

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Ni-Mo-P-M- КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и химической природы компонентов на физико-химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+ZSM- катализаторов в процессе гидропереработки прямогонного бензина.

Ключевые слова: гидропереработка, исследование, катализаторы, процесс.

Тирек сөздер: гидрокайта өңдеу, , зерттеу, катализаторлар, үдеріс.

Keywords: hydroprocessing, research, catalysts, process.

Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности представляет интерес рациональное использование ресурсов легкого углеводородного сырья, получаемого из нефти. Как известно, различные бензиновые фракции нефти содержат значительное количество линейных алканов, для которых характерна низкая детонационная стойкость, что не позволяет напрямую использовать их в качестве автомобильного бензина. В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция повышения в них содержания изопарафинов, имеющих высокие октановые числа и лучшие экологические характеристики по сравнению с ароматическими углеводородами.

В связи с этим, процесс гидроизомеризации является одним из методов улучшения эксплуатационных характеристик легких бензиновых фракций. Проблема, связанная с повышением октанового числа бензиновых фракций, весьма важна [1-4]. В настоящее время требования, предъявляемые к высокооктановым моторным топливам, предусматривают ограничения по содержанию ароматических углеводородов, особенно бензола ($\leq 1\%$), олефинов и серы. Ключевыми процессами нефтепереработки становятся гидрокрекинг, гидрообессеривание, гидродеароматизация, гидроизомеризация, алкилирование, дегидрирование и каталитический риформинг. Таким образом, создание новых катализаторов для направленной гидропереработки нефти и ее фракций в высококачественное топливо в настоящее время и в ближайшем будущем будет оставаться актуальной задачей [5,6].

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и состава компонентов на физико-химические и каталитические свойства Co-Mo-P-M- и Ni-Mo-P-M- систем, нанесенных на Al₂O₃+ZSM, а также рассмотрено влияние температуры на процесс гидрооблагораживания прямогонного бензина

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили одновременной пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 воднорастворимыми солями никеля, молибдена, РЗЭ (М), кобальта, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при 150⁰С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550⁰С в течении 5 часов. Были синтезированы Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+60% ZSM (КГИ-1), Co-Mo-P-M/Al₂O₃+60% ZSM (КГИ-2) и Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-5) катализаторы методом совместной пропитки.

Активность синтезированных катализаторов изучали в реакциях процессе гидропереработки прямогонного бензина. Гидропереработку прямогонного бензина проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, объемной скорости подачи сырья 2 час⁻¹, давлении 0,8 МПа.

Для изучения структуры и состояния поверхности катализаторов были использованы методы дифракции электронов и электронная микроскопия. [7-10].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2 (Co-Mo-P-M/Al₂O₃+60% ZSM) в интервале 320-400⁰С. Углеводородный состав исходного прямогонного бензина: парафинов — 33,3 %, изопарафинов — 28,3 %, ароматических углеводородов — 4,6 %, нафтенов — 33,5%, олефинов - 0,3%, октановое число по исследовательскому методу равно 73,7; октановое число по моторному методу – 53,0 (таблица 1).

Таблица 1 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2

Основные показатели процесса	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Выход газовой фазы, %	17.6	23.3	37.4	43.2
Выход жидкой фазы, %	82,4	76.7	62.6	56.8
Состав жидкой фазы,%				
Парафины	20.9	20.5	13.1	11.7
Изо- алканы	34.2	37.8	42.5	45.1
Олефины	15.1	6.7	15.4	13.5
Ароматические углеводороды	7.8	9.9	12.5	12.6
Нафтеновые углеводороды	22.0	25.2	16.4	17.2

Октановое число по исследовательскому методу	79.1	85.2	81.8	81.0
Октановое число по моторному методу	60.1	63.6	63.2	63.1

Сравнение состава исходного бензина и образующихся продуктов гидропереработки на катализаторе КГИ-2 при 320°C показывает, что содержание изоалканов возрастает от 28,3 до 34,2, ароматических углеводородов — от 4,6 до 7,8%, олефинов — от 0,3 до 15,1%. Одновременно наблюдается снижение количества парафинов от 33,3 до 20,9% и нафтенов от 33,3 до 22,0%. Октановое число по исследовательскому методу после гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2 повысилось: по исследовательскому методу – от 73,7 до 79,1, по моторному – от 53,0 до 60,1.

С повышением температуры от 320 до 400°C наблюдается увеличение выхода изоалканов до 45,1 % и ароматических углеводородов до 12,6%. Содержание олефинов колеблется в пределах 6,7-13,5%. Усиливается крекинговое направление: уменьшается доля нафтеновых углеводородов и парафинов до 17,2 и 11,7% соответственно. Образование легких C₁-C₄ углеводородов в рассматриваемом температурном режиме возрастает и увеличивается до 43,2%. В этих условиях октановое число по исследовательскому методу после гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГИ -2 достигает максимального значения – 81,0, по моторному – 63,1.

Исследован процесс гидрокрекинга прямогонного бензина на катализаторе КГИ-1, в состав которого введен кобальт вместо никеля (таблица 2).

Таблица 2 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-1

Основные показатели процесса	320°C	350°C	380°C	400°C
Выход газовой фазы, %	18,1	26,6	30,9	34,5
Выход жидкой фазы, %	81,9	73,4	69,1	65,6
Состав жидкой фазы, %				
Парафины	20.5	14.3	8.3	15.4
Изо-алканы	41.9	22.4	37.4	24.6
Олефины	8.5	9.5	6,0	6.7
Ароматические углеводороды	6.2	29.0	24.8	22.7
Нафтеновые углеводороды	22.9	24.9	23.6	30.6

Октановое число по исследовательскому методу	78.5	90.1	90.3	86,8
Октановое число по моторному методу	61.3	67,1	69.7	64.9

Результаты исследования гидропереработки прямогонного бензина с использованием катализатора КГИ-1 показали, что с увеличением температуры от 320 до 400⁰С выход жидкого катализата: меняется от 81,9 до 65,6 %. Эти количества несколько выше, чем на КГИ-2, т.е. крекирующее направление менее выражено. В отличие от катализатора КГИ-2, содержание изо-алканов в продуктах переработки прямогонного бензина на КГИ-1 в интервале 320 - 400⁰С снижается от 41,9 до 24,6,0%, олефинов – от 8,5 до 6,7%. Наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов от 6,2 до 22,7%, нафтенов – от 7,0 до 34,5%. Октановое число гидрооблагороженного бензина максимально при 350⁰С – 85,2 (ИМ) и 63,6 (ИМ) соответственно.

Уменьшение содержания цеолита до 30% в составе катализатора КГИ-1 (катализатор КГИ-5) приводит к незначительному падению крекирующей активности в области 320-350⁰С (таблица 3): выход газовой фазы не превышает 17,7- 23,3%. С ростом температуры гидропереработки прямогонного бензина до 400⁰С выход облагороженного бензина снижается – 59,3%.

Таблица 3 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-5

Основные показатели процесса	320 ⁰ С	350 ⁰ С	380 ⁰ С	400 ⁰ С
Выход газовой фазы, %	17.7	23.3	33.3	40,7
Выход жидкой фазы, %	82.3	76.7	66.7	59.3
Состав жидкой фазы,%				
Парафины	25.5	19.6	13.9	13.4
Изо-алканы	31.5	33.0	37.7	38.6
Олефины	6.7	7.9	7.7	7.2
Ароматические углеводороды	5.1	10.5	15.1	16.5
Нафтеновые углеводороды	31.2	29.0	25.6	24.3
Октановое число по исследовательскому методу	77.8	85.5	84.7	85.0

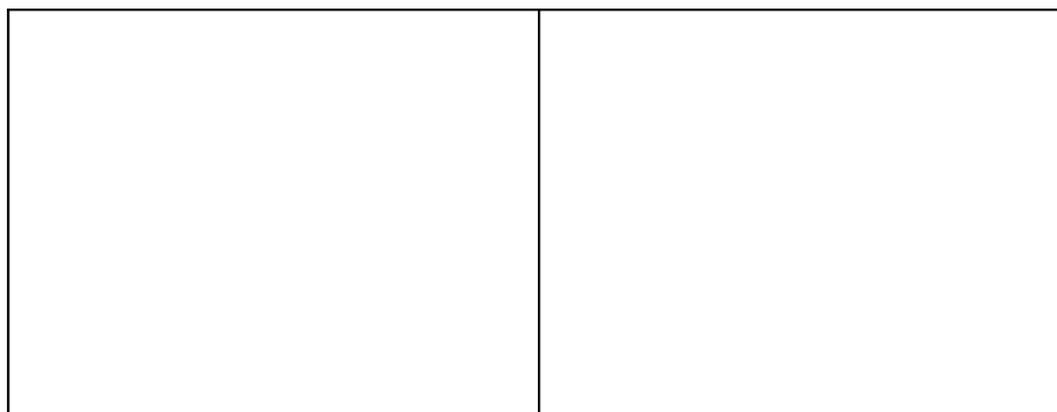
Октановое число по моторному методу	55.5	63.2	70.3	64.7
-------------------------------------	------	------	------	------

При варьировании температуры от 320 до 400°C на катализаторе КГИ-5 наблюдается линейное повышение образования изоалканов от 31,5 до 38,6% и ароматических углеводов от 5,1 до 16,2%. Выход олефинов практически не зависит от температуры процесса и колеблется в пределах 6,7-7,9%. Октановое число гидрооблагороженного бензина мало меняется в интервале 350- 400°C 85,0-85,5 (И.М.) и 63,2-70,3 (М.М.).

Сравнение результатов, полученных при исследовании гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторах КГИ-1, КГИ-2 и КГИ-5, показывает, что в равных условиях (например, 400°C) соотношение количества углеводов, влияющих на октановое число бензина, следующее: на КГИ-1 количество изо-алканов составляет 24,6%, ароматических углеводов – 22,7%, на КГИ-2 – 45,1 и 12,6% соответственно, тогда как на КГИ-5 эти величины равны 38,6 и 16,5 % соответственно. Количество олефинов в катализате, полученном на катализаторах КГИ-1 и КГИ-5, близки – 6,7 и 7,2 % соответственно, а на КГИ-2 существенно выше – 13,5%.

С целью выявления причины различий поведения катализаторов КГИ в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции с помощью методов электронной микроскопии и дифракции электронов были исследованы их дисперсность, структура и состояние активных центров

Установлено (рисунок 1), что на поверхности катализатора КГИ- 1 имеются небольшие равномерно расположенные наноразмерные частицы NiO и MoNiSi с $d \approx 4,0-5,0$ нм и скопления частиц Ni_2O_3 с размером 7,0-10,0 нм. Присутствуют структуры пленочного типа с $d=15,0$ нм, микродифракционная картина которых представлена симметричными рефлексами и может быть отнесена к смеси модификаций Mo_9O_{26} , MoSi и $M Mo_3O_{13}$. Кроме того, обнаружены полупрозрачные агрегаты ($d \approx 20,0$ нм), состоящие из рыхлых, более мелких частиц, которые идентифицированы как смесь состояний, включающих редкоземельный элемент: MO_2 , M_2O_3 , $M(MoO_4)$, MoP, SiP и NiOОН. Следует отметить, что методами электронной микроскопии и дифракции электронов были обнаружены в составе катализаторов кластеры, например, MoSi, SiP и MoNiSi, которые свидетельствуют о прямом взаимодействии атомов матрицы с модифицирующими металлами. Согласно [11] эти структуры могут работать как Льюисовские кислотные центры.



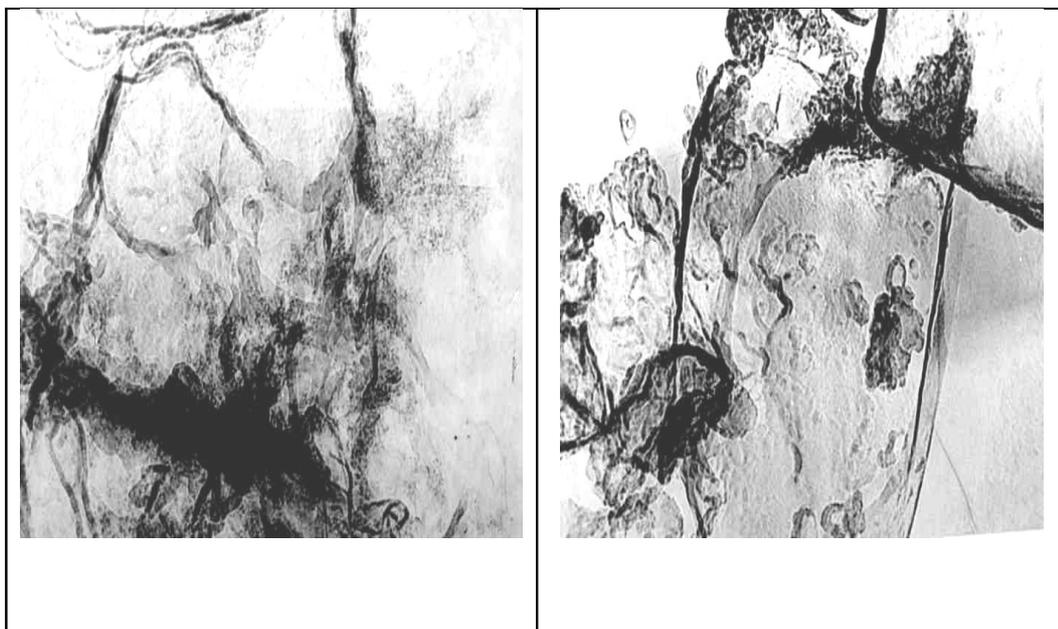


Рисунок 1 –Электронно-микроскопические снимки катализатора
 $\text{Ni-Mo-P-M/Al}_2\text{O}_3+60\%\text{ZSM}$ (КГИ-1)

Замена никеля на кобальт ($\text{Co-Mo-P-M/Al}_2\text{O}_3+60\%\text{ZSM}$ — катализатор КГИ-2) в составе катализатора приводит к изменению дисперсности частиц на поверхности катализатора. Превалируют образования с $d \approx 4,0- 6,0$ нм, состоящие из AlM_3 , Co_2O_3 , Co_2SiO_3 , M_6O_{11} (рисунок 2).

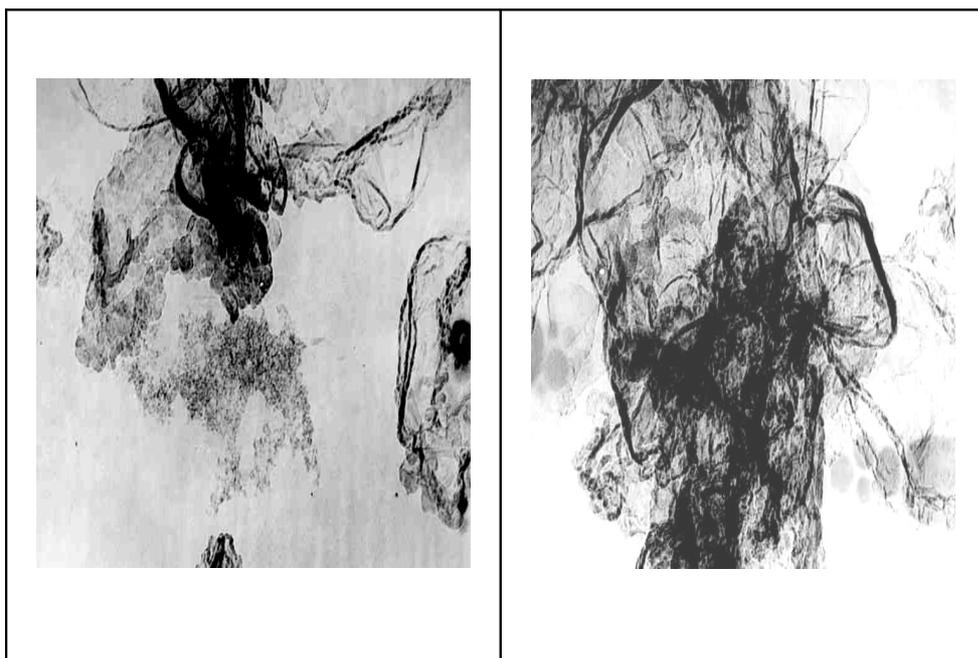


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки катализатора

Co-Mo-P-M/Al₂O₃+60%ZSM (КГИ-2)

Кобальт образует на поверхности единичные структуры металлического Co⁰ с $d \approx 2,5$ нм. Присутствуют также скопления ($d \approx 15,0$ нм) мелких ($d \approx 2,5$ нм) частиц CoSi, CoSi₂, MoPCo₂Si; частицы пластинчатого типа ($d \approx 15,0$ нм), состоящие из MoPCo₂Si, CoO, Mo₃Si; полупрозрачные структуры ($d \approx 2,5$ нм) MoO(OH)₂, Co₂O₃, MoP₂, Co₃Al₃Si₄, SiP₂O₇; скопления частиц с $d \approx 6,0 - 10,0$ нм, в состав которых входят M P, MoO₃, Mo₃Si.

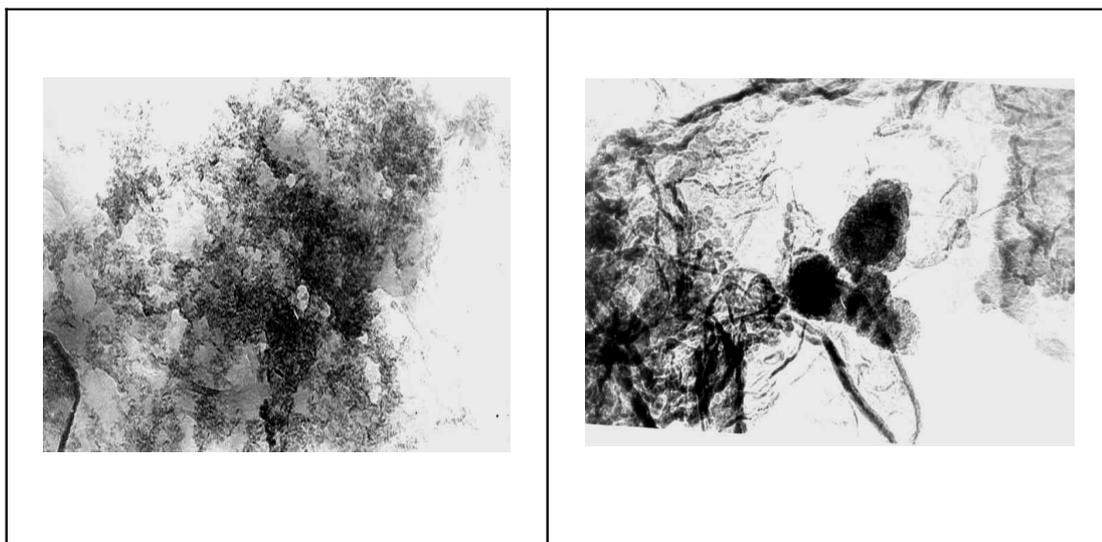


Рисунок 3 –Электронно-микроскопические снимки катализатора

Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-5)

Снижение содержания цеолита в составе катализатора КГИ-1 до 30% (катализатор КГИ-5 - Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM) заметно изменяет состояние активных центров (рисунок 3). На его поверхности преобладают высокодисперсные структуры AlNi, Ni₂O₃, Mo₃O₅, Mo₅Si₃ с $d \leq 2,0$ нм. Имеются равномерно расположенные небольшие скопления частиц MoNiSi, Ni₂O₃, MoSi₂, Mo₆O₁₁ с $d \approx 6,0-10,0$ нм. Кроме того, окисленные состояния никеля Ni₂O₃ образуют единичные островки, размер которых колеблется от 5,0 до 10,0 нм.

Анализ результатов электронной микроскопии показывает, что на поверхности катализаторов группы КГИ кислотные центры сосуществуют с металлическими: характерно присутствие кислотных (бренстедовские и льюсовские), M⁰ - или Mⁿ⁺ - металлических и смешанных центров. В состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с работами [11, 12] и подтверждается данными электронной микроскопии. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Однако

можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы.

Таким образом, данные, полученные при исследовании процесса гидропереработки прямогонной бензиновой фракции на катализаторах группы КГИ, показывает, что рассмотренные системы полифункциональны и способны одновременно проводить несколько процессов. Процесс превращения протекает по сложному механизму, включающему гидрокрекинг по С-Н и С-С-связям с образованием более низкомолекулярных н- и изо-алканов и олефинов, которые на поверхности катализатора вступают во вторичные процессы гидрирования, циклизации (нафтен), дегидроциклизации (ароматические углеводороды), алкилирования и др.

ЛИТЕРАТУРА

1 *Кашин О.Н., Ермоленко А.Д.* Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия.-2005.-№5.- С.32-38.

2 *Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф.* Современные и перспективные топлива и автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел.- 2003.-№6.- С. 3-6.

3 *Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинский Д.В., Завалинская И.С.* Превращение прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел.- 2003.-№5.- С.32-35.

4 *Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др.* Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. –2000.-№9.-С.12-16.

5 *Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых А.И., Шокун А.Н.* Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «ИЗОМАЛК-2» // Нефтепереработка и нефтехимия.-2006.-№ 2.- С.58-59.

6 *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова Л.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремينا Ю.В.* каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах// Нефтехимия.-2004.-Т.44.-№ 4.- С.274-277.

7 *Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю.* Аммонийная и водородная формы цеолитов механизм их образование и разрушения // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 4, - С. 628-635.

8 *Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г.* Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 3. – С. 472-479.

9 *Шиммель Г.* Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972. – 299 с.

10 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1960.- 290 с.

11 Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. - Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с.

12 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с.

REFERENCES

1 Kashin O.N., Ermolenko A.D., *Refining and neftehimiya*. -**2005** . - № 5 . - P.32 -38 (in Russ.).

2 Onoychenko S.N., Emelyanov V., Krylov I.F. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2003** . - № 6. - P. 3-6 (in Russ.).

3 Yasyan Y.P, Kolesnikov A., Zavalinsky D.V., Zavalinskaya I.S. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2003** . - №5 . - P.32 -35(in Russ.).

4 Konovalchik O.D., Melik- Ahnazarov T.H., Khavkin V.A., etc. *Refining and Petrochemicals* . -**2000**. - № 9.- P.12 -16 (in Russ.).

5 Kostenko A.V., Goev M.M., Ferkel E.V., Solovykh A.I., Shokun A.N. *Refining and neftehimiya*. -**2006** . - № 2 . - P.58 -59 (in Russ.).

6 Tomin N.N., Pimerzin A.A., Loginov L.N., Sharikhin M.A.. *Neftehimiya*. - **2004**. - T.44 . - № 4 . - S.274 -277 . (in Russ.).

7 Chukin G.D., Serikov G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - T. 40 , № 4, - S. 628-635 (in Russ.) (in Russ.).

8 Lamberov A.A, Romanov R.G., Liakumovich A.A. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - T. 40 , № 3 . - S. 472-479 (in Russ.).

9 Shimmel H. *Technique of electron microscopy*. Academic Press , **1972**. - 299 p (in Russ.).

10 Lukyanovich V.M. *Electron microscopy in the physical- chemical research*. - Moscow: Nauka , **1960** . – 290p (in Russ.)

11 Paukshtis E.A. *Infrared spektraskopiya in heterogeneous acid-base catalysis*. - Novosibirsk : Nauka , **1992** . – 225p (in Russ.) .

12 Ione K.G. *Multifunctional. catalysis on zeolites* . - Novosibirsk : Nauka , **1982** . – 2 (in Russ.).

Түктин Б., Шаповалова Л.Б, Жеделхан М.Ж, Комашко Л.В.

БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТІ БАР NI-MO-P-M\AL₂O₃+ZSM- КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА СУТЕК ҚАТЫСЫНДА ӨНДЕУ

Резюме

Осы жұмыста бензин фракцияларын сутек қатысында өңдеу үдерісінде жаңа Ni-Mo-P-M\Al₂O₃ +ZSM-катализаторларының (КГИ тобы) физика-химиялық және каталитикалық қасиетіне цеолит концентрация-сының және компоненттердің химиялық табиғатының әсер етуін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Тірек сөздер: гидроқайта өңдеу, , зерттеу, катализаторлар, үдеріс.

Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhedelhan M.J., Komashko L.V.

HYDROPROCESSING OF GASOLINE ON ZEOLIT CONTAINING NI-MO-P-M CATALYSTS

Summary

In this paper are presented the data on the effect of concentration of zeolite and the chemical nature of the components on the physico-chemical and catalytic properties of new Ni-Mo-R-M/Al₂O₃ + ZSM-catalysts during the hydrotreating of Gasoline.

Keywords: hydroprocessing, research, catalysts, process.

Поступила 16.09.2013 г.