

УДК 661.183.6:665.733:541.128

DOI: 10.15372/ChUR2023450

EDN: JAMVCN

Влияние способа приготовления висмутсодержащих цеолитных катализаторов на их активность при переработке прямогонного бензина

Л. М. ВЕЛИЧКИНА¹, Л. Н. ВОСМЕРИКОВА¹, Ю. М. ЮХИН², А. В. ВОСМЕРИКОВ¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

Аннотация

Предложены новые способы модифицирования цеолита HZSM-5 соединениями висмута. Выбор висмута в качестве модифицирующего агента обусловлен систематизацией и обобщением имеющихся литературных данных и экспериментальными результатами изучения химии и синтеза соединений висмута различного состава. Методом рентгенофазового анализа идентифицированы фазы в образовавшихся висмутсодержащих цеолитных системах и определено состояние висмута в химических соединениях. Методом температурно-программированной десорбции аммиака определены количество и сила кислотных центров в исходном и модифицированных образцах. Каталитическая активность цеолитов исследована в процессе безводородной переработки прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановые бензины. Изучено влияние способов модифицирования и температуры процесса на структурно-групповой углеводородный состав, выход газообразных и жидких продуктов реакции, а также определены октановые числа полученных бензинов. Показано, что на висмутсодержащих цеолитных катализаторах, по сравнению с немодифицированным цеолитом, увеличивается выход целевого продукта – высокооктанового бензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов, что делает его более экологичным. Установлено, что на модифицированных цеолитах получение высокооктановых бензинов, отвечающих современным требованиям к моторным топливам, возможно в более широком температурном интервале проведения процесса. На основании выполненных исследований предложены способы модифицирования цеолита HZSM-5 висмутом, позволяющие улучшить эффективность работы катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, висмут, модифицирование, бензин

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5 в декационированной или различных поливалентных катионных формах находят широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Они термически стабильны, имеют развитую удельную поверхность и активные центры определенной природы, обладают молекулярно-ситовыми свойствами, устойчивы к сернистым и азо-

тистым соединениям, содержащимся в перерабатываемом углеводородном сырье, а также инертны по отношению к материалам аппаратуры.

Изучение и применение цеолитов типа ZSM-5 в качестве катализаторов различных процессов, в частности, для получения высококачественных моторных топлив из прямогонных бензиновых фракций различного происхождения во всем мире является перспективным и активно исследуемым направлением [1–4].

В России исследования по синтезу цеолитов были начаты в 1957 г. в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте, там же в 1961 г. был осуществлен первый промышленный синтез цеолита [5]. Научный интерес к цеолитным катализаторам не ослабевает до сих пор, что связано с их уникальными свойствами и возможностью широкого практического использования.

Одно из возможных путей изменения характеристик цеолитов – введение в их состав полизарядных катионов, например, висмута [6, 7].

В настоящей работе выбор висмута в качестве модифицирующего агента обусловлен систематизацией и обобщением имеющихся литературных данных и экспериментальными результатами изучения химии и синтеза соединений висмута различного состава [8]. Цель работы – разработка способов получения висмутсодержащих цеолитных катализаторов и исследование их активности в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способы получения

исходного и висмутсодержащих цеолитов

Цеолит HZSM-5 с силикатным модулем 40 (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) – образец 1 (немодифицированный) – получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмосиликатных гелей с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки. Для перевода синтезированного цеолита в активную H-форму его декатионировали 25 % водным раствором NH_4Cl в течение 2 ч при 90 °С на водяной бане при интенсивном перемешивании. Полученный продукт отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до достижения pH 7, сушили при 110 °С до постоянной массы и прокаливали для удаления органических включений при 550 °С в течение 6 ч.

Образцы цеолитов, модифицированных висмутом, получали следующим образом: 20 г цеолита HZSM-5 обрабатывали 40 мл раствора, содержащего 11.0 г/л висмута и 0.1 моль/л азотной кислоты. Полученную смесь при перемешивании упаривали до пасты.

По первому варианту (образец 2): 11.1 г полученной пасты сушили при 100 °С и прокаливали при 400 °С в течение 3 ч.

По второму варианту (образец 3): 11.1 г полученной пасты обрабатывали 20 мл раствора карбоната аммония с концентрацией 0.5 моль/л при перемешивании и упаривании до пасты, которую сушили при 100 °С и затем прокаливали при 300 °С в течение 3 ч.

Для получения образца 4: 10.0 г цеолита HZSM-5 обрабатывали при перемешивании и нагревании 20 мл раствора перхлората висмута, содержащего 60 г/л висмута и 0.1 моль/л хлорной кислоты. Полученную пасту промывали 100.0 мл раствора карбоната аммония с концентрацией 0.25 моль/л, осадок, содержащий цеолит и основной карбонат висмута, отфильтровывали, сушили при 100 °С и прокаливали при 300 °С в течение 4 ч.

Порошкообразные цеолитные образцы пресовали в таблетки и измельчали, затем отбирали фракцию 0.5–1.0 мм для проведения каталитических испытаний.

Методика рентгенофазового анализа цеолитов

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного и модифицированных образцов проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брэгга–Брентано с характеристичным излучением CuK_α в диапазоне углов $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.02° . Интерпретацию полученных данных РФА проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.).

Определение кислотных свойств цеолитных образцов

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант ТПД заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) нагревают со скоростью 10 °С/мин в токе гелия и записывают спектр десорбции аммиака. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционных кривых.

Определение каталитической активности цеолитных катализаторов

Каталитическую активность исходного и модифицированных висмутом цеолитов определя-

ли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава, мас. %: *n*-алканы C_3-C_{12} 40.1; изоалканы C_4-C_{10} 26.8; арены C_6-C_{12} 7.3; циклоалканы C_5-C_{10} 25.8. Октановое число по исследовательскому методу составляло 68 пунктов. Объем катализатора, загружаемого в реактор, был 4 см^3 . Каталитический процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти проводили при температуре $340-440\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $20\text{ }^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} и атмосферном давлении.

Хроматографический анализ сырья и продуктов реакции

Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с помощью хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000.2" (ГК "Новые технологии", Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную

колонку ВР-1 PONA ($100\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.5\text{ мкм}$), состава газовой фазы – капиллярную колонку GS-Gas-Pro ($60\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$) и набивную колонку Carbosieve S-II ($4\text{ м} \times 2\text{ мм}$). Углеводородный состав рассчитывали методом внутренней нормализации, октановые числа исходного сырья и полученных бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгенофазового анализа цеолитов

Метод РФА используется для идентификации различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемыми образцами. По полученным спектрам (рис. 1) видно, что все висмутсодержащие образцы имеют линии, соответствующие исходному цеолиту HZSM-5. При этом рентгенограмма образца 3 полностью идентична рентгенограмме немодифицированного цеолита (образец 1) – на

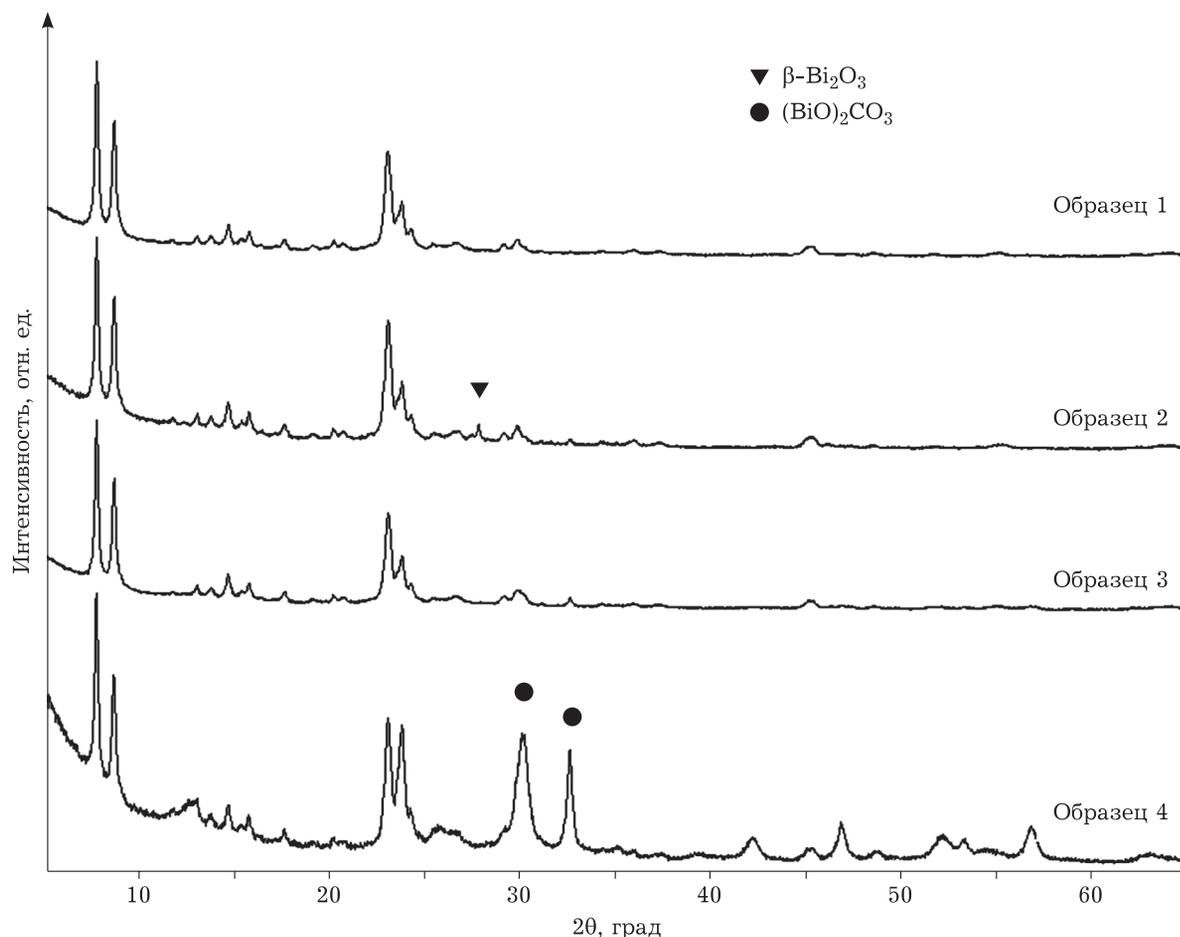


Рис. 1. Рентгенограммы исходного и висмутсодержащих цеолитов.

ней отсутствуют линии, связанные с наличием фаз соединений висмута. На спектре образца 2 присутствует пик небольшой интенсивности, характеризующий наличие фазы β - Bi_2O_3 , а на спектре образца 4 – два интенсивных пика, связанных с наличием фазы $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Таким образом, различные способы введения висмута в цеолит позволяют получать образцы, содержащие разные соединения и концентрации висмута, что оказывает влияние на кислотность и каталитическую активность полученных висмутсодержащих цеолитных систем.

Кислотные характеристики исходного и висмутсодержащих цеолитов

Наибольшую активность в реакциях, катализируемых кислотами, проявляют кислотные центры, которые представлены протонами, находящимися вблизи алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита и компенсирующими их отрицательный заряд. Введение в цеолит ионообменных катионов влияет на количество протонов и силу их связи с поверхностью цеолитов [4]. Высокая кислотность цеолита ускоряет крекинг углеводородного сырья при переработке, снижая количество получаемых бензинов, и увеличивает селективность образования ароматических углеводородов, представляющих большую опасность для окружающей среды и здоровья человека.

В табл. 1 представлены данные по изменению кислотных свойств цеолита HZSM-5 в зависимости от способа введения в него висмута. Сила кислотных центров образцов 2 и 3 сопоставима с немодифицированным образцом 1 или немного выше его, а образца 4, напротив, ниже. Для всех висмутсодержащих цеолитов характерно уменьшение количества кислотных центров обоих типов по сравнению с немодифицированным образцом 1. Таким образом, кислотность образцов уменьшается в ряду: образец 1 > образец 3 > образец 2 > образец 4.

Газообразные продукты реакции

В табл. 2 приведен групповой углеводородный состав газообразных продуктов превращения прямогонного бензина на цеолитных катализаторах. Образующиеся газы состоят из нормальных алканов C_1 – C_5 (более половины приходится на пропан), изоалканов C_4 – C_5 и алкенов C_2 – C_4 . Для всех образцов с увеличением температуры процесса повышается выход

n-алканов с одновременным уменьшением концентрации изоалканов. Выход алкенов C_2 – C_4 , образующихся на образцах 1 и 2, уменьшается с ростом температуры реакции, а на образцах 3 и 4 – увеличивается. На образцах 1 и 2 качественный и количественный состав образующихся газов практически одинаков, в то время как для образцов 3 и 4, по сравнению с немодифицированным образцом 1, характерно уменьшение содержания *n*-алканов и увеличение концентрации изоалканов и алкенов. Таким образом, повышение температуры процесса и наличие соединений висмута в цеолитах приводит к изменению скорости реакций крекинга и переноса водорода.

Жидкие продукты реакции

Повышение температуры процесса превращения прямогонного бензина снижает содержание в получаемых катализатах всех групп углеводородов, кроме аренов (см. табл. 2). Согласно современным требованиям к автомобильным бензинам, концентрация в них ароматических углеводородов строго ограничена: она не должна превышать 35 об. %, в том числе бензола – не более 1 об. %; также ограничено содержание олефинов – не выше 18 об. %, а октановое число по исследовательскому методу должно быть не менее 80 пунктов [9]. Этому требованию соответствуют катализаты, полученные при 340–360 °C на образце 1, при 340–400 °C – на образцах 2 и 4, и при 340–420 °C – на образце 3. Следовательно, модифицирование цеолита соединениями висмута позволило расширить температурный диапазон процесса переработки прямогонного бензина, что очень важно для продления времени стабильной работы катализатора.

ТАБЛИЦА 1
Кислотные свойства цеолитов

Катализатор	T , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
Образец 1	185	405	618	318	936
Образец 2	195	420	503	201	704
Образец 3	185	415	560	227	787
Образец 4	175	315	390	142	532

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых соответственно; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры процесса на состав газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на различных образцах цеолитных катализаторов

Продукты, мас. %	Температура процесса, °С					
	340	360	380	400	420	440
Образец 1						
Газообразные:						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	64.1	67.4	69.2	71.5	72.4	75.7
Изоалканы C ₄ -C ₅	31.7	29.6	27.8	25.5	24.7	21.5
Алкены C ₂ -C ₄	4.2	3.0	3.0	3.0	2.9	2.8
Жидкие:						
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	13.5	10.5	9.8	8.2	7.8	7.5
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	32.3	30.6	29.2	28.1	26.7	24.9
Арены C ₆ -C ₁₂	29.7	34.8	39.7	48.9	51.0	54.6
(в об. %),	(25.1)	(29.7)	(34.5)	(43.0)	(45.1)	(48.3)
в т. ч. бензол	0.9	1.0	1.7	2.2	2.3	2.5
(в об. %)	(0.8)	(0.9)	(1.5)	(1.9)	(2.0)	(2.2)
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	22.6	22.2	19.5	13.0	12.8	11.4
Алкены C ₄ -C ₁₀	1.9	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6
Образец 2						
Газообразные:						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	63.8	64.5	69.0	69.8	71.5	73.0
Изоалканы C ₄ -C ₅	32.7	32.0	28.3	27.5	25.8	24.4
Алкены C ₂ -C ₄	3.5	3.5	2.7	2.7	2.7	2.6
Жидкие:						
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	21.4	19.8	18.0	13.3	12.1	9.4
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	33.1	32.7	30.8	29.9	28.2	25.6
Арены C ₆ -C ₁₂	19.5	24.0	28.3	35.0	40.8	49.1
(в об. %),	(16.1)	(23.1)	(23.9)	(30.1)	(35.4)	(43.4)
в т. ч. бензол	0.5	0.7	0.8	1.1	1.7	2.2
(в об. %)	(0.4)	(0.6)	(0.7)	(1.0)	(1.5)	(1.9)
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	24.1	21.7	21.1	20.1	17.3	14.3
Алкены C ₄ -C ₁₀	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6	1.6
Образец 3						
Газообразные:						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	61.1	61.2	61.3	61.7	66.6	67.6
Изоалканы C ₄ -C ₅	32.8	32.6	32.2	31.2	25.3	23.5
Алкены C ₂ -C ₄	6.1	6.2	6.5	7.1	8.1	8.9
Жидкие:						
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	23.4	22.8	20.9	18.2	13.6	10.6
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	33.8	33.7	33.5	32.4	30.4	28.1
Арены C ₆ -C ₁₂	15.5	17.2	19.9	24.4	33.8	44.3
(в об. %),	(13.8)	(15.1)	(16.3)	(20.4)	(28.4)	(38.6)
в т. ч. бензол	0.3	0.4	0.6	0.7	0.9	2.3
(в об. %)	(0.2)	(0.3)	(0.5)	(0.6)	(0.8)	(2.0)
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	24.1	23.2	22.8	22.6	19.9	15.1
Алкены C ₄ -C ₁₀	3.2	3.1	2.9	2.4	2.3	1.9
Образец 4						
Газообразные:						
<i>n</i> -Алканы C ₁ -C ₅	64.0	64.7	65.8	67.0	68.7	70.7
Изоалканы C ₄ -C ₅	30.8	30.0	28.5	27.2	25.2	22.5
Алкены C ₂ -C ₄	5.2	5.3	5.7	5.8	6.1	6.8

Таблица 2 (Окончание)

Продукты, мас. %	Температура процесса, °С					
	340	360	380	400	420	440
Жидкие:						
<i>n</i> -Алканы C ₃ -C ₁₂	21.1	19.9	16.8	14.0	11.2	9.3
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	37.9	37.4	32.0	30.8	29.2	26.1
Арены C ₆ -C ₁₂	16.8	18.6	27.5	35.3	42.6	49.4
(в об. %),	(14.7)	(15.3)	(23.7)	(30.1)	(37.0)	(43.7)
в т. ч. бензол	0.5	0.5	0.9	1.3	1.9	2.6
(в об. %)	(0.3)	(0.4)	(0.8)	(1.1)	(1.7)	(2.3)
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	22.2	22.1	21.9	18.1	15.2	13.4
Алкены C ₄ -C ₁₀	2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.8

Выход и октановые числа бензинов, образующихся на исходном цеолите и висмутосодержащих цеолитных катализаторах

С подъемом температуры процесса на всех цеолитных катализаторах наблюдается уменьшение выхода катализата (рис. 2), при этом изменяется его состав, приводящий к росту октанового числа (рис. 3). Наибольшее количество жидких продуктов во всем температурном диапазоне образуется на образце 3, далее по уменьшению следуют образцы 4, 2 и 1 соответственно.

За счет наличия наибольшего количества ароматических углеводородов в составе бензинов, полученных при разной температуре на немодифицированном цеолите (образец 1), они имеют максимальные октановые числа. Октановые числа бензинов, образующихся на всех висмутосодержащих образцах, ниже, чем бензинов, полученных на образце 1. В то же время их значения составляют более 80 пунктов (за ис-

ключением бензина, полученного на образце 3 при температуре 340 °С), что соответствует современным требованиям на автомобильные бензины.

Таким образом, на образцах 2 и 4 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти образуются бензины, характеризующиеся близкими показателями октановых чисел, при этом на образце 4 выход бензинов на 3–6 % выше при аналогичных условиях. Самую низкую каталитическую активность показал образец 3, на котором бензины с октановыми числами более 80 пунктов получаются при температурах 360 °С и выше; при этом выход образующихся на нем бензинов максимальный. Нужно отметить, что на рентгенограмме образца 3 (см. рис. 1) отсутствуют рефлексы, характерные для соединений висмута. Также образец 3 имеет наибольшую кислотность, т. е. наибольшую силу и концентрацию кислотных центров, среди исследованных висмутосодержа-

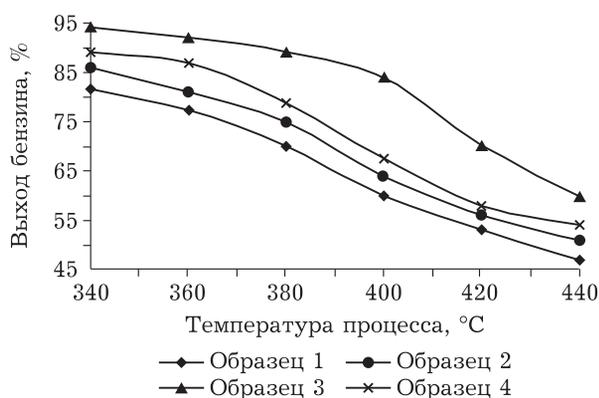


Рис. 2. Зависимость выхода бензина от температуры процесса превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах.

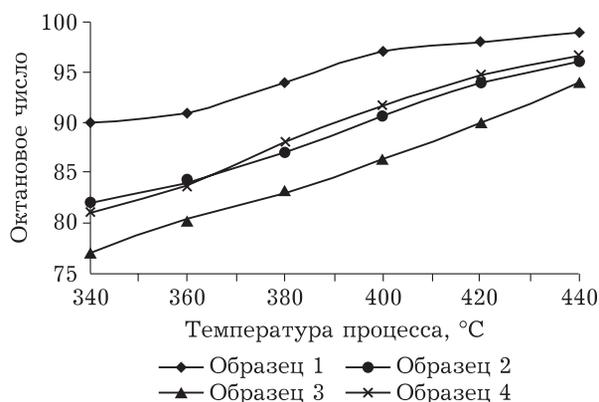


Рис. 3. Изменение октановых чисел бензинов, образующихся при различной температуре процесса превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах.

щих цеолитов (см. табл. 1), однако при каталитической переработке прямогонного бензина активность образца 3 была минимальной, что требует более детального исследования его состава и изменений, вызванных модифицированием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные способы введения в цеолит соединений висмута показали свою эффективность для получения катализаторов облагораживания прямогонного бензина. По сравнению с немодифицированным образцом использование висмутсодержащих цеолитных катализаторов позволяет расширить температурный диапазон проведения процесса и увеличить выход целевого продукта – высокооктанового бензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов, в том числе бензола.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии нефти СО РАН и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Derbe T., Temesgen T. S., Bitew M. A short review on synthesis, characterization, and applications of zeolites // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021. Art. 6637898. P. 1–17.
- 2 Hartmann M., Thommes M., Schwieger W. Hierarchically-ordered zeolites: A critical assessment // *Adv. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 8, No. 4. Art. 2001841.
- 3 Кузьмина Р. И., Заикин М. А., Давыдов В. О. Риформинг углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах в инертной среде // *Теорет. основы хим. технологии.* 2021. Т. 55, № 3. С. 390–396.
- 4 Le T. T., Chawla A., Rimer J. D. Impact of acid site speciation and spatial gradients on zeolite catalysis // *J. Catal.* 2020. Vol. 391. P. 56–68.
- 5 Ахмадова Х. Х., Махмудова Л. Ш., Хадисова Ж. Т., Абдулмежидова З. А., Мадаева А. Д. Вклад грозненских нефтяников в исследование, производство и применение цеолитов и катализаторов // *Современные молекулярные сита.* 2022. Т. 4, № 1. С. 2–23.
- 6 Пат. RU 2382814 С2, 2010.
- 7 Ерофеев В. И., Хомяков И. С., Егорова Л. А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // *Теорет. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48, № 1. С. 77–82.
- 8 Юхин Ю. М., Найдено Е. С., Даминов А. С., Мищенко К. В., Тимакова Е. В., Афонина Л. И., Логутенко О. А. Получение соединений висмута для техники и медицины // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 3. С. 345–351.
- 9 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200108179> (дата обращения: 30.01.2023).