

UDC 665.652.4

Author: KHAMZIN Yunir Azamatovich, Post-Graduate Student of Department «General And Analytical Chemistry», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, Yunirkh@bk.ru;

Author: DAVLETSHIN Artur Raisovich, Doctor of Engineering, Assistant Professor of Department «Chemical Technology of Fuels and Gas», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, davletshinar@list.ru;

Author: RAKHIMOV Marat Navruzovich, Doctor of Engineering, Professor of Department «Chemical Technology of Fuels and Gas», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, rmni@mail.ru;

Author: MOVSUMZADE Eldar Mersamedovich, Doctor of Engineering, Professor of Department «Gas Chemistry», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, gmchtp@mail.ru;

Author: SHADRINA Aygul Elshadovna, Post-Graduate Student of Department «Chemical Technology of Fuels and Gas», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, aigul188@mail.ru

CATALYSTS BASED ON ZEOLITES AND ZEOLITE-LIKE MATERIALS FOR PROCESSING LIGHT HYDROCARBON FEEDSTOCKS INTO MOTOR FUEL COMPONENTS

EXTENDED ABSTRACT:

The current status of raw material resource base of liquid hydrocarbon crude is characterized by increase in its cost and decrease in production output. At the same time reserves of natural gas and solid fossil fuels dramatically exceed oil volumes [1-3]. Moreover significant quantity of so-called refinery gases are formed during crude petroleum refining at the oil refinery plants (ORP). The total yield of refinery gases at the oil refinery plants is on average 5–8% of the quantity of the refine oil, and at the petrochemical refinery plants this figure is notably higher [4, 15, 16].

The most large-capacity process of gas conversion process for light hydrocarbons such as natural, oil-associated and refinery gases is catalytic refining based on the alkylation processes and oligomerization.



In spite of the fact that a large variety of catalytic agents find application in the oligomerization of light olefins, in practice only some of them are used. This is due to the relatively high cost of most catalysts, complexity of composition and technology for production of catalysts as well as for the gas processing in which these catalysts are used [5, 17]. Silicophosphate and zeolite catalysts have been the most commonly used in the oligomerization. Silicophosphate catalysts possess several draw-backs such as high pressure required for processing (up to 10 MPa), short service life of the catalyst which is not susceptible to oxidative re-activation. The disadvantages of zeolite catalysts for high temperature oligomerization include fairly short cycle length and the presence of appreciable quantity of aromatic hydrocarbons and heavy still bottoms in products [6–9].

The paper presents research results of author-developed superacid catalysts based on anion-modified metal oxide, mixed heteropolyacids and nanosized nickel powder applied on nanocomposite acid-activated montmorillonite to process light hydrocarbons into the component of fuel blend. It has been determined that synthesized samples of catalysts have high activity indices in oligomerization of propane-propylene fraction and in alkylation of isobutane with butane-butylene fraction.

Key words: zeolite catalysts, synthesis, oligomerization, alkylation, butane-butylene and propane-propylene fractions, motor fuel, refinery gases.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://
purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Catalysts based on
zeolites and zeolite-like materials for processing light hydrocarbon feedstocks into motor fuel components</span> by <a
xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.
2017, Vol. 9, no. 5, pp. 134–148. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148." property="cc:attributionName"
rel="cc:attributionURL">Khamzin Yu. A., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Movsumzade E. M., Shadrina A.E.</a> is
licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0
International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/
en_EN/nanobuild-5-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-5-2017/</a>.<br />Permissions beyond
the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="aigul188@mail.ru" rel="cc:
morePermissions">aigul188@mail.ru</a>.
```



References:

1. *Kapustin V.M.* Osnovnye napravleniya modernizatsii i stroitelstva neftepererabatyvayuschikh i neftekhimicheskikh kompleksov v Rossii [The main areas of modernization and construction of oil refining and petrochemical complexes in Russia]. *Materialy shkoly-konferencii po neftekhimii. Zvenigorod* [Materials of the school-conference on petrochemistry]. 2009. pp. 61–62. (In Russian).
2. *Kapustin V.M., Chernyshova E.A.* Osnovnye kataliticheskie processy pererabotki nefti. *Promyshlennyy kataliz v lektiyakh* [The main catalytic processes of oil refining. Industrial catalysis in lectures]. Kalvis. 2006. № 5. (In Russian).
3. *Magaril R.Z.* Teoreticheskie osnovy khimicheskikh procrssov pererabotki nefti [Theoretical foundations of chemical refining process] Moscow, Khimiya [Chemistry] 2010. №1. 279 p. (In Russian).
4. *Shiriyazdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S.* Osnovnye problemy, osobennosti i perspektivy pererabotki neftezavodskikh gazov [Main problems, peculiarities and prospects of processing refinery gases]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Refining and petrochemistry]. 2010. № 1. pp. 32–35. (In Russian).
5. *Galimov Zh.F., Rakhimov M.N.* Silikafosfatnye katalizatory oligomerizatsii neftezavodskikh gazov. *Sintez, svoystva i primenenie* [Silicaphosphate catalysts for the oligomerization of refinery gases. Synthesis, properties and applications]. Ufa.1999. (In Russian).
6. *Khamzin Yu.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Vildanov F.Sh., Ipatova E.A., Rakhimov M.N., Telyashev E.G., Abdyushev R.R., Doinitsyna L.S.* Oligomerization of Propane-Propylene Fraction of Oil Refinery Gases on Pillared Clay Based Superacidic Catalysts // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2015. V. 51. № 5. pp. 458–463.
7. *Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Vildanov F.Sh., Telyashev E.G., Rakhimov M.N., Ipatova E.A., Abdyushev R.R., Khamzin Yu.A.* Processing Refinery Gas Streams into Environmentally Friendly Motor Oils on Next-Generation Catalysts. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014, V. 50. № 6. pp. 465–471.
8. *Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Khasanov T.A., Gilmutdinov A.T., Nikolaev E.A.* Oligomerizatsiya olefinov C3–C4 na nanokompozitnom kislotno-aktivirovannom montmorillonite modifitsirovannom ZrO_2 [Oligomerization of C3–C4 olefins on nanocomposite acid-activated montmorillonite modified ZrO_2]. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya* [Chemical industry today]. 2010. № 12. pp. 32–36. (In Russian).



9. *Lavrenov A.V., Bogdanets E.N., Duplyakin V.K.* Tverdokislотноe alkilirovanie izobutana butilenami: put ot vyyasneniya prichin bystroy dezaktivatsii katalizatorov k tekhnologicheskomu oformleniyu protsessov [Solid-acid alkylation of isobutane with butylenes: the way from the explanation of the reasons for the rapid deactivation of catalysts to the technological design of processes]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry]*. 2009. № 1. pp. 28–38. (In Russian).
10. *Minachev Kh. M., Mortikov E. S., Zenkovsky S. M., Mostovoi N.V., Kononov N.F.* Alkilirovaniye. Issledovaniye i promyshlennoye oformleniye protsessa [Alkylation. Research and industrial design of the process]. Moscow. *Khimiya [Chemistry]*, 1982. pp. 81–86. (In Russian).
11. *Leontev A.S., Khadzhiev S.N., Zyuba B.I.* Alkilirovaniye izoparafinov olefinami na tseolitnykh katalizatorakh [Alkylation of isoparaffins with olefins on zeolite catalysts]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]*. 1978, № 10, pp. 29–32. (In Russian).
12. *Tsuprik Ya. E., Galich P.N., Patrilyak K.I. et al.* Issledovaniye vliyaniya kationnogo sostava tseolitov tipa Y na ikh kataliticheskiye svoystva v reaktzii alkilirovaniya izobutana butilenami [Investigation of influence of cation composition of Y-type zeolites on their catalytic properties in the isobutane alkylation reaction with butylenes]. *Neftepererabotka i neftekhimiya, [Oil refining and petrochemistry]*. 1983, № 25, pp. 51–54. (In Russian).
13. *Zenkovsky S.M., Mortikov E. S., Pogorelov A.G. et al.* Alkilirovaniye izobutana n-butanom na tseolitnym katalizatore [Alkylation of isobutane with n-butane on a zeolite catalyst]. *Neftekhimiya [Petrochemistry]*, 1975, v. 15, № 14, pp. 516–520. (In Russian).
14. *Minachev Kh. M., Mortikov E. S., Zenkovsky S. M., Albright L. F., Goldsby A.R.* Alkilirovaniye izoparafinov olefinami na tseolitnykh katalizatorakh [Alkylation of isoparaffins with olefins on zeolite catalysts]. Alkilirovaniye. Issledovaniye i promyshlennoye oformleniye protsessa [Alkylation. Research and industrial design of the process]. Moscow. *Khimiya*, 1982, pp. 81–86. (In Russian).
15. *Mortikov E. S., Zenkovsky S. M., Mostovoi N.V. et al.* Alkilirovaniye izobutana butilenami na tseolitnykh katalizatorakh [Alkylation of isobutane with butylene on zeolite catalysts]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]*, 1974, № 7, pp. 13–16. (In Russian).
16. *Baibursky V.L., Aleksandrova I.A., Mortikov E.S.* Tekhnologiya proizvodstva tseolitnykh katalizatorov alkilirovaniya izoparafinovyykh uglevodorodov [Technology of production of zeolite catalysts for alkylation of isoparaffinic hydrocar-



- bons]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 1984, № 8, pp. 14–16. (In Russian).
17. *Baibursky V.L., Aleksandrova I.A., Khadzhieva L.Kh. et al.* Zakonomernosti sinteza i svoystva tseolitnykh katalizatorov alkilirovaniya izoparafinykh i aromaticheskikh uglevodorodov olefinami [Regularities of synthesis and properties of zeolite catalysts for the alkylation of isoparaffinic and aromatic hydrocarbons with olefins.]. *Sb. nauch. tr. GrozNII*, 1984, № 38, pp. 97–100. (In Russian).
 18. *Koklin A.E., Chan V.M.Kh., Kazansky V.B., Bogdan V.I.* Alkilirovaniye izobutana olefinami C4 v traditsionnykh i sverkhkriticheskikh usloviyakh [Alkylation of isobutane with C4 olefins in conventional and supercritical conditions]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2010, № 3, pp. 429–434. (In Russian).
 19. *Shiriyazdanov R.R.* Superkislotnyye tseolitnyye kataliticheskiye sistemy dlya alkilirovaniya izobutana olefinami [Superacid zeolite catalyst systems for the alkylation of isobutane with olefins]. *Polzunovskiy vestnik* [Polzunovsky Herald], 2010, № 3, pp. 121–127. (In Russian).
 20. *Shiriyazdanov R.R.* Nanostrukturirovannyye tseolitnyye katalizatory alkilirovaniya izobutana butan-butilenovoy fraktsiyey [Nanostructured zeolite catalysts for the alkylation of isobutane with a butane-butylene fraction]. *Nanotekhnika*, 2010, pp. 59–60. (In Russian).
 20. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Nanocomposite organomineral hybrid materials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 1, pp. 16–56. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-16-56](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-16-56). (In Russian).
 21. *Gryaznov I.V., Figovsky O.L.* The new technology for manufacturing polymer nanopowder. Part II. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 6, pp. 28–57. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-6-28-57](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-6-28-57). (In Russian).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Khamzin Yu.A., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Movsumzade E.M., Shadrina A.E. Catalysts based on zeolites and zeolite-like materials for processing light hydrocarbon feedstocks into motor fuel components. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 134–148. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148).



УДК 665.652.4

Автор: ХАМЗИН Юнир Азаматович, аспирант каф. «Общая и аналитическая химия», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, Yunirkh@bk.ru;

Автор: ДАВЛЕТШИН Артур Раисович, канд. техн. наук, доц. каф. «Технология нефти и газа», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, davletshinar@list.ru;

Автор: РАХИМОВ Марат Наврузович, д-р техн. наук, проф. каф. «Технология нефти и газа», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, rmni@mail.ru;

Автор: МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мерсамедович, д-р техн. наук, проф. каф. «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, gmchtp@mail.ru;

Автор: ШАДРИНА Айгюль Эльшадовна, аспирант каф. «Технология нефти и газа», «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, aigul188@mail.ru

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Современное состояние сырьевой базы жидкого углеводородного сырья характеризуется повышением его стоимости и снижением объемов добычи. При этом запасы природного газа и твердых горючих ископаемых значительно превышают запасы нефти [1–3]. Кроме того, при переработке нефти на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) образуется значительное количество так называемых нефтезаводских газов. Суммарный выход нефтезаводских газов на НПЗ составляет в среднем 5–8% масс. от объема перерабатываемой нефти, а на НПЗ нефтехимического профиля эта цифра значительно выше [4, 15, 16].

Наиболее крупнотоннажным процессом переработки легкого углеводородного сырья (природного, попутного нефтяного и нефтезаводского газа) является каталитическая переработка на базе процессов алкилирования и олигомеризации.



Несмотря на то, что в процессе олигомеризации легких олефинов предлагается большое разнообразие катализаторов, на практике находят применение лишь некоторые из них. Это связано с относительно высокой стоимостью большинства катализаторов, сложностью состава и технологии, как производства катализаторов, так и процессов переработки газов с применением данных катализаторов [5, 17]. Наибольшее распространение в процессах олигомеризации получили силикофосфатные и цеолитные катализаторы. Силикофосфатные катализаторы обладают рядом недостатков, такими, как: высокое давление, необходимое для проведения процесса (до 10 МПа); малый срок службы катализатора, не поддающегося окислительной реактивации. К недостаткам цеолитных катализаторов высокотемпературной олигомеризации следует отнести достаточно короткий межрегенерационный период, присутствие в продуктах значительных количеств ароматических углеводородов и тяжелого остатка [6–9].

В работе представлены результаты исследований разработанных авторами суперкислотных катализаторов на основе анион-модифицированного оксида металла, смешанных гетерополикислот (ГПК) и наноразмерного порошка никеля (Ni_{HP}), нанесенного на нанокompозитный кислотно-активированный монтмориллонит для процесса переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив. Установлено, что синтезированные образцы катализаторов обладают высокими показателями активности в процессах олигомеризации пропан-пропиленовой фракции и алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, синтез, олигомеризация, алкилирование, бутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции, моторное топливо, нефтезаводские газы.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148

Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Хамзин Ю.А., Давлетшин А. Р., Рахимов М.Н., Мовсумзаде Э.М., Шадри- на А.Э. </a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-5-2017/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/" rel="cc:morePermissions">aigul188@mail.ru</a>.
```



Традиционными катализаторами алкилирования изобутана олефинами являются серная и фтористоводородная кислоты [10–12]. Основными недостатками таких катализаторов являются: высокая токсичность и коррозионная агрессивность фтористоводородной и серной кислот; большой удельный расход и необходимость утилизации отработанных кислот; необходимость выделения и последующей нейтрализации алкилата из реакционной смеси; высокая экологическая опасность процесса [13, 18–22].

В настоящей работе представлены результаты исследований разработанных авторами цеолитных и цеолитоподобных наноструктурированных катализаторов в процессах переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив.

Авторами разработаны суперкислотные катализаторы на основе анион-модифицированного оксида металла, смешанных гетерополикислот (ГПК) и наноразмерного порошка никеля ($\text{Ni}_{\text{НРП}}$), нанесенного на нанокompозитный кислотнo-активированный монтмориллонит для процесса олигомеризации промышленной бутан-бутеновой и пропан-пропеновой фракций.

Общая схема получения образцов вышеуказанных катализаторов олигомеризации нефтезаводских газов представлена на рис. 1.

Были синтезированы серии катализаторов модифицирования цеолитов Y, основанных на декатионировании, деалюминировании, а также ионном обмене на катионы кальция, лантана и аммония следующих исходных образцов: натриевая форма цеолита Y с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.0\text{--}5.2$, содержанием Na_2O 13.1–13.3% масс.; низкощелочной высококремнистый цеолит Y с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.1$, содержанием Na_2O 1.99% масс. Общая схема модифицирования цеолитных образцов представлена на рис. 2.

В ходе исследований установлено, что зависимость каталитической активности от содержания нанопорошка никеля в катализаторе носит



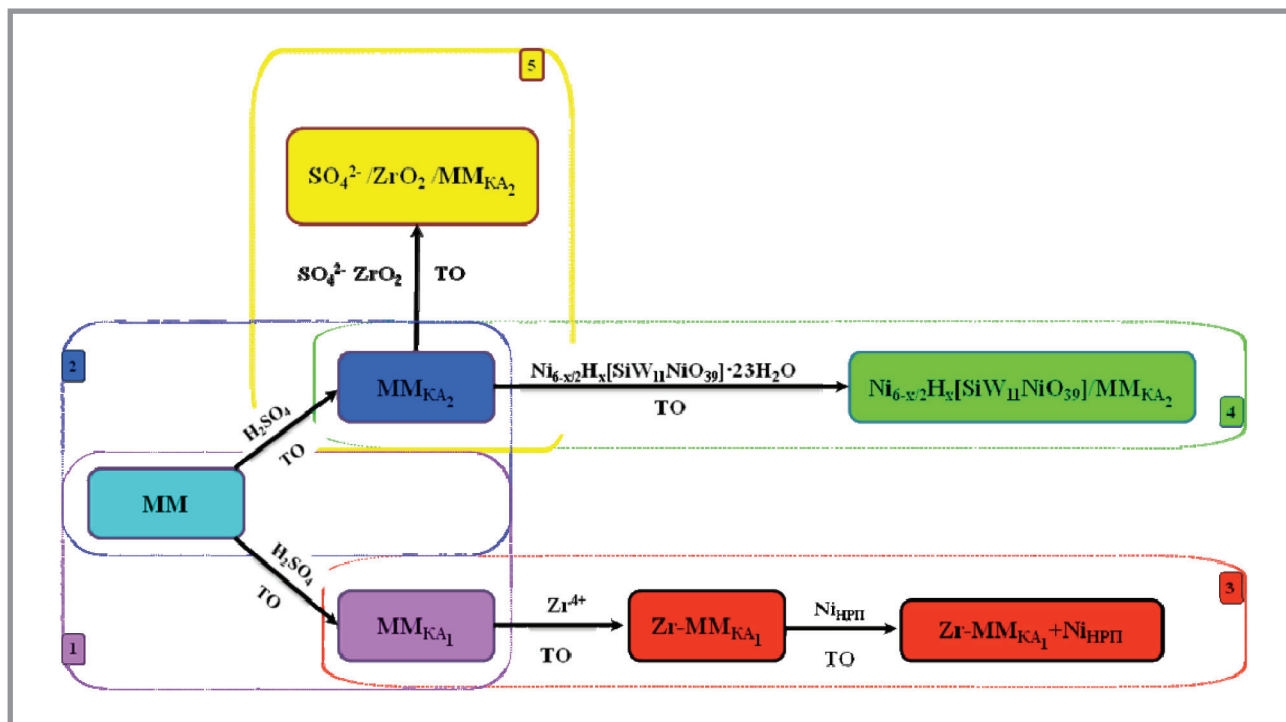


Рис. 1. Схема получения суперкислотных катализаторов олигомеризации нефтезаводских газов

экстремальный характер. При степени модифицирования 0.5–1.0% масс. происходит повышение конверсии – достигая максимума при концентрации никеля 1.0–73.7% масс. – однако уже при 1.5% масс. происходит снижение конверсии до 71.5%, и дальнейшее увеличение концентрации никеля до 2.5% масс. сказывается негативно, что предположительно связано с переходом наноразмерных частиц в кластерные образования. Выход изоолефинов C_8 достигает своего максимума при содержании никеля в 1,0% масс. и составляет 35,1% масс.

Также были протестированы образцы катализаторов, приготовленных из формованного кислотно-активированного монтмориллонита с нанесенным на него комплексом смешанных гетерополикислот 12-ряда структуры Кеггина (К-2/1 ÷ К-2/3). Установлено, что конверсия достигает своего максимума при более высоких температурах – порядка 170°C. Увеличение концентрации активного компонента в данной серии образцов влияет прямо пропорционально на степень конверсии бутенов: так, при повышении содержания никеля с 0.7 до 4.0% масс. конверсия увеличивается с 17.4 до 69.7% соответственно. Выход изо-



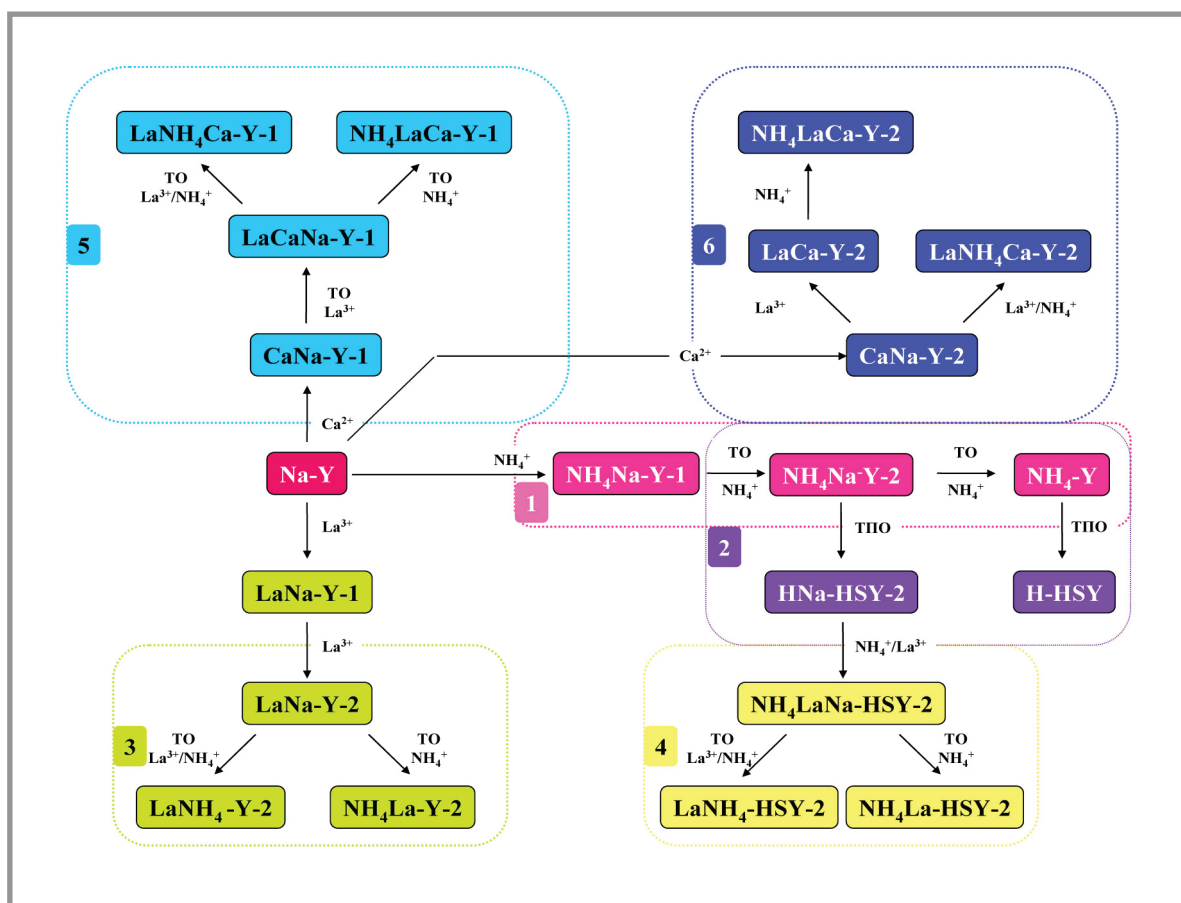


Рис. 2. Схема модифицирования цеолита NaY

олефинов также достигает своего максимума при содержании никеля 4% масс.

Совершенно иная картина наблюдается на образцах катализатора третьей серии (К-3/1 – К-3/3 – см. табл. 1) по сравнению с образцами других серий. Максимальная степень конверсии наблюдается в области температуры 110°C и составляет 68.1%. Увеличение концентрации активного компонента также сказывается положительно на степени конверсии: повышение содержания активного компонента почти вдвое увеличивает степень конверсии бутенов с 35.7 до 68.1%. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Результаты тестирования образцов катализаторов в процессе алкилирования изобутана ББФ представлены в табл. 2.

Было также установлено, что максимальную активность катализаторы проявляют при температуре 70°C. Дальнейшее увеличение темпе-



Таблица 1

Показатели процесса олигомеризации нефтезаводских газов

№	Катализатор	Температура, °С	Химический состав, % масс			Показатели процесса	
			Содержание никеля	ZrO ₂	SO ₄ ²⁻	Выхода C ₈ , % масс.	Степень конверсии, % масс.
1	К-1/1	150	0.5	–	–	28,9	70,8
2		К-1/2	1.0	–	–	35,1	73,7
3		К-1/3	1.5	–	–	32,5	71,5
4		К-1/4	2.0	–	–	17,1	63,8
5		К-1/5	2.5	–	–	11,3	49
6	К-2/1	170	0.7	–	–	10,9	17,4
7		К-2/2	2.5	–	–	36,5	62,2
8		К-2/3	4.0	–	–	38,9	69,7
9	К-3/1	110	–	15.8	8.8	13,8	35,7
10		К-3/2	–	19.1	15.3	23,9	58,7
11		К-3/3	–	25.4	12.1	28,8	68,1

ратуры процесса приводит к снижению показателей активности синтезированных катализаторов.

Как известно, цеолит NaY не активен в реакции алкилирования, и только проведение практически полного ионного обмена катионов Na⁺ на катионы La³⁺ и NH₄⁺ с промежуточными стадиями прокаливания приводит к появлению кислотных свойств – льюисовских и брэнстедовских кислотных центров, необходимых для протекания реакции алкилирования [14]. Так, наиболее низкий выход алкилата наблюдается на образцах К-1 и К-2 с высоким содержанием Na⁺ (4.53 и 1.99% масс. соответственно), дальнейшее декатионирование цеолита (снижение содержания натрия до 0.25% масс.) приводит к увеличению выхода алкилата с 0.32 г/г-бутен (К-2) до 0.71 г/г-бутен (К-3). Проведение следующей стадии постсинтетического модифицирования – ультрастабилизации в потоке водяных паров – приводит к деалюминированию цеолита: увеличению соотношения SiO₂/Al₂O₃ до 9.1 и 35 для образцов К-4 и К-5, что



Таблица 2

**Показатели процесса алкилирования изобутана
бутан-бутиленовой фракцией**

Катализатор	№ серии	Цеолит	Химический состав, % масс.			Фазовый состав SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Показатели процесса	
			C _{Na2O}	C _{CaO}	C _{La2O3}		Выхода алкилата, г/г бутена	Степень конверсии, % масс.
К-1	1	NH ₄ Na-Y-1	4.53	–	–	4.5	0,24	12
К-2	1,2	NH ₄ Na-Y-2	1.99	–	–	8.7	0,32	16
К-3		NH ₄ -Y	0.25	–	–	8.8	0,71	35
К-4	3	HNa-HSY-2	1.99	–	–	9.1	1,05	52
К-5		H-HSY	0.03	–	–	35.0	1,56	77
К-6	4	LaNa-Y-2	3.32	–	11.89	4.9	1,46	72
К-7		LaNH ₄ -Y-2	1.25	–	14.02	5.6	1,64	81
К-8		NH ₄ La-Y-2	1.39	–	10.15	4.6	1,56	77
К-9	5	NH ₄ LaNa-HSY-2	0.62	–	3.90	10.3	1,68	83
К-10		LaNH ₄ -HSY-2	0.25	–	11.32	10.3	1,77	87
К-11		NH ₄ La-HSY-2	0.19	–	10.09	10.8	1,72	85
К-12	6	CaNa-Y-1	5.30	1.73	–	5.0	0,10	5
К-13		LaCaNa-Y-1	0.66	1.42	14.26	4.5	1,38	68
К-14		LaNH ₄ Ca-Y-1	0.45	1.33	15.11	4.2	1,52	75
К-15		NH ₄ LaCa-Y-1	0.25	0.86	13.98	4.4	1,44	71
К-16	7	CaNa-Y-2	5.20	1.82	-	4.4	0,08	4
К-17		LaCa-Y-2	0.62	1.52	14.12	4.1	1,48	73
К-18		LaNH ₄ Ca-Y-2	0.50	1.10	15.30	4.4	1,56	77
К-19		NH ₄ LaCa-Y-2	0.16	0.80	13.52	4.5	1,60	79

положительно сказывается на каталитической активности и повышении выхода алкилата до 1.05 и 1.56 г/г-бутен соответственно (табл. 2).

Проведение ионного обмена на катионы La³⁺ после стадий декатионирования и деалюминирования приводит к получению образцов (образцы К-9 ÷ К-11) с наиболее оптимальными кислотными свойствами.



ми, что выражено в высоких показателях выхода алкилата – до 1.68–1.76 г/г-бутена. Образцы катализаторов, приготовленных из серии № 3, были получены двукратным ионным обменом на катионы La^{3+} образца цеолита NaY с последующим ионным обменом смесью $\text{La}^{3+}/\text{NH}_4^+$ или на катионы NH_4^+ , что позволило ввести катионы La^{3+} – до 14.02% масс. (К-7), для сравнения максимальное содержание La^{3+} в образцах серии № 4 – 11.32% масс. (К-10).

Образцы катализаторов, полученные из серии № 6 и 7, обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с образцами из серии № 5. По активности образцы можно расположить в ряду: К-19 > К-18 > К-14 > К-17 > К-15 > К-13.

Выводы

Таким образом, результаты исследований показали, что разработанные суперкислотные катализаторы на основе анион-модифицированного оксида металла, смешанных гетерополикислот (ГПК) и наноразмерного порошка никеля ($\text{Ni}_{\text{НРП}}$), нанесенного на нанокompозитный кислотно-активированный монтмориллонит, показывают высокую активность в процессах олигомеризации нефтезаводских газов, а модифицированные цеолиты типа Y – в процессах алкилирования изобутана ББФ.

Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/4.6

Библиографический список:

1. Капустин В.М. Основные направления модернизации и строительства нефтеперерабатывающих и нефтехимических комплексов в России // Материалы школы-конференции по нефтехимии. – Звенигород, 2009. – С. 61–62.
2. Капустин В.М., Чернышова Е.А. Основные каталитические процессы переработки нефти. Промышленный катализ в лекциях. – М.: Калвис, 2006. – № 5.
3. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 2008. – 279 с.
4. Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 1. – С. 32–35.



5. Галимов Ж.Ф., Рахимов М.Н. Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Синтез, свойства и применение. – Уфа: Реактив, 1999.
6. Khamzin Yu.A., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Vildanov F.Sh., Ipatova E.A., Rakhimov M.N., Telyashev E.G., Abdyushev R.R., Doinitsyna L.S. Oligomerization of Propane-Propylene Fraction of Oil Refinery Gases on Pillared Clay Based Superacidic Catalysts // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2015. – V. 51. – № 5. – pp. 458–463.
7. Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Vildanov F.Sh., Telyashev E.G., Rakhimov M.N., Ipatova E.A., Abdyushev R.R., Khamzin Yu.A. Processing Refinery Gas Streams into Environmentally Friendly Motor Oils on Next-Generation Catalysts // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2014. – V. 50. – № 6. – pp. 465–471.
8. Ширязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Хасанов Т.А., Гильмутдинов А.Т., Николаев Е.А. Олигомеризация олефинов С3–С4 на нанокompозитном кислотнo-активированном монтмориллоните, модифицированном ZrO_2 // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 12. – С. 32–36.
9. Лавренoв А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К. Твердокислотное алкилирование изобутана бутиленами: путь от выяснения причин быстрой дезактивации катализаторов к технологическому оформлению процессов // Катализ в промышленности. – 2009. – № 1. – С. 28–38.
10. Миначев Х.М., Мортиков Е.С., Зеньковский С.М., Мостовой Н.В., Кононов Н.Ф. // Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. – М.: Химия, 1982. – С. 81–86.
11. Леонтьев А.С., Хаджиев С.Н., Зюба Б.И. и др. Алкилирование изопарафинов олефинами на цеолитных катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 10. – С. 29–32.
12. Цуприк Я.Е., Галич П.Н., Патриляк К.И. и др. Исследование влияния катионного состава цеолитов типа Y на их каталитические свойства в реакции алкилирования изобутана бутиленами // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 25. – С. 51–54.
13. Зеньковский С.М., Мортиков Е.С., Погорелов А.Г. и др. Алкилирование изобутана н-бутаном на цеолитном катализаторе // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15, № 14. – С. 516–520.
14. Миначев Х.Н., Мортиков Е.С., Зеньковский С.М., Олбрайт Л.Ф., Голдсби А.Р. Алкилирование изопарафинов олефинами на цеолитных катализаторах. Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса. – М.: Химия, 1982. – 81–86 с.
15. Мортиков Е.С., Зеньковский С.М., Мостовой К.Е. и др. Алкилирование изобутана бутиленами на цеолитных катализаторах // Химия и технология топлив и масел. – 1974. – № 7. – С. 13–16.



16. *Байбурский В.Л., Александрова И.А., Мортиков Е.С.* Технология производства цеолитных катализаторов алкилирования изопарафиновых углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1984. – № 8. – С. 14–16.
17. *Байбурский В.Л., Александрова И.А., Хаджиева Л.Х. и др.* Закономерности синтеза и свойства цеолитных катализаторов алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов олефинами // Сб. науч. тр. ГрозНИИ. – 1984. – № 38. – С. 97–100.
18. *Коклин А.Е., Чан В.М.Х., Казанский В.Б., Богдан В.И.* Алкилирование изобутана олефинами C₄ в традиционных и сверхкритических условиях // Кинетика и катализ. – 2010. – № 3. – С. 429–434.
19. *Ширязданов Р.Р.* Суперкислотные цеолитные каталитические системы для алкилирования изобутана олефинами // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С.121–127.
20. *Ширязданов Р.Р.* Наноструктурированные цеолитные катализаторы алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией // Нанотехника. – 2010. – С. 59–60.
21. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – № 1. – С.16–56.
22. *Грязнов И.В., Фиговский О.Л.* Новая технология изготовления полимерных нанопорошков // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – № 6. – С. 28–57.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Хамзин Ю.А., Давлетшин А. Р., Рахимов М.Н., Мовсумзаде Э.М., Шадрина А.Э. Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 5. – С. 134–148. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Khamzin Yu.A., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Movsumzade E.M., Shadrina A.E. Catalysts based on zeolites and zeolite-like materials for processing light hydrocarbon feedstocks into motor fuel components. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 134–148. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-134-148.

