РАЗДЕЛ XVIII. ХИМИЯ

Хомяков И.С.¹, Горшков А.М.²**Получение высокооктановых компонентов моторных топлив на цеолитном катализаторе с промотирующей добавкой оксида титана (IV)**¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(Россия, Томск)²АО «Геологика»
(Россия, Новосибирск)

doi: 10.18411/lj-02-2019-114

idsp: ljjournal-02-2019-114

Аннотация

В работе рассмотрено влияние концентрации промотирующей добавки наноразмерного порошка оксида титана (IV) на кислотные и каталитические свойства цеолита типа MFI (силикатный модуль равен 50) в процессе получения высокооктановых компонентов из прямогонных бензиновых фракций. Показано, что введение в цеолит промотирующей добавки оксида титана (IV) в количестве 0,5 % масс. приводит к увеличению выхода аренов в жидких продуктах на 6-7 % масс. и октанового числа на 2-3 пункта по исследовательскому методу.

Ключевые слова: цеолит типа MFI, прямогонный бензин, ароматические углеводороды, октановое число, гетерогенный катализ.

Abstract

The influence of concentration of promoting additive (the titanium oxide (IV) nanosized powder) on the acid and catalytic properties of the MFI-type zeolite (silicate module is 50) in the process of obtaining high-octane components from straight-run gasoline fractions has been considered in the paper. It was shown that addition of the titanium oxide (IV) promoter into zeolite in an amount of 0.5 wt.% leads to an increase in the yield of arenas in liquid products by 6-7 wt.% and an increase in the research octane number by 2-3 points.

Keywords: MFI-type zeolite, straight-run gasoline, aromatic hydrocarbons, octane number, heterogeneous catalysis.

Введение

По данным Федерального дорожного агентства в 2013 г. российский автопарк составлял около 40 млн. штук, при этом доля автомобилей экологических классов Евро-4, Евро-5 превышает 65%. Кроме структуры автопарка, качество топлив, в особенности его экологические показатели, жестко ограничиваются законодательными инициативами. В связи с этим качество моторных топлив и повышение их конкурентоспособности является важной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности.

В России основным источником высокооктановых компонентов моторных топлив является бензин каталитического риформинга, содержание бензола в котором доходит до 15 % масс. Доля риформата в составе бензинового фонда России превышает 50 % масс., а его содержание в высокооктановых бензинах достигает 90 % масс. Однако, процессу риформинга присущ ряд недостатков, таких как: использование дорогих катализаторов; невысокая термическая стабильность катализаторов и необходимость проведения сложной регенерации, применение высокого давления; циркуляция водородсодержащего газа; значительные энергетические затраты.

Получение высокооктановых компонентов моторных топлив из легкого низкооктанового углеводородного сырья также возможно путем его каталитической переработки с помощью вторичных процессов [1-4]. Наиболее перспективны для этой цели процессы риформирования прямогонных бензинов (без их предварительной гидроочистки) в высокооктановые компоненты, обогащенные ароматическими углеводородами, основанные на использовании цеолитных катализаторов [5-8].

Объект и методы исследования

В статье рассматривается влияние концентрации промотирующей добавки нанопорошка оксида титана (IV) на кислотные и каталитические характеристики исходного высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа MFI.

ВКЦ были получены в условиях гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей при 180 °С в течение 6 суток [9]. С помощью метода ИК-спектроскопии была идентифицирована принадлежность цеолитов к семейству MFI.

Модифицирование синтезированного ВКЦ нанопорошком оксида титана (размер частиц ≤ 21 нм) проводили при помощи механохимической активации в шаровой вибромельнице КМ-1 при комнатной температуре в течение 12 ч. По данной методике были получены образцы ВКЦ, модифицированные нанопорошком оксида титана (IV) в количестве 0,5, 1 и 1,5 % масс. Кислотные свойства исходного и модифицированных цеолитов определялись с помощью термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Десорбция аммиака проводилась в потоке газа-носителя гелия в интервале температур от 50 до 650 °С со скоростью линейного нагрева 10 °/мин. Концентрацию кислотных центров (к.к.ц.) цеолитов (мкмоль/г) определяли исходя из количества аммиака, содержащегося в десорбционных пиках.

Исследование каталитической активности цеолитных катализаторов проводили на каталитической установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 325 – 400 °С при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи сырья составляла 2 ч⁻¹. В качестве сырья для каталитических экспериментов использовалась прямогонная бензиновая фракция (ПБФ) газового конденсата с интервалом кипения 70 – 170 °С. Групповой состав исходной ПБФ: парафины – 23,7 % масс., изо-парафины – 31,1 % масс., нафтены – 41,2 % масс., арены – 4 % масс. Октановое число (ОЧ) исходного сырья составило 56 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). Анализ углеводородов исходного сырья и продуктов реакции проводили с помощью метода газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1».

Основные результаты исследования

Результаты каталитических исследований приведены в таблице 1. Каталитическая активность полученных катализаторов определялась по массовому содержанию ароматических углеводородов в жидких продуктах реакции.

Таблица 1.

Продукты конверсии прямогонной бензиновой фракции на исследуемых высококремнеземных цеолитных катализаторах

Катализаторы	Тр, °С	Выход продуктов реакции, % масс.								ОЧ (ИМ), пункты
		г.ф.	ж.ф.	Состав жидкого катализата						
				А	Б	И-п	Н	П	О	
ВКЦ	325	34,8	65,2	21,8	1	40	19,5	17,1	1,6	87,1
	350	42,0	58,0	27,6	1,8	40,2	18,1	12,6	1,4	91,2
	375	49,0	51,0	33,6	2,9	36,8	17,2	10,8	1,6	91,1
	400	53,2	46,8	40	3,6	32,5	16,6	9,3	1,6	93,1
0,5 % TiO ₂ / 99,5 % ВКЦ	325	33,0	67	27,6	1,3	34,5	23,6	13	1,3	87,4
	350	40	60	34,4	2,2	32	21,5	10,7	1,3	91,05
	375	45,5	54,5	41,2	3,3	28,3	20,1	9,1	1,3	94
	400	49,7	50,3	47,3	4,1	25,3	18,9	7,4	1,1	96,1
1,0 % TiO ₂ / 99,0 % ВКЦ	325	34,7	65,3	28,9	1,3	34,8	22,8	12,5	1	88,7
	350	44,5	58,5	35,1	2,2	32,2	20,7	10,8	1,2	91,6
	375	49,4	50,6	42,1	3,3	28,4	19,4	9	1,1	94,4
	400	51,5	48,5	47,9	4,5	23,4	19,6	6,7	2,4	96,6
1,5 % TiO ₂ / 98,5 % ВКЦ	325	29,8	70,2	27,2	1,3	35,6	22,5	13,5	1,3	87,8
	350	40,2	59,8	34,9	2,2	32,7	20	11,2	1,1	91,7
	375	46,2	53,8	42,7	3,5	28,8	18,4	9	1,1	94,5
	400	49,4	50,6	48,4	4,6	24,1	18,9	7,4	1,1	96,6

Примечание: Т_р – температура реакции, г.ф. – газовая фаза продуктов реакции, ж.ф. – жидкая фаза продуктов реакции, А – арены, Б – бензол (находится в составе аренов), И-п – изо-парафины, Н – нафтены, П – парафины, О – олефины, ОЧ (ИМ) – октановое число согласно исследовательскому методу расчета.

Из таблицы 1 видно, что в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции на высококремнеземных цеолитах типа MFI образуются газообразные и жидкие продукты реакции. Так основу газообразной фазы представляют пропан и бутан, суммарное массовое содержание которых составляет 85 – 95 % масс. В жидких углеводородах (продуктах реакции) преобладают арены (гомологи C₆-C₁₂), нафтены C₅+ и изо-парафины. Как правило, с увеличением температуры конверсии количество ароматических углеводородов в жидком катализате увеличивается, в то время как содержание нафтен, изо-парафинов и парафинов – уменьшается (см. табл. 1). Таким образом, в процессе превращения прямогонных бензиновых фракций на высококремнеземных цеолитных катализаторах происходит трансформация «нежелательных» низкооктановых компонентов в высокооктановые компоненты моторных топлив, что в конечном счете положительно влияет на антидетонационные свойства получаемых катализаторов.

В таблице 1 показано, что на исходном ВКЦ при увеличении температуры конверсии от 325 °С до 400 °С выход жидкого катализата уменьшается с 65,2 % масс. до 46,8 % масс. соответственно. Однако общее содержание ароматических углеводородов в составе продуктов жидкой фазы увеличивается от 21,8 % масс. до 40,0 % для данного интервала температур (см. табл. 1). Добавление модифицирующей добавки оксида титана (IV) в ВКЦ в количестве 0,5 % масс. позволяет увеличить содержание аренов в жидком катализате на 6 – 7 % масс., а также октановое число катализата на 2 – 3 пункта согласно исследовательскому методу расчета по сравнению с аналогичными параметрами для исходного цеолита. Дальнейшее увеличение концентрации модифицирующей добавки до 1 % масс. позволяет добиться незначительного увеличения каталитической активности катализатора по сравнению с образцом 0,5 % TiO₂/ 99,5 ВКЦ (см. табл. 1).

На рисунке 1а представлено графическое отображение зависимости выхода жидких продуктов реакции от температуры процесса конверсии ПБФ при добавлении разного количества модифицирующей добавки оксида титана (IV). Проанализировав зависимость, можно отметить, что максимальный выход жидких углеводородов при всех температурах процесса (кроме 325 °С) наблюдается на катализаторе, модифицированном 0,5 % масс. оксида титана (IV). Дальнейшее увеличение количества промотирующей добавки приводит к уменьшению доли жидкой фазы в продуктах реакции.

Рисунок 1. – Зависимость выхода жидкой фазы и содержания аренов от температуры процесса: а) – выход жидкой фазы; б) – содержание аренов в жидкой фазе продуктов реакции

На рисунке 1б показана зависимость доли ароматических углеводородов в составе жидкой фазы продуктов реакции от температуры процесса. Из рисунка видно, что добавление минимального количества промотирующей добавки оксида титана (0,5 % масс.) позволяет значительно увеличить выход аренов в составе жидкого катализата при всех исследуемых температурах. Однако дальнейшее увеличение концентрации оксида

титана (IV) в составе высококремнеземного цеолита не оказывает существенного влияния на выход аренов (см. рис. 1б), поэтому оптимальной концентрацией промотирующей добавки является 0,5 % масс.

В работе также проводились исследования кислотных свойств полученных катализаторов, результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Кислотные свойства ВКЦ

Катализатор	Т _м , °С		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	общее
ВКЦ	198	400	418	198	616
0.5 % TiO ₂ / 99.5 % ВКЦ	210	406	508	221	729
1.0 % TiO ₂ / 99 % ВКЦ	211	412	532	221	754
1.5 % TiO ₂ / 98.5 % ВКЦ	207	405	524	219	743

Примечание: Т_м – температура максимума, К.к.ц. – концентрация кислотных центров.

Анализируя термодесорбционный профиль полученных катализаторов можно отметить, что все образцы имеют два пика, которые соответствуют двум различным формам десорбции аммиака. Первый пик, выходящий в интервале температур 120 – 250 °С принадлежит, так называемым, слабым кислотным центрам цеолитов (форма I), а второй пик, выходящий в интервале 300-500 °С, – сильным кислотным центрам (форма II) [10]. У исходного высококремнеземного цеолита концентрация слабых и сильных кислотных центров равняется 418 мкмоль/г и 198 мкмоль/г, соответственно. Все модифицированные ВКЦ имеют большую концентрацию кислотных центров (в основном за счет увеличения концентрации слабых кислотных центров). Общая концентрация кислотных центров при увеличении концентрации промотирующей добавки оксида титана (IV) существенно не меняется, что указывает на экономическую нецелесообразность введения в ВКЦ модификатора в количестве большем, чем 0,5 % масс. (см. табл. 2).

Закключение

Подытожив вышесказанное, можно сделать следующие выводы, что добавление в высококремнеземный цеолит типа MFI промотирующей добавки нанопорошка оксида титана (IV) в концентрациях 0,5 – 1,5 % масс. приводит к получению очень близких значений кислотных и каталитических свойств изготовленных катализаторов, необходимых для создания высокооктановых компонентов моторного топлива из низкооктановой ПБФ. Оптимальная концентрация добавки нанопорошка титана в цеолит составляет 0,5 % масс. Добавление в ВКЦ указанного выше количества промотирующей добавки приводит к увеличению выхода жидкого катализата – на 2 – 4 % масс.; выхода аренов в составе жидкого катализата на 6 – 7 % масс.; октанового числа получаемого жидкого катализата – на 2 – 3 пункта по ИМ; общую концентрацию кислотных центров – на 20 %.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00924.

1. Giannetto G. Transformation of LPG into aromatic hydrocarbons and hydrogen over zeolite catalysts / G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso // Catalysis Reviews. – 1994. – V. 36. – P. 274–304.
2. Liu J. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas / J. Liu, D. Wang, J-F. Chen, Y. Zhang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – P. 21965 – 21978.
3. Bozhenkova G. S. Physicochemical, adsorption, and catalytic properties of high-silica zeolites of the MFI type in the conversion of the propane–butane fraction into aromatic hydrocarbons / G. S. Bozhenkova, I. S. Khomyakov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – V. 50 (4). – P. –542–546.

4. Galadima A. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review / A. Galadima, O. Muraza // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2015. – V. 25. – P. 303–316.
5. Bozhenkova G. S. Pore structure and acid properties of high-silica zeolites synthesized with different templates and their catalytic performance in conversion of the propane–butane fraction / G. S. Bozhenkova, I. S. Khomyakov, T. A. Gerasina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – V. 89 (2). – P. 238–242.
6. Ha Vu T.T. Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism / Vu T.T. Ha, Le. V. Tiep, P. Meriaudeau, C. Naccache // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 181. – P. 283–290.
7. Zhu L. The catalytic properties evolution of HZSM-5 in the conversion of methanol to gasoline / L. Zhu, S. Yin, X. Wang et al. // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6 (86). – P. 82515–82522.
8. He P. Co-aromatization of olefin and methane over Ag-Ga/ZSM-5 catalyst at low temperature / P. He, R. Gatip, M. Yung et al. // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2017. – V. 211. – P. 275–288.
9. Khomyakov I. S. Process of producing high-octane motor fuels components from straight-run gasolines on modified zeolite catalysts / I. S. Khomyakov, A. M. Gorshkov, T. A. Gerasina // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2017. – V 53 (4). – P. 464–469.
10. Khomyakov I. S. Influence of UV-activation of modified zeolite catalysts on their physicochemical and catalytic properties in their process of getting high-octane gasoline components / I. S. Khomyakov, A. M. Gorshkov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V 54 (1). – P. 8–14.