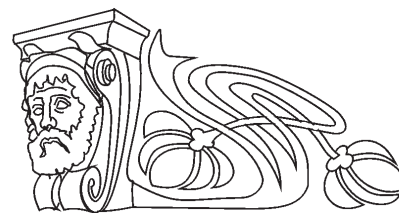




УДК 544.478.13

ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДЬЮ И ГАДОЛИНИЕМ

Т. В. Аниськова, Р. И. Кузьмина, М. Ю. Степанов, М. Ю. Заикин

Саратовский государственный университет
E-mail: aniskovatv@mail.ru

Исследовано превращение n-гексана на высококремнистом цеолите, промотированном медью и гадолинием при 300–500 °С. Показано, что использование данной системы целесообразно для получения продуктов крекинга.

Ключевые слова: n-гексан, цеолитная система, медь, гадолиний.

Transformations of n-hexane on Zeolite Copper-Modified and Gadolinium

Т. V. Aniskova, R. I. Kuzmina, M. Yu. Stepanov, M. Yu. Zaikin

Investigated the conversion of n-hexane in the high-silica zeolite promoted molybdenum and gadolinium at 300–500 °C. It is shown that the use of this system is suitable for obtaining products of cracking.

Key words: n-hexane, zeolite system, copper, gadolinium.

В последние десятилетия мировая нефтеперерабатывающая промышленность развивается с учетом требований новых стандартов на моторные топлива, предусматривающих повышение их экологической чистоты. Новые требования к моторным топливам вынуждают пересматривать компонентный состав топлив, получаемых традиционными способами нефтепереработки.

В целях улучшения эксплуатационных характеристик прямогонных бензинов их облагораживают. Для этого необходимы системы с определенной молекулярно-ситовой избирательностью и высокой стабильностью каталитического действия. Показано [1], что таким требованиям отвечают высококремнеземные цеолиты.

Известно, что активность цеолитных систем в реакции изомеризации n-парафинов в значительной степени зависит от силикатного модуля – соотношения оксида кремния и оксида алюминия в цеолите. Цеолит ЦВК-III-897 имеет силикатный модуль, отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равный 90.

Характеристика его пористой структуры (удельная поверхность, диаметр и объем пор), полученная методом низкотемпературной адсорбции азота, свидетельствует о высокоразвитой удельной поверхности (290 м²/г), большая часть (240 м²/г) которой представлена микропорами. Именно в микропорах протекает химическое превращение углеводорода, а мезо- и макропоры (50 м²/г) ответственны за транспортировку исходных реагентов в микропоры и удаление продуктов превращения углеводородов с поверхности цеолита. В суммарном объеме пор (0,14 см³/г) доля микропор составляет 0,11 см³/г. Средний размер пор – 19,97 Å.

Исследование активности выбранного высококремнистого цеолита ЦВК-III-897 в превращении n-гексана проводилось на установке проточного типа, при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ в интервале температур 350–550 °С.

Активность изученного катализатора оценивали по содержанию ароматических углеводородов, углеводородов изо-строения и C₁-C₅.

Результаты превращения n-гексана представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты превращения n-гексана на ЦВК-III-897

T, °C	ΣC_1-C_5 , %	Σ_i , %	Σ_{AP} , %	Глубина превращения, %	Селективность, %		
					гидрокрекинг	изомеризация	ароматизация
350	3,6	27,6	0,5	53,4	6,7	51,7	0,9
400	4,7	4,8	48,3	62,2	7,7	7,8	77,7
500	7,1	3,1	50,9	69,9	10,1	4,4	72,8

Установлена активность цеолита ЦВК-III-897 в реакциях изомеризации и циклизации n-гексана. С целью увеличения дегидрирующей активности исследуемого цеолита проведено его модифицирование медью.

Выбор меди в качестве модифицирующей добавки определяется тем, что данный металл является переходным элементом. Эти особенности меди неразрывно связаны с ее электронным строением. В кристаллическом состоянии часть



электронов из *d*-оболочки переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между *d*- и внешней *s*-оболочкой, чему способствует энергетическая легкость подобного перехода. Наличие и легкость образования незаполненных *d*-оболочек, приводит к тому, что на внешних *s*- и *d*-оболочках образуются (или существуют в основном состоянии) неспаренные электроны, в результате чего атомы *d*-элементов оказываются способными образовывать ковалентные связи за счет неспаренных *d*- и *s*-электронов. Таким образом, при образовании кристалла переходного металла или его соединения определенная часть связей осуществляется за счет неспаренных электронов *d*-оболочек. Поскольку образование промежуточного соединения должно быть облегчено при наличии свободных валентностей на поверхности гетерогенной системы, увеличение числа неспаренных электронов в общем случае должно приводить к увеличению активности в процессе ускорения химических превращений.

Медь рассматривается в качестве гидрирующе-дегидрирующего компонента, альтернативного платине.

Медь в количестве 1,0–3,0 мас. % наносилась методом осаждения на цеолите из водного раствора ацетата меди. Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 300–500 °С с шагом в 50 °С. Загрузка системы Cu-ЦВК-III-897 составляла 8 см³, размер зерна 1,5 – 2,0 мм.

Суммарный анализ газообразных и жидких продуктов превращения *n*-гексана показал, что на цеолитной системе, модифицированной солью меди, с ростом температуры наблюдается увеличение глубины превращения *n*-гексана, вклада продуктов реакций изомеризации и реакций образования продуктов ароматического строения, вместе с этим уменьшается доля газообразных продуктов, которые образуются в результате реакций крекинга (табл. 2).

Таблица 2

Результаты превращения *n*-гексана на ЦВК-III-897 и модифицированном цеолите Cu-ЦВК-III-897

<i>T</i> , °С	ΣC ₁ -C ₅ , %	Σ _{<i>i</i>} , %	Σ _{АУВ} , %	Глубина превращения, %
Цеолит ЦВК-III-897				
350	3,6	27,6	0,5	53,4
400	4,7	4,8	48,3	62,2
500	7,1	3,1	50,9	69,9
Модифицированный цеолит Cu-ЦВК-III-897				
350	1,1	38,1	19,4	62,1
400	3,5	19,5	65,9	93,1
500	5,2	2,0	79,8	97,0

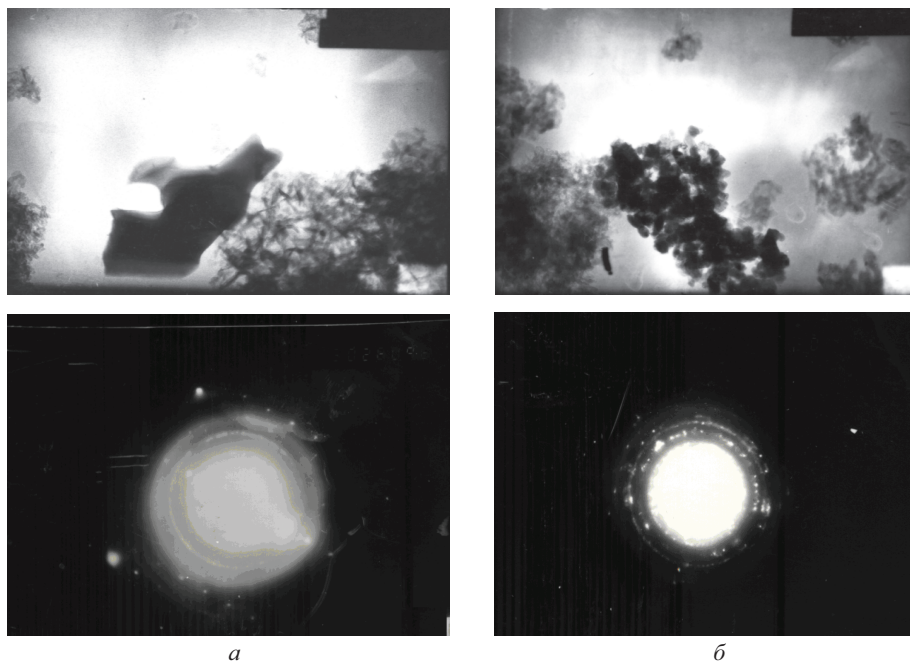
Морфологическую структуру цеолитной системы, промотированной солью меди, исследовали методом электронной микроскопии на приборе JEM-100 CX (просвечивающий микроскоп) с увеличением 150 000 раз (рисунок). Для идентификации фаз на поверхности

катализатора и их структурных особенностей использовали электронную дифракцию (ЭМД). По набору полученных d_{hkl} (3–5 дифракционных колец, начиная от нулевого рефлекса) проведена идентификация фаз агломератов поверхности катализатора (табл. 3).

Таблица 3

Расчет дифракционных частиц медьсодержащих систем

<i>d</i> , мм	<i>r</i> , мм	<i>Lλ</i>	d_{hkl}	d_{hkl} -таблич. данные	Фаза
14	7,0	17,450	2,350	2,39	Au
17	8,5	17,255	2,030	2,10	
24	12,0	17,268	1,439	1,44	
28	14,0	17,178	1,227	1,24	
12	6,0	17,288	2,881	2,84	CuAl ₂ O ₄
14	7,0	17,288	2,469	2,42	
17	8,5	17,288	2,034	2,01	
21	10,5	17,288	1,646	1,64	
24	12,0	17,288	1,445	1,55	
16	8,0	17,288	2,161	2,088	Cu ^o
24	12,0	17,288	1,441	1,308	
28	14,0	17,288	1,235	1,278	



Микродифракционная картина: *a* – частицы Cu° на поверхности медноцеолитной системы; *б* – частицы CuAl_2O_4 на поверхности медноцеолитной системы

Расчёт межплоскостных расстояний полученных дифракционных картин исследуемых частиц и идентификация фазы показали наличие на поверхности образца металлической фазы (Cu°) и структур медной шпинели (CuAl_2O_4). Формирование шпинельной структуры может происходить за счёт миграции Cu^{2+} в тетраэдрические пустоты оксида алюминия при восстановлении катализатора при $T = 500^\circ\text{C}$ в токе водорода.

Согласно литературным данным и результатам, полученным ранее на кафедре технической химии и катализа СГУ, наряду с переходными *d*-металлами на превращение углеводородов могут оказывать влияние редкоземельные элементы. В работах Р. И. Кузьминой и Н. В. Догадиной высокая модифицирующая роль гадолиния в ряду редкоземельных металлов: $\text{Gd} > \text{Y} > \text{Eu} > \text{Sm} > \text{Yb}$.

Модифицирование цеолитных систем РЗЭ приводит к подавлению кислотной функции носителя, что сопровождается снижением роли реакции C_5 -дегидроциклизации и отражается на перераспределении направлений реакций ароматизации.

РЗЭ являются переходными *f*-элементами, которые проявляют активность в реакциях превращения углеводородов.

Выбор гадолиния определяется его нахождением в середине ряда лантаноидов, наиболее стабильной электронной конфигурацией и возможностью образовывать только трехзарядные ионы в отличие от остальных лантаноидов, кото-

рые могут давать двух- и четырехзарядные ионы. Также ранее было показано, что наибольшую активность в реакциях превращения углеводородов гадолиний проявляет при совместном его присутствии с медью на оксиде алюминия.

Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ с шагом в 50°C . Загрузка системы Cu-Gd-ЦВК-III-897 составляла 8 см^3 , размер зерна $1.5\text{--}2.0\text{ мм}$, что обеспечивало протекание реакций в кинетической области в отсутствие внешне- и внутренидиффузионного торможения превращения углеводорода.

С целью изучения активности Cu-Gd-ЦВК-III-897 цеолитной системы процесс превращения *n*-гексана изучался при активации системы в токе воздуха при атмосферном давлении в течение двух часов. Опыт проводился без подачи водорода.

Исследуемая высококремнистая цеолитсодержащая система с добавками Cu и Gd наиболее активна в реакциях изомеризации при температуре 350°C , что подтверждается относительно высоким выходом продуктов изоостроения (30 мас. \%), а максимальный выход изомеров *n*-гексана составил $15,8\%$ при 350°C , селективность при этом составила $22,8\text{ мас. \%}$.

При увеличении температуры процесса риформинга до 450°C на изучаемом модифицированном цеолите суммарный выход ароматических соединений составил $15,8\%$.



тических углеводородов растет, в то же время возрастает количественный вклад крекинга в состав смеси продуктов реакций, а общее содержание компонентов изостроения уменьшается. При этом выход изомеров гексана снижается, а выход изомеров бутана и пентана, которые так же образуются в результате крекинга, растет (табл. 4).

Таблица 4

Результаты превращения н-гексана на системе Cu-Gd-ЦВК-III-897, при активации последней в токе воздуха, без подачи водорода в систему

Компоненты продукта	Состав катализата, мас. %			
	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
ΣC_1-C_3	5,1	17,3	28,3	47,9
$\Sigma i-C_4-C_5$	13,2	10,2	8,1	5,1
$\Sigma n-C_4-C_5$	23	20,3	15,3	9,3
$\Sigma i-C_6$	15,8	6,3	4,5	0,6
$\Sigma АУВ$	12,2	15,3	16,2	8,7
Конверсия н-гексана	69,3	69,4	72,4	71,6

Из представленных данных видно, что при 500 °С значение выхода продуктов крекинга возрастает настолько, что количество ароматических углеводородов снижается практически в 2 раза. Также наблюдается падение выхода изосоединений н-гексана и бутан-пентановой фракции, но оно не слишком значительно по сравнению с падением выхода ароматических углеводородов (табл. 5).

УДК 541.1:631.8:658.567

ВЛИЯНИЕ ПЕРВИЧНОЙ И ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА, ОТОЖЖЕННОГО ПРИ 1000 °С

М. Г. Игленкова, А. А. Родина, В. А. Решетов, С. Б. Ромаденкина

Саратовский государственный университет
E-mail: igla-8@mail.ru

Установлено влияние фазового состава на прочностные характеристики гипсовых вяжущих материалов, полученных на основе фосфогипса, отожженного при 1000 °С.

Ключевые слова: фосфогипс, гипсовые вяжущие материалы, физико-механические свойства, фазовый состав.

Influence of Primary and Secondary Structure on Physic and Mechanical Characteristics of Phosphogypsum Composite Material Annealed by 1000 °С

M. G. Iglenkova, A. A. Rodina, V. A. Reshetov, S. B. Romadenkina

The influence of phase structure on strength characteristics of binder gypsum materials generated on the base of phosphogypsum annealed by 1000 °С has been established.

Таблица 5
Результаты превращения н-гексана на Cu-Gd-ЦВК-III-897 цеолитной системе, при активации последней в токе воздуха, без подачи водорода в систему

Группа веществ	Селективность, %			
	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
ΣC_1-C_3	7,4	24,9	39,1	66,9
$\Sigma i-C_4-C_5$	19	14,7	11,2	7,1
$\Sigma n-C_4-C_5$	33,2	29,3	21,1	13
$\Sigma i-C_6$	22,8	9,1	6,2	0,8
$\Sigma АУВ$	17,6	22	22,4	12,2

Селективность изучаемой цеолитной системы по крекингу при 350 °С составляет около 7,5% (см. табл. 5), что соизмеримо с выходом продуктов C_1-C_3 в промышленных условиях каталитического риформинга фракции 85–180 (6%).

Показано, что введение гадолиния негативно влияет на активность медьцеолитной системы, что выражается в уменьшении степени превращения н-гексана, увеличении доли газообразных продуктов и незначительном выходе изоалканов и ароматических соединений.

Список литературы

1. Кузьмина Р. И., Афонин А. А., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. 2010. Т. 10. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 23–26.



Key words: phosphogypsum, plaster knitting materials, physic mechanical properties, phase structure.

Фосфогипс, являясь крупнотоннажным отходом производства минеральных удобрений, может быть ценным сырьем для химической промышленности, строительного, сельскохозяйственного сектора, цементной промышленности и т. д. Однако из-за присутствия в нем нежелательных примесей (остатков фосфорной, серной, кремнефтористой кислот, редкоземельных элементов) широкого применения фосфогипс на