N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 6, Number 420 (2016), 23 – 31

UDC 665.656.2;622.361.16

A.K.Akurpekova, N.A.Zakarina, G.V.Akulova, O.Dalelkhanuly, D.A.Zhumadullaev

JSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
akurpekova@mail.ru

THE PLATINUM CATALYST SUPPORTED ON ZIRCONIUM PILLARED MONTMORILLONITE IN THE ISOMERIZATION OF EASY PETROL FRACTION

Abstract. Pt/ZrCaHMM-catalysts with various ratio of Zr^{4+}/CaHMM equal to 1,5; 2,5; and 5,0 mmol/g of clay have been tested in the course of an isomerization of easy fraction of straight-run gasoline (beg. of boil-70^{0}C). It is shown what optimum activity in reaction of a hydroisomerization of easy petrol fraction shows 0,35%Pt/Zr (2,5) CaHMM-catalyst on which the amount of isomers in comparison with initial gasoline grows from 10,4 to 21,2 mas. %. The increase of octane number makes 13 units. The optimum amount of middle and the strong acid centers (43,4 and 25,7%) has the Pt-catalyst with a Zr-ratio equal to 2,5 mmol /gCaHMM. For Pt/Zr(2,5) CaHMM-catalysts the correlation of activity with the amount of middle and strong acid centers is observed. It is shown that on the studied catalysts in the range of temperatures 250-400^{0}C benzene in initial light gasoline in number of 1,3% is izomerizised to the methylcyclopentane having high octane number. The optimum temperature interval equal to 350-400^{0}C for realization of n paraffins isomerization is determined.

Key words: Pillared montmorillonite, catalyst, platinum, zirconium, petrol, isomerization. octane number.

УДК 665.656.2;622.361.16

А.К. Акурпекова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова, О.Далелханулы, Д.А. Жумадуллаев

(АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

Pt-КАТАЛИЗАТОР, НАНЕСЕННЫЙ НА ЦИРКОНИЕВЫЙ СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИЙ

Аннотация. Pt/ZrCaHMM- катализаторы с различным соотношением Zr^{4+}/CaHMM 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г глины были испытаны в процессе изомеризации легкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70^{0}C). Показано, что оптимальную активность в реакции гидроизомеризации легкой бензиновой фракции проявляет 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM-катализатор, на котором количество изомеров по сравнению с исходным бензином растет от 10,4 до 21,2 мас.%. Прирост октанового числа составляет 13 единиц. Оптимальное число средних и сильных кислотных центров (43,4 и 25,7%) приходится на Pt-катализатор с соотношением 2,5 ммоль/г=Zr^{4+}/гCaHMM. Для Pt/Zr(2,5)CaHMM-контактов, наблюдается корреляция активности с средним и сильным кислотными центрами. Показано, что на исследованных катализаторах в интервале температур 250-400^{0}C бензол в исходном легком бензине в количестве 1,3% изомеризуется в метилциклопентан, имеющий высокое октановое число. Определен оптимальный температурный интервал 350-400^{0}C для осуществления изомеризации н-парафинов.

Ключевые слова: Столбчатый монтмориллонит, катализатор, платина, цирконий, бензин, изомеризация, октановое число.

Введение. Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низкими октановыми числами и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [1-4]. Современные требования увеличивают спрос на высокоэффективную технологию изомеризации легких бензиновых фракций, выкипающих до 70^0С и состоящих из парафинов C_5-C_6 преимущественно линейного строения (н-парафинов), благодаря ее возможности снижать концентрацию бензола в бензине при сохранении или повышении октановых характеристик товарного бензина. Повышения октанового числа бензиновых фракций можно добиться, подвергая их процессу изомеризации, осуществляемого в среде водорода [5-8].

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов. При этом следует вести процесс так, чтобы поддерживать минимальный выход ароматических соединений и олефинов, что достигается путем подбора катализатора и условий протекания процесса [9-12].

Технология изомеризации легких бензиновых фракций, которая заключается в получении высокоразветвленных углеводородов из прямоцепочечных и монометилзамещенных парафиновых углеводородов с одновременным гидрированием бензола приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится стратегическим «бензиновым процессом» для производства современных высококачественных автобензинов [13-15].

Столбчатые глины являются новым классом пористых материалов, используемых в качестве носителей катализаторов и сорбентов [16-18].

Цель настоящей работы- изомеризация легких бензиновых фракций на платиносодержащем катализаторе, нанесенном на циркониевый столбчатый монтмориллонит, для превращения линейных алканов C_5 и C_6, имеющих низкие октановые числа, в разветвленные изомеры с более высоким октановым числом.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина (Са-форма) Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита (ММ). Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой 0,1н раствором H_2SO_4 с последующим отмыванием от ионов SO_4^{2-}. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150^0С и далее подвергали прокаливанию при 500^0С. Подготовленную Н-форму ММ использовали как исходный материал для пилларирования.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, осуществляли по известным методикам [19-21].

В синтезированных нами образцах соотношение Zr^{4+}/глина составляло 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. Полученный продукт (Zr-CaHMM) отделяли центрифугированием, отмывали до отрицательной реакции на Cl^--ионы, формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150^0С и далее подвергали прокаливанию при 500^0С.

Pt-катализаторы на основе модифицированных глин готовили методом пропитки перечисленных выше носителей водными растворами H_2PtCl_6. Образцы формовали, высушивали на воздухе и в сушильном шкафу, прокаливали при температурах 200, 400 и 500^0С с разложением солей до оксидов и последующим восстановлением оксидов до металлического состояния при обработке водородом при температурах 200 и 450^0С. Содержание платины в катализаторах составило 0,35 мас.%.

Процесс проводили в интервале температур 250-400^0С при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H_2:C_6H_{14}=3,5 и объемной скорости подачи сырья, составляющей 0,82 $ч^{-1}$. Объем катализатора - 5$см^3$. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на

хроматографе «ХРОМОС ГХ-1000». В качестве сырья процесса изомеризации используется легкая бензиновая фракция (н.к.- 70^{0}С).

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной Н-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов на основе ZrCaHMM с различным соотношением Zr^{4+}/CaHMM 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. В таблицу 1 включены средние значения содержания элементов, полученные из 3-х измерений в весовых %.

Таблица 1 – Элементный состав 0,35%Pt/ZrCaHMM , ZrCaHMM с различным содержанием Zr, исходного и активированного монтмориллонита

Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pt	Итог
CaMM	14.35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46		1,30	0,13	1,37			100
CaHMM	14,27	45,50		2,08	10,78	24,55		0,69	0,18	1,94			100
Zr(1,5)CaHMM	2,92	48,81		1,58	17,41	21,50		0,24	0,20	1,51	5,83		100
Zr(2,5)CaHMM	2,78	48,72		1,60	16,56	22,31		0,32	0,17	1,63	5,92		100
Zr(5,0)CaHMM	2,73	48,16	0,13	1,26	19,82	19,19		0,12	0,12	1,09	7,37		100
0,35%Pt/Zr(1,5)/ CaHMM	3,68	47,91		1,51	17,66	21,11		0,18	0,16	1,51	5,56	0,73	100
0,35%Pt/Zr(2,5)/ CaHMM	3,45	48,15		1,65	16,99	21,53		0,25	0,21	1,53	5,16	1,09	100
0,35%Pt/Zr(5,0)/ CaHMM	3,54	47,39		1,23	20,66	18,11	0,28	0,11	0,1	1,09	6,51	0,99	100

Из анализа данных таблицы 1 следует, что кислотная активация приводит к полному удалению натрия из глины, уменьшению относительных количеств кальция и магния. Дальнейшее снижение количеств кальция и магния наблюдается при пилларировании цирконием. По данным элементного анализа количество циркония в пилларированном ММ растет от 5,83 до 5,92 и 7,37мас.% с ростом количества циркония в пилларирующем растворе, минимальное количество Са, равное 0,12вес.%, найдено в образце Zr(5,0)CaHMM с максимальным количеством циркония. Введение платины в состав пилларированного цирконием ММ незначительно снижает содержание Zr в катализаторе. Так, в случае Zr CaHMM с содержанием Zr 1,5; 2.5; 5.0 ммоль/г введение 0,35% Pt снижает количество Zr с 5,83% до 5,56%, с 5.92 до 5.16% и с 7,37 до 6,51% для всех трех концентраций циркония соответственно.

Легкая фракция прямогонного бензина (н.к.–70^{0}С) по данным группового хроматографического анализа содержит 31,1масс.% парафинов, 10,4масс.% изопарафинов, 3,2 масс% аро матических соединений, 8,6масс.% нафтенов и 17,1масс.% олефинов.

Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM-катализаторе при различных температурах приводит к существенному изменению состава бензина и повышению октановых чисел (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1 при 250^{0}С количество ароматических соединений и нафтенов растет, а парафинов почти не меняется, количество изопарафинов значительно растет. Такое изменение состава бензина сопровождается ростом октанового числа на 5 единиц по исследовательскому методу. Дальнейшее повышение температуры изомеризации до 300^{0}С повышает количество изопарафинов, ароматических соединений и нафтенов, а количество олефинов в катализате снижается. Максимальное образование изопарафинов наблюдается при температуре 350^{0}С, их содержание составляет 18,3%. Октановое число катализата по исследовательскому методу повышается на 7 пунктов по сравнению с исходной бензиновой фракцией. При 400^{0}С количества олефинов, парафинов снижаются, а изомеров, ароматических соединений и нафтенов растет. О.ч. бензина в этих условиях увеличивается на 9 единиц по сравнению с о.ч. исходного бензина.

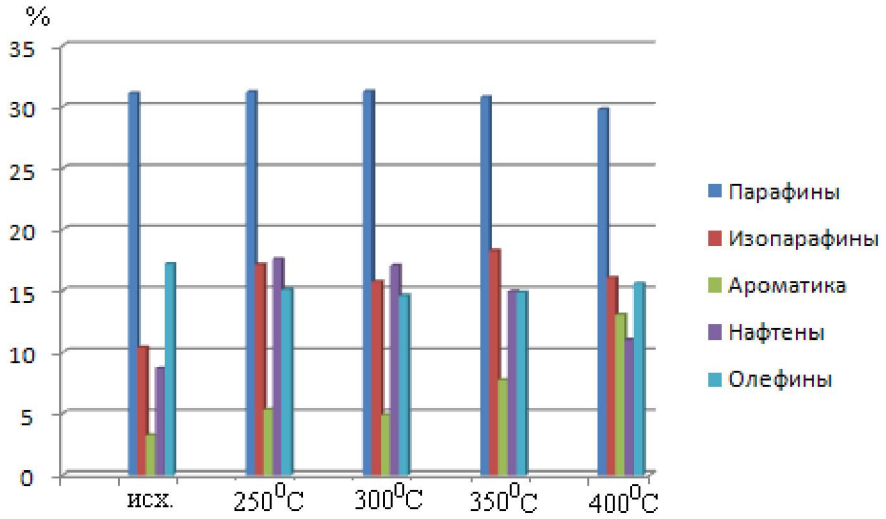

Рисунок 1 - Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

Таким образом, на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM- катализаторе максимальное содержание изомеров найдено при 350°С, по сравнению с исходным прямогонным бензином. Количество изопарафинов растет от 10,4 до 18,3 мас.%. О.ч. изомеризата растет на 7 единицы по исследовательскому методу возможно за счет роста количеств изомеров. Максимальный прирост октанового числа наблюдается при 400°С, оно составляет 9 единиц по сравнению с исходным бензином. В данном случае повышение о.ч. прямогонного бензина происходит в основном за счет увеличения содержания ароматических углеводородов.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr^{4+} до 2,5 ммоль/г глины выход изопарафинов во всем изученном интервале температуре увеличивается по сравнению с результатами на катализаторе с концентрацией пилларирующего агента (Zr^{4+}), равном 1,5ммоль/г.

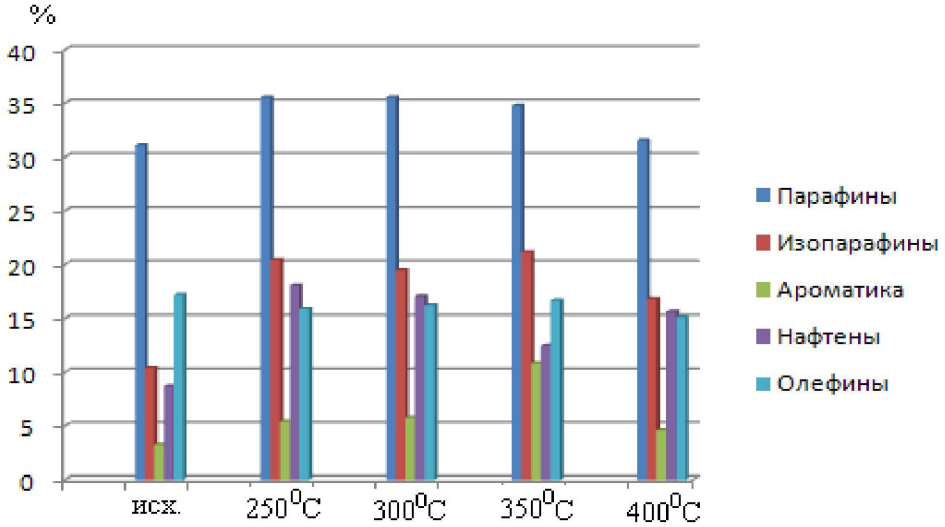

Рисунок 2 – Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

При проведении процесса на этом катализаторе при 250°С наблюдается снижение количеств олефинов при одновременном росте количеств изопарафинов и нафтенов. Прирост октанового числа при этой температуре составляет 9 единиц по исследовательскому методу за счет образующихся изомеров. При 300°С количество изомеров, и нафтенов почти в 2 раза растет по сравнению с