

УДК 665.656.2 : 542.973

КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, НАНЕСЕННОГО НА $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2014 г. **М.Д. Смоликов**^{1,2},
Л.И. Бикметова¹,
Д.И. Кирьянов¹,
Е.В. Затолокина¹,
К.В. Казанцев¹,
И.В. Муромцев¹,
А.С. Белый^{1,2}

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

² Омский государственный технический университет

Введение

Изомеризация легких бензиновых фракций является важным процессом современной нефтепереработки, позволяющим получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, не содержащих ароматические углеводороды, что особенно актуально в связи с введением в России более жестких требований к качеству моторных топлив [1]. Решение проблемы получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов состоит в вовлечении в их состав изопарафинов — продуктов процессов алкилирования изобутана олефинами и изомеризации $\text{C}_5\text{—C}_6$ парафинов.

В промышленности реализовано несколько типов технологий изомеризации *n*-парафинов, которые основаны на применении различных катализаторов, способных проводить процесс изомеризации при низких, средних и высоких температурах [2]. Наиболее активные катализаторы изомеризации $\text{C}_5\text{—C}_6$ парафинов в области низких температур представлены хлорированным оксидом алюминия с нанесенной в количестве 0,2—0,4 мас.% платиной [3]. Эти катализаторы очень чувствительны к примесям серы, воды, кислородсодержащих и азотистых соединений. Такие катализаторы, как правило, не подвергаются регенерации.

К катализаторам среднетемпературной изомеризации относятся системы на основе цеолитов типа морденит, также содержащие Pt (Pd), способные осуществлять изомеризацию при 250—300 °С [4]. Среднетемпературные цеолитные катализаторы в существенной степени свобод-

ны от недостатков алюмохлоридных катализаторов: они не требуют глубокой осушки и очистки сырья, достаточно просто регенерируются непосредственно в реакторах. Недостаток металлосодержащих цеолитных катализаторов заключается в их относительно невысокой кислотности. Наибольший выход изомеров на них достигается в области повышенных температур, термодинамически неблагоприятных для образования изомеров.

Малоактивные высокотемпературные катализаторы изомеризации представлены главным образом фторированным оксидом алюминия с добавками Pt [3]. В настоящее время эти катализаторы используются на нескольких установках, но не являются перспективными.

В последние годы в промышленности активно строятся установки изомеризации с применением нового типа катализаторов — на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ) [5, 6]. Катализаторы на основе SZ сочетают в себе высокую активность, устойчивость к ядам, работают в благоприятном интервале температур, 140—220 °С, и содержат, мас. %: 75—80 оксида циркония, 6—14 сульфат-ионов, 5—15 оксида алюминия в качестве связующего и 0,2—0,4 платины, активного металла.

Технология приготовления массивных катализаторов на основе SZ сложна, а используемые реагенты имеют высокую стоимость. На сегодняшний день актуальной задачей является создание новых эффективных катализаторов изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония.

Одним из приемов увеличения активности катализаторов является переход от массивных SZ-систем к нанесенным катализаторам SZ/носитель. Закрепление активного компонента на различных носителях приводит к изменению его свойств, как физико-химических, так и каталитических. Так, нанесение SZ на носители SiO₂ и Al₂O₃ способствует увеличению удельной площади поверхности SZ и числа активных центров [7]. Использование в качестве подложки SiO₂ и Al₂O₃ приводит к стабилизации тетрагональной фазы ZrO₂, которая активна в реакции изомеризации парафинов [8]. Взаимодействие между ZrO₂ и носителем ограничивает агрегацию частиц ZrO₂ и тем самым препятствует трансформации тетрагональной фазы в моноклинную. При нанесении изменяются и кислотно-основные свойства оксида циркония [9]. Свойства нанесенных SZ систем зависят от метода приготовления катализаторов [7–12]. Исследованию нанесенных SZ катализаторов посвящено значительно меньше работ, чем массивным системам. Вероятно, это объясняется тем, что в настоящее время по уровню достигнутой каталитической активности нанесенные катализаторы уступают массивным системам.

Данная работа посвящена приготовлению и исследованию SZ-катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃. Образцы катализаторов получены методом термолитиза соли сульфата циркония, предшественника активного компонента, в порах носителя. Изучены морфология, фазовый состав и каталитические свойства приготовленных образцов.

Экспериментальная часть

В качестве носителей для приготовления SZ-катализаторов использовали оксиды и гидроксиды алюминия фирмы Sasol Germany GmbH, полученные по алколятной технологии. Перед синтезом катализаторов носители прокаливали при 750 °С для стабилизации поровой структуры. Нанесение циркония осуществляли двукратной пропиткой из водного раствора соли Zr(SO₄)₂ с концентрацией циркония 160–220 мг/мл. После каждой пропитки образцы сушили при 120 °С и прокаливали в муфеле при 750 °С. Платину наносили из расчета 0,3 мас.% пропиткой по влагоемкости полученной системы SZ/Al₂O₃ раствором H₂PtCl₆. После этого образцы сушили при 120 °С и прокаливали в токе осушенного воздуха при 450 °С.

В процессе приготовления катализаторов использовали чистый γ -Al₂O₃ и оксиды алюминия с добавками олова. Олово добавляли в оксид алюминия (образ-

Таблица 1
Содержание активных веществ в нанесенных катализаторах Pt/SZ/Al₂O₃

Образец	Содержание активных веществ, мас.%			
	Pt	ZrO ₂	SO ₄	Sn
A-1	0,25	21,0	8,2	–
A-2	0,25	18,9	7,4	0,15
B-1	0,27	22,2	14,1	–
B-2	0,27	19,1	9,6	0,35
B-1	0,29	23,7	9,6	–
B-2	0,29	23,8	7,8	0,15

цы A-2, табл. 1) либо в гидроксид алюминия (образцы B-2, B-2, табл. 1). Образцы B-1 и B-1 приготовлены из гидроксидов алюминия, отличающихся параметрами пористой структуры: размером частиц, удельной площадью поверхности.

Содержание Pt, ZrO₂ и SO₄²⁻ определяли как в работе [13]. Параметры пористой структуры образцов измеряли на приборе Sorptomatic-1900. При расчете удельной площади поверхности значение молекулярной посадочной площадки азота в заполненном монослое принимали равным 0,162 нм². Суммарный или адсорбционный объем пор определяли по величине адсорбции азота при 77 К, и $P/P_s = 0,996$. Мольный объем жидкого азота при температуре опыта принимали 34,68 см³/моль.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре «ДРОН-3» в параллельном CuK α -излучении в интервале углов 2 θ от 10 до 80°. Шаг сканирования 0,05°, время интегрирования сигнала 5 с/шаг.

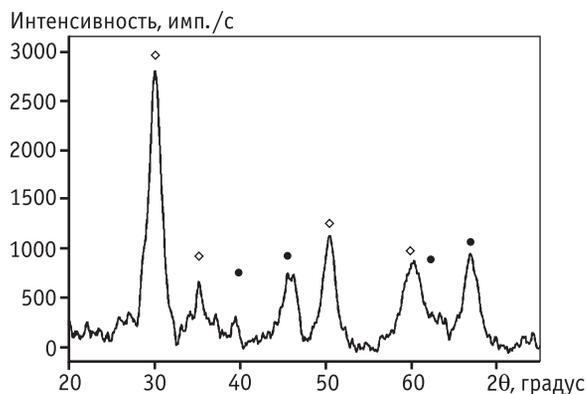
Каталитические исследования проводили на точной установке с изотермическим трубчатым реактором со стационарным слоем катализатора, с расположенным по оси реактора термпарным карманом. Загрузка катализатора в реактор — 2 см³ фракции 0,25–0,75 мм. Активацию нанесенных катализаторов проводили непосредственно в каталитической установке в токе очищенного водорода в течение 2 ч при температуре 270 °С. Каталитическую реакцию изомеризации *n*-гексана (*n*-C₆) проводили в интервале температур 140–260 °С при давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья (ОСПС) 1,0–2,0 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂/*n*-C₆, равном 3/1. Сырье — *n*-гексан марки ХЧ, осушенный на цеолите NaX, подавали насосом-дозатором в тройник смешения с водородом и затем в реактор. Продукты реакции анализировали online с помощью хроматографа «Цвет-800» на капиллярной колонке Petrocol DH 50.2.

Обсуждение результатов

Исследование образцов

Результаты химического анализа образцов приведены в табл. 1. Из них следует, что катализаторы содержат, мас. %: 21–24 диоксида циркония, 7–14 сульфат-ионов, а также платину в количестве 0,25–0,27 и добавки олова в количестве 0,15–0,20. Оставшаяся часть (около 70 мас. %) приходится на носитель оксид алюминия. Таким образом, содержание активных веществ, составляющих основу катализатора, а именно диоксида циркония и сульфат-ионов в нанесенных катализаторах составляет 30–35 мас. %.

В табл. 2 приведены текстурные характеристики носителей и приготовленных катализаторов. Из них видно, что пропитка носителей раствором $Zr(SO_4)_2$ приводит к заполнению пористого пространства носителей и, соответственно, уменьшению удельной площади поверхности (на 30–45 %) и объема пор (на 40–50 %) по сравнению с исходным носителем. При этом эффективный размер пор практически не изменился. Это свидетельствует о локализации активной фазы в объеме пор преобладающего размера и может указывать на мономодальное распределение дисперсных частиц сульфатированного диоксида циркония.



Дифрактограмма нанесенного катализатора Pt/SZ/Al₂O₃ (образец Б-1). Пики, соответствующие фазам: \diamond – t-ZrO₂, \bullet – γ -Al₂O₃

Таблица 2

Параметры пористой структуры носителей γ -Al₂O₃ и нанесенных катализаторов Pt/SZ/Al₂O₃

Индекс	$S_{уд.}, м^2/г$		$V_{пор}, см^3/г$		$D_{эф.}, нм$	
	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
А-1	218	164	0,61	0,35	10,8	10,0
А-2	218	119	0,60	0,36	10,5	9,8
Б-1	212	127	0,57	0,33	10,8	10,3
Б-2	222	152	0,57	–	10,2	–
В-1	196	110	0,52	0,26	10,6	9,6
В-2	218	132	0,58	0,33	10,6	9,9

Таблица 3

Фазовый состав и размер кристаллитов в образцах Pt/SZ/Al₂O₃ катализаторов

Образец	Фаза	Размер кристаллитов, нм
Б-1	γ -Al ₂ O ₃	5,8
	t-ZrO ₂	5,3
В-1	γ -Al ₂ O ₃	5,0
	t-ZrO ₂	6,5
В-2	γ -Al ₂ O ₃	5,3
	t-ZrO ₂	5,7

Рентгенографическое исследование образцов нанесенных катализаторов Pt/SZ/Al₂O₃ показало присутствие тетрагональной фазы диоксида циркония (см. рисунок). Неактивная моноклинная фаза в нанесенных катализаторах не обнаружена. Результаты измерения размера ОКР тетрагональной фазы ZrO₂ в плоскости отражения (101) при угле $2\theta = 29,8$ показаны в табл. 3. Размер частиц диоксида циркония для всех образцов укладывается в достаточно узкий диапазон, 5,3–6,5 нм, что свидетельствует в пользу мономодального размера частиц в пористой матрице оксида алюминия.

Каталитические свойства в изомеризации *n*-гексана

Результаты каталитических испытаний приготовленных образцов катализаторов в изомеризации *n*-гексана представлены в табл. 4–6.

Для катализатора А-1, приготовленного на оксиде алюминия без добавки олова, показатели изомеризации (см. табл. 4) с повышением температуры реакции от 140 до 160 °С улучшаются и достигают наибольших для этого катализатора значений: выход жидких C₅₊-продуктов составляет 98,2 мас. %, выход суммы разветвленных изомеров гексана (2,2-ДМБ + 2,3-ДМБ) достигает 30,3 мас. % при глубине изомеризации 31 % (доля диметилбутанов в сумме гексанов). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению селективности изомеризации до 70–80 %, выход жидких продуктов

Таблица 4

Показатели реакции изомеризации *n*-гексана на катализаторах Pt/SZ/Al₂O₃. Влияние добавок олова в γ -Al₂O₃

Катализатор	<i>t</i> , °C	Конверсия <i>n</i> -C ₆ , %	Селективность изомеризации, %	Выход, мас. %					Глубина изомеризации*, %
				Стабильный катализат C ₅₊	Изомеры гексана	2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	Продукты крекинга (углеводороды C ₁ -C ₄)	
A-1	140	82,5	94,1	96,2	77,6	19,5	7,7	3,8	28
	160	85,1	97,2	98,2	82,7	22,5	7,8	1,8	31
	180	84,7	95,5	97,2	80,9	18,3	7,7	2,8	27
	200	84,9	83,8	89,4	71,2	17,6	6,4	10,6	28
	220	90,4	71,3	81,2	64,5	14,1	5,6	18,8	27
A-2	140	76,8	93,4	96,3	71,7	20,5	6,8	3,7	29
	160	79,3	94,6	96,8	75,0	21,4	7,4	3,2	30
	180	80,7	92,3	95,1	74,5	18,4	8,1	4,9	28
	200	83,2	88,2	91,9	73,3	17,1	8,2	8,0	28
	220	86,0	75,4	83,8	64,8	13,9	6,3	16,1	26

* Глубина изомеризации – доля диметилбутанов в сумме гексанов.
Примечание. Условия реакции: ОСПС = 1 ч⁻¹, P = 1,5 МПа, H₂/*n*-C₆ = 3 моль/моль.

Таблица 5

Показатели реакции изомеризации *n*-гексана на образцах катализатора Pt/SZ/Al₂O₃. Влияние добавок олова в Al(OH)₃

Катализатор	<i>t</i> , °C	Конверсия <i>n</i> -C ₆ , %	Селективность изомеризации, %	Выход, мас. %					Глубина изомеризации*, %
				Стабильный катализат C ₅₊	Изомеры гексана	2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	Продукты крекинга (углеводороды C ₁ -C ₄)	
Б-1 Sn-0	140	65,1	95,7	97,8	62,3	13,2	6,2	2,2	20
	160	70,1	98,0	98,4	98,7	14,5	7,3	1,1	22
	180	71,7	96,8	98,2	69,3	13,7	7,8	1,9	22
	200	70,5	94,5	96,8	66,6	13,1	7,4	3,2	21
	220	69,3	88,9	93,8	61,6	11,3	6,5	6,2	19
Б-2 Sn-0,35	140	87,1	94,4	96,2	82,2	23,6	7,9	3,8	33
	160	87,3	97,3	98,2	84,9	26,2	7,8	1,8	35
	180	89,2	95,7	97,1	85,3	22,2	7,9	2,9	31
	200	86,3	86,4	91,3	74,5	19,7	6,4	8,8	30
	220	86,0	72,1	82,3	61,9	15,6	5,3	17,7	27
Б-2 Sn-0,15	160	87,9	94,3	96,3	82,9	30,0	6,9	3,7	39
	180	86,3	91,5	94,6	79,0	24,0	6,9	5,4	33
	200	86,6	81,9	88,6	70,9	20,1	6,0	11,4	31
	220	88,7	67,0	78,0	59,4	18,2	4,8	22,1	33

* Глубина изомеризации – доля диметилбутанов в сумме гексанов.
Примечание. Условия реакции: ОСПС = 1 ч⁻¹, P = 1,5 МПа, H₂/*n*-C₆ = 3 моль/моль.

уменьшается за счет развития реакций крекинга. Об этом свидетельствует увеличение выхода продуктов расщепления C₁–C₄ до 10,6–18,8 мас. %.

Добавление олова непосредственно в прокаленный готовый оксид алюминия привело к ухудшению показателей изомеризации *n*-гексана (образец А-2, табл. 4). При температуре 160 °C выход C₅₊-продуктов уменьшился до 96,8 мас. %, а выход суммы разветвленных изомеров гексана — до 28,8 мас. % при глубине изомеризации 30 %.

В табл. 5 приведены показатели изомеризации на образцах, приготовленных с использованием порошкового гидроксида алюминия. Для образцов Б-1 и Б-2 температурная зависимость показателей изомеризации аналогична установленной для катализаторов А-1 и А-2, а именно: максимальные показатели наблюдаются при температуре 160 °C, дальнейшее увеличение температуры приводит к ухудшению селективности вследствие развития крекинга и, соответственно, к снижению выходов жидких C₅₊-продуктов, выходов суммы

Таблица 6

Влияние объемной скорости подачи сырья (ОСПС) на показатели изомеризации *n*-гексана на катализаторе В-2

ОСПС, ч ⁻¹	Выход, мас. %			Глубина изомеризации*, %
	Стабильный катализат C ₅₊	Изомеры гексана	Сумма диметилбутанов	
1	96,3	82,9	36,9	39
2	97,6	83,6	34,4	36

* Глубина изомеризации – доля диметилбутанов в сумме гексанов.
Примечание. Условия реакции: $t = 160$ °С, $P = 1,5$ МПа, $H_2/n-C_6 = 3$ моль/моль.

разветвленных изомеров 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ и глубины изомеризации.

Введение в состав гидроксида алюминия олова (образцы Б-2, В-2, табл. 5) существенно увеличивает эффективность катализаторов изомеризации гексана. Для образцов Б-2 и В-2 лучшие показатели приходятся также на температурный интервал 140–160 °С. Как видно из табл. 5, для образцов Б-2 и В-2 выход целевого продукта C₅₊ составляет 96,3–98,2 %, а выход суммы 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ 34,0–36,9 %. Содержание разветвленных изомеров гексана в сумме гексанов, характеризующее глубину изомеризации (октановое число продуктов), достигает 35–39 %.

Как правило, промышленная эксплуатация катализаторов изомеризации осуществляется при объемной скорости подачи сырья в диапазоне 1–2 ч⁻¹. Поэтому было интересно проследить влияние объемной скорости на реакцию изомеризации изученных Pt/SZ/Al₂O₃ катализаторов. При увеличении ОСПС от 1 до 2 ч⁻¹ (см. табл. 6) селективность реакций в направлении изомеризации возрастает. Этим объясняется увеличение основного показателя — выход жидкого изомеризата достигает 97,6 %. При этом выход суммы разветвленных изомеров, а также глубина изомеризации сохраняются на высоком уровне. Полученные показатели сопоставимы с показателями изомеризации для промышленных катализаторов, приведенных в работе [14].

Заключение

Показано, что нанесенные Pt/SZ/Al₂O₃ катализаторы активны в реакции изомеризации *n*-гексана в термодинамически благоприятном температурном диапазоне 140–220 °С. Выход жидких C₅₊-продуктов составляет 96–98 %. Выход высокооктановых изомеров (сумма 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана) составляет 34–37 % при глубине изомеризации 35–39 %.

Преимущество разработанных нанесенных Pt/SZ/Al₂O₃ катализаторов заключается в снижении содержания дорогостоящих компонентов, необходимых для приготовления катализаторов изомеризации, в 2–2,5 раза по сравнению с массивными катализаторами, не уступая им по технологическим показателям процесса и качеству получаемых продуктов.

Кроме того, приготовление нанесенных Pt/SZ-катализаторов для активации и образования активной тетрагональной фазы диоксида циркония предусматривает стадию термолита исходной соли сульфата циркония в порах носителя. Из технологической цепочки могут быть исключены стадии растворения, переосаждения, отмывки и другие, сложные в технологическом отношении, стадии, что существенно упростит освоение промышленной технологии приготовления нанесенных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.

Работа выполнена с использованием приборов Омского регионального ЦКП ОНЦ СО РАН.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».
2. *Боруцкий П.Н., Подклетова Н.М.* // Катализ в промышленности. 2002. № 2. С. 86–88.
3. *Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф.* // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 14.
4. *Покровский С.* // Нефтегазовая вертикаль. 2002. № 7. С. 68–71.
5. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л.* // Химическая технология. 2005. № 2. С. 7–14.
6. Пат. 2171713 РФ / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова. Оpubл. 2001.
7. *Huang Y.-Y., Zhao B.-Y., Xie Y.-C.* // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 173. P. 27.
8. *Lei T., Xu J.S., Tang Y., Hua W.M., Gao Z.* // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 192. P. 181.
9. *Yamaguchi T., Morita T., Salama T.M., Tanabe K.* // Catalysis Letters. 1990. Vol. 4. P. 1.
10. *Huang Y.-Y., Zhao B.-Y., Xie Y.-C.* // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 173. P. 27.
11. *Grau J.M., Vera C.R., Parera J.M.* // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 172. P. 311–326.
12. *Benitez V.M., Vera C.R., Pieck C.L., Lacamoire F.G., Yori J.C., Grau J.M., Parera J.M.* // Catalysis Today. 2005. Vol. 107–108. P. 651–656.
13. *Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Дроздов В.А., Шилова А.В., Паукштис В.А., Смоликов М.Д., Бельый А.С.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 47–53.
14. Катализаторы изомеризации нефтегазовых фракций // <http://www.nefthim.ru/>