

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОКСОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ СИСТЕМЫ Sn-Bi-O, В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ**

О. А. Костырева¹, Нажису²

Научные руководители, доцент Л. А. Егорова, профессор В.И. Ерофеев

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Получение высокооктановых бензинов относится к числу наиболее крупнотоннажных промышленных процессов и одной из актуальных проблем является получение высокооктановых бензинов класса «Евро-4, 5 и 6», которые характеризуются низким содержанием бензола, общей серы и суммарное содержание аренов не должно превышать 30-35 мас. %. Наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов с низким содержанием бензола, серы и ароматических углеводородов могут быть модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [1-13].

В настоящей работе представлены результаты термогравиметрических исследований закоксованных цеолитных катализаторов 1–5 % (Sn-Bi-O)/H-ЦКЕ-Г в процессе превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнеземных цеолитов (H-ЦКЕ-Г) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175–180 eC в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. Модифицирование проводили методом пропитки высококремнистого цеолита солянокислым раствором солей системы Sn-Bi-O в определенном соотношении. Физико-химические свойства синтезированных и закоксованных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MFI(ZSM-5). Исследования по превращению ПБ проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350–425 °C, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения ПБ проводили газохроматографическим методом. В жидких продуктах преобладают арены C₆–C₉ (в основном толуол и ксилолы). Выход нафтеновых, n-, изо-парафиновых углеводородов C₅₊ с ростом температуры реакции снижается. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны.

Оценку зауглероживания отработанных цеолитных катализаторов, модифицированных смешанными оксидами олова и висмута, проводили по результатам термического анализа. Анализ образцов осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин. Для оценки влияния концентрации модифицирующей добавки на зауглероживание термический анализ проводили на трех образцах: 1 – 5 % (Zn-BiO)/95 % H-ЦКЕ-Г, 2 – 3 % (Zn-BiO)/97 % H-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % (Zn-BiO)/99 % H-ЦКЕ-Г.

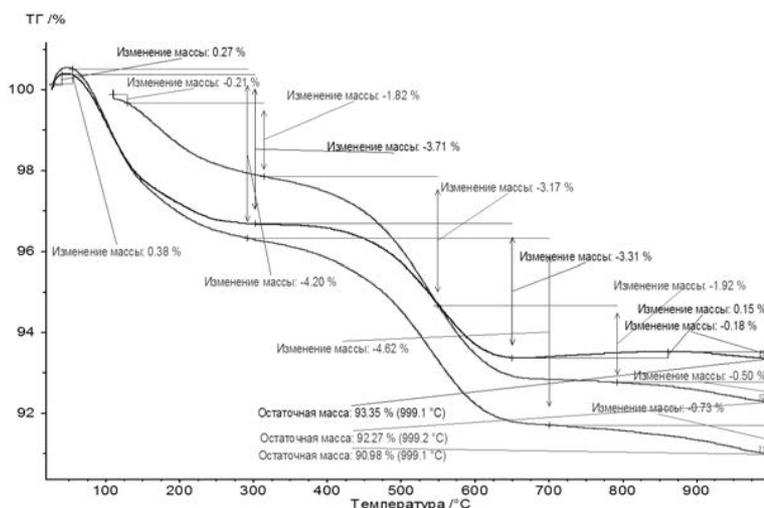


Рисунок 1 – Температурное изменение массы образцов: 1 – 5 % (Zn-BiO)/95 % H-ЦКЕ-Г, 2 – 3 % (Zn-BiO)/97 % H-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % (Zn-BiO)/99 % H-ЦКЕ-Г

Для всех трех образцов модифицированного цеолитного катализатора в исследуемом интервале температур 50 °C - 1000°C наблюдается уменьшение массы (рис.1). Процесс условно можно разделить на три температурные зоны (Рис.2). В низкотемпературной области наблюдаемая потеря массы, очевидно, связана с процессами десорбции воды и дегазацией из пор катализатора слабо связанных веществ – участников каталитического процесса (углеводородов). Уменьшение массы сопровождается характерным для этих процессов эндо эффектом

на термоаналитической кривой. Наибольшее количество десорбированных веществ - 4,2% мас. наблюдается у образца №1, содержащего 5% масс. Sn-Bi-O

(Таблица 1)

Таблица 1 – Изменение массы образцов от содержания модификатора

№ образца	Содержание модификатора (Sn-Bi-O),%	Изменение массы, Δm , %		
		$\Delta T=100-300^{\circ}\text{C}$	$\Delta T=300-700^{\circ}\text{C}$	$\Delta T=700-1000^{\circ}\text{C}$
[1]	5	-4,20	-4,62	-0,73
[2]	3	-1,82	-3,17	-2,42
[3]	1	-3,71	-3,31	-0,33

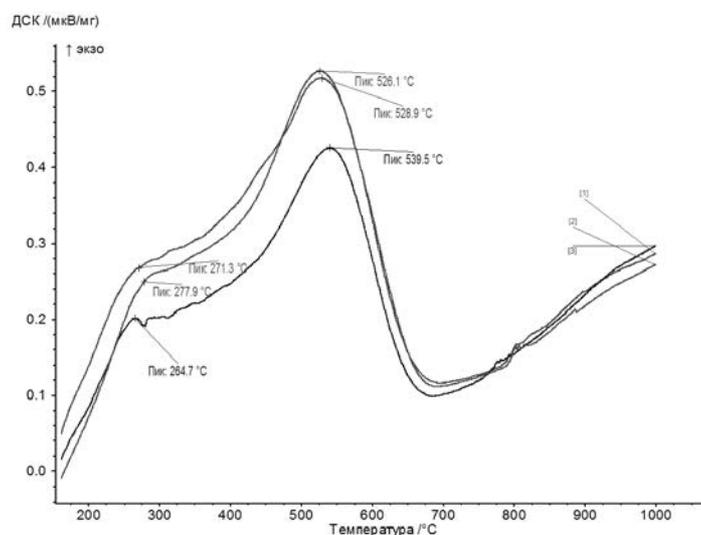


Рисунок 2 – Термоаналитическая кривая образцов: 1 – 5 % (Zn-BiO)/95 % H-ЦКЕ-Г, 2 – 3 % (Zn-BiO)/97 % H-ЦКЕ-Г, 3 – 1 % (Zn-BiO)/99 % H-ЦКЕ-Г

В области температур 300 – 700⁰С проходит выгорание углерода, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов, сопровождающееся экзотермическим эффектом на ДСК-кривой. (рис.2). Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы H-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % (Sn-Bi-O). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 200-400 °С и 400-650 °С.

Литература

1. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
2. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
3. Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Antonova N.V., Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.
4. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Серeda Н.И., Полягалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
5. Ryabov Yu.V., Erofeev V.I. Carbonization of high-silica Zeolites during the conversion of methanol to hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin. – 1986. – V. 35. – N 9. – P. 1785 – 1789.
6. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V.44. – N 6. – P. 409 – 414.
7. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.