

УДК 541.128.66.096.3:661.183.6

DOI: 10.15372/KhUR2022372

EDN: WKLFTA

## Влияние модифицирования на каталитические свойства и стабильность работы катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата

С. Э. МАМЕДОВ<sup>1</sup>, С. М. ШИРИНОВА<sup>2</sup>, Н. Ф. АХМЕДОВА<sup>1</sup>, Э. С. МАМЕДОВ<sup>3</sup>, Э. И. АХМЕДОВ<sup>1</sup>, Т. А. АЛИЕВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Бакинский государственный университет,  
Баку (Азербайджан)

E-mail: n\_akhmed@mail.ru

<sup>2</sup>Нахичеванский государственный университет,  
Нахичевань (Азербайджан)

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Бакинский филиал,  
Баку (Азербайджан)

(Поступила 27.04.21; после доработки 29.05.21)

### Аннотация

В проточной установке при атмосферном давлении в отсутствие водорода в интервале температур 350–430 °С изучены каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5, модифицированных медью, цирконием и бором, в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата. На немодифицированном цеолите HZSM-5 в основном протекают крекинг и ароматизация углеводородов, при увеличении температуры реакции с 350 до 430 °С растет содержание ароматических углеводородов (с 10.8 до 16.9 мас. %) и снижается выход жидких углеводородов (с 68.6 до 60.8 мас. %). Модифицирование цеолита HZSM-5 медью значительно изменяет содержание высокооктановых компонентов в катализате. Увеличение концентрации меди в HZSM-5 до 2.0 мас. % приводит к возрастанию изомеризирующей и ароматизирующей способности катализатора. При оптимальной температуре (380 °С) содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов в катализате повышается до 36.8 и 24.6 мас. % соответственно. Увеличение концентрации меди в HZSM-5 до 3.0 мас. % способствует возрастанию ароматизирующей способности катализатора. Модифицирование катализатора 2 % Cu/HZSM-5 бором в количестве 0.5–1.0 мас. % слабо влияет на его изомеризирующие и ароматизирующие свойства, но существенно повышает выход жидких продуктов.

Установлено, что модифицирование катализатора 2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5 цирконием в количестве 0.5–1.5 мас. % существенно увеличивает содержание изопарафиновых углеводородов в катализате (42.1–43.5 мас. %). Наиболее высокую активность проявляет биметаллический катализатор состава 1.0 % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5, который позволяет получать бензиновую фракцию с октановым числом 88–94 по исследовательскому методу. Добавка бора в количестве 1.0 мас. % с последующим введением циркония и меди позволяет повысить продолжительность работы катализатора до 200 ч. По содержанию изопарафиновых и ароматических углеводородов и бензолу бензиновая фракция соответствует классу Евро-4 и Евро-5. Показана возможность облагораживания низкооктановых прямогонных бензиновых фракций в присутствии биметаллического катализатора в нестандартных условиях без подачи водорода в реакционную зону при атмосферном давлении.

**Ключевые слова:** прямогонная бензиновая фракция, цеолит ZSM-5, октановое число, модифицирование, цирконий, медь, бор

**ВВЕДЕНИЕ**

Одна из важных задач нефтеперерабатывающей промышленности заключается в переходе на выпуск высоколиквидных моторных топлив класса Евро-4 и Евро-5. В связи с этим возникла необходимость в модернизации устаревших технологий по улучшению качества моторных топлив по таким показателям товарных автомобильных бензинов, как содержание бензола (не более 1–2 %), суммарное содержание ароматических углеводородов (не более 35 %) и серы (не более 0.001–0.005 %).

Переработку прямогонных бензиновых фракций в высокооктановые компоненты моторных топлив осуществляют каталитическим путем с использованием бифункциональных катализаторов [1, 2]. Каталитический риформинг является основным процессом нефтепереработки, позволяющим получить высокооктановые компоненты моторных топлив [3, 4]. Однако данный процесс обладает рядом недостатков: использование дорогостоящих компонентов в составе катализаторов и их невысокая термическая стабильность, необходимость проведения сложной регенерации, протекание процесса под давлением водорода, значительные энергетические затраты. Все это обуславливает поиск и разработку более дешевых и высокоэффективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, а также принципиально новых условий проведения риформинга.

Для получения высокооктановых моторных топлив Евро-4 и Евро-5 перспективно облагораживание низкокачественных прямогонных бензиновых фракций при отсутствии водорода на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5, которые проявляют высокую активность в реакциях изомеризации, дегидрирования, крекинга и дегидроциклизации различных классов углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций [5–9]. Активность и стабильность работы катализаторов на основе цеолита ZSM-5 существенно зависит от способа введения, концентрации и природы модификаторов [9–12].

Цель настоящего исследования – подбор к цеолитным катализаторам модификаторов, способствующих увеличению их активности и стабильности работы в процессе получения высокооктановых бензинов класса Евро-4 и Евро-5 из прямогонных бензинов газового конденсата.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходного выбран цеолит ZSM-5, молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 58$ . H-форму цеолита получали по методике, описанной в [7].

Все приготовленные образцы содержали 25 мас. % связующего –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После грануляции катализатор сушили (120 °С, 4 ч) и прокачивали (550 °С, 4 ч).

*Методики синтеза катализаторов*

Процесс приготовления пропиточных образцов катализатора состоял из следующих стадий: декатионирования, последовательной пропитки декатионированного цеолита растворами ортоборной кислоты, ацетата меди и оксихлорида циркония, грануляции со связующим (оксид алюминия), сушки и прокачивания [6, 7]. Количество введенных в цеолит модификаторов составляло, мас. %: Cu 1.0–3.0, Zr 0.5–1.5, В 0.5–1.0. Перед опытами образцы активировали 2 ч в токе воздуха при 500 °С, затем проводили восстановление водородом при 380 °С в течение 2 ч.

*Методики исследования каталитических свойств*

Превращение прямогонной бензиновой фракции проводили на модифицированных цеолитных катализаторах на проточной установке с кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора (загрузка катализатора 10 см<sup>3</sup>) в интервале температур 380–430 °С при объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, атмосферном давлении, без подачи водорода в реакционную зону.

В качестве исходного сырья использовали стабильный газоконденсат следующего углеводородного состава, мас. %: n-парафины – 33.7; изопарафины – 30.8; нафтены – 30.4; ароматические углеводороды (УВ) – 5.1. Октановое число по исследовательскому методу (ИМ) – 59.7.

Количественный анализ газообразных, жидких продуктов процесса превращения прямогонных бензинов проводили газохроматографическим методом на аппаратно-программном комплексе на базе хроматографа Autosystem XL (Perkin Elmer, США) на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 мм × 0.25 мм × 0.25 мкм) с нанесенной жидкой фазой ZB-1. Октановые числа (по ИМ) определяли расчетным методом на основании результатов газохроматографического анализа углеводородного состава исходного сырья и жидких продуктов превращения

прямогонных бензинов на исследуемых катализаторах с помощью программы обработки Auto-system XL Analytucs (Perkin Elmer).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования превращения прямогонной бензиновой фракции в присутствии синтезированных образцов катализаторов. Видно, что при использовании немодифицированного катализатора HZSM-5 температура реакции существенно влияет на выход жидких продуктов и их углеводородный состав. В присутствии этого образца катализатора заметное возрастание содержания изопарафинов по отношению к исходному газоконденсату (с 30.8 до 32.9 мас. %) в катализате достигается при температуре 380 °С. Дальнейшее повышение температуры реакции до 430 °С приводит к снижению содержания изопарафинов до 27.3 мас. %.

Однако во всем исследуемом интервале температур (350–430 °С) возрастает содержание ароматических УВ (с 10.8 до 16.9 мас. %). При этом происходит также снижение выхода жидких продуктов (с 68.6 до 60.8 мас. %). Модифицирование цеолита HZSM-5 медью значи-

тельно изменяет содержание высокооктановых компонентов в катализате. Увеличение концентрации меди в цеолите до 2.0 мас. % (образец 3) приводит к возрастанию его изомеризирующей и ароматизирующей способности. Например, при 380 °С содержание изопарафиновых и ароматических УВ в катализате возрастает до 36.8 и 24.6 мас. % соответственно. При повышении температуры реакции до 430 °С выход изопарафиновых УВ снижается до 35.6 мас. %, а ароматических УВ – возрастает до 30.2 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации меди в цеолите до 3.0 мас. % не способствует возрастанию выхода изопарафинов. Однако при этом продолжается повышение ароматизирующей способности катализатора. При 430 °С содержание ароматических УВ в катализате достигает 33.7 мас. % (образец 4).

Модифицирование катализатора 2.0 % Cu/HZSM-5 (образец 3) бором в количествах 0.5 мас. % (образец 5) и 1.0 мас. % (образец 6) приводит к увеличению выхода жидких продуктов. В присутствии образца 6 при температуре 380 °С выход жидких продуктов составляет 76.7 мас. % (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Превращение прямогонной бензиновой фракции газоконденсата в присутствии синтезированных образцов катализаторов

Образец	Катализатор	Т, °С	Выход жидких продуктов, мас. %	Углеводородный состав жидких продуктов, мас. %			
				n-Парафины + нафтены	Изопарафины	Олефины	Ароматические УВ
1	HZSM-5	350	68.6	57.0	31.6	1.1	10.8
		380	64.7	50.0	32.9	1.8	15.3
		430	60.8	47.5	27.3	3.3	16.9
2	1.0 % Cu/HZSM-5	350	71.7	51.1	33.2	1.0	14.7
		380	68.8	42.5	35.1	1.6	20.8
		430	65.6	37.5	33.8	2.6	26.1
3	2.0 % Cu/HZSM-5	350	73.7	46.2	34.8	0.8	18.2
		380	71.6	37.5	36.8	1.1	24.6
		430	69.8	22.4	35.6	1.8	30.2
4	3.0 % Cu/HZSM-5	350	75.2	45.0	35.1	0.6	19.3
		380	73.6	35.2	36.2	0.8	27.8
		430	70.4	21.2	34.1	1.0	33.7
5	2.0 % Cu–0.5 % В/HZSM-5	350	75.8	47.1	35.1	0.7	17.1
		380	73.7	39.8	36.6	0.8	22.8
		430	71.4	34.3	35.4	1.4	28.9
6	2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5	350	78.8	47.0	35.8	0.5	16.7
		380	76.7	40.8	37.2	0.7	21.3
		430	74.6	36.6	34.8	0.9	27.7

Примечание. Здесь и в табл. 2: УВ – углеводороды.

Модифицирование монометаллического катализатора 2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5 (образец 6) цирконием в количестве 0.5–1.0 мас. % (рис. 1) существенно повышает содержание изопарафиновых УВ в катализате. Максимальное содержание изопарафиновых УВ достигается в случае образца, содержащего 1.0 мас. % Zr, и составляет 43.5 мас. %. По сравнению с изопарафиновыми УВ содержание ароматических УВ при этой температуре возрастает всего на 2.5 мас. %. Октановое число катализата, полученного при 380 °С на этом образце, возрастает до 94.2, т. е. на 34.5 пункта по сравнению с исходным газоконденсатом. Дальнейшее увеличение содержания циркония в катализаторе до 1.5 мас. % не способствует повышению содержания изопарафиновых УВ (42.1 мас. %), но заметно увеличивает содержание ароматических УВ в катализате (28.3 мас. %).

Следовательно, биметаллический катализатор состава 1.0 % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5 обладает более оптимальным соотношением изомеризующей и дегидрирующей функций, что позволяет при температуре 380 °С получать компоненты бензина с преимущественным содержанием изопарафиновых УВ и октановым числом 94.2 (по ИМ) и выходом катализата 78.2 мас. %.

На примере двух образцов нами изучено влияние продолжительности безрегенерационной работы биметаллических катализаторов на показатели процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции газоконденсата (табл. 2). Видно, что катализатор 1 (1.0 % Zr–2 % Cu/HZSM-5) проявляет более низкую стабильность по сравнению с катализатором 2 (1.0 % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5). В присутствии катализатора 2 выход жидких УВ выше, а в их составе больше изопарафиновых и ароматических УВ, что обуславливает большее октановое число катализата. С увеличением продолжительности безрегенерационной работы этого катализатора содержание в катализате ароматических и изопарафиновых УВ уменьшается.

Для поддержания содержания ароматических и изопарафиновых УВ на высоком уровне в зоне реакции в ходе эксперимента постепенно повышали температуру. В катализате, полученном в присутствии катализатора 2, содержание изопарафиновых углеводородов находится на высоком уровне (40.1–43.5 мас. %), а содержание ароматических углеводородов не превышает 30 мас. %. В течение 10–150 ч работы катализатора при превращении прямогонной бензи-

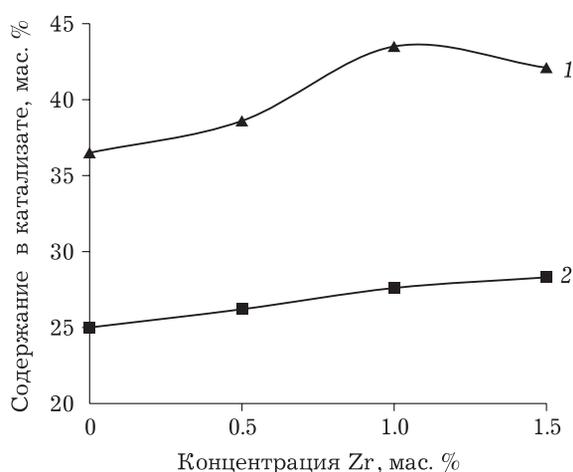


Рис. 1. Зависимость содержания изопарафинов (1) и ароматических углеводородов (2) в катализате, полученном при превращении прямогонной бензиновой фракции газоконденсата при 380 °С, от концентрации циркония (x, мас. %) в катализаторе x % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5.

новой фракции октановое число катализата составляло 94.2–88.4 (по ИМ).

Полученная бензиновая фракция полностью соответствует автомобильным бензинам класса Евро-4 и Евро-5. Содержание олефиновых УВ в жидком продукте составляет (1.2–2.1 мас. %), а содержание бензола не превышает 1.0–1.5 мас. %, что способствует снижению экологической опасности и нагарообразования в двигателях.

Благодаря высокой стабильности катализатора 2 возможно применение технологии со стационарным слоем катализатора в отсутствии водородсодержащего газа.

После 150 ч безрегенерационной работы на поверхности катализатора постепенно увеличивается содержание продуктов уплотнения, что приводит к его дезактивации. В результате снижается октановое число бензина. Однако дезактивация носит обратимый характер: после окислительной регенерации (500 °С, 2 ч) первоначальная активность катализатора восстанавливается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконденсата выход катализата, содержание изопарафиновых и ароматических углеводородов, а также октановое число регулируются природой и концентрацией модификатора в составе цеолита HZSM-5. Введение в катализатор HZSM-5 меди в количестве до

ТАБЛИЦА 2

Влияние продолжительности безрегенерационной работы биметаллических катализаторов на показатели процесса облагораживания прямогонной бензиновой фракции газоконденсата

Показатель	Продолжительность работы, ч				
	10	50	100	150	200
<b>Катализатор 1 (1.0 % Zr–2 % Cu/HZSM-5)</b>					
Температура в реакторе	380	400	420	440	460
Выход катализата, мас. %	74.2	76.8	78.8	80.2	82.1
Углеводородный состав катализата, мас. %:					
<i>n</i> -Парафины + нафтены	28.0	31.4	37.2	39.2	43.5
Изопарафины	41.4	39.8	35.1	33.2	30.8
Олефины	0.9	1.6	3.6	5.2	6.0
Ароматические УВ	29.7	27.2	24.1	22.4	19.7
Бензол	1.2	1.3	1.7	1.9	2.3
Октановое число (по ИМ)	91.6	88.1	84.3	80.2	76.8
<b>Катализатор 2 (1.0 % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5)</b>					
Температура в реакторе	380	400	420	440	460
Выход катализата, мас. %	78.2	79.3	82.1	84.5	85.6
Углеводородный состав катализата, мас. %:					
<i>n</i> -Парафины + нафтены	28.7	29.2	31.4	32.7	35.5
Изопарафины	43.5	42.8	41.9	40.8	40.1
Олефины	0.7	1.2	1.6	2.1	2.7
Ароматические УВ	27.1	26.8	25.1	24.4	21.7
Бензол	0.8	1.1	1.4	1.9	2.3
Октановое число (по ИМ)	94.2	93.5	91.2	88.4	85.1

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

2.0 мас. % повышает его изомеризующую и ароматизирующую активность, а дополнительное модифицирование цирконием в количестве до 1.5 мас. % способствует еще большему возрастанию изомеризующей активности. Введение в состав биметаллического катализатора бора в количестве 1.0 мас. % увеличивает продолжительность безрегенерационной работы катализатора до 200 ч. Биметаллический катализатор состава 1.0 % Zr–2.0 % Cu–1.0 % В/HZSM-5 позволяет при температуре 380 °С получать компоненты бензина с преимущественным образованием изопарафиновых углеводородов (43.5 мас. %), октановым числом 94.2 (по ИМ) и выходом катализата 78.2 мас. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Муниров Т. А., Давлетшин А. Р., Шириязданов Р. Р., Ахметов А. Ф., Хамзин Ю. А., Ганцев А. В., Амангельдиев Д. М. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе // Электрон. науч. журн. Нефтегазовое дело. 2018. № 5. С. 58–77.
- Кузьмина Р. И., Фролов М. П., Ливенцев В. Т., Ветрова Т. К., Ковнев А. В. Разработка цеолитсодержащего катализатора риформинга // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 29–31.
- Muktar B. Ul'd, Kolesnikov I. M., Kolesnikov S. I. Reforming of gasoline fraction at a commercial unit // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 5 (515). С. 10–11.
- Klerk A. Zeolites as catalysts for fuels refining after indirect liquefaction processes // Molecules. 2018. Vol. 23, No. 1. P. 115–124.
- Степанов В. Г., Ионе К. Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 1 (499). С. 8–12.
- Ясьян Ю. П., Колесников А. Г., Крахмалева И. С., Боковикова Т. Н., Двадненко М. В., Овчинников П. Ф. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 5 (509). С. 37–39.
- Степанов В. Г., Ионе К. Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса “Цеоформинг” // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 6. С. 809–822.
- Ерофеев В. И., Хомяков И. С., Егорова Л. А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 // Теоретич. основы хим. технологии. 2014. Т. 48, № 1. С. 77–82.
- Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мирзалиева С. Э., Мамедова А. З., Ахмедов Э. И., Ширинова С. М. Каталитические свойства биметаллических Zr-Zn-содержащих ультрасилов в превращении прямогонной бензиновой фракции // Башкирский хим. журн. 2019. Т. 26, № 1. С. 54–58.

- 10 Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мирзалиева С. Э., Мамедова А. З., Ахмедов Э. И. Исследование свойств биметаллических Cu-Zr-содержащих пентасилов в облагораживании прямогонной бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2019. № 4. С. 8–10.
- 11 Величкина Л. М., Барбашин Я. Е., Восмерилов А. В. Влияние на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 229–235.
- 12 Восмерилова Л. Н., Восмерилов А. А., Барбашин Я. Е., Восмерилов А. В. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 236–245.