА, В. Ю. МАЛЫШЕВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ, Н. В. ЖУРАВЛЕВА, Р. Р. ПОТОКИНА	433
Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность	
С. И. ЖЕРЕБЦОВ, Н. В. МАЛЫШЕНКО, О. В. СМОТРИНА, С. Ю. ЛЬРЦИКОВ, Л. В. БРЮХОВЕЦКАЯ, З. Р. ИСМАГИЛОВ	439
Исследование кислотно-основных свойств гумата натрия из бурого угля Кайчакского месторождения (Кемеровская обл.) методом фотометрического титрования	
М. Г. КОРЖ, М. П. ПИДГИРНЫЙ, А. А. ЗВЕКОВ, О. Н. БУЛГАКОВА, А. С. НИКИТИНА, М. М. КОЛОСОВА	445
Сорбция катионов цинка модифицированными гуминовыми кислотами	
Н. В. МАЛЫШЕНКО, С. И. ЖЕРЕБЦОВ, О. В. СМОТРИНА, Л. В. БРЮХОВЕЦКАЯ, З. Р. ИСМАГИЛОВ	451
Изучение влияния катионного и анионного модифицирования на активность CuZnAlO-катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе	
С. А. ЯШНИК, А. В. САЛЬНИКОВ, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ, YAMING JIN, O. R. KOSEOGLU	459
Процессы очистки газовых выбросов предприятий цветной металлургии от диоксида серы. Применяемые технологии и катализаторы	
С. Р. ХАЙРУЛИН, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, С. А. ЯШНИК, А. В. САЛЬНИКОВ, Т. Н. ТЕРЯЕВА, И. В. ИЛЮХИН, Р. Р. САДЫКОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ	469
Расчет термодинамических констант процесса восстановления диоксида серы при вариации химической природы восстановителя, температуры процесса, соотношения реагентов	
М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, С. Р. ХАЙРУЛИН, С. А. ЯШНИК, А. В. САЛЬНИКОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ	491
Разработка процесса низкотемпературного каталитического восстановления диоксида серы и пилотные испытания	
Н. В. ШИКИНА, С. Р. ХАЙРУЛИН, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, С. А. ЯШНИК, А. В. САЛЬНИКОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ	503

УДК 661.183.6:541.128:554.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150401

## Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации *n*-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> и прямогонной бензиновой фракции нефти

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Д. А. КАНАШЕВИЧ, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634055 (Россия)**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

(Поступила 11.02.15; после доработки 25.03.15)

### Аннотация

Россия сильно отстает от ведущих нефтеперерабатывающих стран по производству высокооктановых неароматизованных компонентов автомобильных бензинов (в частности, бензина-изомеризата) из легкого углеводородного сырья. Один из возможных способов решения данной проблемы – использование цеолитов типа ZSM-5 в качестве катализаторов изомеризации, что позволяет вести процесс в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок.

В настоящей работе методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и затем модифицирован наноразмерным порошком никеля. Каталитическая активность исходного и Ni-содержащего цеолитов и динамика их дезактивации изучена в реакциях превращения *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, пентан-гексановой смеси и прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано, что основными продуктами превращения легкого углеводородного сырья на исследуемых катализаторах являются *n*- и изоалканы C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>, алкилбензолы; в незначительных количествах образуются нафтены и олефины. Модифицирование цеолита наноразмерным никелем способствует увеличению выхода жидких продуктов с повышенным содержанием изоалканов и более стабильной его работе по сравнению с исходным образцом. Это обусловлено наличием в составе каталитической системы активных Ni-содержащих центров, с участием которых протекают реакции гидрирования–дегидрирования. В результате снижается скорость образования конденсированных молекул – предшественников кокса, и дезактивация катализатора протекает медленнее. Наибольшее количество углеродных отложений плотной структуры образуется при конверсии *n*-октана, а наименьшее – при конверсии *n*-пентана.

**Ключевые слова:** цеолит типа ZSM-5, модифицирование, нанопорошок никеля, алканы C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>, бензин, изомеризация, конверсия, селективность, активность, стабильность, кокс

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие процесса изомеризации легкого углеводородного сырья происходит в основном в двух направлениях: с использованием хлорированных [1, 2] и сульфатированных [3, 4] оксидных катализаторов. К недостаткам хлорированных катализаторов относятся вы-

сокая чувствительность к примесям влаги и соединений серы в сырье, а также протекание побочных реакций, способствующих образованию низкооктанового продукта в схемах с рециклом углеводородов C<sub>6</sub>. Использование сульфатированных оксидных систем позволяет устранить эти недостатки, что подтверждает опыт их промышленной эксплуа-

тации на отечественных и зарубежных установках [5], однако и в этом случае их применение проблематично [6]. Сульфатированные оксидные катализаторы сочетают основные достоинства низко- и среднетемпературных катализаторов изомеризации (активность и устойчивость к действию каталитических ядов, способность к регенерации, меньшие капитальные затраты при строительстве установок), но по сравнению с хлорсодержащими катализаторами они нуждаются в более высоком отношении водород/сырье, т. е. необходимо использовать компрессор для постоянной циркуляции водородсодержащего газа.

Цеолиты в качестве катализаторов изомеризации обеспечивают реализацию процесса конверсии *n*-алканов в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок, что способствует снижению себестоимости конечного продукта [6–14]. Наиболее перспективны в этом плане цеолиты типа морденит [8, 9, 13, 14], ZSM-5 [6–8, 10, 11, 13, 14], бета [13, 14], Y [13].

Несмотря на положительные тенденции, Россия существенно отстает от ведущих нефтеперерабатывающих стран по производству высокооктановых неароматизованных компонентов автомобильных бензинов, в частности бензина-изомеризата [15, 16]. Это определяет большую научную и практическую значимость проблемы изомеризации легкого углеводородного сырья.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности и стабильности цеолита типа ZSM-5 и его никельсодержащей формы в процессе безводородной изомеризации алканов  $C_5$ – $C_8$  и компонентов прямогонной бензиновой фракции нефти.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом гидротермального синтеза получен высококремнеземный цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Модифицирование цеолита наноразмерным порошком (НПП) никеля, полученным газофазным способом, из расчета 0.5 мас. % оксида никеля проведено методом сухого механического сме-

шения в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч и последующим прессованием полученной смеси в таблетки, измельчением и отбором для испытаний фракции 0.5–1.0 мм. Средний размер частиц НПП никеля составлял 50 нм.

Суть метода газофазного синтеза НПП металлов состоит в создании в газовой камере температуры, в несколько раз превышающей температуру плавления металла, что обеспечивает быстрый переход металла из твердого в газообразное состояние. Далее в потоке инертного газа (аргон) металл охлаждается и конденсируется в частицы с размером менее 100 нм, которые затем осаждаются на фильтре [17]. Большая удельная поверхность и высокая дефектность получаемых частиц металлов определяют их повышенную активность в химических реакциях, в частности в составе цеолитсодержащих катализаторов, используемых в процессах превращения углеводородов [18].

Каталитическая активность исходного и Ni-содержащего цеолитов изучена в реакциях превращения нормальных пентана, гексана, гептана и октана, искусственной смеси *n*-пентан/*n*-гексан = 1 : 2, а также прямогонной бензиновой фракции (н. к. –90 °С) нефти следующего состава, мас. %: *n*-парафины 39.9, изопарафины 39.6, нафтены 19.7, арены 0.8; октановое число по исследовательскому методу (ИМ) – 58 пунктов. Испытания катализаторов проводили на установке проточного типа в интервале температур 280–360 °С, при объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>–1</sup> и атмосферном давлении. Динамика дезактивации цеолитных катализаторов исследована в процессе превращения рассматриваемых видов углеводородного сырья в течение 16 ч их непрерывной работы при 320 °С и 2 ч<sup>–1</sup>. Количество и природа коксовых отложений определены на дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газовой хроматографии. При исследовании каталитической активности цеолитных образцов отбор проб газообразных и жидких продуктов реакции на анализ осуществляли через 1 ч работы катализатора при каждой температуре процесса, а при изучении стабильности – через 1 ч работы в начале испытаний, и в дальнейшем – через каждые 2 ч.