

3. Конов С.В. Гидроизомеризация n-октана на платиносодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах / С.В. Конов, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, О.А. Пономарева, И.И. Иванова // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 83-89.
4. Радченко Е.Д. Разработка новых типов цеолитов и катализаторов на их основе для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Е.Д. Радченко, Л.Д. Коновальчиков, Б.К. Нефедов, Г.Д. Чукин // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 3. – С. 326-338.
5. Angelescu E. Conversion of alkanes into gasoline of ZSM-5 zeolite catalysts // Revue Roumaine de chimie. – 1990. – V. 35. – № 2. – P. 229-237.
6. Bhattacharya D. Aromatization of n-hexane over H-MFI: Influence of promoters and added gases / D. Bhattacharya, S. Sivasanker // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 141. – P. 105-115.
7. Ясьян П. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах / П. Ясьян, А.Г. Колесников, И.С. Крахмалева, Т.Н. Боковикова, М.В. Двадиенко, П.Ф. Овчинников // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 37-39.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК F-ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВ

И.С. Хомяков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия*

В соответствии с принятой правительством РФ Энергетической стратегией России на период до 2020 г. приоритетной задачей нефтеперерабатывающей отрасли является значительное повышение качества нефтепродуктов и доведение его до экологически обоснованных стандартов. За последние годы на большинстве НПЗ достигнуты определенные успехи в увеличении глубины переработки нефти, изменения ассортимента и улучшения качества нефтепродуктов. Производство бензинов является одной из главных задач в нефтеперерабатывающей промышленности, однако в настоящее время большая часть бензинов, выпускаемых отечественными НПЗ, не соответствует европейским стандартам.

Современные процессы нефтехимии и нефтепереработки основываются на каталитических технологиях. Наиболее приоритетным на сегодняшний день является процесс переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые компоненты моторных топлив на высококремнеземных цеолитах типа пентасил. Избирательность действия катализаторов зависит от многих факторов, связанных с их составом, структурой, условиями применения и т.д.

Целью данной работы являлось изучение влияния добавок различных f-элементов на каталитические свойства цеолита. Модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств ВКЦ типа ZSM-5 для изменения его активности и селективности в процессах нефтепереработки. Существует три основных способа введения промотирующей добавки металла в цеолит: пропитка цеолитов растворами солей, механохимическое смешение и внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза за счет частичного изоморфного замещения ионов алюминия в решетке на ионы вводимого в цеолит металла. Полученные по одному из данных способов катализаторы полностью сохраняют структуру цеолита, однако они обладают рядом специфических особенностей, которые будут зависеть от природы модификатора и способа его введения в цеолит. В цеолитном каркасе происходит локальное распределение зарядов. Эти заряды выступают в роли центров, которые способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия [81]. После изоморфного замещения ионов алюминия в цеолите, его активность в процессе конверсии углеводородного сырья обычно падает.

После механического смешения цеолитов с металлами возможно изменение целого ряда физико-химических свойств цеолитов:

- а) уменьшение размера частиц, вызванное увеличением количества атомов, находящихся на поверхности цеолита;
- б) появление дополнительных дефектов верхних слоев кристаллической структуры с переходом их в аморфное состояние с повышенными значениями свободной энергии;
- в) появление «новых» поверхностей из-за скалывания внешних слоев кристаллов, что приводит к образованию свободных радикалов из-за появления нескомпенсированных валентностей [82].

Благодаря этому изменяется реакционная способность цеолитов, модифицированных механическим смешением. Главным образом увеличивается селективность катализатора в образовании аренов из ПБФ. Это связано с уменьшением концентрации сильных брэнстедовских кислотных центров в результате механического смешения [1].

Существуют различные мнения о том, в каком виде находятся введенные в цеолит металлы. Ряд исследователей считает, что после термической обработки прокаленные образцы содержат металлы главным образом в форме оксидов, которые распределяются на верхних поверхностных слоях. Частично эти оксиды могут встраиваться в кристаллическую решетку цеолита [2]. Также может происходить одновременное образование очень малого количества катионов, которые способны занимать тетраэдрические позиции в решетке. Другая группа исследователей [3, 4], наоборот, считает, что металлы встраиваются в основном в каркас цеолита. При этом если количество введенного металла мало (до 1,5 мас. %), то он будет располагаться главным образом на внешней поверхности. По мере увеличения количества вводимого металлического модификатора металл выходит за пределы каркаса, образуя крупные внекаркасные кластеры. Из-за этого часть металла «пропадает», т.к., находясь внутри кластера, металл не проявляет свойства кислотного центра. Можно сделать предположение, что металл в цеолите

может находиться в 3-х основных состояниях [5]. Первое состояние – это изолированные ионы, которые находятся в тетраэдрических позициях внутри каркаса цеолита. Второе состояние – внещелочные катионы или малоядерные комплексы внутри микропор цеолита. Третье состояние – это тонкодисперсная фаза оксида на поверхностных слоях цеолитов. В работе [6] показано, что после воздушной термообработки цеолитных катализаторов, модифицированных наноразмерными порошками металлов, они переходят в различные оксидные формы на поверхности цеолита.

Синтезированные металлосодержащие системы на основе пентасилов проявили универсальные каталитические свойства: варьируя состав и условия проведения превращения *n*-гексана, можно получать либо высокооктановое моторное топливо, либо концентрат ароматических углеводородов с преобладанием фракции БТК (бензол, толуол, ксилолы).

Авторы работ [5] с помощью квантово-механических расчетов также показали, что введение частиц различных металлов в натриевую и водородную формы цеолитов типа MFI приводит к формированию центров различной природы.

Авторами работы [7] исследована каталитическая активность металлосодержащих цеолитов типа MFI, модифицированных наноразмерными порошками различных металлов в количестве 1,5 мас. %, в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти. Установлено, что введение наночастиц металлов в цеолит повышает активность катализаторов

Представляет интерес использование катализаторов с комбинированной микро-мезопористой структурой, которые сочетают преимущества цеолитных материалов (высокая кислотность, устойчивость к термопаровой обработке) и мезопористых молекулярных сит, имеющих крупные поры, наличие которых открывает путь к превращению крупных органических молекул и облегчает транспорт исходных реагентов и продуктов реакции. В работе [8] была изучена реакция гидроизомеризации *n*-октана на микро-мезопористых катализаторах. Оптимальные каталитические свойства проявил катализатор, полученный рекристаллизацией цеолита BEA с Si/Al=25-31, с содержанием микропор 35%.

Модифицирование цеолитов катионами поливалентных металлов приводит к повышению гидрокрекирующей активности получаемого катализатора. Таким образом на основе модифицированных пентасилов возможно создание бифункциональных катализаторов, которые будут эффективны для проведения в одну стадию таких процессов как гидродепарафинизация и гидроочистка прямогонных бензиновых фракций.

Использование в качестве модификаторов редкоземельных металлов также приводит к увеличению глубины превращения *n*-алканов в изо-алканы и арены. В работе [9] модифицирование катализатора ЦВК-ТМ-1327 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=54) 0,2 % La приводит как к увеличению выхода катализата с 64,4 до 70,2 %, так и октанового числа с 40 до 50 пунктов в процессе конверсии *n*-гептана. Добавление 0,2 % La, Ce, Sm или Nd к цеолиту H/ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=35) увеличивает октановое число получаемого бензина с 69 до 80-82 пунктов по моторному методу. Также важно отметить, что добавление редкоземельных металлов приводит к снижению коксообразования.

Для снижения стоимости катализаторов на основе пентасила предложено использовать композитный катализатор, включающий в свой состав кроме синтетического также доступный природный цеолит, предварительно обработанный. В работе показана высокая активность катализаторов, приготовленных на основе предварительно обработанной и модифицированной шунгитовой породы, в реакции изомеризации *n*-гексана и узких углеводородных фракций.

Таким образом, из приведенных литературных данных видно, что к проблеме производства ценных органических продуктов с использованием каталитических систем на основе цеолитов проявляется большой интерес, следовательно, эта тема является актуальной. В зависимости от типа вводимого модификатора возможно смещение направления процесса в сторону получения аренов, изо-парафинов, нафтенов или олефинов.

#### Литература

1. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. – Новосибирск: Наука. – 1982. – 272 с.
2. Ходаков Г.С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел // Успехи химии – 1963. – Т.32. – № 7. – С.860–880.
3. Jong S.J. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites / S.J. Jong, S. Cheng // Applied Catalysis A. General. – 1995. – V. 126. – №1. – P. 51-66
4. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир. – 1985. – 420 с.
5. Gun L. Zeolite (Na) modified by nano-Fe particles adsorbing phosphate in rainwater runoff / L. Gun, J. Zuo, B. Xie, P. Li, X. Huang // Journal of Environmental science. – V. 24. – Is. 11. – P. 1929-1933.
6. Князева Е.Е. Активные центры поверхности и каталитические свойства Fe-содержащих пентасилов / Е.Е. Князева, Г.М. Тельбиз, Н.Ф. Мегедь, Т.В. Лимонова // Химия и технология топлива и масел. – 1992. – № 3. – С.15-17
7. Mikhailov M.N. The state and reactivity of Pt6 particles in ZSM-5 zeolite / M.N. Mikhailov, L.M. Kustov, V.B. Kazansky // Catalysis Letters. – 2008. – V. 120. – № 1-2. – P. 8-13.
8. Borges P. Activity-acidity relationship for alkane cracking over zeolites: *n*-hexane cracking over HZSM-5 / Borges P., Ramos Pinto R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Védrine J.C., Derouane E.G., Ramôa Ribeiro F. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 229. – № 1-2. – P.127-135.
9. Филоненко С.Ю. Каталитические превращения модельных углеводородов на цеолитах / С.Ю. Филоненко, И.С. Завалинская // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. – 2007. – № 5. – С. 3-5.