

Хомяков Иван Сергеевич

канд. хим. наук, старший преподаватель
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

г. Томск, Томская область

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI В ПРОЦЕССЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

***Аннотация:** в работе исследована каталитическая активность высококремнеземных цеолитов типа MFI, модифицированных бинарной системой оксидов трехвалентных олова и висмута в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций. Показано, что введение данной модифицирующей добавки увеличивает содержание аренов в продуктах реакции и октановое число получаемого катализата.*

***Ключевые слова:** высококремнеземный цеолит, бинарные системы, прямогонный бензин, октановое число.*

Бензины являются основным видом горючего топлива для современных поршневых двигателей: автомобильных, мотоциклетных, лодочных и т. д. В настоящее время производство бензинов является одной из главных задач в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяет развитие этой отрасли. В данный момент перспективным является процесс получения высокооктановых компонентов бензина за счет облагораживания прямогонных бензинов на различных катализаторах [1–2]. Современную нефтепереработку и нефтехимию невозможно представить без применения катализаторов и адсорбентов на основе цеолитов. Многочисленные исследования, проведенные за последние два десятилетия в России, убедительно доказывают, что наиболее перспективными катализаторами для такого типа процессов являются цеолитные катализаторы на основе высококремнеземных (ВКЦ) цеолитов типа пентасил.

Одним из наиболее распространенных представителей этого класса считается цеолит типа MFI.

В данной работе приведены результаты каталитических исследований ВКЦ типа MFI, модифицированных 1 и 3% масс. бинарной системы оксидов олова (II) и висмута (III) в соотношении 1:5.

Синтез ВКЦ проводили по методике, описанной в [3]. Модифицирование синтезированного ВКЦ проводили из раствора бинарной системы оксидов $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (с соотношением 1:5) в 0,1 Н соляной кислоте в течение 2 ч при комнатной температуре. Затем образцы высушивали в течении часа при температуре 110 °С и прокаливали при 450 °С в течении 6 ч.

В качестве исходного углеводородного сырья для процесса переработки использовался прямогонный бензин, содержащий: 22,2 масс. % парафинов, 33,2 масс. % изопарафинов, 40,8 масс. % нафтенов и 3,8 масс. % аренов. Октановое число прямогонного бензина составляет 65 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). Исследования проводились на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (объем реактора 10 см³) в интервале температур 350 – 425 °С при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, атмосферном давлении и длительности эксперимента при каждой фиксированной температуре процесса 1 ч.

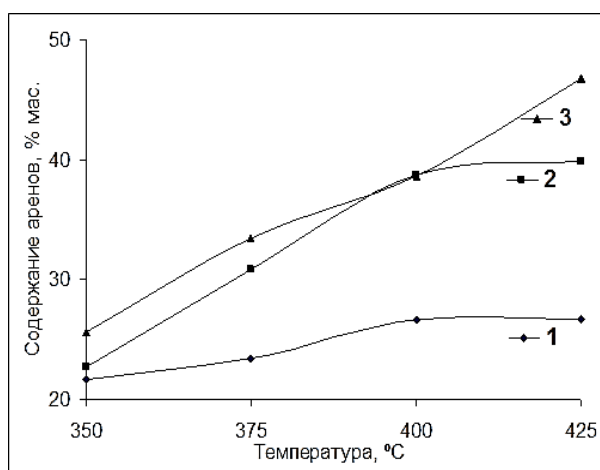


Рис. 1. Влияние температуры процесса на выход аренов, образующихся на катализаторах: 1– ВКЦ, 2 – 99% ВКЦ / 1% ($\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$), 3 – 99% ВКЦ / 1% ($\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$)

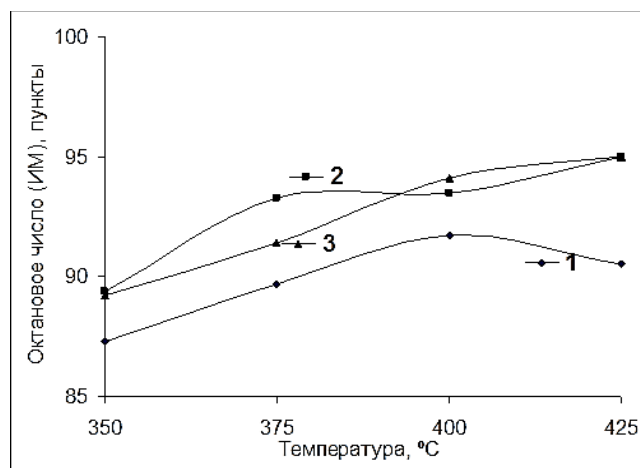


Рис. 2. Влияние температуры процесса на выход октановое число катализата, образующегося на катализаторах: 1 – VKЦ, 2 – 99% VKЦ / 1% ($\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$), 3 – 99% VKЦ / 1% ($\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$)

Исследования влияния температуры процесса превращения прямогонных бензинов на цеолитных катализаторах позволили установить, что с ростом температуры процесса для всех образцов характерно снижение выхода жидких высокооктановых продуктов за счет повышения глубины превращения исходных углеводородов сырья. За меру каталитической активности было выбрано содержание аренов в продуктах жидкой фазы. На рисунке 1 представлена зависимость содержания аренов в продуктах реакции от температуры процесса. Из рисунка видно, что катализаторы, модифицированные бинарной системой оксидов олова и висмута, проявляют большую активность по выходу аренов. На рисунке 2 представлена зависимость октанового числа по ИМ получаемого катализата от температуры процесса. Введение модифицирующих добавок в исходный VKЦ позволяет увеличить октановое число получаемого катализата на 2 – 4 пункта по сравнению с катализатором, получаемом на немодифицированном VKЦ. Таким образом, введение модифицирующих добавок бинарной системы оксидов $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (с соотношением 1:5) позволяет увеличить активность VKЦ типа MFI в процессе облагораживания прямогонных бензинов. Так использование данного модификатора в количестве 1% масс. приводит к увеличению содержания аренов в продуктах реакции на 3–13% масс. в интервале температур 350–425 °C, соответственно.

Список литературы

1. Боженкова Г.С. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа MFI в конверсии пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды / Г.С. Боженкова, И.С. Хомяков // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. – №7. – С. 416.

2. Ерофеев В.И. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах / В.И. Ерофеев, А.С. Медведев, И.С. Хомяков [и др.] // Газовая промышленность. – 2013. – Спецвыпуск №692. – С. 26–30.

3. Пат. 1527154, РФ, МПК С 01 В 33/28. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5 / В.И. Ерофеев, Н.В. Антонова, Ю.В. Рябов, Л.Л. Коробицина.