РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

Хомяков И.С.^{1,2}, Горшков А.М.³

Процесс каталитической переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые моторные топлива на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединением молибденовисмутата меди

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»
(Россия, Томск)

³АО «Геологика»
(Россия, Новосибирск)

doi: 10.18411/lj-04-2020-08

idsp: ljjournal-04-2020-08

Аннотация

В работе изучено влияние концентрации промотирующей добавки гетерополисоединения молибденовисмутата меди в количестве 0,5; 1 и 1,5 % масс. на кислотные и каталитические свойства. Установлено, что введение промотирующей добавки гетерополисоединения в количестве 0,5 % масс. позволяет увеличить концентрацию слабых кислотных центров в 1,67 раза и содержание ароматических углеводородов в 1,9 раза по сравнению с процессом каталитической конверсии низкооктанового углеводородного сырья на исходном цеолите типа MFI. Показано, что дальнейшее повышение концентрации промотирующей добавки позволяет снизить избыточную активность цеолитного катализатора и увеличить выход жидких углеводородов на 4 – 22 % масс., при этом октановое число получаемого катализата выше на 3 – 6 пунктов по исследовательскому методу.

Ключевые слова: цеолит типа MFI, низкооктановое углеводородное сырье, гетерополисоединения, ароматические углеводороды, октановое число, гетерогенный катализ.

Abstract

The influence of concentration of promoting additive (the copper molybdenum bismuthate heteropolycompounds in the amount of 0.5, 1 and 1.5 % by mass) on the acid and catalytic properties of the MFI-type zeolite has been studied in the paper. It was found that addition of heteropolycompounds promoter in the amount of 0.5 wt. % allows to increase the concentration of weak acid centers by 1.67 times and the content of aromatic hydrocarbons by 1.9 times compared to the process of low-octane hydrocarbon feedstock catalytic conversion on an initial MFI-type zeolite. It was shown that a further increase in the concentration of promoting additive makes it possible to reduce the excess activity of the zeolite catalyst and increase the yield of liquid hydrocarbons by 4 – 22 wt. %, while the octane number of resulting catalyzate is 3 – 6 points higher by means of the research octane method.

Keywords: MFI-type zeolite, low-octane hydrocarbon feedstock, heteropolycompounds, aromatic hydrocarbons, octane number, heterogeneous catalysis.

Введение

В России, как и во всем мире, ведется постоянное ужесточение требований, предъявляемых к моторным топливам (в частности, по содержанию ароматических углеводородов и отдельно по содержанию бензола). Существующие технологии производства бензинов не способны обеспечить требуемые показатели качества. Таким образом, перед нефтеперерабатывающей промышленностью России стоит сложная

задача по модернизации существующих или создании новых технологий производства моторных топлив. В основу технологического процесса практически любого химического производства закладывается использование катализаторов. От качества используемых катализаторов во многом зависит качество получаемых продуктов. Создание новых катализаторов является еще одной не менее значимой проблемой для нефтеперерабатывающей промышленности.

Стандартный процесс получения бензинов путем каталитического риформинга низкооктановых бензиновых фракций и дальнейшего компаундирования, полученного ароматического высокооктанового продукта с низкооктановыми углеводородными фракциями, обладает рядом существенных недостатков, главным из которых является получение высококонцентрированных ароматических углеводородов (до 80 % масс. от всех продуктов, в частности с содержанием бензола до 15 % масс.). Полученную смесь необходимо разделять и снижать содержание ароматических углеводородов до допустимых значений. В настоящее время интересным выглядит использование процесса «цеоформинг», в основе которого лежит каталитическая переработка прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые бензины [1, 2]. Главным преимуществом является то, что в результате данного процесса образуется практически готовый бензиновый продукт, который требует введения модифицирующих присадок для соответствия требованиям, предъявляемых для товарных бензинов.

Наиболее перспективными цеолитами для процессов подобного типа являются цеолиты типа MFI благодаря своим «суперкислотным» свойствам. Введение модифицирующих добавок в цеолиты позволяет существенно влиять на качественный и количественный состав продуктов реакции. Среди промотирующих добавок особый интерес представляют гетерополисоединения, которые обладают высокой гидрирующей активностью, а также способны участвовать в процессах гетеролитической диссоциации атомов водорода [3-7].

Объект и методы исследования

В статье исследовано влияние концентрации промотирующей добавки гетерополисоединения молибденовисмута меди на физико-химические и каталитические свойства высококремнеземного цеолита типа MFI в процессе получения высокооктановых компонентов моторных топлив из низкооктанового углеводородного сырья.

Высококремнеземный цеолит типа MFI с силикатным модулем 50 получали гидротермальным способом по методике, описанной в [2, 8]. Принадлежность синтезированного цеолита к цеолитам типа MFI определялась с помощью ИК-спектроскопии. Модифицирование синтезированного цеолита осуществлялось раствором ГПС молибденовисмута меди в 0,1 М соляной кислоте в течение 2 часов при комнатной температуре. После этого проводилось ступенчатое прокаливание образца в течение 2 ч при 110 °С и 4 ч при 400 °С. Данным способом были получены цеолиты, модифицированные ГПС молибденовисмута меди в количестве 0,5; 1 и 1,5 % масс.

Влияние концентрации промотирующей добавки на кислотные свойства цеолита оценивалось с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака [8]. Термогравиметрическое исследование зауглероженных катализаторов, отработавших в течение 20 ч, проводилось на приборе синхронного термического анализа Netzsch sta 449с в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии–термогравиметрии в атмосфере воздуха.

Исследование каталитической активности цеолитных катализаторов проводилось 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 следующий: 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 проводилось с помощью метода газовой хроматографии на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1».

Основные результаты исследования

Результаты экспериментов по каталитической активности исследуемых катализаторов приведены в таблице 1. В качестве меры каталитической активности было выбрано содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции.

Из таблицы 1 видно, что на всех исследуемых катализаторах образуются газообразные и жидкие углеводородные продукты. Газообразные продукты состоят главным образом из пропана и бутанов. Их можно использовать в качестве топлива либо сырья для дальнейшего нефтехимического синтеза. В жидких продуктах содержится больше всего ароматических и изо-парафиновых углеводородов, которые положительно влияют на октановое число получаемого катализата.

Таблица 1.

Состав жидких и газообразных продуктов каталитического превращения ПБФ на 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	33,7	66,3	22,2	1,3	42,4	18,8	15,6	1,0	84,3
	350	36,4	63,6	23,4	1,5	41,4	19,3	14,7	1,2	86,6
	375	57,0	43,0	26,7	2,0	40,7	18,0	13,3	1,3	88,5
	400	53,4	46,6	27,4	2,5	40,6	17,8	12,9	1,3	89,1
0,5 % Cu-Mo-Bi / 99,5 % ВКЦ	325	34,8	65,2	33,0	1,2	34,6	24,9	6,2	1,0	90,7
	350	46,3	53,7	44,0	1,2	29,1	21,1	4,0	1,7	95,4
	375	49,9	50,1	51,2	2,6	25,7	19,7	2,8	0,7	95,6
	400	58,2	41,8	51,2	5,3	24,9	16,5	6,4	1,0	97,9
1,0 % Cu-Mo-Bi / 99,0 % ВКЦ	325	27,9	72,1	26,0	1,0	39,0	23,1	10,7	1,2	87,9
	350	30,9	69,1	30,7	1,8	37,3	19,0	11,8	1,2	92,9
	375	35,0	65,0	40,0	2,8	32,8	18,7	7,3	1,2	92,5
	400	50,0	50,0	44,2	3,7	31,4	17,7	5,4	1,2	95,1
1,5 % Cu-Mo-Bi / 98,5 % ВКЦ	325	32,4	67,8	23,4	1,2	38,5	24,4	12,3	1,4	86,4
	350	30,4	59,6	29,7	1,5	34,3	19,5	14,5	2,0	90,7
	375	33,0	67,0	35,6	2,0	31,7	18,5	11,6	2,6	91,5
	400	38,4	61,6	36,0	2,1	31,9	19,0	10,5	2,6	91,7

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

В процессе конверсии происходит преобразование нафтеновых и парафиновых углеводородов в высокооктановые ароматические компоненты бензина и частично в изо-парафиновые структуры. С повышением температуры существенно увеличивается выход газообразных продуктов, что объясняется более активным протеканием каталитической конверсии углеводородов (см. табл. 1).

Все модифицированные гетерополисоединениями цеолиты обладают большей каталитической активностью по сравнению с исходным цеолитом (см. табл. 1, рис. 1б). По мере увеличения концентрации промотирующей добавки молибденовисмутата меди с 0,5 % масс. до 1,5 % масс. происходит снижение каталитической активности исследуемых образцов. Однако, стоит отметить, что при этом увеличивается выход целевой жидкой фракции углеводородов (см. рис. 1а). Из модифицированных катализаторов наибольшей активностью обладает образец 0,5 % Cu-Mo-Bi / 99,5 % ВКЦ (содержание аренов максимально и составляет 51,2 % масс.), наименьшей – 1,5 % Cu-Mo-Bi / 98,5 % ВКЦ (содержание аренов достигает 36 % масс. при температуре 400 °С). Таким образом, увеличение концентрации промотирующей добавки свыше 0,5 % масс. позволяет снизить повышенную каталитическую активность модифицированного цеолита, обеспечивая при этом больший выход жидких углеводородов и увеличение октанового числа по сравнению с процессом конверсии на исходном цеолите.

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

После исследования каталитической активности были измерены кислотные свойства исходного цеолита типа MFI и цеолитов, модифицированных молибденовисмутатом меди. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Т _м , °С		К.к.ц., мкмоль/г		
	I	II	I	II	общее
ВКЦ	185	392	370	185	555
0,5 % Cu-Mo-Bi / 99,5 % ВКЦ	209	415	615	219	834
1,0 % Cu-Mo-Bi / 99,0 % ВКЦ	207	417	493	207	700
1,5 % Cu-Mo-Bi / 98,5 % ВКЦ	207	412	425	210	635

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

У всех модифицированных молибденовисмутатом меди цеолитов концентрация кислотных центров больше, чем у исходного цеолита. При введении промотирующих добавок гетерополисоединения происходит существенное увеличение концентрации слабых кислотных центров и незначительное увеличение сильных кислотных центров. Максимальной концентрацией как слабых, так и сильных кислотных центров обладает образец цеолита, модифицированный 0,5 % масс. молибденовисмутата меди (см. табл. 2). По мере увеличения концентрации промотирующей добавки происходит снижение общей концентрации кислотных центров, главным образом, за счет снижения концентрации слабых кислотных центров. Температура максимума кислотных центров при модифицировании изменяется не существенно.

После измерения каталитической активности образцов было проведено термогравиметрическое исследование зауглероженных катализаторов. Данные по термограммам исследуемых катализаторов представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Данные термогравиметрического анализа цеолитных катализаторов

Катализатор	№ пика	T _{max} , °C	Термический эффект	Δm, % масс.	Общий кокс, % масс.	Содержание остаточного кокса, % масс.
ВКЦ	1	100	эндо	- 3,6	10,0	2,1
	2	378	экзо	- 1,5		
	3	625	экзо	- 3,3		
0,5 % Cu-Mo-Bi / 99,5 % ВКЦ	1	105	эндо	- 3,2	15,4	3,5
	2	358	экзо	- 1,9		
	3	589	экзо	- 6,8		
1,0 % Cu-Mo-Bi / 99,0 % ВКЦ	1	102	эндо	- 3,4	14,2	2,8
	2	346	экзо	- 1,4		
	3	559	экзо	- 6,6		
1,5 % Cu-Mo-Bi / 98,5 % ВКЦ	1	110	эндо	- 3,3	12,5	2,3
	2	340	экзо	- 2,0		
	3	565	экзо	- 4,9		

У исходного и модифицированных цеолитов наблюдается наличие трех пиков на термогравиметрическом профиле. Первый пик имеет эндо-эффект и отражает уменьшение массы образца, связанное с выделением поверхности катализатора адсорбированной воды и возможных прочих примесей. Два других пика соответствуют экзо-эффекту и сопровождаются также потерей массы образца. Второй пик на термогравиметрическом профиле соответствует удалению слабо-конденсированных аренов и частично коксовых отложений. Третий пик соответствует окислению коксовых отложений с образованием газообразных продуктов, как следствие приводящих к уменьшению массы образца.

Введение промотирующих добавок гетерополисоединения молибденовисмутата меди позволяет сместить выжигание кокса в более низкотемпературную область (см. табл. 3). Среди исследуемых катализаторов наименьшей температурой выжигания кокса обладают цеолиты, модифицированные 1 и 1,5 % масс. молибденовисмутата меди. Наибольшим коксообразованием и наибольшим остаточным коксом после процесса регенерации обладает цеолит, модифицированный 0,5 % масс. гетерополисоединения. Полученные термогравиметрические данные хорошо согласуются с каталитической активностью и кислотными свойствами катализаторов.

Заключение

В работе исследованы кислотные свойства и каталитическая активность цеолитных катализаторов на основе цеолитов типа MFI, модифицированных гетерополисоединением молибденовисмутата меди в количестве 0,5; 1 и 1,5 % масс.

Введение промотирующих добавок гетерополисоединения в исходный цеолит позволяет существенно увеличить кислотные свойства (концентрация слабых кислотных центров увеличивается в 1,14 – 1,67 раза) и каталитическую активность (содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции увеличивается в 1,3 – 1,9 раза) в процессе получения высокооктановых компонентов моторных топлив из низкооктанового углеводородного сырья. Также введение промотирующей добавки гетерополисоединения позволяет увеличить выход целевой жидкой фракции в 1,1 – 1,5 раза и повысить октановое число на 2 – 8 пунктов по исследовательскому методу.

Финансирование

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

1. Na K., Somorjai G. A. Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives // *Catalysis Letters*. – 2015. – V. 145. – P. 193 – 213.
2. Khomyakov I. S., Gorshkov A. M., Gerasina T. A. Process of Producing High-octane Motor Fuels Components from Straight-run Gasolines on Modified Zeolite Catalysts // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2017. – V. 53 (4). – P. 464 – 469.
3. Jalowiecki-Duhamet L. Monnier A., Barbaux Y. Hydrogen Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs // *Journal of Catalysis*. – 1998. – V. 176 (2). – P. 285 – 290.
4. Jin H., Guo D., Sun X. et. al. Direct Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Non-sulfided Ni-CsxH3-xPW12O40/SiO2 Catalysts for Hydrocracking of n-Decane // *Fuel*. – 2013. – V. 112. – P. 134 – 139.
5. Richard F., Celerier S., Vilette M. et. al. Alkylation of Thiophenic Compounds over Heteropoly Acid H3PW12O40 Supported on MgF2 // *Applied Catalysis B-Environmental*. – 2014. – V. 152. – P. 241 – 249.
6. Navalikhina M. D., Kavalerskaya N. E., Lokteva E. S. et. al. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene on Ni and Ni-Pd Catalysts Modified with Heteropoly Compounds of the Keggin Type // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – V. 86 (12). – P. 1800 – 1807.
7. Xu Y., Zhang X., Li H. The Support Effect over Pt-H3PW12O40 Based Metal-Acid Bifunctional Catalysts on the Catalytic Performance in n-Pentane Isomerization // *Catalysis Letters*. – 2009. – V. 129 (1-2). – P. 215 – 221.
8. Khomyakov I. S., Gorshkov A. M. Influence of UV-Activation of Modified Zeolite Catalysts on Their Physicochemical and Catalytic Properties in Their Process of Getting High-Octane Gasoline Components // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2018. – V. 54 (1). – P. 14 – 18.