

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.43.Vx, 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.70.Pg, 82.65.+r, 82.75.Qt

Влияние наноразмерных порошков металлов на свойства цеолитных катализаторов нефтепереработки

Л. М. Величкина, В. С. Седой*, А. В. Восмери́ков

*Институт химии нефти СО РАН,
просп. Академический, 3,
634021 Томск, Россия*

**Институт сильноточной электроники СО РАН,
Томск, Россия*

Использование наноразмерных порошков металлов в качестве модифицирующих добавок к цеолитным катализаторам открывает новые перспективы в области нефтепереработки, в частности, в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти. Высокая каталитическая активность цеолитов, содержащих наночастицы цинка, платины и меди, позволяет получать максимальное количество высококачественного продукта с наименьшими энергетическими затратами.

Використання нанорозмірних порошків металів як модифікувальних домішок до цеолітних катализаторів відкриває нові перспективи в області нафтоперероблення, зокрема, у процесі ушляхетнювання прямогонних бензинових фракцій нафти. Висока каталітична активність цеолітів, що містять наночастинок цинку, платини й міді, дозволяє одержувати максимальну кількість високоякісного продукту з найменшими енергетичними витратами.

The use of the metal nanopowders as efficient additives to zeolite catalysts offers fresh opportunities in the field of oil refining, in particular, in the course of ennobling of a straight-run gasoline oil fractions. The high catalytic activity of zeolites containing zinc, platinum and copper nanoparticles makes possible maximal production of high-quality products with the least power consumption.

Ключевые слова: цеолит, наноразмерный порошок металла, высокооктановый бензин.

(Получено 28 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) типа пентасила являются эффективными катализаторами процесса получения высокооктановых бензинов из углеводородного сырья различного происхождения [1–5]. Введение металлов в цеолитную матрицу позволяет получить бифункциональные каталитические системы, сочетающие в себе две функции — гидрирования-дегидрирования, ответственными за которое являются металлсодержащие активные центры, и перегруппировки карбокатионов, которые происходят непосредственно на кислотных центрах самого цеолита.

Для получения эффективного катализатора нефтепереработки необходимо выбрать носитель определенной пористой структуры и нанести на него металл в виде частиц с заданным составом и размером. Модифицируя цеолит типа пентасил наноразмерными порошками (НРП) металлов, можно получить катализатор полифункционального действия, ускоряющий одновременно несколько реакций, сопряженных в одном процессе. Изменение структуры поверхности определяет особенности взаимодействия реагентов с ней, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность нанопорошков в гетерогенном катализе. Уникальная микроструктура нанопорошков придает им ряд новых специфических свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями [6, 7]. Особенности нано- и микрогеометрии, а также высокая удельная поверхность нанопорошков открывают новые возможности их использования при создании селективных и активных цеолитсодержащих систем для процессов нефтепереработки.

В настоящее время катализ относится к наиболее перспективным и быстро развивающимся областям практического использования наноструктурированных систем.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок НРП цинка, платины и меди на кислотные и каталитические свойства высококремнеземного цеолита типа пентасил в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, характеризующейся низким показателем октанового числа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований был синтезирован высококремнеземный цеолит типа пентасил с силикатным модулем 60. Модифицирование ВКЦ нанопорошками Pt, Zn и Cu проведено методом сухого механического смешения в шаровой вибрационной мельнице КМ-1 в течение 2 ч на воздухе. Концентрация НРП металлов в катализаторе изменялась от 0,5 до 2,0% масс. Нанопорошки металлов получены ме-

тодом электрического взрыва проводников в инертной среде, преимущественный размер частиц составлял 50–70 нм. Все образцы катализаторов подвергались прессованию, измельчению, и затем для испытаний отбиралась фракция 1–2 мм.

Кислотность цеолитсодержащих катализаторов измерена методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака.

Каталитическая активность полученных образцов определена проточным методом с использованием трубчатого реактора в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции сборной западно-сибирской нефти (н.к. — 180°C) следующего состава: *n*-алканов — 19,7; изоалканов и циклоалканов — 65,1; ароматических углеводородов — 15,2%. Октановое число прямогонного бензина составляло 52 пункта. Исследования проведены при атмосферном давлении, объемная скорость подачи сырья составляла 2 ч⁻¹. Продукты реакции анализировались газохроматографическим методом.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших характеристик цеолитных катализаторов является их кислотность, которую можно определить по адсорбции молекул-зондов, обладающих основными свойствами. Цинк и, особенно, платина в «традиционной» форме на сегодняшний день довольно хорошо изучены, так как являются активными промотирующими добавками к катализаторам процессов нефтепереработки. Поэтому в данной работе наряду с исследованием свойств НРП этих металлов большее внимание уделено изучению свойств НРП меди как модифицирующей добавки к цеолиту.

В таблице 1 представлены данные по кислотным свойствам катализаторов, полученные с использованием метода ТПД аммиака. Не-

ТАБЛИЦА 1. Кислотные свойства исходного цеолита и катализаторов на его основе.

Содержание НРП металла в катализаторе	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$			Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			
	T_I	T_{II}	T_{III}	C_1	C_2	C_3	C_Σ
—	200	390	—	395	250	—	645
1,0% Zn	210	410	—	271	221	—	492
1,0% Pt	210	425	—	271	234	—	505
0,5% Cu	210	395	—	358	148	—	506
1,0% Cu	205	380	—	361	133	—	494
2,0% Cu	200	290	370	350	127	67	544

Примечание. T_I , T_{II} и T_{III} — температура максимумов пиков для форм I, II и III; C_1 , C_2 , C_3 и C_Σ — концентрации кислотных центров в формах (I), (II), (III) и суммарная соответственно.

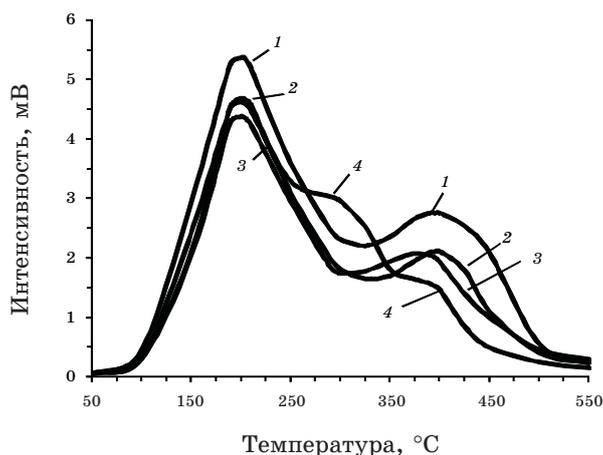


Рис. 1. ТД-спектры для исходного цеолита (1) и цеолита, содержащего 0,5% (2), 1,0% (3) и 2,0% (4) НРП Cu.

модифицированный образец имеет наибольшее количество кислотных центров (645 мкмоль/г), добавка НРП металлов уменьшает их концентрацию, но увеличивает силу. Особенно характерно это для низкотемпературных центров. Исходный цеолит и образцы, содержащие небольшое количество НРП металлов (0,5 и 1,0% масс.), имеют два типа кислотных центров.

Цеолиты, содержащие в своем составе 1,0% масс. Zn или Pt, близки по кислотным характеристикам: низкотемпературные кислотные центры имеют одинаковую силу и концентрацию, а сила и концентрация кислотных центров второго типа для Pt-содержащего образца лишь незначительно превышает аналогичные характеристики для Zn-ВКЦ (табл. 1).

По кислотным свойствам также близки образцы, содержащие 0,5 и 1,0% масс. НРП меди. Сила кислотных центров обоих типов для этих цеолитов, о чем можно судить по температурным максимумам пиков, и их количество отличаются незначительно.

Увеличение концентрации НРП меди в цеолите до 2,0% масс. приводит к существенному изменению кислотных характеристик катализатора: в области высоких температур (370 °C) появляется третий пик десорбции аммиака, при этом сила и концентрация кислотных центров второго типа заметно снижаются (табл. 1, рис. 1). В области средних температур (250–320 °C) на термодесорбционных спектрах фиксируется размытый третий пик, максимум которого смещается на 10 градусов в область более низких температур по сравнению с катализатором, содержащим 1,0% НРП Cu. Этот пик связан, по-видимому, с образованием кластеров меди на поверхности цеолита.

ТАБЛИЦА 2. Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения прямогонного бензина на цеолите, содержащем НРП различных металлов.

Продукты, % масс.	Температура, °С																							
	ВКЦ						1,0% Zn/ВКЦ						1,0% Pt/ВКЦ						1,0% Cu/ВКЦ					
	320	360	400	320	360	400	320	360	400	320	360	400	320	360	400	320	360	400						
Газообразные:	91,0	87,7	85,3	88,5	87,7	86,4	90,1	89,3	87,4	86,3	87,6	86,8	86,3	87,4	86,3	86,3	87,6	86,8						
Алканы C ₄₋	3,0	5,5	8,6	10,3	11,4	11,5	8,3	9,4	11,5	11,3	10,8	11,3	11,3	11,5	11,3	11,3	10,8	11,3						
Алкены C ₄₋	1,7	2,3	2,1	0,4	0,3	0,6	0,8	0,7	0,6	0,8	0,5	0,5	0,8	0,6	0,8	0,8	0,5	0,5						
Н-алканы C ₅₊	4,3	4,4	4,0	0,8	0,6	1,5	0,8	0,6	0,5	1,6	1,1	1,4	1,6	0,5	1,6	1,6	1,1	1,4						
Изо-алканы C ₅₊																								
Жидкие:																								
Алканы C ₄₋	9,3	9,0	6,9	11,2	7,1	4,5	11,0	10,8	7,6	2,9	2,7	2,0	2,9	7,6	2,9	2,9	2,7	2,0						
Н-алканы C ₅₊	6,3	5,9	4,9	5,7	5,0	5,1	3,9	3,0	2,7	5,5	3,3	3,3	5,5	2,7	5,5	5,5	3,3	3,3						
Изо-алканы C ₅₊	31,0	28,1	25,0	27,1	28,4	23,5	37,3	25,4	23,7	21,8	21,7	21,1	21,8	23,7	21,8	21,8	21,7	21,1						
Циклоалканы C ₅₊	5,4	6,5	5,1	0,8	0,7	0,9	2,0	1,8	2,1	4,9	3,9	3,9	4,9	2,1	4,9	4,9	3,9	3,9						
Арены	46,9	48,9	56,7	52,3	60,5	64,4	41,7	56,6	62,6	64,1	68,4	68,7	64,1	62,6	64,1	64,1	68,4	68,7						
Октановое число	93	95	97	91	93	94	90	91	96	96	101	101	96	96	96	96	101	101						
Выход катализата, %	57	50	48	81	78	69	88	85	76	54	50	46	54	76	54	54	50	46						

Нанопорошок меди, характеризующийся средним размером частиц около 70 нм, лишь в незначительном количестве проникает в каналы цеолита, диаметр которых составляет не более 0,60 нм. При малом содержании нанопорошка меди в катализаторе влияние его на кислотные свойства цеолита незначительно, а при достижении относительно большой концентрации модифицирующей добавки (2,0% масс.) это влияние заметно усиливается, что отчетливо проявляется на ТД-спектрах. Общее снижение концентрации кислотных центров цеолита связано, по-видимому, с экранированием наночастицами меди его активных центров, расположенных в каналах, что затрудняет доступ к ним молекул аммиака.

Четко определить в высокотемпературной области ТД-спектра активные центры, в состав которых входят частицы меди, и кислотные центры самого цеолита, не представляется возможным из-за широкого их распределения по силе и взаимного перекрытия различных форм десорбции аммиака.

Таким образом, на основании данных термодесорбции аммиака можно заключить, что при добавлении НРП металлов к цеолиту происходит формирование новых активных центров, связанных с определенными формами металлов, и с ростом содержания НРП металлов в цеолите количество этих центров увеличивается. Образующиеся активные центры характеризуются умеренной силой и, возможно, представляют собой координационно-ненасыщенные ионы металлов.

В таблице 2 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав и выход газообразных и жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на исходном и модифицированных нанопорошками металлов цеолите. На немодифицированном цеолите при начальной температуре процесса (320°C) образуется бензин с октановым числом 90 пунктов. Очень большое значение имеет температура проведения процесса: при высоких температурах основной вклад в направление протекания процесса вносят реакции термического крекинга, в результате этого увеличивается выход побочных продуктов — газообразных углеводородов. Увеличение температуры реакции до 400°C позволяет повысить октановое число бензина до 92, но при этом снижается его выход на 9%. С ростом температуры происходит повышение в продуктах реакции концентрации ароматических углеводородов и снижение содержания н-и изоалканов, а также олефинов. Ароматические углеводороды представлены в основном изомерами ксилола и толуолом, содержание бензола в катализатах не превышает 3%. В газообразных продуктах реакции, образующихся на исходном цеолите при превращении прямогонного бензина, преобладают алканы C₃-C₄, содержание пропана составляет более 50%, а бутана — более 30%. Повышение температуры процесса практически не влияет на выход пропа-

на, в то время как количество образующихся бутана и пентана снижается, а выход метана, этана и олефинов увеличивается.

Как было показано выше, модифицирование цеолитов НРП металлов приводит к снижению их кислотности, что соответственно сказывается на изменении каталитических свойств цеолитов (табл. 2). Так, на Zn- и Pt-содержащих цеолитных катализаторах в процессе переработки прямогонного бензина образуется на 20–30% больше высокооктановых бензинов, чем на исходном образце.

Добавка нанопорошка меди к цеолиту приводит к существенному увеличению в получаемых на катализаторе бензинах доли ароматических углеводородов, и, как следствие, к росту их октановых чисел (табл. 2). На медьсодержащих цеолитах при определенных условиях процесса получают бензины с октановым числом 100. Одним из возможных объяснений повышенной ароматизирующей активности Cu-содержащих катализаторов является более высокая окислительная способность наночастиц меди по сравнению с платиной и цинком. Частицы меди, частично перейдя в окисленное состояние, уже в меньшей степени участвуют в реакциях дегидрирования и гидрирования углеводородов, в результате этого замедляются реакции переноса протона, а в продуктах реакции повышается содержание аренов. Характерной особенностью всех образцов, содержащих нанопорошок меди, является их высокая каталитическая активность при начальной температуре процесса — 320°C, при этом выход образующихся бензинов существенно выше, чем на немодифицированном цеолите. Повышение температуры процесса превращения прямогонного бен-

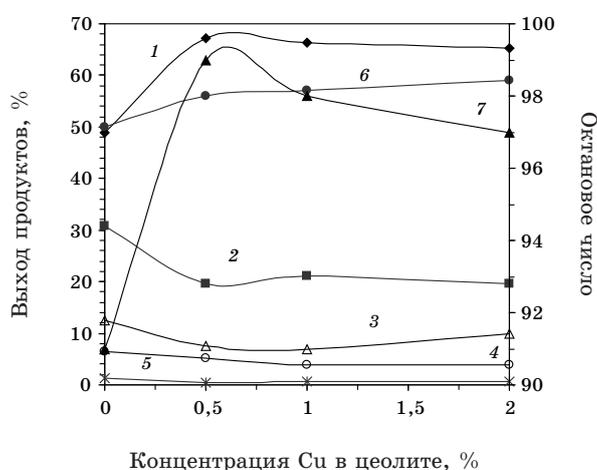


Рис. 2. Состав и выход бензинов, полученных на цеолите с различным содержанием НРП Cu ($T_{\text{реакции}} = 360^\circ\text{C}$): 1 — арены; 2 — изоалканы C_{5+} ; 3 — *n*-алканы; 4 — циклоалканы C_{5+} ; 5 — алкены; 6 — выход бензина; 7 — октановое число.

зина приводит к тем же закономерностям в изменении состава и выхода образующихся продуктов, что и на исходном цеолите.

При увеличении концентрации нанопорошка Cu в цеолите наблюдается постепенное снижение образования ароматических углеводородов и повышение концентрации низкооктановых составляющих бензинов–алканов нормального строения (рис. 2). В результате этого октановые числа бензинов снижаются, а их выход растет. Однако следует отметить, что даже на цеолите, содержащем наибольшее количество НРП меди (2,0%), образуются бензины с более высоким октановым числом, чем на исходном образце.

4. ВЫВОДЫ

Добавление к цеолиту НРП металлов позволяет проводить процесс облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти в более «мягких» условиях, т.е. снизить рабочую температуру в реакторе, необходимую для получения бензина с заданным октановым числом. Это, в свою очередь, способствует снижению нагрузки на катализатор и повышению выхода целевого продукта на 20–30% за счет подавления реакций крекинга.

Для получения высокооктанового бензина из прямогонной бензиновой фракции нефти наиболее эффективным катализатором является цеолит, модифицированный НРП Pt. Октановое число получаемого на нем бензина составляет около 90 пунктов, а его выход 88%. При этом повышение октанового числа бензина происходит преимущественно за счет увеличения в его составе доли алканов изостроения. На Zn-содержащих цеолитах при температуре процесса 340°C также образуются бензины с октановым числом около 90 пунктов, однако, их выход ниже и составляет 80–83%.

Добавление к цеолиту НРП меди позволяет повысить октановые числа получаемых на катализаторе бензинов на 4–10 пунктов, при этом увеличение их выхода может достигать при определенных условиях процесса до 9–10%. Кроме этого, на медьсодержащих цеолитных катализаторах бензины с высоким октановым числом (94–99 пунктов) образуются уже при относительно низкой температуре процесса — 320°C, что позволяет проводить процесс в более мягких условиях в течение большего времени, чем при использовании исходного цеолита. Для улучшения показателей работы катализатора достаточно добавить всего 0,5% нанопорошка меди, т.к. при более высоком содержании вводимой добавки каталитическая активность цеолита в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти снижается.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке гранта ИНТАС № 06-10000-13-8949.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Фалькевич, Н. Н. Ростанин, Л. М. Виленский и др., *Катализ в промышленности*, **3**: 12 (2002).
2. А. В. Абрамова, Е. В. Сливинский, Ю. Я. Гольдфарб и др., *Кинетика и катализ*, **46**, № 5: 801 (2005).
3. Л. М. Величкина, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмериков, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **10**: 32 (2005).
4. О. В. Климов, О. В. Кихтянин, Д. Г. Аксенов и др., *Химия и технология топлив и масел*, **5**: 20 (2005).
5. В. Г. Степанов, К. Г. Ионе, *Химия в интересах устойчивого развития*, **3**: 809 (2005).
6. П. Е. Стрижак, Г. Р. Космамбетова, О. З. Диденко, *Катализ в промышленности*, **5**: 10 (2005).
7. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).